

## 6. Gleichgewichts- und Stabilitätsbedingungen

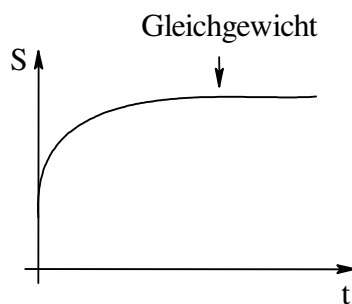
II. Hauptsatz:  $dS = \underbrace{\frac{\delta Q}{T}}_{d_a S} + d_i S$  ,  $\underbrace{\frac{\delta Q}{T}}_{d_a S}$  - Austausch von Entropie mit der Umgebung (durch

Wärmeaustausch) ,  $d_i S$  - Entropieproduktion im Inneren des Systems bei spontanen Prozessen

Solange in einem System irreversible Prozesse ablaufen, wird Entropie produziert. **Wenn das System abgeschlossen ist, kann seine Entropie nur anwachsen.**

Im Gleichgewicht: Es laufen makroskopisch keine Prozesse mehr ab.

$d_i S = 0$  und die Entropie erreicht ein Maximum.



Damit Entropie im Gleichgewicht ein Maximum annimmt, muß neben  $dS = 0$

$\delta^2 S < 0$  gelten.

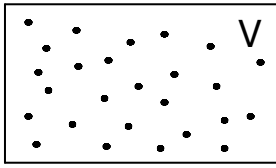
äquivalent:  $\frac{\partial S}{\partial x} = 0$  ,  $\frac{\partial^2 S}{\partial x^2} < 0$  , wobei  $x$  einen Systemparameter bezeichnet, dessen

Variation mit den Nebenbedingungen vereinbar ist.

Ähnliche Extremalbedingungen lassen sich auch für die anderen thermodynamischen Potentiale angeben (s.u.)

Beispiel: **Maximum der Entropie im Gleichgewicht**

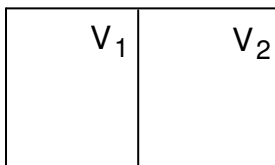
Ideales Gas im Gleichgewicht, im Gesamtvolumen  $V$ .



Entropie sei  $S_0$ , Gesamtzahl der Mole  $n$ .

Die Auslenkung aus dem Gleichgewicht ist in vielerlei Weise möglich.

Wir betrachten eine Aufteilung von  $V$  in 2 Volumen,  $V_1 + V_2$ , z.B. durch Einschieben einer Trennwand.



Es gilt im Gleichgewicht:

$$S_1^0 = \frac{V_1}{V_1 + V_2} S^0 \quad , \quad S_2^0 = \frac{V_2}{V_1 + V_2} S^0$$

weil Entropie eine extensive Größe ist,  $S_1^0 + S_2^0 = S^0$ .

$$n_1 = \frac{nV_1}{V_1 + V_2} \quad ; \quad n_2 = \frac{nV_2}{V_1 + V_2}$$

Verschiebung der Wand  $V_1 \rightarrow V_1 + \Delta V$  ,  $V_2 \rightarrow V_2 - \Delta V$

System befindet sich nicht mehr im Gleichgewicht.

für die Entropie eines idealen Gases in Abhängigkeit vom Volumen hatten wir hergeleitet:

$$S = S_0 + nR \ln \frac{V}{V_0} \quad , \quad V_0, S_0: \text{Referenzzustand.}$$

entsprechend:

$$\Delta S_1 = S_1 - S_1^0 = n_1 R \ln \frac{V_1 + \Delta V}{V_1}$$

$$\Delta S_2 = S_2 - S_2^0 = n_2 R \ln \frac{V_2 - \Delta V}{V_2}$$

$$S_1 + S_2 = \underbrace{S_1^0 + S_2^0}_{S^0} + n_1 R \ln \frac{V_1 + \Delta V}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_2 - \Delta V}{V_2}$$

$$\boxed{S = S^0 + nR \left( \frac{V_1}{V_1 + V_2} \ln \frac{V_1 + \Delta V}{V_1} + \frac{V_2}{V_1 + V_2} \ln \frac{V_2 - \Delta V}{V_2} \right)} \quad , \quad \Rightarrow S = S(\Delta V)$$

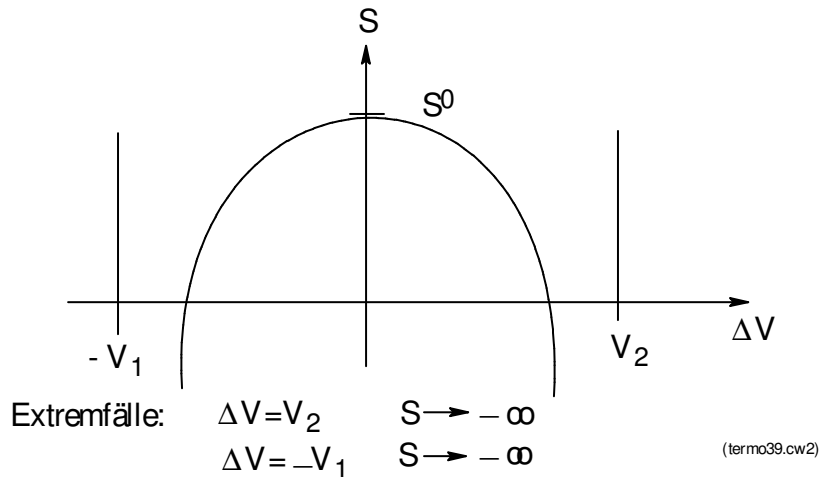
$$\left. \frac{dS}{d(\Delta V)} \right|_{\Delta V=0} = nR \left\{ \frac{V_1}{V_1 + V_2} \cdot \frac{V_1}{V_1 + \Delta V} \cdot \frac{1}{V_1} + \frac{V_2}{V_1 + V_2} \cdot \frac{V_2}{V_2 - \Delta V} \left( -\frac{1}{V_2} \right) \right\}$$

$$= \frac{nR}{V_1 + V_2} \left( \frac{V_1}{V_1 + \Delta V} - \frac{V_2}{V_2 - \Delta V} \right) \Bigg|_{\Delta V=0} = 0 \quad , \quad \Rightarrow \text{Extremwert}$$

$$\frac{d^2 S}{d(\Delta V)^2} = \frac{nR}{V_1 + V_2} \left( -\frac{V_1}{(V_1 + \Delta V)^2} - \frac{V_2}{(V_2 - \Delta V)^2} \right) \Bigg|_{\Delta V=0}$$

$$= \frac{nR}{V_1 + V_2} \left( -\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right) = -\frac{nR}{V_1 + V_2} \left( \frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2} \right)$$

$$\boxed{\frac{\partial^2 S}{\partial(\Delta V)^2} = -\frac{nR}{V_1 + V_2} \left( \frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2} \right) < 0} \quad \text{Maximum}$$



**Extremalbedingungen für die anderen thermodynamischen Potentiale:**

Aus  $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$  bei spontanen Prozessen,  $\delta Q \leq TdS$ , folgt:

1)  $\boxed{\delta Q = dU + pdV \leq TdS}$

2)  $\delta Q = dH - pdV - Vdp + pdV \leftarrow \begin{cases} H = U + pV \\ dU = dH - pdV - Vdp \end{cases}$

$\boxed{\delta Q = dH - Vdp \leq TdS}$

3)  $\delta Q = dF + dT \cdot S + dS \cdot T + pdV \leq TdS \leftarrow \begin{cases} F = U - TS \\ dU = dF + dT \cdot S + dS \cdot T \end{cases}$

$\boxed{\delta Q = dF + SdT + pdV \leq 0}$

4)  $\delta Q = dG + dT \cdot S + dS \cdot T - Vdp \leq TdS \leftarrow \begin{cases} G = H - T \cdot S \\ dH = dG + dT \cdot S + dS \cdot T \end{cases}$

$\boxed{\delta Q = dG + dT \cdot S - Vdp \leq 0}$

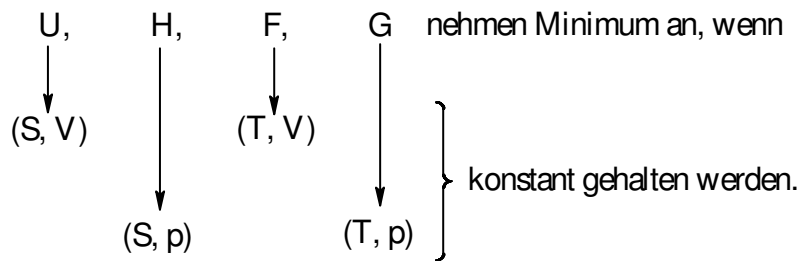
Aus 1) – 4)

$$dU \leq TdS - pdV$$

$$dH \leq TdS + Vdp$$

$$dF \leq -SdT - pdV$$

$$dG \leq -SdT + Vdp$$



(termo38.cw2)

Minimum von  $U$ :  $\delta^2 U > 0$

$H$ :  $\delta^2 H > 0$

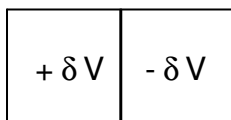
$F$ :  $\delta^2 F > 0$

$G$ :  $\delta^2 G > 0$

Entropie im Gleichgewicht maximal.  
 Alle anderen thermodynamischen  
 Potentiale nehmen ein Minimum an

Besonders wichtig:  $G \rightarrow$  Minimum im Gleichgewicht, bei  $T = konst.$  ;  $p = konst.$

Die Vorzeichenbedingungen für die 2. Ableitung in der Nähe von Gleichgewichtszuständen haben wichtige Konsequenzen, z. B.:



Wir betrachten zwei Teilsysteme  
 eines Systems,  $V = konst.$  ,  $T = konst.$

Fluktuation:  $\Delta F = (F(V + dV) + F(V - dV)) - 2U(V) > 0$

Reihenentwicklung:

$$\Delta U = \left\{ F(V) + \frac{dF}{dV} dV + \frac{1}{2} \frac{d^2 F}{dV^2} dV^2 \right\}_T + \left\{ F(V) - \frac{dF}{dV} dV + \frac{1}{2} \frac{d^2 F}{dV^2} dV^2 \right\}_T - 2F(V)$$

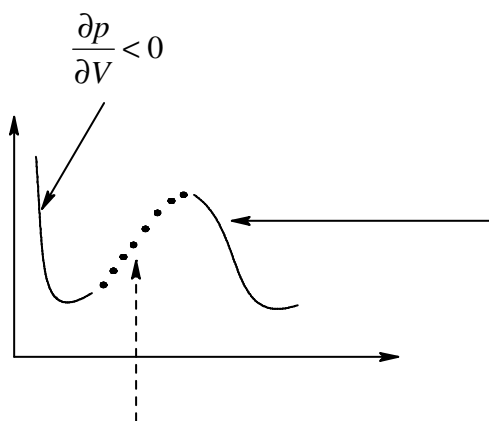
$$\Delta F = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T (dV)^2$$

Konsequenz:  $\left( \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T > 0$  ,

Es gilt aber:  $\left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -p$  ,  $\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} = - \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T > 0$  ,  $\Rightarrow \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T < 0$

Eine Vergrößerung des Volumens führt im Gleichgewicht stets zu einer Verringerung des Druckes.

zur Erinnerung: Teil der Isotherme des Van-der-Waals-Gases, wo  $\frac{\partial p}{\partial V} > 0$ , war instabil.



$$\frac{\partial p}{\partial V} < 0 \quad \text{stabil,}$$

$$\frac{\partial p}{\partial V} > 0 \quad \text{instabil.}$$