

CURS DE FÍSICA ESTADÍSTICA

TERMODINÀMICA - REPÀS

CONCEPTES BÀSICS

- Un sistema termodinàmic és qualsevol sistema macroscòpic.
- Paràmetres termodinàmics: són quantitats macroscòpiques mesurables, relacionades amb el sistema. Ex.: p, V, T, H . Aquestes quantitats estan definides experimentalment.
- Estat termodinàmic: està especificat per un conjunt de valors de tots els paràmetres termodinàmics necessaris per a la descripció del sistema.
- Equilibri termodinàmic: és aquella situació en que l'estat termodinàmic del sistema no canvia en el temps (i no hi ha fluxes en el sistema).
- Equació d'estat: és una relació funcional entre els paràmetres termodinàmics per a un sistema en equilibri. Si els paràmetres termodinàmics que descriuen el sistema són $\{x_i\}$, l'equació d'estat té la forma:

$$f(\{x_i\}) = 0 \quad (1)$$

que redueix, per tant, el nombre de variables independents. En un espai de coordenades $\{x_i\}$, l'estat del sistema ve representat per un punt, i l'equació d'estat defineix, en aquest espai, una superfície denominada superfície d'estat.

- Transformació termodinàmica: és un canvi de l'estat del sistema. Si l'estat inicial és un estat d'equilibri, la transformació es pot produir únicament canviant les condicions externes a les quals està sotmès el sistema. La transformació és *quasiestàtica* si les condicions externes canvien tan lentament que en tot moment el sistema està infinitesimalment aprop de l'equilibri. És *reversible* si la transformació refà exactament la mateixa història temporal, en sentit oposat, quan les condicions externes inverteixen la seva història temporal. Òbviament una transformació reversible és quasiestàtica, però el contrari no és necessàriament cert.
- Treball: el concepte de treball en termodinàmica s'agafa de la mecànica.
- Calor: és energia que, absorbida per un sistema, fa que augmenti la temperatura del sistema sense necessitat de que intercanviï treball. Si δQ és la quantitat de calor absorbida i dT el canvi de temperatura:

$$\delta Q = C dT \quad (2)$$

on C és la capacitat calorífica, que depèn de la naturalesa del sistema i de la forma (camí) en que s'ha absorbit la calor.

- Font tèrmica (o "reservoir"): és un sistema de grans dimensions que pot cedir o absorbir qualsevol quantitat finita de calor sense que la seva temperatura variï.
- Sistema isolat tèrmicament: aquell que no pot bescanviar calor amb l'exterior. Es pot aconseguir tancant el sistema en un recipient de parets adiabàtiques.
- Quantitat extensiva: aquella que és proporcional a la quantitat de substància que conté el sistema.
- Quantitat intensiva: aquella que és independent de la quantitat de substància que conté el sistema.

- Gas ideal: és el sistema termodinàmic (hidrostàtic) més simple possible. Experimentalment es troba que tots els gasos es comporten de forma universal quan estan suficientment diluïts. El gas ideal és una idealització d'aquest comportament límit. La seva equació d'estat (a temperatura constant) és:

$$\frac{pV}{N} = \text{const.} \quad (3)$$

on p és la pressió, V el volum i N el nombre de molècules. El valor de la constant depèn de l'escala de temperatura. De fet l'equació d'estat del gas ideal defineix l'escala de temperatura dels gasos ideals, segons la qual:

$$pV = NkT \quad (4)$$

amb $k = 1.38 \cdot 10^{-16} \text{erg/K}$ (constant de Boltzmann).

LLEIS DE LA TERMODINÀMICA

Les lleis de la termodinàmica es poden pensar com a axiomes matemàtics que defineixen un model matemàtic. De fet són una conseqüència del comportament de la matèria (a nivell macroscòpic). A partir d'aquests axiomes es pot deduir de forma rigorosa tota una sèrie de conseqüències que se'n deriven. Aquest model no correspon rigorosament al món físic en ignorar l'estructura atòmica de la matèria, i per tant no és aplicable a l'escala atòmica. A nivell macroscòpic, però, la termodinàmica és una ciència extremadament útil i potent.

Primera llei de la termodinàmica

En una transformació termodinàmica arbitrària suposem que el sistema absorbeix una quantitat de calor Q i fa una quantitat de treball W . La primera llei diu que la quantitat ΔU , definida com:

$$\Delta U = Q + W \quad (5)$$

és la mateixa per a totes les transformacions que porten d'un mateix estat inicial a un mateix estat final.

U és doncs una *funció d'estat*, que es denomina energia interna. U és una quantitat extensiva. La base experimental de la primera llei són els experiments de Joule (equivalència entre calor i treball mecànic). Per ser la calor una forma d'energia, cal introduir-la en l'expressió de la conservació de l'energia. Per a una transformació infinitesimal:

$$dU = \delta Q + \delta W. \quad (6)$$

dU és una diferencial exacta (i.e existeix una funció tal que la seva diferencial és dU) o, el que és equivalent, la $\int dU$ és independent del camí d'integració. Aquesta propietat no la satisfan δQ i δW .

Si per a un sistema donat els paràmetres independents són $\{x_i\}$ ($i = 1, \dots, N$), aleshores:

$$dU = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial U}{\partial x_i} \right)_{x_{j \neq i}} dx_i. \quad (7)$$

En particular, per a un sistema amb dues variables independents (per exemple p i V) es té:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_V dp + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_p dV. \quad (8)$$

Com que dU és una diferencial exacta, resulta que:

$$\frac{\partial}{\partial V} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_V \right] = \frac{\partial}{\partial p} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_p \right]. \quad (9)$$

Per a aquest sistema, com que $\bar{d}W = -pdV$, el primer principi en forma diferencial s'escriu:

$$\begin{aligned}\bar{d}Q &= \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V dp + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p + p\right] dV \\ &= \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right] dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T + p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right] dp \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV.\end{aligned}\quad (10)$$

Fàcilment es dedueix que:

$$C_v = \left(\frac{\bar{d}Q}{dT}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad (11)$$

$$C_p = \left(\frac{\bar{d}Q}{dT}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \quad (12)$$

on $H = U + pV$ és l'entalpia del sistema.

Segona llei de la termodinàmica

L'experiència ens diu que existeixen processos que satisfan la primera llei (permesos per la primera llei), però que mai tenen lloc. La segona llei incorpora aquests fets experimentals en la termodinàmica. Els dos enunciats habituals de la segona llei són:

- Enunciat de Kelvin:

No existeix cap transformació termodinàmica l'únic efecte de la qual sigui extraure una quantitat de calor d'una font tèrmica i convertir-la completament en treball.

- Enunciat de Clausius:

No existeix cap transformació termodinàmica l'únic efecte de la qual sigui extraure una certa quantitat de calor d'una font freda i cedir-la a una font més calenta.

És fàcil demostrar l'equivalència d'aquests dos enunciats. Es pot fer veure també que aquestes dues impossibilitats són equivalents a qualsevol procés impossible.

A partir d'un d'aquests dos enunciats (per exemple el de Kelvin) es pot demostrar:

- i) Si un cos efectua un cicle reversible absorbint Q_1 unitats de calor d'una font a T_1^e i Q_2 d'una font a T_2^e (on T_1^e i T_2^e són temperatures empíriques), aleshores:

$$\frac{|Q_1|}{|Q_2|} = f(T_1^e, T_2^e). \quad (13)$$

- ii) La relació anterior es pot expressar en la forma

$$\frac{|Q_1|}{|Q_2|} = \frac{T_1}{T_2}, \quad (14)$$

relació que defineix una escala termodinàmica o absoluta de temperatures, T . Si (arbitràriament) s'assigna el valor de 273.16 K a la temperatura del punt triple de l'aigua, aquesta escala coincideix "estrictament" amb l'escala dels gasos ideals.

- iii) Teorema de Clausius (o desigualtat de Clausius):

En qualsevol transformació cíclica (cicle), se satisfà la desigualtat següent:

$$\oint \frac{\bar{d}Q}{T} \leq 0, \quad (15)$$

on T és la temperatura (ben definida) de les fonts amb les quals el sistema intercanvia calor. La igualtat s'aplica quan la transformació cíclica és reversible –en aquest cas la temperatura de les fonts i del sistema coincideixen.

D'aquest resultat es dedueix que per a una transformació reversible:

$$\int \frac{\delta Q}{T} \quad (16)$$

és independent del camí, i només depèn dels estats inicial i final. Això permet de definir una funció d'estat denominada entropia, com:

$$S(A) = \int_O^A \frac{\delta Q}{T} \quad (17)$$

on O és qualsevol estat de referència. Les següents propietats de l'entropia són interessants:

a) Per a una transformació arbitrària:

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T} \leq S(B) - S(A). \quad (18)$$

b) L'entropia d'un sistema tèrmicament isolat mai disminueix:

$$S(B) - S(A) \geq 0. \quad (19)$$

Aquesta propietat es coneix sovint com principi de l'augment de l'entropia. La igualtat s'aplica al cas d'una transformació reversible (en un sistema tèrmicament isolat).

Conseqüències:

Recordem que per a un sistema descrit per les variables T , p , V , el primer principi permet escriure:

$$\delta Q = C_v dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV. \quad (20)$$

Si ara tenim en compte que $\delta Q = TdS$, resulta:

$$dS = \frac{C_v}{T} dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV, \quad (21)$$

i com que dS és una diferencial exacta:

$$\left(\frac{\partial}{\partial V} \right)_T \frac{C_v}{T} = \left(\frac{\partial}{\partial T} \right)_V \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \frac{p}{T} \right]. \quad (22)$$

Recordant que $C_v = (\partial U / \partial T)_V$, i derivant el terme de la dreta, arribem a:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \quad (23)$$

que resulta ser calculable si es coneix l'equació d'estat del sistema. Substituint a l'equació de dalt:

$$TdS = C_v dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV. \quad (24)$$

Agafant altres variables independents, és fàcil arribar a:

$$TdS = C_p dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp. \quad (25)$$

POTENCIALS TERMODINÀMICS

En certes circumstàncies, el treball que pot obtenir-se d'un sistema termodinàmic que experimenta un determinat procés es pot expressar en termes del canvi d'una funció d'estat termodinàmica definida de forma apropiada. Per analogia amb la mecànica, aquesta funció es denomina potencial termodinàmic. Considerem un sistema tancat. Hem vist:

$$dU = \delta Q + \delta W. \quad (26)$$

Per a un procés reversible adiabàtic, la disminució d'energia interna és igual al treball fet pel sistema. Si la transformació és adiabàtica ($Q = 0$) però irreversible, per la primera llei tenim:

$$\Delta U = W_{irr}. \quad (27)$$

ΔU és el mateix que per a una transformació reversible que uneix els mateixos estats inicial i final. Però en ser el canvi irreversible el canvi d'entropia no serà nul, i es pot calcular a través d'un camí reversible, per al qual:

$$\Delta U = Q_{rev} + W_{rev}. \quad (28)$$

Tenint en compte que:

$$\delta Q_{rev} = TdS \quad (29)$$

resulta:

$$-(W_{rev} - W_{irr}) = \int TdS \geq 0. \quad (30)$$

Aquest resultat indica que el canvi d'energia interna és el treball màxim (en valor absolut) que es pot obtenir en un procés adiabàtic, i aquest màxim s'obté quan el procés és reversible.

És convenient generalitzar aquesta formulació per a poder tenir en compte altres modalitats de treball i l'intercanvi de partícules entre el sistema i l'exterior. Considerem l'energia del sistema:

$$U = U(S, \dots, x_i, \dots, \{N_j\}), \quad (31)$$

funció en general de l'entropia, de variables extensives x_i i del nombre de partícules de cada espècie $\{N_j\}$. El primer principi s'escriurà:

$$dU = TdS + \sum X_i dx_i + \sum \mu_j dN_j \quad (32)$$

on X_i són forces generalitzades (conjugades dels desplaçaments generalitzats) i μ_j són els potencials químics de les espècies indexades per j . Ens pot interessar definir una funció d'estat per a la qual la T sigui una variable independent. Això ho podem aconseguir mitjançant la següent transformació de Legendre:

$$F = U - TS. \quad (33)$$

F es denomina energia lliure de Helmholtz. És fàcil de veure que:

$$dF = -SdT + \sum X_i dx_i + \sum \mu_j dN_j. \quad (34)$$

El canvi de F es pot relacionar amb la quantitat de treball que es pot obtenir del sistema. Per a un procés infinitesimal:

$$dF = dU - d(TS) = \delta Q - TdS - SdT + \delta W. \quad (35)$$

Per tant:

$$-\delta W = (\delta Q - TdS) - SdT - dF. \quad (36)$$

Per a una transformació isoterma reversible $\delta Q = TdS$. Tenim aleshores:

$$\delta W = dF \quad (37)$$

i F fa doncs el paper d'un potencial termodinàmic. Si el procés és isoterm però irreversible:

$$\delta Q \leq T dS \quad (38)$$

i per tant:

$$|\delta W_{irr}| \leq -dF. \quad (39)$$

Per altra banda, si T és constant i els desplaçaments generalitzats es fixen ($\delta W = 0$), en un procés espontani F només pot disminuir. Concluïm doncs que en un sistema amb $(T, \dots, x_i, \dots, \{N_j\})$ fixos l'estat d'equilibri és aquell en el qual F és mínima.

Un altre potencial termodinàmic útil és el potencial de Gibbs (o energia lliure de Gibbs). Si considerem que $\{x_i\} = V$ i que els $\{N_j\}$ són fixos, aquest potencial es defineix com:

$$G = F + pV \quad (40)$$

És fàcil veure que:

$$dG = -SdT + Vdp. \quad (41)$$

En aquest cas és fàcil provar que en un procés espontani a T i p constants el potencial de Gibbs només pot disminuir. També es pot mostrar que el canvi del potencial de Gibbs és la quantitat màxima de treball (en valor absolut) que es pot obtenir d'un sistema en un procés a T i p constants, i que s'obté quan el procés és reversible.

Un sistema interessant a considerar és una substància magnètica. En aquest sistema l'expressió del treball és

$$\delta W = \vec{H} d\vec{M} \quad (42)$$

on \vec{H} és el camp magnètic i \vec{M} la imantació. En aquests sistemes és convenient de definir el potencial de Gibbs de forma lleugerament diferent:

$$G(\vec{H}, T) = U(S, \vec{M}) - \vec{M} \cdot \vec{H} - TS \quad (43)$$

de manera que:

$$dG = -SdT - \vec{M} d\vec{H}. \quad (44)$$

Cal notar que per a molts autors (per ex., R.K.Pathria) el potencial G definit d'aquesta manera és el potencial de Helmholtz, F .

Un altre potencial termodinàmic interessant és el gran potencial $\Omega_G(T, V, \{\mu\})$:

$$\Omega_G(T, V, \{\mu\}) = U - TS - \sum_i \mu_i N_i \quad (45)$$

tal que:

$$d\Omega_G = -SdT - pdV - \sum_i N_i d\mu_i. \quad (46)$$

Aquest és el potencial natural per treballar a la col·lectivitat gran canònica de la mecànica estadística.

Relacions de Maxwell i de Gibbs-Duhem

Les variables naturals de l'energia interna són l'entropia, el volum i la resta de desplaçaments generalitzats (extensius). Si aquestes variables es reescalen per un factor λ , l'energia interna resultarà multiplicada pel mateix factor λ (extensivitat de l'energia interna):

$$U(\lambda S, \{\lambda x_i\}, \{\lambda N_j\}) = \lambda U(S, \{x_i\}, \{N_j\}). \quad (47)$$

Diferenciant a les dues bandes respecte a λ (aplicant el teorema d'Euler de les funcions homogènies), s'obté:

$$U(S, \{x_i\}, \{N_j\}) = TS + \sum_i X_i x_i + \sum_j \mu_j N_j \quad (48)$$

que és l'equació de Gibbs-Duhem. Per a un sistema unicomponent:

$$U = TS - pV + \mu N \quad (49)$$

o el que és equivalent:

$$G(p, T, N) = \mu N. \quad (50)$$

Diferenciant l'equació de Gibbs-Duhem:

$$0 = SdT + \sum_i x_i dX_i + \sum_j N_j d\mu_j \quad (51)$$

que posa de manifest que les variables intensives T , $\{X_i\}$, $\{\mu_j\}$ no són totes independents.

Les relacions de Maxwell s'obtenen (en forma general) com a conseqüència del fet que les derivades parcials d'ordre superior dels potencials termodinàmics són independents de l'ordre en que s'efectua la derivació. Si Φ és una funció de les variables independents $\{x_i\}$, aleshores:

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x_j} \right) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x_i} \right). \quad (52)$$

Si per exemple tenim en compte l'expressió diferencial de F , resulta:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{N,V} = -S, \quad (53)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = -p, \quad (54)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = \mu, \quad (55)$$

i per tant:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,N} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,N}, \quad (56)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{V,T} = - \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{V,N}, \quad (57)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial N} \right)_{V,T} = - \left(\frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_{T,N}, \quad (58)$$

que són relacions de Maxwell. El mateix podem fer partint d'altres potencials termodinàmics.

Funcions resposta

Són funcions que donen informació relativa a com respon un sistema termodinàmic quan està sotmès a canvis de paràmetres de control extern. En un sistema pVT , algunes funcions de resposta importants són:

i) Capacitats calorífiques a pressió i volum constant:

$$C_v = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V, \quad (59)$$

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p. \quad (60)$$

ii) Compressibilitats isotèrmiques i adiabàtiques:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T, \quad (61)$$

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S. \quad (62)$$

iii) Coeficient d'expansió tèrmica:

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (63)$$

Algunes relacions importants entre funcions resposta són:

$$C_p - C_v () = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = T \left[- \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{TV}{\kappa_T} \beta^2, \quad (64)$$

$$\kappa_T - \kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{V} \frac{(\partial V/\partial T)_p}{(\partial S/\partial T)_p} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \frac{TV}{C_p} \beta^2. \quad (65)$$

De les dues anteriors:

$$C_p (\kappa_T - \kappa_S) = \kappa_T (C_p - C_v) = TV \beta^2 \quad (66)$$

i per tant:

$$\frac{C_p}{C_v} = \frac{\kappa_T}{\kappa_S}. \quad (67)$$

Per a un sistema magnètic es defineixen les susceptibilitats adiabàtica i isoterma:

$$\chi_S = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_S, \quad (68)$$

$$\chi_T = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T, \quad (69)$$

mentre que C_H i C_M són les capacitats calorífiques a H i M constants. En aquest cas s'obté:

$$C_H (\chi_T - \chi_S) = T \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H^2, \quad (70)$$

$$\chi_T (C_H - C_M) = T \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H^2. \quad (71)$$

CONDICIONS GENERALS D'EQUILIBRI I ESTABILITAT

Considerem dos sistemes en contacte. Si els dos sistemes poden intercanviar energia (calor i treball —la qual cosa en un sistema pVT suposa que els volums dels dos sistemes no estan fixats separadament), els paràmetres dels sistemes evolucionaran fins que la temperatura i pressió dels dos sistemes s'igualin. Aquest resultat es pot obtenir fàcilment partint del principi de l'augment de l'entropia (l'entropia és màxima a l'equilibri) o del fet que l'energia interna és mínima a l'equilibri. Suposem que els dos sistemes tenen energies E_1 , E_2 i volums V_1 , V_2 . Suposem que el nombre de partícules de cada sistema així com l'energia total i volum total estan fixats. A l'equilibri, l'entropia serà:

$$S = S_1(E_1, V_1) + S_2(E_2, V_2) \quad (72)$$

que ha de ser un màxim. Per tant:

$$\begin{aligned} dS &= \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1}\right)_{V_1} dE_1 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1}\right)_{E_1} dV_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2}\right)_{V_2} dE_2 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2}\right)_{E_2} dV_2 \\ &= \left[\left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1}\right)_{V_1} - \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2}\right)_{V_2}\right] dE_1 + \left[\left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1}\right)_{E_1} - \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2}\right)_{E_2}\right] dV_1 = 0, \end{aligned} \quad (73)$$

on hem tingut en compte que $E_1 + E_2 = cnt$ i $V_1 + V_2 = cnt$. Fent ús de:

$$\left(\frac{\partial S_j}{\partial E_j}\right)_{V_j} = \frac{1}{T_j}, \quad (74)$$

$$\left(\frac{\partial S_j}{\partial V_j}\right)_{E_j} = \frac{p_j}{T_j}, \quad (75)$$

arribem a:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2}, \quad (76)$$

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}. \quad (77)$$

En conclusió, $T_1 = T_2$ i $p_1 = p_2$, que és el resultat esperat. De forma general es troba que quan els desplaçaments generalitzats no estan sotmesos a lligams, les forces generalitzades dels dos sistemes en equilibri han de ser iguals. En particular, si no haguéssim fixat el nombre de partícules de cada subsistema, haguéssim arribat a que els seus potencials químics són iguals a l'equilibri ($\mu_1 = \mu_2$).

Fins aquí hem imposat únicament que l'estat d'equilibri correspongui a un extremal de l'entropia. Imposar que aquest extremal sigui un màxim de l'entropia dóna condicions sobre les derivades segones de l'entropia. Aquestes condicions tenen una naturalesa local. Una condició més forta (global) és que l'entropia sigui una funció còncava dels desplaçaments generalitzats.

Els criteris d'estabilitat es poden obtenir a partir de l'entropia o dels potencials termodinàmics. Fem-ho amb el potencial de Gibbs (mínim a l'equilibri). Suposem un sistema petit (però macroscòpic) en contacte tèrmic i mecànic amb un "reservoir" a la temperatura T_0 i a la pressió p_0 . El "reservoir" es defineix prou gran per a que qualsevol fluctuació en el sistema no produeixi un canvi apreciable de la seva temperatura i pressió. Per al sistema el potencial de Gibbs serà:

$$G_1(p_0, T_0) = E_1 - T_0 S_1 + p_0 V_1. \quad (78)$$

Suposem ara una fluctuació (petit canvi) de l'entropia i del volum del sistema. Fins a segon ordre en les quantitats variades:

$$\begin{aligned} \delta G_1 &= \delta S_1 \left(\frac{\partial E_1}{\partial S_1} - T_0\right) + \delta S_1 \left(\frac{\partial E_1}{\partial S_1} - T_0\right) \\ &\quad + \frac{1}{2} \left[(\delta S_1)^2 \left(\frac{\partial^2 E_1}{\partial S_1^2}\right) + 2(\delta S_1)(\delta V_1) \left(\frac{\partial^2 E_1}{\partial S_1 \partial V_1}\right) + (\delta V_1)^2 \left(\frac{\partial^2 E_1}{\partial V_1^2}\right) \right]. \end{aligned} \quad (79)$$

Si l'estat (T_0, p_0) és l'estat d'equilibri, $\delta G_1 > 0$ (mínim de G_1). Tenint en compte que $(\partial E_1 / \partial S_1) = T_0$ i $(\partial E_1 / \partial V_1) = -p_0$, s'obté:

$$(\delta S)^2 \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} + 2(\delta S)(\delta V) \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} + (\delta V)^2 \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} > 0. \quad (80)$$

Com que les variacions δS i δV són independents, podem garantir que la forma quadràtica anterior és definida positiva si:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} > 0, \quad (81)$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} > 0, \quad (82)$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \right)^2 > 0. \quad (83)$$

A partir d'aquí s'obtenen els resultats següents:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = \frac{T}{C_v} > 0, \quad (84)$$

$$- \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S = \frac{1}{V \kappa_S} > 0, \quad (85)$$

$$\frac{T}{V \kappa_S C_v} > \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S. \quad (86)$$

De les dues primeres:

$$C_v > 0, \quad (87)$$

$$\kappa_S > 0. \quad (88)$$