

e) allg. Rechenregeln: → Folie

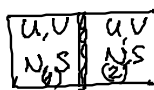
9. Stabilität thermodynam. Systeme

- Bisher: $dS = 0 \rightarrow$ GG-Bed.: z.B. $T^{(1)} = T^{(2)}$
- Jetzt: $d^2S < 0 =$ Entropiemaximum!
 → Ungleichungen für Materialkoeffizienten
 → Phasenübergänge

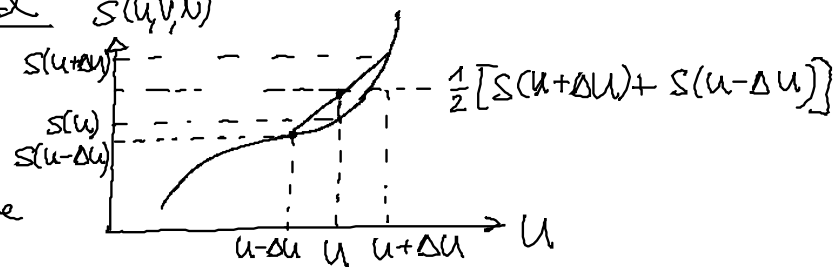
9.1 Entropische FB & inhärente Stabilität

a) Gedankenversuch $S(U, V, N)$

• Geg:



total trennende Wand



(i) Übertrage ΔU von TS(1) nach TS(2)

→ Anstieg der Entropie: $S(U+\Delta U) + S(U-\Delta U) > 2S(U)$ (9.1)

(ii) wärmeleitende Wand: (9.1) → spontaner Energiefluß von TS(1) nach (2)

→ Ausbildung von Inhomogenitäten
 sogar in jeder TS
 → „Phasenübergänge“ (Kap. 10)

„System ist inhärent stabil“

→ b) Stabilitätsbedingungen

(i) globale Stabilität

$$S(U+\Delta U, V, N) + S(U-\Delta U, V, N) \leq 2S(U, V, N) \quad (9.2)$$

(ii) lokale Stabilität: $\Delta U \rightarrow 0$

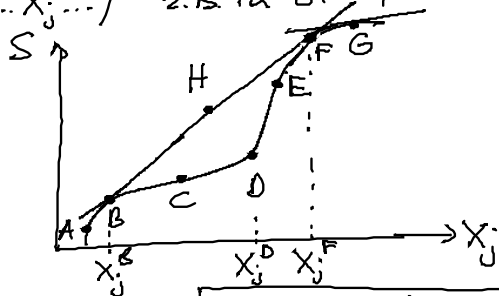
(9.2) Taylor
in ΔU

$$\text{Krümmung: } \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_{V, N} \leq 0 \quad (9.3)$$

... schwächer als (9.2)!

c) gemischte Deutung: $U \rightarrow X_j$

• Sei $S(\dots X_j \dots)$ z.B. in Stat. Mechanik berechnet!



• (9.2) äquivalent zu: Die Tangente an die FB müsse immer über der Kurve liegen.

→ ... AB & FG ... stabil

(i) Ersetze konvexen, also global instabilen Bereich BCDEF der FB durch Tangente BHF

$$c S(\dots X_j^B \dots) + (1-c) S(\dots X_j^F \dots) > S(\dots X_j^D \dots)!$$

(ii) also: System im Bereich B-F zerfällt in Gebiete mit Zuständen B bzw. F = Phasenseparation/-übergang (vgl. Kap. 10)

(iii) Bereich: B-F: global instabil
" BC, EF: lokal stabil $[\frac{\partial^2 S}{\partial X_j^2} \leq 0!]$ → Unter krit. etc!

d) Verallgemeinerung: $\Delta U, \Delta V \neq 0$

(i) globale Stabilität:

$$S(u+\Delta u, v+\Delta v, N) + S(u-\Delta u, v-\Delta v, N) \leq 2S(u, v, N) \quad \forall \Delta u, \Delta v \quad (9.4)$$

... konvexe Form!

(ii) lokale Stabilität:

(1) $\Delta U = 0, \Delta V \rightarrow 0$ (9.4) $\xrightarrow{\text{Taylor}}$ $\left[\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} < 0 \right]$ (9.5)

(2) $\Delta U, \Delta V \neq 0$: $\left[\frac{\partial^2 S}{\partial u^2} \cdot \frac{\partial^2 S}{\partial v^2} - \left(\frac{\partial^2 S}{\partial u \partial v} \right)^2 \geq 0 \right]$ (9.6)

Revers: (9.4) $\xrightarrow{\text{Taylor}}$ $\begin{pmatrix} \Delta u \\ \Delta v \end{pmatrix} \cdot \underbrace{\begin{pmatrix} S_{uu} & S_{uv} \\ S_{uv} & S_{vv} \end{pmatrix}}_{\mathbb{M}} \begin{pmatrix} \Delta u \\ \Delta v \end{pmatrix} \leq 0$ mit $S_{uu} = \frac{\partial^2 S}{\partial u^2}$ etc.
... quadrat. Gl.

gilt fall alle EW $(\underline{M}) < 0$
 notwendige Bed. $\det \underline{M} \geq 0 \rightarrow (9.6)$

• gemischt: (9.4) $\hat{=}$ Entropiefläche $S(U, V, \dots)$ liegt stets unterhalb ihrer Tangentialebene

• Verallg.: $r+2$ -dim Konfig.raum: $(S, X_0=U, X_1, \dots, X_r) \rightarrow$

Entropiehyperebene $S(X_0, \dots, X_r)$ liegt stets unterhalb ihrer Tangentialhyperebene

e) Materialkonstanten (Abw.koeff.)

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_{V,N} = \frac{\partial}{\partial U} \left(\frac{1}{T}\right)_{V,N} = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_{V,N} = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N}^{-1}$$

$$= -\frac{1}{T^2} \frac{1}{Nc_v} \leq 0 \quad (9.7)$$

$$\boxed{c_v \geq 0} \quad (9.8)$$

... in stabilen Systemen

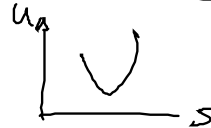
9.2 Stabilitätsbedingung für thermodyn. Potentiale

a) innere Energie:

• Energie minimales - Postulat \rightarrow globale Stabilität

$$\boxed{U(S+\Delta S, V+\Delta V, N) + U(S-\Delta S, V-\Delta V, N) \geq 2U(S, V, N)} \quad (9.9)$$

... konvexe Form!



• lokale Stabilität:

$$(i) \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} = \frac{\partial T}{\partial S} = \frac{T}{Nc_v} \geq 0 \quad (9.10)$$

$$(ii) \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} = -\frac{\partial P}{\partial V} = -\frac{1}{v} \frac{1}{\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_{S,N}} = \boxed{\frac{1}{v\kappa_s} \geq 0} \quad (9.11)$$

κ_s ... adiabatische Kompressibilität

$$(iii) \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \cdot \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right)^2 \geq 0 \quad (9.12)$$

b) allgemein \mathcal{F} = TD Potential $U[P]$ (Legendre-Transform nach P)

- extensive Variable: Minimumprinzip gilt! Kap. 7
 - intensive Variable: Es gilt: $P = \frac{\partial U}{\partial X} \rightarrow X = - \frac{\partial U[P]}{\partial P}$
- $$\rightarrow \frac{\partial^2 U[P]}{\partial P^2} = - \frac{\partial X}{\partial P} = - \frac{1}{\frac{\partial P}{\partial X}} = - \frac{1}{\frac{\partial^2 U}{\partial X^2}} \leq 0$$

→ Innere Energie und Legendre Transform $U[P]$ sind
 (i) konvex bzgl. ihrer extensiven Variable (Minimumprinzip)
 (ii) konkav " " intensive "

c) Anwendg.

(i) freie Energie: $\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{V,N} \leq 0, \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_{T,N} \geq 0 \quad (9.14)$

(ii) Enthalpie: $\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2} \right)_{P,N} \geq 0, \left(\frac{\partial^2 H}{\partial P^2} \right)_{S,N} \leq 0 \quad (9.15)$

(iii) freie Enthalpie: $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{P,N} \leq 0, \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_{T,N} \leq 0 \quad (9.16)$

9.3. Physikal. Konsequenzen

• isotherme Kompressibilität:

$$(9.14) \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_{T,N} = - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T,N} = - \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} = \frac{1}{V \chi_T} \geq 0$$

$$\rightarrow \chi_T \geq 0$$

• spez. Wärmes

$$c_p = c_v + \frac{TV\alpha^2}{N\chi_T} \geq c_v \geq 0 \quad (9.18)$$

... (i) Zufuhr von Wärme erhöht Temp. eines stab. Systems $(dT = \frac{1}{Nc_{v,p}} dQ)$

(ii) $c_p > c_v$, wegen Vol. arbeit

• Kompressibilitäten:

(i) $\frac{\kappa_s}{\kappa_T} = \frac{c_v}{c_p}$ (9.18)

... gleiche Verhältnisse !!

(Beweis: Übung 3)

(ii) $\xrightarrow{(9.18)}$ $\kappa_T \geq \kappa_s \geq 0$

(i) Expansion erniedrigt Druck in einem stab. System
($dP = -\frac{1}{V\kappa_T} dU$)

(ii) $\kappa_T > \kappa_s$, wegen Wärmezufuhr