

Freie Energie	$U - TS = F(T, V, a, N)$ (4.6)
Enthalpie	$U + pV = H(S, p, a, N)$ (4.7)
Freie Enthalpie	$U - TS + pV = G(T, p, a, N)$ (4.8)
Großkanonisches Potential	$U - TS - \mu N = \Omega(T, V, a, \mu)$

Die totalen Differenziale dieser Potentiale lassen sich analog zum Beispiel der freien Energie berechnen.

Bemerkungen:

- Zur „Freien Energie“ F : Die Arbeitsleistung eines thermodynamischen Systems bei einem isothermen Prozess ist gegeben durch $\delta W = -pdV \equiv dF$, s. Glg. (4.4), also bestimmt durch F , und nicht durch U .
- Die freie Enthalpie (auch Gibbs-Enthalpie) G ist praktisch günstig bei homogenen oder stückweise homogenen Systemen. Dies werden wir bei der Diskussion von Mehrphasensystemen, Abschnitt 4.6, im Detail sehen. Der Grund liegt darin, dass in diesen Systemen die Drücke $p_i = p$ und die Temperaturen $T_i = T$ der einzelnen Phasen übereinstimmen.

Anmerkung: Die thermodynamischen Potentiale lassen sich auch als Funktion anderer Zustandsvariablen hinschreiben, z.B. $F(S, V, a, N) = U(S, V, a, N) - \frac{\partial U}{\partial S} \Big|_{V,a,N} S$. Im Allgemeinen sind dessen partielle Ableitungen nach V, a, N dann aber nicht identisch mit denen von $F(T, V, a, N)$, da der Austausch $S(T, V, a, N) \leftrightarrow T(S, V, a, N)$ die Abhängigkeiten von diesen Variablen verändern kann. Ein Beispiel ist die Entropie des idealen Gases, die wir im mikrokanonischen Ensemble berechnet hatten, vgl. Formel (3.14):

$$\frac{1}{k_B} S_\mu(E, V, N) = N \left\{ \frac{5}{2} + \ln \left[\frac{V}{N} \frac{1}{h^3} \left(\frac{4\pi m E}{3 N} \right)^{3/2} \right] \right\}.$$

Wir können mittels $E = \frac{3}{2} N k_B T$ die Energie eliminieren und schreiben

$$\frac{1}{k_B} S_\mu(T, V, N) = N \left\{ \frac{5}{2} + \ln \left[\frac{V}{N} \frac{1}{h^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} \right] \right\} = N \left\{ \frac{5}{2} - \ln \chi \right\},$$

wobei wir am Ende den Entartungsparameter eingeführt haben. Bei der Ersetzung haben wir nicht nur E ersetzt, sondern haben auch die N -Abhängigkeit verändert. Damit gilt

$$\frac{\partial S}{\partial N} \Big|_{E,V} \neq \frac{\partial S}{\partial N} \Big|_{T,V}.$$

Gleichungen (4.5) gelten uneingeschränkt also nur, falls das Potential in den genannten **natürlichen Variablen** formuliert ist.

C.1 Legendre-Transformationen. Die Relationen für F, H und G , Glg. (4.6), (4.7) und (4.8) lassen sich so umformen, dass das betreffende Potential nur durch die innere Energie in den Variablen S, V, N (die natürlichen Variablen für U) ausgedrückt wird. Durch eliminieren

von T bzw. p finden wir

$$\begin{aligned} F(S, V, N) &= U - TS = U - \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V, N} \cdot S, \\ H(S, V, N) &= U + pV = U - \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S, N} \cdot V, \\ G(S, V, N) &= U - TS + pV = U - \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V, N} \cdot S - \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S, N} \cdot V, \end{aligned}$$

wobei der Vorteil darin besteht, dass U häufig leichter zugänglich ist als andere Potentiale.

C.2 Gibbs-Helmholtz-Beziehungen. Analog zu den Legendre-Transformationen lassen sich thermodynamische Potentiale auch durch die Freie Energie ausdrücken, wenn die relevanten Variablen T, V und N sind:

$$\begin{aligned} U(T, V, N) &= F + TS = F - T \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V, N} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right), \\ G(T, V, N) &= F + pV = F - V \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T, N} = -V^2 \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{F}{V} \right), \\ H(T, V, N) &= F + pV + TS = F - T \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V, N} - V \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T, N}. \end{aligned}$$

D. Konsistenz-Relationen (Maxwell-Beziehungen). Wir berechnen die gemischten zweiten Ableitungen der thermodynamischen Potentiale. Unter zweifacher stetiger Differenzierbarkeit ist das Ergebnis invariant unter Vertauschung der Differentiationen, und so erhält man z.B. (bei N konstant):

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} &= \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial U} \\ \implies \frac{\partial}{\partial U} \frac{p}{T} &= \frac{\partial}{\partial V} \frac{1}{T}. \end{aligned}$$

Analog kann man andere zweite partielle Ableitungen der thermodynamischen Potentiale untersuchen, insbesondere auch die N -Abhängigkeit, und damit Aussagen über μ treffen.⁴

E. Gibbs-Duhem-Relationen. Wir betrachten nun die Entropie als thermodynamisches Potential, $S = S(E, V, N)$, in Abhängigkeit von ihren drei natürlichen Variablen, E, V, N , welches alle extensive Größen sind. Wir reskalieren nun das System mit einem Faktor $\alpha \in \mathbb{R}, \alpha > 0$, wobei alle extensiven Variable sich gleichermaßen ändern:

$$S = S(E, V, N) \rightarrow S(\alpha E, \alpha V, \alpha N) = \alpha S(E, V, N). \quad (4.9)$$

Den Faktor α konnten wir nun herausziehen, weil S extensiv ist und die Vergrößerung homogen angenommen wurde (z.B. das Gas im Kasten ist homogen.⁵). Wir betrachten nun die Ableitung⁶ $\left. \frac{d}{d\alpha} \right|_{\alpha=1}$ von Glg. (4.9) und erhalten

$$\left. \frac{d}{d\alpha} \alpha S \right|_{\alpha=1} \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial \alpha E} E + \frac{\partial S}{\partial \alpha V} V + \frac{\partial S}{\partial \alpha N} N \right) \Big|_{\alpha=1} = S(E, V, N)$$

⁴Aufgabe: man finde alle Maxwell-Relationen für die thermodynamischen Potentiale S, F, H, G, Ω .

⁵Liegt im Kasten noch zusätzlich ein Kraftfeld vor, ist dies i.A. nicht möglich.

⁶bei $E, V, N = \text{const}$,

und damit, nach Multiplikation mit T und Auflösen nach E

$$E = TS - pV + \mu N \quad \text{Gibbs-Duhem-Relation}$$

Daraus folgt das Differential dE , von dem wir die drei Differentiale aus dem Energiesatz, Glg. (3.30), abziehen

$$dE - TdS + pdV - \mu dN = SdT - Vdp + Nd\mu \stackrel{!}{=} 0.$$

Die rechte Seite dieser Gleichung zeigt, dass Variation der drei intensiven Variablen, T, p, μ , unabhängig voneinander nicht möglich ist⁷. Anders gesagt, es folgt z.B.

$$Nd\mu = Vdp - SdT,$$

das heißt, durch die Änderung von p und T ist die Änderung von μ festgelegt (d.h. μ ist abhängig von p und T).

Fazit: Die Beschreibung eines Systems durch ein thermodynamisches Potential benötigt stets mindestens eine extensive Größe.

4.3 Materialgrößen und Relationen zwischen ihnen

4.3.1 Wichtige Materialgrößen

Viele wichtige Materialgrößen lassen sich als „Suszeptibilität“ klassifizieren. Suszeptibilitäten sind Änderungen von extensiven Eigenschaften bei Variation einer intensiven. In diese Klasse von Größen fallen z.B. die

1. **Wärmekapazitäten.** Wir variieren die Temperatur und finden

$$C = \frac{\delta Q}{\delta T} = T \frac{dS}{dT},$$

was wegabhängig ist. Abhängig von den festgehaltenen Parametern ist diese Größe verschieden, z.B.

(a) $C_V = T \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_{V,N} = T \frac{\partial S}{\partial E} \Big|_{V,N} \frac{\partial E}{\partial T} \Big|_{V,N} = \frac{\partial E}{\partial T} \Big|_{V,N}$, die Wärmekapazität bei konstantem Volumen

(b) $C_p = T \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_{p,N} = \frac{\partial H}{\partial T} \Big|_{p,N}$, die Wärmekapazität bei konstantem Druck. Hier wurde verwendet, dass $dH(T, p, N) \equiv TdS \Big|_{p,N}$

Bemerkung: Es ist stets⁸ $C_p \geq C_V$

⁷Man sieht dies auch, indem man versucht, ausgehend von $E = TS - pV + \mu N$, alle drei extensiven Größen wegzutransformieren. Man erhält dann, dass dieses thermodynamische Potential $\equiv 0$ ist. Solch ein Potential enthält offensichtlich keine thermodynamische Information, bzw. das System kann keine Teilchen enthalten ($N = \partial_{\mu} \dots = 0$).

⁸Das zeigen wir in Kürze. Der Grund ist, dass bei $V \neq \text{const}$ ein Teil der Wärmezufuhr für die Verrichtung von Arbeit, d.h. pdV verbraucht wird. Daraus folgt für den Adiabaten-Exponent, $\gamma = \frac{C_p}{C_V} \geq 1$.

2. **Kompressibilität.** Wir definieren

$$\kappa = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p}$$

Auch hier unterscheiden wir

(a) isotherme Kompressibilität: $\kappa_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \Big|_{T,N}$

(b) adiabatische (isentropen) Kompressibilität: $\kappa_S = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \Big|_{S,N}$ (keine Wärmezufuhr, da S konstant)

Die Kompressibilität ist eine wichtige Materialeigenschaft, die unter anderem die Stabilität eines thermodynamischen Systems gegen Kollaps oder Inflation bestimmt, s. Abschnitt 4.5.1.

3. **Thermischer Ausdehnungskoeffizient.**

$$\alpha = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_{p,N}$$

4. **Spannungskoeffizient.**

$$\tilde{\beta} = \frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_{V,N}$$

Diese Größen reflektieren die intrinsischen Eigenschaften des betrachteten Systems bzw. Materials. Weitere Suszeptibilitäten existieren z.B. für Systeme in externen Feldern.

4.3.2 Thermodynamische Relationen zwischen Materialgrößen

Die Maxwell-Relationen geben uns die Möglichkeit, Zusammenhänge zwischen verschiedenen Ableitungen Thermodynamischer Potentiale aufzustellen. Obige Materialgrößen sind – bis auf einen Vorfaktor – solche Ableitungen, weshalb dieser Ansatz dort anwendbar ist. Das grobe Vorgehen ist wie folgt:

Gegeben sei eine Funktionsgleichung $x = x(y, z)$ und sei diese auflösbar, d.h. Funktionen $y = y(x, z)$ oder $z = z(x, y)$ existieren. Dann gilt (Übungsaufgabe)

$$\frac{\partial y}{\partial x} \Big|_z \frac{\partial x}{\partial z} \Big|_y \frac{\partial z}{\partial y} \Big|_x = -1.$$

Damit finden wir leicht Zusammenhänge zwischen Materialgrößen, z.B.

$$\begin{aligned} p\tilde{\beta} &= \frac{\alpha}{\kappa_T}, \\ \frac{C_p}{C_V} &= \frac{\kappa_T}{\kappa_S}, \\ C_p - C_V &= TV \frac{\alpha^2}{\kappa_T}, \\ \kappa_T - \kappa_S &= TV \frac{\alpha^2}{C_p}, \end{aligned}$$

und viele weitere. Solche Relationen erlauben den Zugang zu einigen Materialgrößen durch Kenntnis von anderen, oder sie erlauben Konsistenztests von Modellen/Theorien.

Übungsaufgabe: Man prüfe obige Relationen.

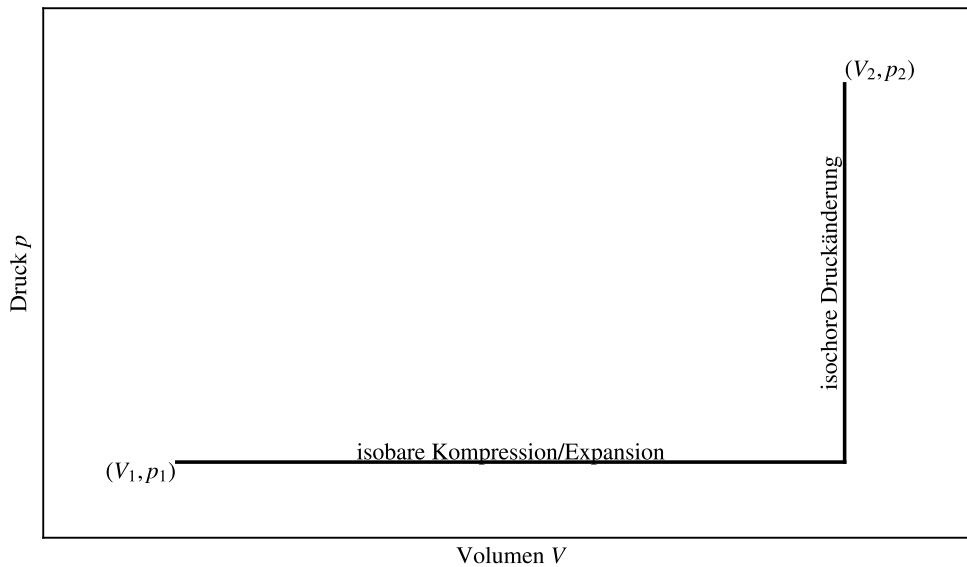


Abbildung 4.1: Beispiel für eine Zustandsänderung von (p_1, V_1) nach (p_2, V_2) in zwei Abschnitten: Zuerst eine isobare Expansion entlang $p = p_1 = \text{const}$, danach eine isochore Druckerhöhung entlang $V = V_2 = \text{const}$. Es sind viele weitere Kombinationen von Prozessen möglich, die die Zustände ineinander überführen.

4.4 Zustandsänderungen. Kreisprozesse

4.4.1 Typen von Zustandsänderungen

Wir unterscheiden Wege im Zustandsraum in Abhängigkeit davon, welche Größe entlang des Weges erhalten bleibt, s. Abb. 4.1. Die Tabelle zeigt wichtige Beispiele.

Beispiel	Erhaltungsgröße	Fall ideales Gas	Kommentar
isobar	$p = \text{const}$	$\frac{V}{T} = \text{const}$	$pV = Nk_B T$
isochor	$V = \text{const}$	$\frac{p}{T} = \text{const}$	
isotherm	$T = \text{const}$	$pV = \text{const}$	
adiabatisch	$\delta Q = 0$	$pV^\gamma = \text{const}$	$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$, Adiabatenexponent
isentrop	$S = \text{const}$		
polytrop	$C = \text{const}$	$pV^k = \text{const}$	$k = \frac{C_p - C}{C_v - C}$

Bemerkung: Die Angabe der konstanten Parameter ist nicht immer ausreichend, um den Prozess eindeutig zu charakterisieren. Auch die Prozessführung (schnell oder langsam) ist relevant, s. Abschnitt 4.4.4. Sofern nichts Anderes vermerkt ist, ist eine hinreichend langsame Prozessführung impliziert.

4.4.2 Kreisprozesse. Wirkungsgrad

Kreisförmig (periodisch) ablaufende Prozesse sind für technische Anwendungen (z.B. Kühlschrank, Wärmepumpe, Klimaanlage etc.) von großer Bedeutung, da nur sie einen Dauerbetrieb ermöglichen. Sie bestehen aus einer Abfolge von Teilprozessen, bei denen jeweils eine thermodynamische Variable (Druck, Volumen, Temperatur, Entropie) konstant gehalten wird (natürlich sind auch andere Wege möglich). Unter allen Kreisprozessen spielt der *Carnot-Prozess* eine

besondere Rolle, da er sich durch den höchsten Wirkungsgrad auszeichnet⁹. Dabei handelt es sich um einen Prozess aus vier Schritten:

- a) isotherme Expansion ($T = T_1$, Aufnahme von Wärmeenergie Q_1 aus Reservoir 1),
- b) adiabatische Expansion ($S = S_2$),
- c) isotherme Kompression ($T = T_2$, Abgabe von Wärmeenergie Q_2 an Reservoir 2) und
- d) adiabatische Kompression ($S = S_1$).

Der *Wirkungsgrad* ist dabei gegeben durch das Verhältnis aus mechanischer Nutzarbeit zu aufgewendeter Wärmeenergie Q_1 ,

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \eta^{\text{Carnot}},$$

und ist dabei von oben begrenzt durch den Wert des Carnot-Prozesses¹⁰.

4.4.3 Die Hauptsätze der Thermodynamik

Hier fassen wir die Hauptsätze der Thermodynamik noch einmal zusammen. Für einige Beispielsysteme haben wir sie in der statistischen Physik begründet. Dass sie allgemeingültig sind, ist hingegen ein Postulat.

0. Hauptsatz: Es existiert ein Gleichgewichtszustand mit Stabilitätsbedingungen bezüglich der Systemteile. Gleichgewicht bezüglich Energieaustausch ist erreicht, wenn die Temperatur in zwei beliebigen Systemteilen, $T_1 = T_2$, gleich ist. Je nach Art der Austauschmöglichkeiten zwischen den Teilsystemen gibt es weitere Bedingungen, z.B. Gleichheit der chemischen Potentiale $\mu_1 = \mu_2$, falls Teilchenaustausch möglich ist, oder Druckgleichheit $p_1 = p_2$, falls Volumenaustausch möglich ist, s. Kapitel 3.

1. Hauptsatz: Der ursprüngliche Ausdruck (Joule, Mayer, Helmholtz) hatte die Form eines Energieerhaltungssatzes,

$$dU = \delta Q + \delta W_{\text{chem}} + \delta W_{\text{mech}} + \delta W_{\text{ext}},$$

mit dem Problem, dass alle Terme wegababhängig (also keine vollständigen Differentiale) sind. Über die Gibbs'sche Fundamentalgleichung (3.29) konnten die Energiebeiträge nun durch vollständige Differentiale ausgedrückt werden.

2. Hauptsatz: Für beliebige thermodynamische Systeme im Gleichgewicht existiert eine Zustandsgröße S , welche es gestattet, die Wärmeenergie δQ durch ein vollständiges Differential auszudrücken. Diese Größe heißt Entropie und wurde von Rudolf Clausius eingeführt. Es gilt – für langsame Prozessführung – also für **quasistatische Prozesse**¹¹:

$$dS = \frac{1}{T} \delta Q.$$

S besitzt ein Maximum im Gleichgewicht. Der 1. und 2. Hauptsatz ergeben zusammen also die Gibbs'sche Fundamentalgleichung.

⁹unter allen Kreisprozessen mit den selben Reservoiren bei T_1 und T_2

¹⁰Aufgabe: man beweise diese Ungleichung.

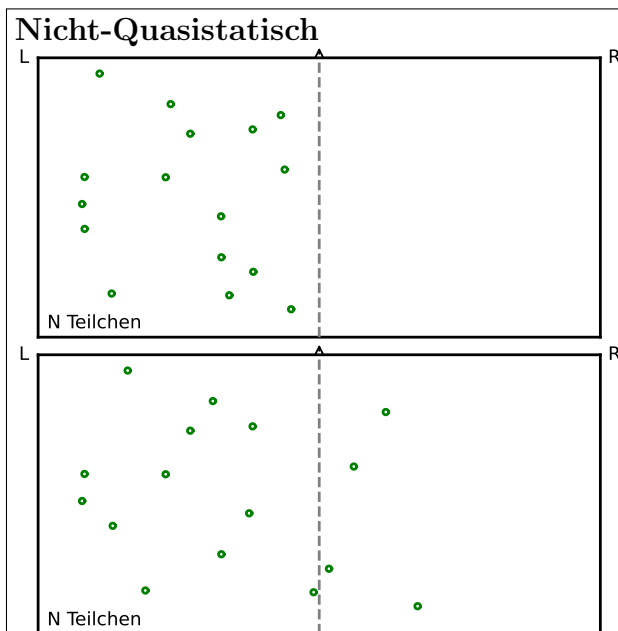
¹¹s. Abschnitt 4.4.4

3. Hauptsatz: Der Limes $T \rightarrow 0$ der Entropie existiert, $\lim_{T \rightarrow 0} S = S_0$. Ist der Grundzustand des Systems nicht entartet, so ist $S_0 = 0$.

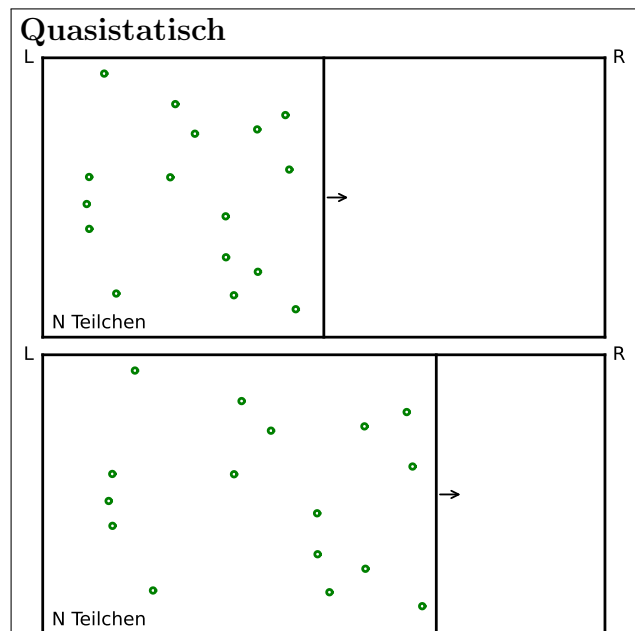
Bemerkungen:

- Aus dem 1. Hauptsatz folgt, dass kein *Perpetuum-Mobile 1. Art* existieren kann. Dies ist eine hypothetische Maschine, die ohne externe Einflüsse und Energiezufuhr (weiter) läuft und dabei Arbeit verrichtet, also praktisch Energie erzeugt. Die Existenz einer solchen Maschine stünde im Widerspruch zum vollständigen Differential der Energie.
- Das *Perpetuum-Mobile 2. Art* ist eine Maschine, die Wärmeenergie eines Reservoirs in mechanische Arbeit umwandelt.¹² Eine solche Maschine könnte für eine begrenzte Zeit funktionieren, so lange die Temperatur des Reservoirs höher ist als die der Maschine. Sobald sich beide Temperaturen angeglichen haben, ist allerdings kein Wärmeenergie-Transfer mehr möglich, und der Prozess kommt zum Erliegen. Daher steht eine solche Maschine im Widerspruch zum 2. Hauptsatz und kann daher nicht konstruiert werden.

4.4.4 Quasistatische und Nicht-Quasistatische Prozesse



Beispiel: Das schnelle Entfernen einer Wand hinterlässt eine starke Nichtgleichgewichtsverteilung. Die schlagartige Expansion (siehe auch Abbildungen 1.4 und 1.5) führt zu einer Nichtgleichgewichtsverteilung (z.B. ist die Dichte inhomogen) und zu einer starken Entropieerhöhung.



Beispiel: Die Trennwand wird langsam (auch „quasiadiabatisch“) verschoben und somit das Volumen des Gases vergrößert, während sich das System zu jedem Zeitpunkt im Gleichgewicht befindet. Die Entropieerhöhung ist dabei geringer.

Die Entropieänderung dS setzt sich aus einem reversiblen Anteil dS_{qs} und einen irreversiblen Anteil dS_i zusammen:

$$dS = dS_{\text{qs}} + dS_i.$$

Fazit: $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$, wobei „=“ für quasistatische Prozesse gilt. Alle in der (traditionellen) **Thermodynamik** untersuchten Prozesse sind quasistatische Prozesse.

¹²Die Existenz einer solchen Maschine könnte zum Beispiel den Klimawandel bekämpfen, da sie die Wärmeenergie der Umwelt nutzbar machen könnte.

Bemerkung: Die quantitative Untersuchung nichtquasistatischer Prozesse erfolgt außerhalb der TD, z.B. in der kinetischen Theorie, Hydrodynamik, zeitabhängiger Dichtefunktional-Theorie etc.

4.5 Stabilitätsbedingungen homogener und inhomogener thermodynamischer Systeme

Wir betrachten jetzt ein Vielteilchensystem im Thermodynamischen Gleichgewicht (gegeben zum Beispiel durch das Maximum der Entropie). Die Frage, die uns jetzt interessiert, lautet: wenn das System zufälligen Störungen ausgesetzt ist - wird es in den GG-Zustand zurückkehren, d.h., ist der GG-Zustand stabil? Dieses ist bestimmt durch die Materialeigenschaften im Gleichgewicht, und wir finden jetzt die notwendigen Anforderungen an diese Größen dafür, dass der Gleichgewichtszustand dieses Systems stabil ist.

4.5.1 Räumlich homogene Systeme

Wir beginnen mit dem Fall ohne äußere Felder, so dass der GG-Zustand räumlich homogen ist. Das System möge jetzt eine infinitesimal kleine Auslenkung δX eines externen Parameters aus einem stabilen GG-Zustand "e" in einen Zustand "a" (in der Nähe des GG) erfahren. Die Situation ist analog zur Mechanik, wo ein Gleichgewichtszustand durch das Minimum der Energie E charakterisiert ist, s. Abb. 4.2. Hier betrachten wir ein isoliertes Thermodynamisches System (mikrokanonisch), wo der Gleichgewichtszustand durch ein Maximum der Entropie bestimmt ist. Bei der Rückkehr von "a" nach "e" wächst die Entropie $S(U, V, N, a; X)$, selbst wenn sich U, V, N und a nicht ändern, da sie im NGG-Zustand "a" von weiteren Parametern (X) abhängt. Die Zunahme erfolgt dann durch den internen Anteil S_i , und wir erhalten aus der Gibbs'sche Fundamentalgleichung eine Ungleichung

$$TdS \geq dU + pdV - Ad\alpha - \mu dN. \quad (4.10)$$

Mikrokanonisches Ensemble, U, V, N, a fixiert: Für kleine Auslenkungen aus dem GG-Zustand ("e") in den Zustand "a" können wir die Entropie um "e" entwickeln (bei fixierten Werten von U, V, a, N , vgl. Abb. 4.5)

$$S_a = S_e + \delta S_e|_{U,V,a,N} + \frac{1}{2!} \delta^2 S_e|_{U,V,a,N} + \dots$$

Die Variation ist verknüpft mit den Ableitungen nach den externen Parametern¹³, Im Gleichgewichtszustand haben wir $\delta S_e|_{U,V,a,N} = 0$. Für Stabilität lautet die Bedingung (2. Ableitung negativ, Entropie maximal): $\delta^2 S_e|_{U,V,a,N} < 0$. Das ist das Stabilitätskriterium für ein mikrokanonische Gesamtheit (TD Parameter U, V, N, a).

Kanonisches Ensemble, T, V, N, a fixiert: hier erwarten wir eine Bedingung für die Freie Energie. Aus der Ungleichung (4.10) folgt dann, dass F im Gleichgewicht (e) ein Minimum besitzt:

$$TdS \geq dU \Rightarrow d(U - TS) \equiv dF \leq 0, \\ \delta F_e|_{V,T,a,N} = 0, \quad \delta^2 F_e|_{V,T,a,N} > 0.$$

¹³ δS und später δF bezeichnen kleine Änderungen, die durch kleine Variation der externen Parameter bei fixierten Zustandsvariablen erzeugt werden. In diesem Beispiel $\delta S = \sum_X \frac{\partial S}{\partial X} \Big|_{U,V,a,N} dX$

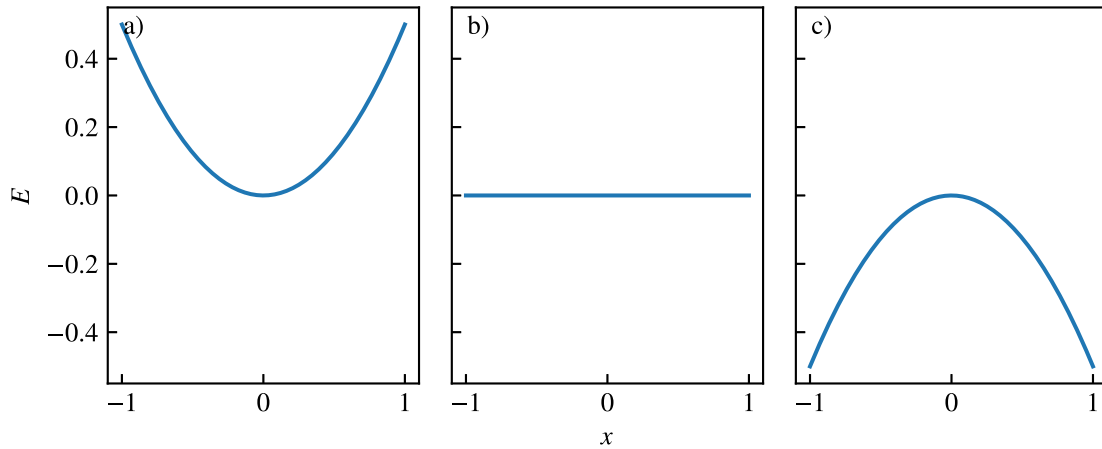


Abbildung 4.2: Drei Arten von Gleichgewicht für ein mechanisches System – der GG-Zustand entspricht dem Minimum der Energie E : a) stabil, b) indifferent, c) instabil. Bei der Auslenkung eines Körpers (bzw. Systems) aus dem Gleichgewichtspunkt (hier $X = 0$) reagieren die Systeme unterschiedlich: Ist das Gleichgewicht stabil, wird der Körper ins Gleichgewicht zurück bewegt. Beim instabilen Gleichgewicht wird die Störung noch weiter verstärkt. Beim indifferenten Gleichgewicht passiert weder das eine noch das andere.

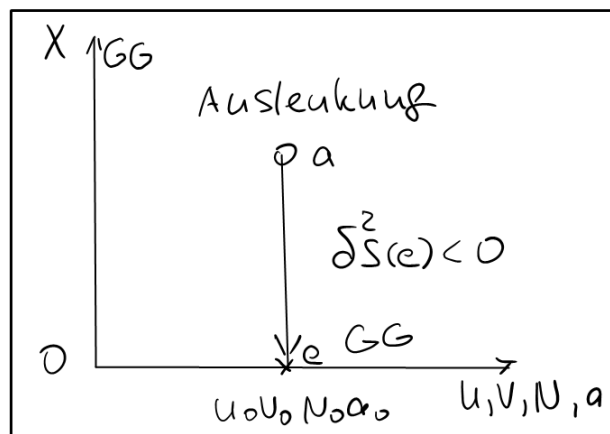


Abbildung 4.3: Bei Auslenkung aus dem Gleichgewicht (e) in den Zustand a und Rückkehr ins Gleichgewicht wächst die Entropie. Die Störung ist verknüpft mit der Änderung einer externen Variable X , die über den Satz der Zustandsvariablen U, V, N, a hinausgeht.

Großkanonisches Ensemble, T, V, μ, a fixiert: hier erwarten wir eine Bedingung für das großkanonische Potential. Aus der Ungleichung (4.10) folgt dann, dass Ω im Gleichgewicht (e) ein Minimum besitzt:

$$TdS \geq dU - \mu dN \Rightarrow d(U - TS - \mu N) \equiv d\Omega \leq 0, \\ \delta\Omega_e|_{V,T,a,\mu} = 0, \quad \delta^2\Omega_e|_{V,T,a,\mu} > 0.$$

Ensemble mit variablem Volumen, T, p, N, a fixiert: hier erwarten wir eine Bedingung für die Freie Enthalpie. Aus der Ungleichung (4.10) folgt dann, dass G im Gleichgewicht (e) ein Minimum besitzt:

$$TdS \geq dU + pdV \Rightarrow d(U - TS + pV) \equiv dG \leq 0, \\ \delta G_e|_{p,T,a,N} = 0, \quad \delta^2 G_e|_{p,T,a,N} > 0.$$

Analog findet man die Extremalbedingungen für andere Ensembles.

Wir finden jetzt die Stabilitätskriterien, die an Materialeigenschaften zu stellen sind. Sie ergeben sich, indem konkrete Störungen des GG-Zustandes betrachtet werden.

(i) **Stabilität bezüglich Kompression/Expansion**¹⁴

Wir betrachten wieder die freie Enthalpie G und verwenden als Materialeigenschaft die Zustandsgleichung $p(V)$, welche wir als gegeben annehmen. Im Gleichgewicht muss gelten (nur V ist variabel, daher Übergang zu einem V -abhängigen TD-Potential)

$$0 \stackrel{!}{=} \delta G|_{T,p,a,N} = \delta [F(T, V, a, N) + pV]|_{T,p,a,N} = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \Big|_{T,a,N} + p \right) \delta V.$$

Die Gleichgewichtsbedingung liefert uns nun – wie zu erwarten – $\frac{\partial F}{\partial V} \Big|_{T,a,N} = -p(V, T, a)$, d.h., die Zustandsgleichung¹⁵. Stabilität gilt nun, wenn die zweite Variation von G bezüglich Volumenänderung positiv ist. Wir variieren die erste Variation noch einmal:

$$0 \stackrel{!}{<} \delta^2 G|_{T,p,a,N} = \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \Big|_{T,a,N} (\delta V)^2 = -\frac{\partial p}{\partial V} \Big|_{T,a,N} (\delta V)^2.$$

Damit erhalten wir, dass das System stabil bezüglich Volumenänderung ist, falls

$$\frac{\partial p}{\partial V} \Big|_{T,a,N} < 0.$$

Anders ausgedrückt, der isotherme Kompressionsmodul muss positiv sein,

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \Big|_T > 0.$$

Beispiel: Gas mit Wechselwirkung. Die Zustandsgleichung realer Gase, $p(V; T)$ ist in vielen Fällen gut durch die Van-der-Waals-Gleichung beschrieben, s. Abb. 4.4:

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT,$$

wobei a der Kohäsionsdruck (Gasmoleküle ziehen einander an) und b das Kovolumen (endliches Volumen der Gasmoleküle) des Stoffes sind. V_m ist das Volumen pro Mol und ist, so wie a und b eine Materialeigenschaft. R ist die molare Gaskonstante.

¹⁴das heißt, die externe Variable X , die variiert wird, ist das Volumen

¹⁵Beachte, dass das Resultat vom aktuellen Wert des Volumens abhängt.

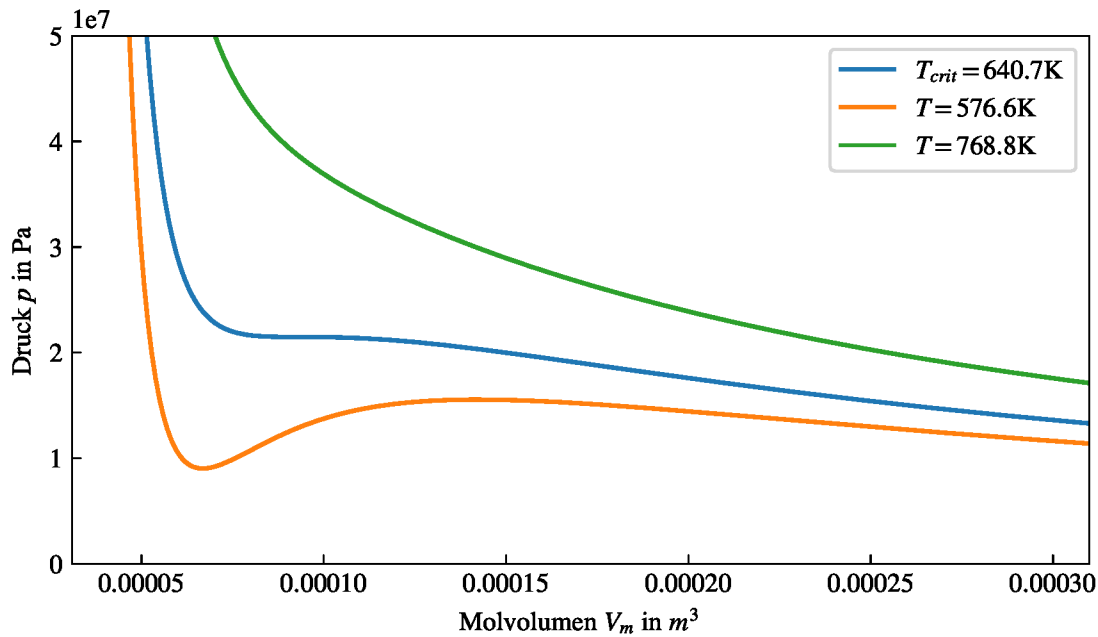


Abbildung 4.4: Van-der-Waals-Zustandsgleichung (Druck-Isothermen) für Wasser (Parameter von Wikipedia). Für $T > T_{\text{crit}}$ ist $p(V, T)$ eine monoton fallende Funktion, das System also stabil. Bei großen T geht diese in das ideale Gasgesetz über. Bei $T < T_{\text{crit}}$ existiert ein Abschnitt, bei dem $p(V, T)$ steigend und die isotherme Kompressibilität κ_T negativ ist. Diese Instabilität führt zu einem Phasenübergang 1. Ordnung, siehe Abschnitt 4.6.2.

- (ii) **Stabilität bezüglich Wärmezufuhr.** Da $\delta Q \sim dS$, variieren wir jetzt die Entropie, bei festen T, p, N . Wir berechnen wieder die Gleichgewichtsbedingung, die in den Variablen T, p, N auf die Freie Enthalpie H führt:

$$\begin{aligned} \delta G|_{T,p,N} &= \delta [-TS + H(S)]_{T,p,N} \stackrel{!}{=} 0 \\ &= \left(-T + \frac{\partial H}{\partial S} \Big|_{p,N} \right) dS \\ &\rightarrow \frac{\partial H}{\partial S} \Big|_{p,N} = T. \end{aligned}$$

Die Stabilitätsbedingung ergibt sich durch nochmalige Variation:

$$\begin{aligned} 0 < \delta^2 G|_{T,p,N} &= \frac{\partial^2 H}{\partial S^2} \Big|_{p,N} (dS)^2 \\ &\rightarrow \frac{\partial T}{\partial S} \Big|_{p,N} = \frac{1}{\frac{\partial S}{\partial T} \Big|_{p,N}} = \frac{T}{C_{pN}} \stackrel{!}{>} 0 \end{aligned}$$

Das System ist also stabil bezüglich Wärmezufuhr (bei konstantem Druck aber variablem Volumen), wenn $C_{pN} > 0$. Analog findet man die Bedingung $C_{VN} > 0$, falls V anstelle von p festgehalten wird¹⁶.

- (iii) **Stabilität in homogenen externen Feldern.** Hier nutzen wir die relevanten Beiträge zur inneren Energie, Ada . Die Rechnungen können genauso wie bei i) durchgeführt werden, wobei (p, V) durch A, a zu ersetzen sind. Die Stabilitätskriterien lauten dann $\frac{\partial A}{\partial a} \Big|_{T,N} < 0$ und $C_{aN} > 0$.

¹⁶Aufgabe: man für die gleiche Rechnung für fixierte T, V, N durch. Dies führt auf eine Bedingung für die Freie Energie