

### 3.2 Gleichgewicht & Stabilität

Im vorhergehenden Abschnitt haben wir thermodynamische Funktionen konstruiert. Wir wollen nun verdeutlichen, dass diese nicht nur formal abgeleitet werden können, sondern auch die Bedeutung von thermodynamischen Potentialen haben, die analog zu Potentialen in der Mechanik direkte Informationen über den Gleichgewichtszustand enthalten.

Beginnen wir mit der Entropie  $S(U, V)$  für zwei Teilsysteme im thermodynamischen Kontakt (d.h. die Wärme und Arbeit austauschen können).

$V_1$	$V_2$
$U_1$	$U_2$

$$\begin{aligned} S(U, V) &= S_1(U_1, V_1) + S_2(U_2, V_2) \\ &= S_1(U_1, V_1) + S_2(U - U_1, V - V_1) \end{aligned} \quad (3.39)$$

Gemäß unseren Resultate in der statistischen Betrachtung wird im Gleichgewicht  $S$  maximal. Daraus folgt die Extremalbedingung

$$\begin{aligned} 0 = dS &= \underbrace{\left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1}\right)}_{1/T_1} dU_1 + \underbrace{\left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2}\right)}_{1/T_2} dU_2 + \underbrace{\left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1}\right)}_{P_1/T_1} dV_1 + \underbrace{\left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2}\right)}_{P_2/T_2} dV_2 \\ &= \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) dU_1 + \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2}\right) dV_1 \end{aligned} \quad (3.40)$$

Hier haben wir ausgenutzt, dass für  $U = \text{const}$ ,  $dU = 0$  gilt

$$T dS = \delta Q \stackrel{dU=0}{=} \delta W = p dV \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{P}{T} \quad (3.41)$$

Da  $dU_1$  und  $dV_1$  beliebig sind, muss im Gleichgewicht gelten:

$$\frac{T_1 = T_2}{\uparrow \text{thermisches}} \quad , \quad \frac{P_1 = P_2}{\uparrow \text{mechanisches}} \quad (3.42)$$

Gleichgewicht

Mikroskopisch folgt der Gleichgewichtszustand also dem Prinzip der Maximierung der Wahrscheinlichkeit, und damit der Zahl der Zustände bei vorgegebenen makroskopischen Zustandsgrößen bzw. mikroskopischen Parametern  $a_i$ .

$$p(a) \sim \Omega(a) \sim e^{\frac{S(a)}{k_B}} \quad (3.43)$$

Somit wird sich ein isoliertes System so einstellen, dass die Entropie maximal wird.

$$\Rightarrow \underset{\uparrow \text{extremal}}{dS} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial^2 S}{\partial a^2} \underset{\uparrow \text{maximal}}{\leq 0} \quad (3.44)$$

Nun stellen wir uns ein System vor bei dem Temperatur und Volumen vorgegeben sind. Sei also System 1 ein Wärmebad mit Temperatur  $T$ , aus dem System 2 die Wärme  $dQ_1$  erhalten kann, ohne dass Arbeit ausgetauscht wird. Aus (3.44) folgt:

$$\begin{aligned} 0 = dS &= dS_1 + dS_2 = \frac{\delta Q_1}{T} + dS_2 \\ &= -\frac{1}{T} dU_2 + dS_2 = -\frac{1}{T} (dU_2 - T dS_2) \end{aligned} \quad (3.45)$$

$$\Rightarrow d(U_2 - T S_2) = \underline{\underline{dF_2}} = 0 \quad (3.46)$$

Das Extremalwerden der Entropie  $S$  des Gesamtsystems bedeutet für das System, das aus Wärmebad angekopplt ist, dass die freie Energie extremal wird. Das Minuszeichen in (3.45) bedeutet, dass das System 2 seine freie Energie minimieren möchte (wobei die Entropie des Gesamtsystems maximiert wird).

|| Bei vorgegebenem  $T$  und  $V$  stellt sich ein System so ein, dass die freie Energie  $F(T, V)$  minimiert wird. ||

Analog sei System 2 nun aus Wärmebad gekoppelt, zudem sei aber auch der Druck vorgegeben (d.h. es muss sein Volumen ggf. ändern können).

Nach dem 1. HS muss also die vom Wärmebad abgegebene Wärme für die benötigte Arbeit aufkommen:

$$dU_2 = \delta Q_2 - p dV_2 = -\delta Q_1 - p dV_2$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow 0 = dS &= dS_1 + dS_2 = \frac{\delta Q_1}{T} + dS_2 = -\frac{1}{T} (dU_2 + p dV_2 - T dS_2) \\ &= -\frac{dG_2}{T} \end{aligned} \quad (3.47)$$

$\Rightarrow$  // Bei vorgegebener Temperatur und Druck  $p$  stellt sich ein System so ein, dass die freie Enthalpie minimal wird. //

$G(T, p)$

Der Begriff "Potential" ist also in Analogie zu stabilen Gleichgewichtszuständen in der Mechanik für die thermodynamischen Funktionen gerecht fertig.

Diese Eigenschaften folgen aus dem Maximalprinzip für die Entropie des Gesamtsystems.

Die Stabilität von Gleichgewichtszuständen kann auf einfache Eigenschaften der Responsefunktionen abgebildet werden. Betrachten wir dazu die innere Energie  $U$  eines abgeschlossenen Systems als Funktion seiner natürlichen Variablen  $S$  und  $V$ . Im Gleichgewicht muss  $dU = 0$  gelten und die Jacobi-Matrix

$$D^2 U = \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V & \left(\frac{\partial}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \\ \left(\frac{\partial}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S & \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S \end{pmatrix} \quad (3.48)$$

muss positiv definit sein, d.h. alle Eigenwerte müssen  $> 0$  sein. Mathematisch ist dies äquivalent zur Forderung, dass

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V > 0 \quad \text{und} \quad \det(D^2 U) > 0 \quad (3.49)$$

Bereits aus der ersten Bedingung folgt

$$\alpha \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \stackrel{(3.30)}{=} \frac{T}{C_V} \quad (3.50)$$

Für positive absolute Temperatur folgt, dass im

$$\text{Gleichgewicht} \quad C_V > 0 \quad \text{folgen muss} \quad (3.51)$$

Ähnliche Eigenschaften folgen für alle Responsekoeffizienten (vgl. Übungen):

Gleichgewichtszustände sind für ein abgeschlossenes System gegen kleine Störungen stabil, wenn

$$C_V > 0, \quad C_P - C_V > 0, \quad k_T > 0, \quad k_S > 0. \quad (3.52)$$