

5.2.3 Merkpunkte zu Kapitel 5.2 "Freie Energie und Minimierungsprinzip"

Alle thermodynamischen Systeme folgen einem einfachen Minimierungsprinzip (siehe Katen rechts).

In Worten.

- Mache die innere Energie U so klein als möglich.
- Ziehe davon möglichst viel mit der Temperatur T gewichtete Unordnung=Entropie S ab.
- Minimiere die erhaltene **Zustandsfunktion** $G = U - TS$; bei einem entsprechenden Anstieg von S kann es sich dabei lohnen, U leicht zu erhöhen.

Es mag sich also lohnen, bei hohen Temperaturen etwas in die innere Energie U zu "investieren" (z. B. durch Aufbringen der Bildungsenergie von Leerstellen), falls man damit kräftig Entropie bekommt.

Grundsätzlich sind damit Systeme bei höheren Temperaturen unordentlicher als bei niedrigen Temperaturen: Kristalle haben mehr Leerstellen; Festkörper schmelzen!

Ein System ist im (thermodynamischen) Gleichgewicht, sobald die **freie Energie G** minimal ist.

$$G = U - TS$$

Ungeheuer wichtig!

Beispiel **Leerstellen**:

Aus G -Minimum folgt $dG/dn=0$, daraus

$$c_V = \exp\left(-\frac{E^F}{k_B T}\right)$$

Freie Energie von n Leerstellen im Kristall aus N Atomen:

$$G(n) = E_0 + n \cdot E^F - k_B T \cdot \ln \frac{N!}{n! \cdot (N-n)!}$$

Lässt sich auf **jede** atomare Fehlstelle verallgemeinern.
 ⇒ Kristalle **wollen** bei hohen Temperaturen verdrecken!