

# Neuformulierung der von Gibbs begründeten Thermostatik

Christian Ehrsam

Biozentrum der Universität Basel, Abteilung Pharmakologie

(Z. Naturforsch. **31a**, 583–588 [1976]; eingegangen am 6. März 1976)

*Reformulation of the Gibbsian Thermostatics*

A generalized state space is introduced with the aim of reformulating the Gibbsian thermodynamics. The fundamental criterion of equilibrium is cast in a form specially adapted to simple (multicomponent) systems. A discussion about stable equilibrium states of open systems leads to the familiar stability conditions. The thermodynamic potentials appear within a framework more general than that found in customary presentations; the concept of "generalized availability" is defined.

## 1. Einleitung

Diese Arbeit liefert einerseits die Grundlage für eine zweite Arbeit, in welcher der Begriff des elektrochemischen Potentials neu beleuchtet wird. Andererseits zeigt sie auch verschiedene Aspekte der Thermostatik, die nicht oder kaum bekannt sind.

Es existieren zahlreiche und verschiedenartige Darstellungen der Thermostatik. Zunächst soll angegeben werden, wie der vorliegende Versuch einer Neuformulierung in dieser Mannigfaltigkeit einzurichten ist. Nach Tisza<sup>1</sup> kann man zwei Hauptströmungen in der Entwicklung der Thermodynamik unterscheiden. Die dominierende Strömung geht auf Clausius und Kelvin zurück und hat durch die Axiomatik von Carathéodory wesentliche Impulse erhalten. (Einer der jüngsten Beiträge zu dieser Linie stammt von Jauch<sup>2</sup>. In seiner Arbeit gibt Jauch noch weitere Vertreter dieser Linie an.) Die andere Strömung hat ihren Ursprung in der vor einem Jahrhundert erschienenen Arbeit von Gibbs „On the Equilibrium of Heterogeneous Substances“<sup>3</sup>. Tisza hat in letzter Zeit erneut auf die Nützlichkeit der Gibbsschen Thermodynamik aufmerksam gemacht. Anlehnend an Vorlesungen von Tisza hat Callen in seinem bekannten Lehrbuch<sup>4</sup> die Thermodynamik im Geiste von Gibbs dargestellt. Die hier vorliegende Neuformulierung der Thermostatik ist auch zur zweiten Strömung zu zählen; wir wollen daher die Bezeichnung „Gibbssche Thermostatik“ verwenden.

Diese Gibbssche Thermostatik ist eine Alternative zur gewohnten Gleichgewichts-Thermodynamik, in welcher die sogenannten reversiblen oder quasistatischen Prozesse eine maßgebende Rolle spielen. Die Gibbssche Thermostatik ist eine Theorie des thermo-

dynamischen Gleichgewichts, die ohne den Begriff Prozeß auskommt. Auf diesen Unterschied anspielend werden wir uns mit der Abkürzung TQP für „Thermodynamik der quasistatischen Prozesse“ auf die gewohnte Gleichgewichts-Thermodynamik beziehen.

## 2. Der verallgemeinerte Zustandsraum $\mathfrak{Z}$

Um für die Zustandsvariationen, denen bei Gibbs eine fundamentale Bedeutung zukommt, eine geeignete mathematische Grundlage zu haben, postulieren wir den verallgemeinerten Zustandsraum  $\mathfrak{Z}$ .  $\mathfrak{Z}$  umfaßt als Teilraum den Zustandsraum  $Z$  der TQP, den Raum der Gleichgewichtszustände. Die Variationen der Zustände  $z \in Z$  führen im allgemeinen aus  $Z$  hinaus. Wir postulieren, daß alle diese Zustandsvariationen durch Punkte  $\zeta \in \mathfrak{Z}$  repräsentiert werden können.

Zu einem besseren Verständnis für den verallgemeinerten Zustandsraum verhilft uns das Vorgehen von Callen. Callen<sup>4</sup> betrachtete zusammengesetzte Systeme, in denen Hemmungen (*internal constraints*), die auf die einzelnen Teile des Systems wirken, gehemmte Gleichgewichte erzeugen. Mit diesen gehemmten Gleichgewichten konnte er ohne den abstrakten Begriff der Zustandsvariation auskommen, wodurch er gegenüber Gibbs an Anschaulichkeit gewann. Da mit den inneren Hemmungen nur eine beschränkte Klasse von Zustandsvariationen erfaßbar ist, verlor Callen aber gleichzeitig an Allgemeinheit. Mit der Postulierung des Zustandsraums  $\mathfrak{Z}$  gehen wir wieder zur Allgemeinheit von Gibbs zurück. Die durch die gehemmten Gleichgewichte gebene Gesamtheit von Zuständen können wir als Teilraum von  $\mathfrak{Z}$  ansehen.

Jeder „Nichtgleichgewichtszustand“, der während eines beliebigen Prozesses durchlaufen wird, soll als

Sonderdruckanforderungen an Dr. Ch. Ehrsam, Universität Ulm (MNH), Abteilung Theoretische Chemie, Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm (Donau).



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Punkt  $\zeta \in \mathcal{B}$  darstellbar sein. Umgekehrt soll jeder Punkt von  $\mathcal{B}$  einen Zustand (Nichtgleichgewicht oder Gleichgewicht) repräsentieren; mit andern Worten, jeder Punkt  $\zeta \in \mathcal{B}$  sei physikalisch sinnvoll: Für den durch  $\zeta$  dargestellten Zustand seien beispielsweise die Energie  $u(\zeta)$  oder das Volumen  $v(\zeta)$  wohldefinierte Größen.  $u(\zeta)$  und  $v(\zeta)$  sind auf  $\mathcal{B}$  definierte Funktionale<sup>5</sup>.

Diese Einführung des verallgemeinerten Zustandsraums  $\mathcal{B}$  halten wir in folgendem Postulat fest:

*Postulat I:* Jedem thermodynamischen System  $\Sigma$  läßt sich ein topologischer Raum  $\mathcal{B}$  zuordnen, so daß folgendes gilt. Jeder Gleichgewichtszustand von  $\Sigma$  ist als Punkt eines Teilraums  $Z$  von  $\mathcal{B}$  darstellbar. Die Punkte einer Umgebung  $U_z \subset \mathcal{B}$  von  $z \in Z$  stellen Variationen des Zustands  $z$  dar. Jeder Punkt  $\zeta \in \mathcal{B}$  repräsentiert einen Gleichgewichts- oder Nichtgleichgewichtszustand von  $\Sigma$ . Auf  $\mathcal{B}$  sind Funktionale  $u(\zeta), v(\zeta), \dots$  definiert, deren Werte gleich der Energie, dem Volumen, ... von  $\Sigma$  sind.

### 3. Das allgemeine Gleichgewichtskriterium

Während in Postulat I alle Zustände  $\zeta \in \mathcal{B}$  noch als gleichwertig angesehen werden müssen, erfolgt nun durch Postulat II die Auszeichnung der Gleichgewichte  $z$ . Gibbs hat zwei äquivalente Gleichgewichtskriterien postuliert, die für abgeschlossene Systeme eine notwendige und hinreichende Gleichgewichtsbedingung geben. Mit Postulat II übernehmen wir das zweite dieser Kriterien (jenes in der Energieform). Wir verwenden dabei die restriktivere Form, die nur für stabile Gleichgewichte gilt.

*Postulat II:* Es gibt ein Funktional  $s(\zeta)$ ,  $\zeta \in \mathcal{B}$ , das erlaubt, jedes stabile Gleichgewicht  $z$  eines abgeschlossenen, beliebig zusammengesetzten Systems  $\Sigma$  durch eine Extremalbedingung festzulegen (Minimum der Energie bei Nebenbedingungen):

$$u(\zeta) > u(z), \quad \zeta \in U_z, \quad \zeta \neq z, \quad (1)$$

unter den Nebenbedingungen, daß

$$s(\zeta) = S \text{ (Konstante)}, \quad (2)$$

$$\zeta \in \mathcal{B}_0 \text{ (Teilraum von } \mathcal{B} \text{, siehe unten).} \quad (3)$$

Die Konstante der Nebenbedingung (2) ist die Entropie  $S$ , die  $\Sigma$  im Gleichgewicht  $z$  zugeordnet ist. Die Nebenbedingung (3) trägt der Einschränkung Rechnung, daß das Gleichgewichtskriterium nur für abgeschlossene Systeme zutrifft. Während  $\mathcal{B}$  auch die Zustandsvariationen des nicht abgeschlossenen Systems zuläßt, sind die Zustandsvariationen, die

durch  $\mathcal{B}_0$  darstellbar sind, auf interne Variationen beschränkt, welche die Umwelt von  $\Sigma$  nicht beeinflussen (z. B. keine Volumenänderung von  $\Sigma$ , kein Materieaustausch). Es mögen noch andere Restriktionen außer der Abgeschlossenheit bestehen; auch diese Einschränkungen seien durch (3) erfaßt.

### 4. Stabile Gleichgewichte nicht abgeschlossener Systeme

Für die stabilen Gleichgewichte nicht abgeschlossener Systeme gibt Postulat II eine notwendige Bedingung, jedoch keine hinreichende, wie uns folgendes Beispiel lehrt:

In einem Kolben, der durch einen Stempel abgedichtet ist, befindet sich das System  $\Sigma$ , bestehend aus einem kugelförmigen Flüssigkeitstropfen (Radius  $R$ ) und der dazugehörigen Dampfphase. Ist der Stempel fixiert, so gibt es ein thermodynamisches Gleichgewicht  $z$ , in dem Dampf und Flüssigkeit koexistieren. Da der Dampfdruck,  $P(R)$ , eine monoton fallende Funktion von  $R$  ist, wird das System instabil, wenn wir folgende Änderung vornehmen. Wir heben die Fixierung des Stempels auf, üben aber stattdessen auf den Stempel eine Kraft  $p_R \cdot F$  aus [ $p_R$  = Dampfdruck  $P(R)$  im Zustand  $z$ ,  $F$  = Fläche des Stempels], die genau dem Druck von  $\Sigma$  entgegenwirkt und die auch bei einer Bewegung des Stempels konstant bleibt (Barostat). Eine kleine Störung löst bei dieser Anordnung einen Vorgang aus und zwar bestehen zwei Möglichkeiten: Entweder verdampft der Tropfen oder der Dampf kondensiert. Beide Vorgänge laufen vollständig ab und können durch die konstant bleibende Kraft  $p_R \cdot F$  nicht aufgehalten werden. (Detailliertere Angaben zu diesem Beispiel bei Frenkel<sup>6</sup>, Pippard<sup>7</sup>, Falk<sup>8</sup>.)

Wie dieses Beispiel zeigt, kann ein Gleichgewicht  $z$  stabil oder instabil sein, je nachdem ob das System abgeschlossen (fixierter Stempel) oder nicht abgeschlossen (mit Barostat gekoppelt) ist. Damit der Zustand eines nicht abgeschlossenen Systems ein stabiles Gleichgewicht ist, müssen zusätzliche Bedingungen erfüllt sein. In Abschnitt 7 werden wir diese Bedingungen für „einfache Systeme“ ableiten; wir werden dabei die gewohnten Stabilitätsbedingungen erhalten.

### 5. Gleichgewichtsbedingung für einfache Systeme

Postulat II ist ein allgemeingültiges Axiom. Nun bringen wir die durch Postulat II gegebene Gleich-

gewichtsbedingung in eine spezielle, nur für „einfache Systeme“ anwendbare Form. (Diese Gleichgewichtsbedingung ist somit ein materialbezogenes Axiom, ein „constitutive axiom“ im Sinne von Truesdell<sup>9</sup>.)

Die „einfachen Systeme“ definieren wir folgendermaßen: Für einfache Systeme können wir (3) durch die Nebenbedingungen  $v(\zeta) = V$  und  $n_\sigma(\zeta) = N_\sigma$ ,  $\sigma = 1, \dots, s$ , ersetzen, wobei  $v(\zeta)$  das Volumen und  $n_\sigma(\zeta)$  die Molzahlen der (chemisch nicht reagierenden) Komponenten von  $\Sigma$  im Zustand  $\zeta$  bedeuten. Es ist möglich, daß mehrere Zustände  $z$  der Extremalbedingung des Postulats II (bei fest vorgegebenem  $S$  und  $\mathcal{B}_0$ ) genügen. Einfache Systeme hingegen weisen höchstens ein Gleichgewicht  $z$  auf; somit kann die Bedingung  $\zeta \in \mathcal{U}_z$  in 1) fallen gelassen werden. Die Gleichgewichtsbedingung für einfache Systeme lautet nun:

Für das stabile Gleichgewicht  $z$  eines einfachen Systems  $\Sigma$  besteht die notwendige Bedingung

$$u(\zeta) > u(z), \quad \zeta \in \mathcal{B} \neq z, \quad (4)$$

unter den Nebenbedingungen, daß

$$s(\zeta) = S, \quad v(\zeta) = V, \quad n_\sigma(\zeta) = N_\sigma, \quad \sigma = 1, \dots, s. \quad (5)$$

Ist das System abgeschlossen, so ist diese Gleichgewichtsbedingung auch hinreichend.

Der Minimalwert  $u(z)$  ist die innere Energie  $U$  von  $\Sigma$ ;  $U$  kann als Funktion der Konstanten der Nebenbedingungen (5) verstanden werden:

$$u(z) = U(S, V, N_1, \dots, N_s). \quad (6)$$

Dies ist die sogenannte fundamentale Gleichung.

Gegenüber der üblichen Vorstellung über einfache Systeme (vgl. Callen<sup>4</sup>) ist hier mit (4), (5) eine größere Klasse von Systemen zugelassen. Mit (4), (5) ist verträglich, daß  $\Sigma$  beliebig zusammengesetzt und strukturiert ist;  $\Sigma$  braucht nicht aus homogenen Teilen, Phasen, zu bestehen (in dieser Beziehung liegt hier eine Verallgemeinerung gegenüber Gibbs vor).

Der spezielle Charakter der einfachen Systeme zeigt sich in ihrer Wechselwirkung mit der Umwelt: Im Gleichgewicht wirken an der Oberfläche von  $\Sigma$  nur Normalkräfte, die einen konstanten Druck oder eine konstante Spannung auf die Oberfläche ausüben. Über den Rand von  $\Sigma$  hinweg gibt es keine weitreichenden intermolekularen Wechselwirkungen.

Für das folgende seien einige Bezeichnungen und Schreibweisen verabredet: Die extensiven Größen

$S$ ,  $V$  und  $N_\sigma$ , die in unserem Formalismus äquivalente Rollen spielen, bezeichnen wir vereinheitlichend mit  $X_i$  ( $i = 1, \dots, 2+s$ ), wobei  $S \equiv X_1$ ,  $V \equiv X_2$  und  $N_\sigma \equiv X_{2+\sigma}$ . Für die Änderungen der extensiven Größen, die mit einer Zustandsvariation einhergehen, schreiben wir  $\delta U$  und  $\delta X_i$ ; z. B.  $\delta X_1 \equiv s(\zeta) - S$ . Man beachte, daß das Symbol  $\delta$  hier keine „Variation erster Ordnung“, sondern eine totale Änderung bezeichnet. Gibbs hat anstelle von  $\delta$  das Symbol  $\Delta$  verwendet. Bei uns (s. Abschnitt 9) wird aber  $\Delta$  mit einer anderen Bedeutung erscheinen.

Die Gleichgewichtsbedingung für einfache Systeme erhält jetzt die Kurzform:  $\delta U > 0$ , wenn  $\delta X_i = 0$  ( $i = 1, \dots, 2+s$ ),  $\zeta \neq z$ .

Wir werden öfter die zweiten Ableitungen von  $U$  antreffen. Abkürzend schreiben wir  $U_{ij}$  für

$$\partial^2 U / \partial X_i \partial X_j.$$

## 6. Die intensiven Größen einfacher Systeme

Die Gln. (4), (5) können als Extremalproblem mit Nebenbedingungen angesehen werden. Zur Lösung eines solchen Problems verwendet man mit Vorteil Lagrange-Multiplikatoren. Jede der  $2+s$  Nebenbedingungen führt zu einem Lagrange-Multiplikator  $\lambda_i$  ( $i = 1, \dots, 2+s$ ).

*Satz 1:* Mit den  $\lambda_i$  läßt sich das Funktional

$$l(\zeta; \lambda_1, \dots, \lambda_{2+s}) \equiv u(\zeta) - \lambda_1 s(\zeta) - \lambda_2 v(\zeta) - \sum_{\sigma=1}^s \lambda_{\sigma+2} n_\sigma(\zeta) \quad (7)$$

bilden, und es gilt folgendes:

$$a) \quad \lambda_i = \partial U / \partial X_i, \quad (8)$$

$$b) \quad l(\zeta; \lambda_1, \dots, \lambda_{2+s}) = l(z; \lambda_1, \dots, \lambda_{2+s}) + w_z(\zeta)$$

$$\text{oder} \quad \delta U = \sum_{i=1}^{2+s} \lambda_i \cdot \delta X_i + w_z(\zeta); \quad (9)$$

das Funktional  $w_z(\zeta)$ , dessen Werte durch (11) gegeben sind, ist eine „Größe zweiter Ordnung“: d. h.  $w_z(\zeta)$  tangiert  $o(\zeta) \equiv 0$  in  $z$ .

c) Falls  $(U_{ij})$  positiv definit ist, nimmt  $l(\zeta; \dots)$  in  $z$  ein Minimum an.

d) Ist  $\Sigma$  homogen, so gilt

$$l(z; \lambda_1, \dots, \lambda_{2+s}) \equiv U - \sum_{i=1}^{2+s} \lambda_i \cdot X_i = 0. \quad (10)$$

*Beweis:* a) Da  $dU = \sum_i (\partial U / \partial X_i) \cdot dX_i$ , muß (8) wegen (9) notwendigerweise erfüllt sein.

b/c) Es sei  $\zeta = \zeta^*$  ein fester, zu  $z$  benachbarter Zustand. Es gibt ein Gleichgewicht  $z^*$ , für das

$$s(\zeta^*) = s(z^*) \equiv X_1^*, \quad v(\zeta^*) = v(z^*) \equiv X_2^*, \\ n_\sigma(\zeta^*) = n_\sigma(z^*) \equiv X_{2+s}^*.$$

Es gilt dann

$$l(\zeta^*; \dots) \equiv u(\zeta^*) - \sum_i \lambda_i X_i^* = U - \sum_i \lambda_i X_i + w_z(\zeta^*), \\ \text{mit}$$

$$w_z(\zeta^*) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} U_{ij} (X_i^* - X_i) (X_j^* - X_j) + R_3 + \varepsilon, \quad (11)$$

wobei  $R_3$  das Restglied dritter Ordnung der Taylorentwicklung von  $U(X_1, \dots, X_{2+s})$  ist und  $\varepsilon = u(\zeta^*) - u(z^*)$  eine positive Größe zweiter Ordnung ist. Nun folgt (9) und die Aussage c).

d) (10) folgt aus dem Eulerschen Satz für homogene Funktionen.

Für jedes Teilsystem  $\Sigma'$  von  $\Sigma$  besteht die zu (9) analoge Beziehung

$$\delta U' = \sum_i \lambda'_i \cdot \delta X'_i + w_{z'}(\zeta') \quad (12)$$

( $z', \zeta' \in \mathcal{Z}'$ , Zustandsraum von  $\Sigma'$ ). Wegen der Additivität der extensiven Größen  $X'_i$  folgt die in Satz 2 ausgesprochene Eigenschaft der  $\lambda'_i$ :

*Satz 2:*  $\Sigma$  setze sich aus zwei Teilsystemen  $\Sigma'$  und  $\Sigma''$  zusammen. Falls keine Hemmungen die Wechselwirkung zwischen  $\Sigma'$  und  $\Sigma''$  einschränken, so gilt

$$\lambda'_i = \lambda''_i = \lambda_i. \quad (13)$$

**Beweis:** a) Wenn  $\delta X_i = 0$ , dann ist einerseits

$$\delta U = w_z(\zeta) \approx 0$$

und andererseits

$$\delta U = \delta U' + \delta U'' \approx \sum_i (\lambda'_i \delta X'_i + \lambda''_i \delta X''_i) \\ = \sum_i (\lambda'_i - \lambda''_i) \delta X'_i.$$

Da die  $\delta X'_i$  beliebig wählbar sind, gilt somit  $\lambda'_i = \lambda''_i$ .

b) Für  $\delta X_i \neq 0$  erhalten wir mit  $\delta U \approx \sum_i \lambda_i \delta X_i$

und  $\delta U' + \delta U'' \approx \sum_i \lambda'_i (\delta X'_i + \delta X''_i)$  oder, wegen der Additivität der extensiven Größen,

$$\delta U \approx \sum_i \lambda'_i \delta X_i, \quad \text{daß } \lambda'_i = \lambda_i.$$

Ohne auf die Begründung einzugehen, halten wir abschließend fest, daß die Lagrange-Multiplikatoren  $\lambda_i$  mit den intensiven Größen von  $\Sigma$  identifiziert werden können:  $\lambda_1 = T$  (Temperatur),  $\lambda_2 = -p$  ( $p$ : Druck),  $\lambda_{2+s} = \mu_\sigma$  (chemisches Potential).

## 7. Stabilitätsbedingung

Es soll abgeklärt werden, unter welchen Bedingungen ein Zustand  $z$  eines nicht abgeschlossenen Systems  $\Sigma$  ein stabiles Gleichgewicht ist. Dazu denken wir uns  $\Sigma$  als Teil eines abgeschlossenen Systems  $[\Sigma, M]$ , wobei  $\Sigma$  in das äußere Medium  $M$  eingebettet ist.  $M$  sei in einem stabilen Gleichgewicht und die intensiven Größen von  $M$  und  $\Sigma$  seien gleich groß ( $= \lambda_i$ ). Wenn nun  $z$  ein stabiles Gleichgewicht ist, so muß der Zustand von  $[\Sigma, M]$  der Gleichgewichtsbedingung

$$\delta(U + U') > 0,$$

$$\text{wenn } \delta(X_i + X'_i) = 0, \quad i = 1, \dots, 2+s,$$

genügen, wobei  $U$  und die  $X_i$  die extensiven Größen von  $\Sigma$ ,  $U'$  und die  $X'_i$  jene von  $M$  bedeuten. Aus der Gleichgewichtsbedingung folgt

$$\sum_{ij} (U_{ij} + U'_{ij}) \cdot \delta X_i \cdot \delta X_j > 0.$$

Die Eigenschaften von  $M$  sind belanglos, soweit sie die Frage betreffen, ob  $z$  stabil ist. Wir dürfen daher, ohne damit die Allgemeinheit einzuschränken, voraussetzen, daß  $M$  viel größer als  $\Sigma$  ist und somit  $U'_{ij} \ll U_{ij}$ . Nun folgt unmittelbar die Stabilitätsbedingung:

*Satz 3:* Ein Gleichgewicht eines offenen einfachen Systems ist genau dann stabil, wenn  $(U_{ij})$  positiv definit ist.

Wir kommen noch kurz auf das in Abschnitt 4 diskutierte Beispiel zurück. Vernachlässigen wir die Kompressibilität der Flüssigkeit und des Dampfes, so finden wir

$$\partial^2 U / \partial V^2 = - \partial p / \partial V \\ = [(\varrho_f - \varrho_d) 4 \pi R^2]^{-1} \cdot \varrho_d \cdot dP/dR,$$

wobei  $\varrho_f$  und  $\varrho_d$  die Dichten der Flüssigkeit bzw. des Dampfes bedeuten. Da der Dampfdruck  $P(R)$  eine monoton abnehmende Funktion ist, gilt  $\partial^2 U / \partial V^2 < 0$  und somit ist  $(U_{ij})$  nicht positiv definit; es liegt also im Einklang mit Abschnitt 4 Instabilität vor.

## 8. Thermodynamische Potentiale

Unter der Voraussetzung, daß  $(U_{ij})$  positiv definit ist, können wir für die stabilen Gleichgewichte einfacher Systeme zwei äquivalente Extremalprinzipien aufstellen:

$$u(\zeta) = \min!, \quad \text{wenn } \delta X_i = 0, \quad (14) \\ i = 1, \dots, 2+s.$$

$$l(\zeta; \lambda_1, \dots, \lambda_{2+s}) = \min! \quad (15) \\ \text{(ohne Nebenbedingungen).}$$

Es lassen sich weitere äquivalente Extremalprinzipien angeben:

$$g(\zeta; T, p) \equiv u(\zeta) - T s(\zeta) + p v(\zeta) = \min!, \quad \text{wenn } n_\sigma(\zeta) = N_\sigma, \sigma = 1, \dots, s. \quad (16)$$

$$f(\zeta; T) \equiv u(\zeta) - T s(\zeta) = \min!, \quad \text{wenn } v(\zeta) = V \text{ und } n_\sigma(\zeta) = N_\sigma, \quad (17)$$

$$\sigma = 1, \dots, s$$

$$h(\zeta; p) \equiv u(\zeta) + p v(\zeta) = \min!, \quad \text{wenn } s(\zeta) = S \text{ und } n_\sigma(\zeta) = N_\sigma, \quad (18)$$

$$\sigma = 1, \dots, s$$

[und andere Extremalprinzipien, in denen nur einzelne oder keine der Nebenbedingungen  $n_\sigma(\zeta) = N_\sigma$  erscheinen].

Die Minimalwerte der in (16) bis (18) definierten Funktionale sind Legendre-Transformierte von  $U(S, V, N_1, \dots, N_s)$ . Sie sind identisch mit den gebräuchlichsten thermodynamischen Potentialen:

$$g(z; T, p) \equiv G(T, p, N_1, \dots, N_s): \text{freie Enthalpie},$$

$$f(z; T) \equiv F(T, V, N_1, \dots, N_s): \text{freie Energie},$$

$$h(z; p) \equiv H(S, p, N_1, \dots, N_s): \text{Enthalpie}. \quad (19)$$

Von der TQP her sind ebenfalls Extremaleigenschaften der thermodynamischen Potentiale bekannt. Die Extremalprinzipien (16) bis (18) machen jedoch gegenüber der üblichen TQP allgemeinere Aussagen. Betrachten wir als Beispiel (16):

In der TQP wird gezeigt, daß die freie Enthalpie  $G$  bei konstanter Temperatur und konstantem Druck im Gleichgewicht minimal ist. Unter den Nebenbedingungen von (16) erscheinen nun aber die Forderungen nicht, daß  $T$  und  $p$  konstant sein müssen. Nehmen wir also für  $\zeta$  einen beliebigen zu  $z$  benachbarten Gleichgewichtszustand  $z^*$  [für den jedoch  $n_\sigma(z^*) = N_\sigma$ ], so gilt auch dann

$$g(z^*; T, p) > G(T, p, N_1, \dots, N_s), \quad (20)$$

wenn die Temperatur  $T^*$  und der Druck  $p^*$  im Zustand  $z^*$  von  $T$  bzw.  $p$  verschieden sind.

Will man wie in der TQP das Extremalprinzip nur unter Verwendung der Funktion  $G(T, p, N_1, \dots, N_s)$  formulieren, so muß man zur gewohnten Forderung  $T = \text{const}$ ,  $p = \text{const}$  zurückkehren; denn man beachte, daß im allgemeinen  $g(z^*; T, p)$  und  $G(T^*, p^*, N_1, \dots, N_s)$  verschieden groß sind.

Bezüglich einer konkreten Fragestellung gibt es jeweils ein thermodynamisches Potential, das am besten angepaßt ist. Die Wahl des geeigneten thermo-

dynamischen Potentials und der zugehörigen Variablen, der „natürlichen Variablen“, ergibt sich aufgrund der Extremalprinzipien in sinnfälliger Weise. Dazu ein Beispiel: Gegeben sei ein System, das durch eine starre und dichte aber wärmeleitende Wand gegen die Umgebung abgegrenzt ist und das mit einem Thermostat in Kontakt steht. Die Wand schreibt dem System ein festes Volumen und feste Molzahlen seiner Komponenten vor. Deshalb ist es zweckmäßig, für dieses System das Extremalprinzip (17) zu wählen, erscheinen doch dort die Restriktionen der Wand in Form von Nebenbedingungen. Wir finden also, daß die freie Energie  $F$  für dieses System das Potential der Wahl ist. Was die „natürlichen Variablen“ anbelangt, so stellen wir folgendes fest. Die natürlichen Variablen von  $U$  sind die Konstanten  $S, V, N_1, \dots, N_s$  der Nebenbedingungen (5). Da im Extremalprinzip (17) die Nebenbedingung  $s(\zeta) = S$  eliminiert ist, tritt der Lagrange-Multiplikator  $T$  an die Stelle von  $S$ . Analoges gilt für die übrigen thermodynamischen Potentiale.

## 9. Verallgemeinerte Verfügbarkeit ("generalized availability")

An die TQP gewöhnt, vermißt man in der Gibbschen Thermostatik Aussagen über Arbeitsleistungen. Um eine Brücke zur vertrauten TQP zu schlagen, zeigen wir nun noch, daß  $l(\zeta; \dots)$  mit einer reversiblen Arbeit, nämlich der „verallgemeinerten Verfügbarkeit“, verknüpft werden kann.

Denken wir uns das System  $[\Sigma, M]$  aus Abschnitt 7 so modifiziert, daß  $\Sigma$  und  $M$  sich voneinander isolieren lassen. Sei das isolierte  $\Sigma$  in einem Gleichgewicht  $z^* \neq z$ , wobei im allgemeinen auch für die intensiven Größen  $\lambda_i^* \neq \lambda_i$  gelte. ( $U_{ij}$ ) sei positiv definit.  $M$  sei weiterhin im Gleichgewicht, das durch die intensiven Größen  $\lambda_i$  gekennzeichnet ist. Heben wir die Isolierung zwischen  $\Sigma$  und  $M$  auf, so geht der Zustand von  $\Sigma$  in  $z$  über. Es besteht nun die (zwar praktisch nicht realisierbare) Möglichkeit, reversible Maschinen zwischen  $\Sigma$  und  $M$  zu schalten und die Zustandsänderung von  $\Sigma, z^* \rightarrow z$ , als Arbeitsleistung an der Umwelt auszuwerten. Schreiben wir

$$\Delta A \equiv l(z; \lambda_1, \dots, \lambda_{2+s}) - l(z^*; \lambda_1, \dots, \lambda_{2+s}),$$

so gilt

$$\Delta A = \Delta U - \sum_{i=1}^{2+s} \lambda_i \Delta X_i, \quad (21)$$

wobei  $\Delta U = U - U^*$ ,  $\Delta X_i = X_i - X_i^*$ .

$-\Delta A$  ist die (positive) reversible Arbeit, die an der Umwelt geleistet wird. (Beweis: Die geleistete Arbeit beträgt  $-(\Delta U + \Delta U')$ ,

wobei  $\Delta U' = T \Delta S' - p \Delta V' + \sum_{\sigma} \mu_{\sigma} \Delta N_{\sigma}'$ .

Wegen der Reversibilität ist  $\Delta S' = -\Delta S$  und wegen der Abgeschlossenheit von  $[\Sigma, M]$  gilt

$$\Delta V' = -\Delta V, \Delta N_{\sigma}' = -\Delta N_{\sigma};$$

somit ist  $-\Delta A = -(\Delta U + \Delta U')$ . Nach Satz 1 ist  $-\Delta A > 0$ .)

Ohne Materieaustausch zwischen  $\Sigma$  und  $M$  ist

$$\Delta A = \Delta B = \Delta U - T \Delta S + p \Delta V.$$

$B^* = U^* - T S^* + p V^*$  ist die „availability“ (s. Pippard<sup>7</sup>, Wilkie<sup>10</sup>). Wir können daher

$$A^* = U^* - T S^* + p V^* - \sum_{\sigma} \mu_{\sigma} N_{\sigma}^*$$

als „verallgemeinerte Verfügbarkeit“ bezeichnen (vgl. Sussman<sup>11</sup>).

Es sei noch darauf hingewiesen, daß anstelle der Gleichgewichtsbedingung (20) auch  $\Delta B < 0$  geschrieben werden kann.

## 10. Abschließende Bemerkungen

Die Gibbssche Thermostatik, die hier skizziert worden ist, weist Vorzüge gegenüber der von Clausius und Kelvin begründeten Gleichgewichts-Thermodynamik, der TQP, auf: Die Gibbssche Thermostatik kommt ohne den Begriff Prozeß aus und darf daher eine wahre Thermostatik genannt werden. Dank ihrer „koordinatenfreien“ Darstellungsform weist die Gibbssche Thermostatik eine bessere Übersichtlichkeit und eine größere Allgemeinheit auf als die TQP. [Während in der TQP die Zustände stets durch Meßgrößen, die „Koordinaten“, festgelegt werden, sind in der hier formulierten Gibbsschen Thermostatik die Zustände elementare („undefined“) Gegebenheiten.]

<sup>1</sup> L. Tisza, Ann. Phys. New York **13**, 1 [1961].

<sup>2</sup> J. M. Jauch, Found. Phys. **5**, 111 [1975].

<sup>3</sup> J. W. Gibbs, The Scientific Papers of J. Willard Gibbs, Vol. 1, Thermodynamics, Dover Press 1961.

<sup>4</sup> H. B. Callen, Thermodynamics, John Wiley, New York 1960.

<sup>5</sup> H. Meschkowsky, Mathematisches Begriffswörterbuch, Bibliographisches Institut 1966.

<sup>6</sup> J. Frenkel, Kinetic Theory of Liquids, Dover Press 1955.

<sup>7</sup> A. B. Pippard, The Elements of Classical Thermodynamics, Cambridge University Press, London 1957.

<sup>8</sup> G. Falk, Theoretische Physik II, Thermodynamik, Springer-Verlag, Berlin 1968.

<sup>9</sup> C. Truesdell, Rational Thermodynamics, McGraw-Hill, London 1969.

<sup>10</sup> D. R. Wilkie, Nature London **245**, 457 [1973].

<sup>11</sup> M. V. Sussman, Nature London **256**, 195 [1975].