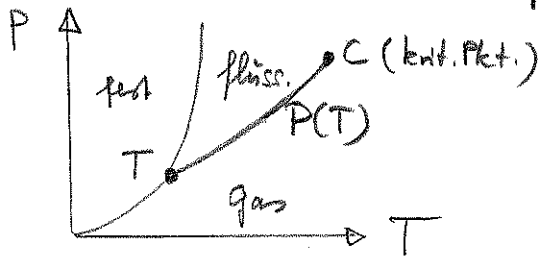


Gibbs'sche Phasenregel: $f = \Gamma - \phi + 2$

89

- Beispiele: (i) Gas einer reinen Substanz: $\Gamma = \phi = 1 \Rightarrow f = 2$
 (2 therm. Variable können beliebig gewählt werden)
- (ii) Gas und Flüssigkeit in Koexistenz: $\Gamma = 1, \phi = 2 \Rightarrow f = 1$
 (T kann beliebig gewählt werden, $P(T)$ fest)
Dampfdruckkurve
- (iii) Gas, Flüssigkeit und feste Phase in Koexistenz: $\Gamma = 1, \phi = 3$
 $\Rightarrow f = 0 \Rightarrow$ Tripelpunkt T



3.6 Thermodynamische Stabilität

Bisher wurde als Gleichgewichtszust. nur $\Lambda = 0$,
 d.h. $\Delta F = 0, \Delta G = 0$, usw. ausgenutzt.

Jetzt: $\Lambda \geq 0$ (Minimum im Gleichgewicht, d.h. Λ konvex)

↓
 thermodyn. Gleichgew. ist stabil, d.h.
 kleine Abweichungen vom Gleichgewicht
 werden wieder ausgedämpft

$$\Lambda = kT^0 K(p, p^0) = kT^0 [I - I^0 + \lambda_v^0 (\langle M^v \rangle - \langle M^v \rangle_0)]$$

Entwicklung für kleine Abweichungen vom Gleichgew.

$$K(p, p^0) = \underbrace{K(p^0, p^0)}_0 + \underbrace{\left(\frac{\partial I}{\partial \langle M^v \rangle} + \lambda_v^0 \right)}_{-\lambda_v} \delta \langle M^v \rangle + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 I}{\partial \langle M^v \rangle \partial \langle M^v \rangle} \delta \langle M^v \rangle \delta \langle M^v \rangle + \dots$$

Gleichgewicht : $\lambda_v = \lambda_v^0$

Term 2. Ordnung : $\frac{\partial^2 I}{\partial \langle M^v \rangle \partial \langle M^v \rangle} = - \frac{\partial \lambda_v}{\partial \langle M^v \rangle} = - \frac{\partial \lambda_\mu}{\partial \langle M^v \rangle}$ (vgl. §1.3, S.25)

$\Rightarrow \Lambda = kT^0 K(\beta, \beta^0) = - \frac{kT^0}{2} \frac{\partial \lambda_v}{\partial \langle M^v \rangle} \delta \langle M^v \rangle \delta \langle M^v \rangle \geq 0$
Suszeptibilitätsmatrix Konvexität

$\Leftrightarrow - \delta \lambda_v \delta \langle M^v \rangle \geq 0$

$\Leftrightarrow - \frac{\partial \langle M^v \rangle}{\partial \lambda_\mu} \delta \lambda_\mu \delta \lambda_v \geq 0$

Le Chatelier - Braun - Prinzip

Wird auf den Gleichgewichtszustand ein äußerer Zwang ausgeübt, so verschiebt sich der Gleichgewichtszustand so, daß der äußere Zwang geschwächt wird.

$\delta \langle M^v \rangle < 0 \Rightarrow \delta \lambda_v > 0$ folgt aus Stab. bed.

Stabilitätsbedingungen an die Suszeptibilitätsmatrix

$Z^{\mu\nu} = \frac{\partial \lambda_\nu}{\partial \langle M^\mu \rangle}$ und $\tilde{Z}^{\mu\nu} = \frac{\partial \langle M^\nu \rangle}{\partial \lambda_\mu}$ sind negative-semidefinite Matrizen

notwendige Bedingungen :

$\frac{\partial \lambda_\nu}{\partial \langle M^\nu \rangle} \leq 0$, $\frac{\partial \langle M^\nu \rangle}{\partial \lambda_\nu} \leq 0$ Diagonalelemente der Matrix

Beispiele :

a) $k\lambda_0 = \frac{1}{T}$, $k\lambda_1 = \frac{p}{T} \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \leq 0$ fluides System

d.h. isotherme Kompressib. $K_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \geq 0$

Le Chatelier-Braun-Prinzip: $\Delta V < 0 \Rightarrow \Delta p > 0$
 Kompression Druck nimmt zu ("Widerstand")

b) Magnet. System: $k\lambda_1 = -\frac{B}{T} \Rightarrow \left(\frac{\partial M}{\partial B}\right)_T \geq 0$
 (magn. Susz. $\chi_M = \frac{M}{H}$)

c) Diffusion: $k\lambda_1 = -\frac{\mu}{T} \Rightarrow \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_T \geq 0$

d) Wärmekapazitäten

Da $-\frac{\partial \langle M^2 \rangle}{\partial \lambda_\mu} \delta \lambda_\mu \delta \lambda_\nu \geq 0$ eine Eigenschaft der Matrix ist, gilt auch:

$$-\frac{\partial \langle M^2 \rangle}{\partial \lambda_\nu} \lambda_\nu \lambda_\mu = \frac{\partial \langle M^2 \rangle}{\partial \lambda_\mu} \frac{\partial I}{\partial \langle M^2 \rangle} \lambda_\mu = \frac{\partial I}{\partial \lambda_\mu} \lambda_\mu \geq 0$$

Mit $S = -kI$, $\lambda_0 = \frac{1}{kT}$, $\lambda_1 = \frac{p}{kT}$ folgt:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial \lambda_0}\right)_p \left(\frac{\partial \lambda_0}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{T} \left(\frac{\partial S}{\partial \lambda_0}\right)_p \lambda_0 = \frac{k}{T} \left(\frac{\partial I}{\partial \lambda_0}\right)_p \lambda_0 \geq 0$$

Also

Wärmekapazität $C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \geq 0$

$(\delta Q_r = T ds \Rightarrow -\delta Q_r = C_p dT$ für reversible, isobare Prozesse)

Für isochore Prozesse:

$$C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v \geq 0$$

Gibbs'sche Fundamentalegl. $Tds = du + pdv$ (rev.)

$$\Rightarrow C_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v$$

Spezifische Wärme

Wärmekapazität pro Mol

$$c_v := T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v$$

spezifische Wärme

(Materialerigenschaft, mengenunabhängig)

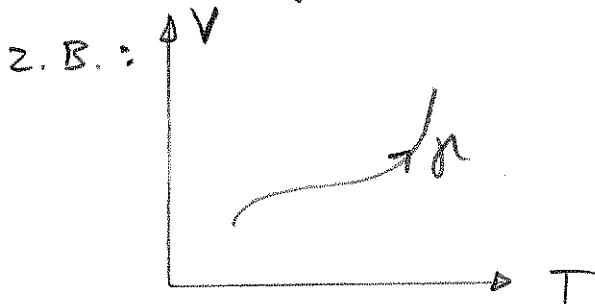
(s molare Entropie, u molare innere Energie)

Mit der molaren Enthalpie $h(s,p) = u + p v$ ergibt sich

$$dh = du + p dv + v dp = T ds + v dp$$

$$\Rightarrow c_p := T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p$$

Verallgemeinerung auf polytrope Prozesse (beliebige Kurve γ im Raum der unabhängigen therm. Var.):



$$c_\gamma := T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_\gamma \quad \text{polytrope spezif. Wärme}$$

(ü) Aus $\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$ und $\left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$ folgt
Maxwell-Rel.

$$c_p - c_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$$

speziell: ideales Gas $p v = R T \Rightarrow c_p - c_v = R$

Statistische Interpretation

Betrachte Kumulanten $C_v = \langle b^v \rangle_c$ der Bitzahl $b = -\log p$,
definiert durch die Kumulantengenerierende (S. 10, § 1.1)

$$\Gamma(\alpha) = \ln \langle e^{\alpha b} \rangle = \ln \text{tr} \left(\underbrace{p}_{p^{-\alpha}} e^{\alpha b} \right) = \ln \text{tr} (p^{1-\alpha}) = \sum_{v=0}^{\infty} \frac{\alpha^v}{v!} C_v$$

Es gilt:

$$C_1 = \langle b \rangle = -\text{tr}(p \log p) = -I = \frac{S}{k} \quad (\text{Entropie})$$

$$C_2 = \langle b^2 \rangle_c = \langle (\Delta b)^2 \rangle = \langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2 \quad \underline{\text{Bitzahlvarianz}}$$

Verallgemeinerte kanon. Verteilung: $g = e^{\psi - \lambda_\nu M^\nu}$

$$\Rightarrow b = -\psi + \lambda_\nu M^\nu$$

$$\Rightarrow \Delta b := b - \langle b \rangle = \lambda_\nu (M^\nu - \langle M^\nu \rangle) = \lambda_\nu \Delta M^\nu$$

$$\langle (\Delta b)^2 \rangle = \lambda_\nu \lambda_\mu \langle \Delta M^\nu \Delta M^\mu \rangle$$

Fluktuation-Dissipation-Theorem (§ 1.3 S. 27)

$$\langle \Delta M^\nu \Delta M^\mu \rangle = - \frac{\partial \langle M^\nu \rangle}{\partial \lambda_\mu} = - \frac{\partial \langle M^\nu \rangle}{\partial \lambda_\mu}$$

$$\Rightarrow \langle (\Delta b)^2 \rangle = - \lambda_\nu \lambda_\mu \frac{\partial \langle M^\nu \rangle}{\partial \lambda_\mu} \stackrel{\text{S. 91}}{=} - \frac{1}{k} \frac{\partial S}{\partial \lambda_\mu} \lambda_\mu$$

Für die kanon. Verteilung mit $\lambda_0 = \frac{1}{kT}$, $\left(\frac{\partial S}{\partial \lambda_0} \right) = - \frac{T}{\lambda_0} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)$
folgt:

$$\boxed{\langle (\Delta b)^2 \rangle = \frac{1}{k} T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{C_V}{k}}$$

Wärmekapazität
für konstantes V
(fester Parameter
der kanon. Verteil.)

Für das Dreckensemble mit $\alpha_0 = \frac{1}{kT}$; $\alpha_1 = \frac{p}{kT} = \underline{\underline{\text{const.}}}$ gilt:

$$\langle (\Delta b)^2 \rangle = \frac{C_p}{k}$$

Allgemein folgt aus der statist. Def. der Wärmekapazität sofort:

$$C_v, C_p \geq 0$$

Eigenschaften der Kumulanten:

• additiv für unkorrelierte Systeme:

$$\rho = \rho^I \rho^II \Rightarrow b = b^I + b^II$$

$$C_v = C_v^I + C_v^II \quad (v=1,2,\dots)$$

allg.: $\delta C_v = \frac{C_v^I + C_v^II - C_v}{C_v^I + C_v^II}$ ist Maß für die Korrelation

zweier Subsysteme ($\delta C_v = 0$: unkorreliert;
 $\delta C_v > 0$: korreliert)

Besonders empfindlich bzgl. Korrelationen ist C_2 :

$$\rho = \rho^I \rho^II (1 + \varepsilon)$$

$$\Rightarrow \delta C_1 \sim \varepsilon^2$$

$$\delta C_2 \sim \varepsilon$$

Konsequenz: Empfindlichkeit gegen interne Korrelationen führt zu dramatischen Singularitäten der spezifischen Wärme am kritischen Punkt von Phasenübergängen (krit. Korrelationen)

s. F. Schlögl & E. Schöll: Z. Phys. B 51, 61 (1983)

dort auch Verallgemeinerung des Dissip.-Flukt.-Theorems auf höhere Kumulanten

$$\langle M^k \rangle_c = (kT)^{k-1} \left(\frac{\partial^{k-1}}{\partial \beta^{k-1}} \langle M \rangle_s \right)_{s=0}; \quad \alpha = \frac{\sum}{kT}$$

Handwritten notes, possibly a diagram or equations, mostly illegible due to fading.

Fazit: Aus der Konvexität der Exergie Λ als
Fkt. der extensiven Variablen lassen sich
die Stabilitätsbedingungen und somit die
Vorzeichen der Suszeptibilitäten und
Wärmekapazitäten ableiten.