

5.3 Der 2. Hauptsatz der Thermodynamik

5.3.1 Entropie, freie Energie und freie Enthalpie

Makrozustände, Wahrscheinlichkeit eines Makrozustandes und Entropie

- ▶ Der *erste* Hauptsatz verlangt *nur*, daß die Energie eines Systems ohne Einwirkung von außen konstant bleibt. Er macht aber *keine* Aussage darüber, welcher von vielen möglichen **Zuständen**, die alle *dieselbe* Energie haben, wirklich vorliegt, d. h. welcher Zustand der *wahrscheinlichste* ist (Siehe auch [Thermodynamik-Skript](#)).
 - Wir haben wieder das Wort "**Zustand**" - wir hatten es *schon einmal* als: "Der *Zustand* beschreibt die eine *spezifische* Lösung (*der Schrödingergleichung*) von den vielen möglichen, die *beim betrachteten* Elektron greift".
 - Hier ist das nicht ganz so griffig zu definieren, aber im Grunde ist es dasselbe: Ein Zustand des Systems ist eine der möglichen konkreten Ausformungen des Systems, die mit den Randbedingungen verträglich ist.
 - Das läßt sich aber noch etwas schärfer fassen und differenzieren:
- ▶ Jeden denkbaren Zustand, der durch *dieselben* statistischen Werte für das Gesamtsystem beschrieben werden kann - z.B. durch ein und dieselbe innere Energie, dieselbe Temperatur oder dieselbe Dichte - nennen wir einen **Makrozustand**. Später lernen wir dann noch den *Mikrozustand* kennen.
 - Zwei einfache Beispiele dazu:

Drei mögliche <i>Makrozustände</i> mit derselben <i>kinetische Energie</i> in einem Gas	Zwei mögliche <i>Makrozustände</i> mit derselben <i>Bindungsenergie</i> in einem zweiatomigen Kristall mit identischen Bindungsenergien zwischen allen Atomen
<ul style="list-style-type: none"> ● Die beiden linken <i>Makrozustände</i>, in der alle vier (oder in einer etwas komplexeren Zeichnung alle ca. 10^{24}) Gasmoleküle mit gleicher Geschwindigkeit parallel fliegen, oder sich nur <i>ein</i> Molekül bewegt, können alle dieselbe Energie haben wie der rechte <i>Makrozustand</i> - aber sie sind offenkundig <i>unwahrscheinlich</i>. 	<ul style="list-style-type: none"> ● Der linke Kristall aus zwei Atomsorten ist in perfekter Ordnung. Falls die Bindungskräfte zwischen den beiden Atomsorten wie vorausgesetzt gleich groß sind, ist dies wohl ein sehr <i>unwahrscheinlich</i> Zustand.
<ul style="list-style-type: none"> ● <i>Wahrscheinlich</i> ist offensichtlich der rechte Zustand. Auch wenn man mit einem unwahrscheinlichen Zustand startet, wird nach kurzer Zeit der rechte Zustand vorliegen: <i>Die ungeordnete Bewegung aller Moleküle</i>. Daß aus einem solchen Zustand <i>von selbst</i> einer der ordentlichen rechten Zustände entsteht, ist <i>sehr</i> unwahrscheinlich. 	<ul style="list-style-type: none"> ● <i>Wahrscheinlich</i> ist der rechte Zustand der zufälligen Verteilung der Atome. ● Falls die Bindungskräfte aber <i>verschieden</i> sind, ist die Sache nicht so einfach. Dann kann auch mal der ordentliche Zustand der wahrscheinlichere sein.

Wieviele Beispiele man sich auch anschaut, die eher unordentlichen, chaotischen Zustände sind meist die wahrscheinlicheren - besonders bei höherer Temperatur. Um aus vielen denkbaren Makrozuständen den wahrscheinlichsten auswählen zu können, brauchen wir ein neues Axiom oder Naturgesetz; der 1. Hauptsatz ist dazu offenbar *nicht* ausreichend.

- Als *Maß für die Wahrscheinlichkeit des Auftretens eines Makrozustandes zur selben Energie (= Temperatur)* definieren wir eine neue fundamentale Größe, die **Entropie S** des Zustands.
- Das Wort "**Entropie**" stammt von **Clausius**, er hat es aus dem Altgriechischen komponiert mit der Bedeutung "*Verwandlung*, Transformation, Wendung, Änderung".
- Der wahrscheinlichste Makrozustand, die wahrscheinlichste Konfiguration, oder schlicht *der Zustand*, den wir tatsächlich finden wenn wir nachschauen, ist dann per definitionem derjenige *Makrozustand*, der die *größte Entropie* hat, die unter Beachtung der Randbedingungen (z.B konstante Temperatur) möglich ist.
- Der *wahrscheinlichste* Makrozustand ist, bezogen auf unsere Beispiele, auch der *unordentlichste* Zustand. Wir *vermuten* damit schon, daß die *Entropie* auch ein Maß für den **Ordnungsgrad** eines Zustands ist und postulieren:

Je unordentlicher ein Zustand, desto größer ist seine Entropie

Auch ohne zu wissen, wie Entropie in Formeln, d. h. in meßbaren Parametern definiert ist, können wir damit doch schon eine erste (qualitative) Fassung des **2. Hauptsatzes** präsentieren:

**Im thermodynamischen Gleichgewicht hat ein System eine möglichst große Entropie
und
Die Entropie eines abgeschlossenen Systems wird nie von alleine kleiner**

Der erste Satz ist klar, der zweite Satz hat es in sich und muß erklärt werden.

- Der **2. Hauptsatz** definiert **irreversible Prozesse**: Denn ein Prozeß, bei dem die Entropie *zunimmt* kann offenbar geschehen, der Rückwärtsprozeß jedoch nicht (siehe obige Gasbilder). Die Konsequenz daraus ist:
- Der **2. Hauptsatz** definiert eine Richtung der **Zeitachse**: Auf der Zeitachse kann man sich nur in Richtung *höherer Entropie* bewegen. Der **2. Hauptsatz** ist im übrigen das *einzig* Naturgesetz oder Axiom, das eine Zeitrichtung kennt. Wenn man bedenkt, wie fundamental es für uns ist, daß die Zeit immer nur in *eine* Richtung fließt, ist das schon sehr erstaunlich!
- Der **2. Hauptsatz** definiert den **Wärmetod des Universums**: Irgendwann wird *universelles* Gleichgewicht im wahrsten Sinne des Wortes, und damit maximale Unordnung erreicht sein. Nichts wird sich mehr ändern - das Universum hat den Wärmetod erlitten.

Wir haben nun eine neue Bedingung um Gleichgewichte zu bestimmen. Nach wie vor gilt, daß die Energie, also die *innere Energie U* oder die *Enthalpie H* , minimal sein sollte - unser altes Prinzip aus der klassischen Mechanik des Massenpunkts. Aber für viele Massenpunkte - für *Materialien* - gilt *gleichzeitig*, daß die *Entropie S* des Systems *maximal* sein soll.

- Das ist eine komplizierte Bedingung, denn eine Verkleinerung von U kann durchaus eine Verkleinerung von S zur Folge haben; man kann also beide Bedingungen i.d.R. nicht unabhängig voneinander erfüllen.
- Um beiden Bedingungen gleichzeitig zu erfüllen, definiert man am besten zwei neue Funktion, die *Energie* bzw. *Enthalpie* und *Entropie* eines Zustandes so verknüpfen, daß diese *neuen Funktionen* für die bestmögliche Kombination von U (bzw. H) und S ein *Minimum* haben .

Diese neuen Funktionen beschreiben damit den **Zustand**, d.h. den *wirklich realisierten Makrozustand* aus der Menge der vielen möglichen Makrozustände des Systems; sie sind **Zustandsfunktionen**. Wir wollen diesen neuen *Zustandsfunktionen* folgende Namen geben:

Die freie Energie F verknüpft U und S

Die freie Enthalpie G verknüpft H und S

Aus historischen Gründen heißt die freie Energie auch **Helmholtz Energie**, nach **Hermann von Helmholtz**, einem der großen Thermodynamiker und Physiker des 19. Jahrhunderts; die freie Enthalpie heißt auch **Gibbsche Energie**, nach **Gibbs**, einem berühmten amerikanischen Physiker.

Freie Energie und freie Enthalpie

Die Thermodynamik - in der klassischen phänomenologischen oder in der statistischen Form - lehrt wie man zu sinnvollen Definitionen der freien Energie und Enthalpie kommt. Im [Link](#) wird darauf eingegangen, hier machen wir uns die Sache einfach und überlegen *qualitativ*, wie man diese Funktionen sinnvoll definieren könnte.

- Ein erster naheliegender, aber (*falscher!*) Ansatz wäre z.B.:

$$\text{falsch} \quad F = U - S \quad \text{falsch}$$

- Zunächst sieht das nicht so schlecht aus: F wird, wie gefordert, minimal falls U möglichst klein und S möglichst groß ist.

Aber nach kürzerem oder längerem Nachdenken kommt man unweigerlich zu dem Schluß: Hier *fehlt noch was*, nämlich die *Temperatur T*.

- Wir wissen nämlich, daß mit *fallender* Temperatur die Tendenz für *Ordnung* zunimmt - auch wenn wir das bislang nicht angesprochen haben!

Es genügt vollständig, sich ein x -beliebiges Material vorzustellen, und zu überlegen was mit seinem *Zustand* passiert wenn man die Temperatur ändert; z.B. von hohen Temperaturen herkommend abkühlt.

- Aus einem unordentlichen *Gas* wird eine *Flüssigkeit*, dann ein *Festkörper*, i. d. R. ein Kristall. Eine Flüssigkeit ist aber ordentlicher als ein Gas; ein (perfekter) Kristall hätte perfekte Ordnung; und selbst ein Realkristall ist ja wohl ein viel ordentlicheres System von Atomen als ein Gas.
- Es gilt ganz allgemein: Mit abnehmender Temperatur steigt die Tendenz für Ordnung, mit zunehmender Temperatur steigt die Tendenz für Unordnung; und *das müssen wir berücksichtigen!*

Offenbar spielt der *Grad* an Unordnung, d. h. der *Zahlenwert der Entropie*, bei tiefen Temperaturen keine so große Rolle mehr, während die Minimierung der Energie bei *allen* Temperaturen gleich wichtig ist: Heiße und kalte Objekte fallen z.B. immer gleichschnell nach "unten".

- Wir müssen die Entropie also mit einem Faktor gewichten, der mit der Temperatur ansteigt. Am einfachsten ist es, schlicht die Temperatur selbst zu nehmen, also $T \cdot S$ statt nur S . Damit kommen wir zur *richtigen Definition der freien Energie und Enthalpie*:

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

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

Das sind unsere gesuchten *Zustandsfunktionen*, aber sie sind mehr als das: Es sind die **thermodynamischen Potentiale**, die wir bei Betrachtung des [chemischen Gleichgewichts postuliert haben](#).

- Nebenbei bekommen wir die Dimension der Entropie. Da $T \cdot S$ eine Energie sein muß, haben wir $[S] = \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$.

Damit haben wir vollständig allgemeine Bedingungen für thermodynamisches Gleichgewicht, die darüberhinaus noch extrem einfach sind (gegeben die überaus komplexe Fragestellung!!). Wir unterscheiden aus Bequemlichkeitsgründen [wie zuvor](#) die beiden Fälle mit konstantem Volumen bzw. konstantem Druck. Wir bekommen folgende Aussagen:

Spontane Vorgänge können dann, und *nur* dann ablaufen, wenn sich bei konstantem *Volumen* und gegebener *Temperatur* die *freie Energie F* verkleinert; bei konstantem *Druck* und gegebener *Temperatur* ist es die *freie Enthalpie G*. Es gilt also für *spontane Vorgänge* bei konstantem Volumen bzw. Druck:

$$dF \leq 0$$

$$dG \leq 0$$

- Nach [Atkins](#) sind das die wichtigsten Gleichungen der (physikalischen) Chemie, und damit sind sie auch für die Materialwissenschaft von überragender Bedeutung.

- Spontane Vorgänge** sind Vorgänge, die von alleine, ohne äußeres Zutun ablaufen; damit sind gleichsam per definitionem Vorgänge oder Reaktionen, die in Richtung thermodynamisches Gleichgewicht führen.

Thermodynamisches Gleichgewicht ist dann erreicht, wenn ein Zustand mit $dF = 0$ bzw. $dH = 0$ erreicht ist, und zwar bezüglich *aller* Variablen des Systems.

- Wie das "funktioniert" sieht man sofort, wenn wir nun unser [altes Beispiel](#) von Salz in Wasser neu betrachten.

- Da H bei der Auflösung von Kochsalz von den Teilchenzahlen abhängt, z.B. von der Konzentration der Na^+ und Cl^- Ionen (n_{Na} und n_{Cl}), muß für das *chemische* Gleichgewicht bei konst. Druck gelten:

$$dG_{\text{chem}} = \frac{\partial G}{\partial n_{\text{Na}}} \cdot dn_{\text{Na}} + \frac{\partial G}{\partial n_{\text{Cl}}} \cdot dn_{\text{Cl}} + \frac{\partial G}{\partial n_{\text{NaCl}}} \cdot dn_{\text{NaCl}} = 0$$

- Für komplettes thermodynamisches Gleichgewicht bräuchten wir noch die partiellen Ableitungen nach allen andere Variablen, z.B. $(\partial G / \partial T) \cdot dT$. Wir können aber im Gedankenversuch alle "uninteressanten" Variablen (oder "**verallgemeinerte** Koordinaten") von G konstant halten, sie tauchen dann in dG nicht mehr auf. Allerdings muß man aufpassen, denn selbst im Gedankenversuch kann man nicht immer alles konstant halten was man nicht mag!
- Ein Wort zur Nomenklatur: dF bezeichnet das **totale Differential** von F ; $\partial F / \partial (...)$ die partielle Ableitung nach einer Variablen. Zwischen totalen Differentialen und Potentialen besteht ein enger mathematischer Zusammenhang; dies ist im obigen Link näher ausgeführt.

Die partiellen Ableitungen sind **meßbare Größen** und damit könnte man die Gleichgewichtskonzentrationen ausrechnen - aber wir müssen noch etwas aufpassen: **Unsere Variablen sind nicht automatisch unabhängig!**

- Geht eine kleine Menge (dn_{Na}) der **Na** Ionen in Lösung, wird eine gleichgroße Menge ($dn_{\text{Cl}} = dn_{\text{Na}}$) an **Cl** Ionen ebenfalls in Lösung gehen **müssen**, sie können nicht anders. Gleichzeitig wird der **NaCl** Anteil, d.h. dn_{NaCl} , um den gleichen Betrag kleiner; wir haben



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

Denn die Teilchenzahlen in einem geschlossenen System sind **nicht unabhängig voneinander**.

- In unserem Beispiel muß immer ein **Na⁺** und ein **Cl⁻** Ion in Lösung gehen (sonst würde der verbleibende Kristall sich elektrisch aufladen), dafür gibt es dann aber ein **NaCl** Molekül weniger.
- Eine allgemeine Beziehung zwischen den Teilchenzahlen läßt sich zwar formulieren, ist aber etwas trickreich, wenn man alle Arten von Reaktionen zuläßt. Für die **Atome** hätten wir zwar immer $\sum_i dn_i = 0$, da sich die Zahl der Atome nicht ändert, das gilt aber **nicht** wenn wir als Teilchen Atome und/oder Moleküle zulassen, wie sich schon aus obigem einfachen Beispiel ergibt.
- An dieser Stelle müssen wir das aber gar nicht so genau wissen, sondern nur zur Kenntnis nehmen, dass aus der Reaktionsgleichung noch eine wie auch immer geartete Gleichung für die dn_i resultiert. Wer's genau wissen will, betätigt den [Link](#).

Damit haben wir als **Gleichgewichtsbedingung** für das chemische oder Teilchengleichgewicht **zwei** gekoppelte Gleichungen

$$\sum_i \frac{\partial G}{\partial n_i} \cdot dn_i = 0$$

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

Wir werden auf diese Formeln noch zurückkommen; sie führen im übrigen direkt zum (hoffentlich) allseits bekannten [Massenwirkungsgesetz](#) der "Chemie".

- In Prosa sagen obige Gleichungen genau das, was wir im [Unterkapitel 5.3](#) für das chemische Gleichgewicht postuliert hatten:

"GG liegt dann vor, wenn es "uns" (den Na⁺ Ionen) egal ist, ob wir im Wasser gelöst sind oder noch zum Kristall gehören, denn dann werden im Mittel genausoviel Na⁺ Ionen in Lösung gehen wie sich wieder abscheiden - die mittlere Zahl der gelösten und im Kristall gebunden Ionen bleibt konstant"

- In anderen Worten: Fügt man zu einem System, das chemisches Gleichgewicht erreicht hat, bei konstantem Volumen oder Druck eine infinitesimale Menge Teilchen (dn) zu, ändert sich seine freie Energie bzw. Enthalpie **nicht**, denn falls chemisches Gleichgewicht vorliegt gilt

$$dF = \sum_i \frac{\partial F}{\partial n_i} \cdot dn_i = 0$$

$$dG = \sum_i \frac{\partial G}{\partial n_i} \cdot dn_i = 0$$

● Damit können wir auch das schon angesprochene **chemische Potential** etwas genauer definieren:

Das **chemische Potential** eines Teilchens in einem gegebenen System (üblicherweise abgekürzt mit μ) ist die partielle Ableitung der freien Enthalpie (bei konst. Druck) oder der freien Energie (bei konst. Temperatur) nach der Teilchenzahl (oder Konzentration) des betrachteten Teilchens

$$\mu_i | p = \text{const} = \frac{\partial G}{\partial n_i}$$

$$\mu_i | v = \text{const} = \frac{\partial F}{\partial n_i}$$

$[\mu] = \text{Energie} = eV$

● Im chemischen Gleichgewicht muß das chemische Potential eines Teilchen **überall gleich groß** sein (aber nicht unbedingt = Null!) und dG ist bezüglich Änderungen der Teilchenzahlen = Null.

Ein Wort zum Verständnis der Nomenklatur:

● Man nennt μ **chemisches Potential**, obwohl chemisches Gleichgewicht nicht ein **Minimum** der einzelnen chemischen Potentiale bedingt (wie beim mechanischen Gleichgewicht), sondern nur eine Art "Kräftegleichgewicht", d.h.

$$\sum_i \frac{\partial G}{\partial n_i} \cdot dn_i = \sum \mu_i \cdot dn_i = 0$$

● Das chemische Potential ist damit eine Art Gewichtsfaaktor auf der Balkenwaage der freien Enthalpie: Falls die Summe der chemischen Potentiale der Ausgangsstoffe (z.B. **NaCl**) gleich der Summe der chem. Potentiale der gebildeten Stoffe (**Na⁺** und **Cl⁻**) ist, ist die "Waage" im Gleichgewicht. Ein Begriff wie "Teilchenzahlfaaktor" oder "Teilchenkraft" wäre eigentlich besser. Aber es heißt nun mal "chemisches Potential" (es hat ja auch die Einheit einer Energie, nämlich **eV**), und wir müssen damit leben. [Sehr viel mehr dazu](#) im Link zum Hyperscript "Defects".

● Das **eigentliche** Potential, dessen Minimum Gleichgewicht bedingt, ist die **freie Enthalpie** bzw. **Energie**. Diese Zustandsfunktionen heißen deshalb auch **thermodynamische Potentiale**.

Erstes Beispiel zum Umgang mit freier Enthalpie

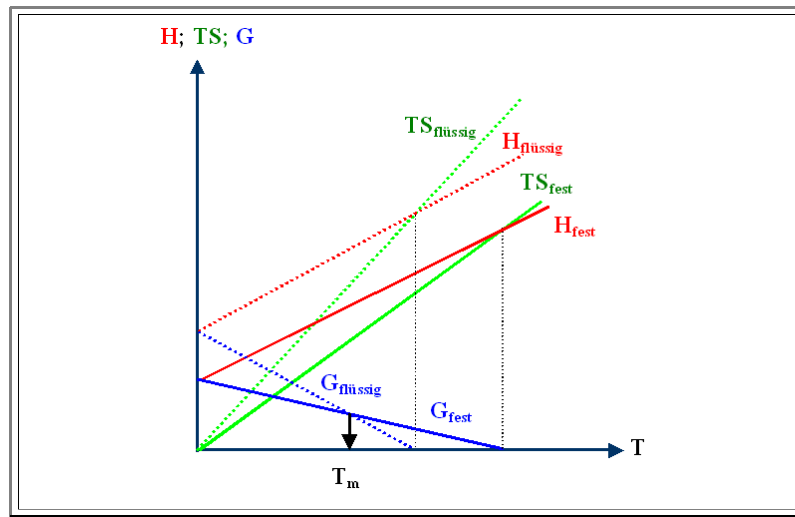
● Betrachten wir ein erstes, rein qualitatives Beispiel für die großen Möglichkeiten, die im Arbeiten mit freien Energien bzw. Enthalpien stecken. Wir vergleichen die freien Enthalpien eines beliebigen Materials im **festem** und **flüssigem** Zustand, wobei wir zunächst mal annehmen, daß beide Zustände bei **allen** Temperaturen existieren könnten.

● Wir haben konstanten Druck, die richtige Zustandfunktion ist also die **freie Enthalpie H**. Die einzige Variable, die wir zulassen, ist die **Temperatur T**, wir haben also $G = G(T)$.

● In beiden Zuständen oder **Phasen** ist der Faktor $T \cdot S = 0$ für $T = 0$. Da die Flüssigkeit aber der **unordentlichere** Zustand ist, hat sie bei **jeder** endlichen Temperatur eine **größere** Entropie als der feste Zustand; $T \cdot S$ wird von **0** beginnend für die Flüssigkeit also **schneller** anwachsen müssen als für den festen Zustand.

● Die innere Energie **U**, oder besser die Enthalpie **H**, ist im flüssigen Zustand ebenfalls immer **größer** als im festen Zustand (Bindungen sind nicht abgesättigt; die Teilchen haben kinetische Energie); in beiden Fällen wächst **H** irgendwie mit **T**. (Nicht vergessen: **T** ist **ein Maß für die im System steckende Energie!**).

● Man erhält also folgendes prinzipielles Diagramm (die blauen Kurven sind die beiden freien Energien **G_{fest}** und **G_{flüssig}**).



- Der Einfachheit halber sind alle Kurven als Geraden gezeichnet und Schnittpunkte für $H(T)$ und $T \cdot S(T)$ eingezeichnet (damit kennt man die Nullpunkte von $G(T)$; angedeutet mit den gestrichelten Hilfslinien) und kann die G -Geraden leicht zeichnen.

 - Das ist aber völlig irrelevant und vereinfacht nur die Schemazeichnung. Die Schlußfolgerung aus diesem Diagramm gilt für *alle* monoton ansteigenden Funktionen, ob mit oder ohne Schnittpunkte:
- Es existiert (fast) immer eine Temperatur T_m , die **Schmelzpunkttemperatur**, oberhalb der die freie Enthalpie $G_{\text{flüssig}}$ der flüssigen Phase kleiner ist als G_{fest} der festen Phase. Anders ausgedrückt:

 - Materialien *schmelzen* bzw. *gefrieren*, weil in der jeweilig stabilen Phase die freie Enthalpie im Vergleich zur Alternative am kleinsten ist. Das ist eine ziemlich weitreichende Vorhersage, die wir hier zwanglos erhalten!
- Wir können noch mehr erahnen: Falls die beiden $G(T)$ Kurven sich so flach oder *noch* flacher schneiden, als in der Zeichnung angedeutet, wird die *quantitative* Berechnung von Schmelzpunkten sehr schwierig sein. Denn die Lage des Schnittpunkts zweier sich flach schneidender Geraden wird sehr stark davon abhängen, wie genau man die Geraden kennt.

 - Das ist in der Tat so; Schmelzpunkte ergeben sich aus dem Vorzeichen der Differenz großer Zahlen. Kleinste Änderungen haben große Effekte, und die Berechnung von Schmelzpunkten aus Daten der Atome des Materials ist nach wie vor schwierig und unbefriedigend.
- Das Beispiel zeigt schon, daß wir das Minimierungsprinzip der freien Energie oder Enthalpie tatsächlich so interpretieren können, daß eine möglichst kleine Energie bei möglichst großer Entropie angestrebt wird.

 - Wir erkennen auch, daß mit den thermodynamischen Potentialen weitreichende allgemeine Schlußfolgerungen möglich sind, ohne daß wir diese Potentiale genau kennen.
- Wir wollen mit dem 2. Hauptsatz und den darauf beruhenden Zustandsfunktionen freie Energie und freie Enthalpie aber auch quantitativ *rechnen*!

 - Dazu müssen wir aber wissen, wie *Entropie definiert ist*, wie sie gemessen wird, wie sie mit einer Formel, ausgedrückt in meßbaren Größen des Systems, berechnet werden kann. Dies wird im nächsten Unterkapitel behandelt.

Fragebogen

Multiple Choice Fragen zu 5.3.1