

## Ergänzung zum 5. Plenum Statistische Physik II UE, 03.06.2019

### 1. Charakterisierung von spontan ablaufenden Prozessen

Alle folgenden Aussagen beziehen sich auf geschlossene Systeme mit konstanter Teilchenzahl ( $dN = 0$ ). Ein Prozess läuft spontan ab, wenn die Entropieerhöhung  $dS$  größer als die reversibel zugeführte Entropie  $\frac{\delta Q}{T}$  ist und somit

$$TdS > \delta Q \quad \implies \quad dE - TdS + pdV < 0$$

gilt. Man kann nun folgende Fälle unterscheiden:

- a) In einem isolierten Gefäß mit konstantem Volumen ( $dE = 0$  und  $dV = 0$ ), gilt für spontan anlaufende Prozesse

$$dS > 0.$$

- b) In einem System bei dem die Entropie und das Volumen konstant gehalten werden ( $dS = 0$  und  $dV = 0$ ), gilt für spontan ablaufende Prozesse

$$dE < 0.$$

Allerdings ist es nicht so leicht sich ein thermodynamisches System vorzustellen, bei dem die Entropie  $S$  durch eine Randbedingung konstant gehalten wird. Es gilt jedoch die folgende Aussage: Unter allen Zuständen mit bestimmter Entropie  $S$  und bestimmtem Volumen  $V$  besitzt der Gleichgewichtszustand eines thermodynamischen Systems die minimale innere Energie  $E(S, V, N)$ . Diese Aussage ist im Sinne der Variationsrechnung zu verstehen. Ein tatsächlich ablaufender Prozess in einem isolierten Gefäß hat natürlich immer eine konstante innere Energie. Im Plenum hat es diesbezüglich eine Frage gegeben, die ich möglicherweise nicht verständlich beantwortet habe.

- c) Für ein System im Wärmebad mit konstanter Temperatur und konstantem Volumen ( $dT = 0$  und  $dV = 0$ ) gilt für spontan anlaufende Prozesse

$$dF = dE - TdS < 0.$$

Spontan ablaufende Prozesse werden also einerseits durch Energieminimierung und andererseits durch Entropiemaximierung getrieben. Beispielsweise überwiegt beim Übergang von der festen in die flüssige Phase ab einer bestimmten Temperatur die treibende "Kraft" der damit verbundene Entropieerhöhung und der Phasenübergang läuft spontan ab, obwohl die flüssige Phase eine größere innere Energie als die feste Phase besitzt.

- d) Für ein System im Wärmebad mit konstanter Temperatur und konstantem Druck ( $dT = 0$  und  $dp = 0$ ) gilt für spontan anlaufende Prozesse

$$dG = dE - TdS + pdV < 0.$$

Zusätzlich zum Bestreben des Systems seine inneren Energie zu minimieren und seine Entropie zu maximieren, kommt nun das Bestreben das Volumen so klein wie möglich zu halten. Phasenübergänge im täglichen Leben laufen üblicherweise bei fester (Umgebungs-)Temperatur  $T$  und bei festem (Umgebungs-)Druck  $P$  ab. Kochen von Wasser beispielsweise.