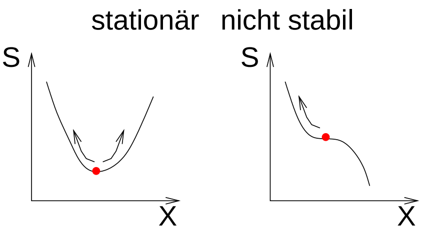
Kapitel 8

TD Stabilität

24.11.2005

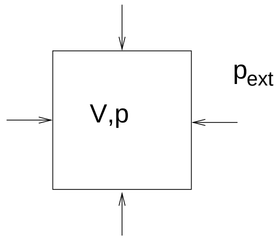
Formaler Blick:
Postulat 3: Enrtropie is maximal
bisher wurde Verschwinden der ersten Ableitung als Kriterium (also Stationarität) verwendet
⇒gesucht: physikalisches Kriterium, das angibt ob stationärer Punkt tatsächlich das gesuchte Extremum ist.



Physikalischer Blick:
Annahme:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T < 0 \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T > 0 \tag{8.1}$$

⇒System mit Volumen V und Druck p sei im Druckgleichgewicht mit Außendruck $p_{\text{ext}} = p$
Nun: kleine Fluktuation, p etwas kleiner als p_{ext}
⇒V verkleinert sich (da äußere Kraft größer)
⇒nach (8.1) sinkt p (reagiert also *nicht* mit größerem Gegendruck)
⇒V verkleinert sich noch weiter, usw., also
⇒$V \to 0$, das System würde kollabieren, wäre also instabil.

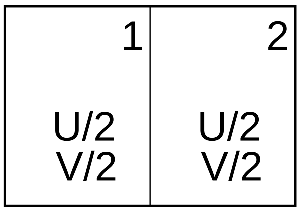


Ähnliche Überlegungen führen für ein stabiles System, dass an ein Wärmebad gekoppelt ist, zu $c_V \geq 0$ [AKTIVATOR]

Prinzip von le Chatelier:
Im stabilen Gleichgewichtszustand führt jede spontane Änderung eines Parameters zu einer Reaktion, die das System wieder ins Gleichgewicht bringt.

Anmerkungen: Instabilitäten treten bei Phasenumwandlungen auf (siehe später)

Nun: formaler Betrachtung:



Isoliertes einfaches System mit Energie U, Volumen V und Teilchenzahl N, unterteilt in zwei gleich große Teilsysteme 1,2 mit $(U_{1/2}, V_{1/2}, N_{1/2}) = (U/2, V/2, N/2)$
Nun kleine Änderung ("Fluktuation") in 1 $\delta U_1 = \delta U, \delta V_1 = \delta V$ (Teilchenzahlen seien konstant $\to$ N bzw. $N/2$ nicht weiter erwähnt)
$\Rightarrow$Änderung in Teilsystem 2 ist $\delta U_2 = -\delta U$, $\delta V_2 = -\delta V$.
$\delta S = ?$
Dazu: Mehrdimensionale Taylorentwicklung von $f(\underline{x})$ ($\underline{x} = (x_1, \ldots, x_n)$) um $\underline{x}^0$

$$f(\underline{x}) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} \left(\sum_{i=1}^{n} (x_i - x_i^0) \frac{\partial}{\partial x_i} \right)^m f(\underline{x})|_{\underline{x}_0} \tag{8.2}$$

Also

$$\begin{aligned}
\delta S &= S(U/2 + \delta U, V/2 + \delta V) + S(U/2 - \delta U, V/2 - \delta V) - S(U, V) \\
&= S(U/2, V/2) + \frac{\partial S}{\partial U}\delta U + \frac{\partial S}{\partial V}\delta V + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}(\delta U)^2 + \frac{2}{2}\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}\delta U \delta V + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}(\delta V)^2 + \ldots \\
&\quad S(U/2, V/2) - \frac{\partial S}{\partial U}\delta U - \frac{\partial S}{\partial V}\delta V + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}(\delta U)^2 + \frac{2}{2}\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}\delta U \delta V + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}(\delta V)^2 + \ldots \\
&\quad -S(U, V) \\
&= \frac{\partial^2 S}{\partial U^2}(\delta U)^2 + 2\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}\delta U \delta V + \frac{\partial^2 S}{\partial V^2}(\delta V)^2 + \ldots
\end{aligned} \tag{8.3}$$

Ziel: "Diagonalisierung", d.h. Form $\delta S = A(\delta X)^2 + B(\delta Y)^2$, wobei dann $\delta S \leq 0 \, \forall \delta X, \delta Y$ $\Rightarrow A \leq 0, B \leq 0$.

Vorgehensweise [AKTIVATOR] "Stabilität" vom studip laden und lesen.
Hier "Ergebnis":

Betrachte

$$\begin{aligned}
f_1 &= \frac{\partial S}{\partial U} \\
\Rightarrow \quad \delta f_1 &= \frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\delta U + \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}\delta V \\
\Rightarrow \quad (\delta f_1)^2 &= \underbrace{\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)^2 (\delta U)^2}_{!} + \underbrace{2\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\delta U \delta V}_{!} + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}\right)^2 (\delta V)^2 \\
\Rightarrow \delta S &= \frac{1}{\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}}(\delta f_1)^2 + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} - \frac{1}{\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}\right)^2 \right) (\delta V)^2 + \ldots
\end{aligned}$$

Betrachte Koeffizienten: $\delta S \leq 0 \Rightarrow$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \leq 0 \quad \overset{(3.5)}{\Leftrightarrow} \quad \left(\frac{\partial \frac{1}{T}}{\partial U}\right)_V \leq 0 \quad \overset{\text{Umkehrfunktion}}{\Leftrightarrow} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial \frac{1}{T}}\right)_V \leq 0 \quad \overset{\text{Kettenregel}}{\Leftrightarrow} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial \frac{1}{T}}\right)_V \leq 0$$

$$\overset{(7.6)}{\Leftrightarrow} \quad N c_V \frac{\partial \frac{1}{T}}{\partial T}^{-1} \leq 0 \quad \Leftrightarrow \quad -\frac{N c_V}{T}^2 \leq 0 \quad \Leftrightarrow \quad c_V \geq 0 \tag{8.4}$$

$$\overset{\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\le 0}{\Rightarrow} \quad \frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}\right)^2 \ge 0 \quad \Leftrightarrow \quad \frac{\partial(\frac{\partial S}{\partial U}, \frac{\partial S}{\partial V})}{\partial(U,V)} \ge 0$$

$$\overset{(3.8)}{\Leftrightarrow} \quad \frac{\partial(\frac{1}{T}, \frac{p}{T})}{\partial(U,V)} \ge 0 \quad \overset{\text{Kettenregel}}{\Leftrightarrow} \quad \frac{\partial(\frac{1}{T}, \frac{p}{T})}{\partial(T,V)}\frac{\partial(T,V)}{\partial(U,V)} \ge 0 \quad \Leftrightarrow \quad \begin{vmatrix} \frac{\partial 1/T}{\partial T} & \frac{\partial 1/T}{\partial V} \\ \frac{\partial p/T}{\partial T} & \frac{\partial p/T}{\partial V} \end{vmatrix} \frac{1}{Nc_V} \ge 0$$

$$\Leftrightarrow \quad \left(\frac{-1}{T^2}\frac{1}{T}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T - 0 \times \frac{\partial (p/T)}{\partial T}\right)\frac{1}{Nc_V} \ge 0$$

$$\overset{(7.2)}{\Leftrightarrow} \quad \frac{1}{T^3 V \kappa_T N c_V} \ge 0 \quad \Leftrightarrow \quad \kappa_T \ge 0 \tag{8.5}$$

Kapitel 9

Folgerungen aus dem Nernstschen Postulat

Nerntsches Postulat:

$$\lim_{T\to 0} S(T,V,N_l) = 0$$

Mit $V = V(T,p,N_l) \Rightarrow$

$$\lim_{T\to 0} S(T,V(T,p,N_l),N_l) = \lim_{T\to 0} S(T,p,N_l) = 0$$

D.h. allgemein, unabhängig von den Variablen, von denen S abhängt, gilt $S \to 0$ für $T \to 0$.

9.1 Aussagen über TD Potentiale

Wg. $U - F = H - G = TS$ (6.8)(6.11)(6.14) $\Rightarrow$

$$\lim_{T\to 0} U(T,V,N_l) = \lim_{T\to 0} F(T,V,N_l)\,, \quad \lim_{T\to 0} H(T,p,N_l) = \lim_{T\to 0} G(T,p,N_l)$$

Das gilt für all V bzw. p

$$\Rightarrow \lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N_l} = \lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N_l} \overset{(6.9)}{=} -\lim_{T\to 0} p(T,V,N_l) \tag{9.1}$$

(ananolg für $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T,N_l}$)
Weiterhin

$$\lim_{T\to 0}\frac{U-F}{T} = \lim_{T\to 0} S = 0 \quad \text{also} \frac{0}{0} = 0$$

Nach de l'Hopital

$$\lim_{x\to x_0}\frac{f(x)}{g(x)} = \frac{\lim_{x\to x_0} f'(x)}{\lim_{x\to x_0} g'(x)} \quad \text{falls } \lim_{x\to x_0} g'(x) \neq 0$$

$$\Rightarrow \quad \frac{\lim_{T\to 0}\left[\frac{\partial U}{\partial T} - \frac{\partial F}{\partial T}\right]}{1} = 0$$

(analog G, H) $\Rightarrow$

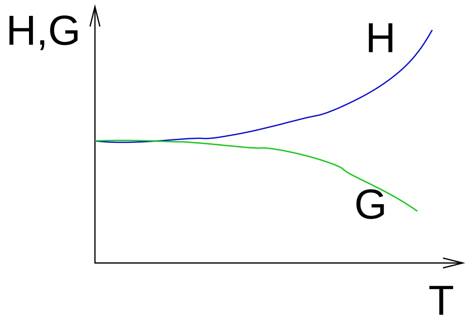
$$\lim_{T\to 0}\frac{\partial U(T,V,N_l)}{\partial T} = \lim_{T\to 0}\frac{\partial F(T,V,N_l)}{\partial T} \overset{(6.9)}{=} -\lim_{T\to 0} S(T,V,N_l) = 0 \tag{9.2}$$

Anmerkung: Nach (7.6) $c_V = \frac{1}{N}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$, also $c_V \to 0$ für $T \to 0$ (mehr, s.u.)

$$\lim_{T\to 0} \frac{\partial H(T,p,N_l)}{\partial T} = \lim_{T\to 0} \frac{\partial G(T,p,N_l)}{\partial T} \overset{(6.15)}{=} -\lim_{T\to 0} S(T,p,N_l) = 0$$

$\Rightarrow$z.B.

$$\begin{aligned} H(T,p,N_l) &= \phi_0(p,N) + O(T^2) \\ G(T,p,N_l) &= \phi_0(p,N) + O(T^2) \end{aligned}$$



(zum Bild: $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S < 0$ nach (6.15) $\Rightarrow G(T)$ zunächst nach unten gerümmt
$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = N c_p$ nach (6.29),(6.31) und $c_p > 0$ nach (8.4) und (7.10) $\Rightarrow H(T)$ zunächst nach oben gekrümmt)
(analog für U, F)

9.2 Zustandsgleichungen und TD Koeffizienten

Spezifische Wärme:
Bei V =const, N_l =const gilt

$$S(T,V,N_l) = S(0,V,N_l) + \int_0^T \left(\frac{\partial S}{\partial T'}\right)_{V,N_l} dT' \overset{(7.4)}{=} 0 + N \int_0^T \frac{c_V(T',V,N_l)}{T'} dT'$$

Da $S(T,V,N_l)$ endlich ist
$\Rightarrow$Integral muss konvergieren
$\Rightarrow c_V \sim T^\alpha$ mit $\alpha > 0$
($\Rightarrow$insbesondere $c_V \to 0$ für $T \to 0$)
Analoges gilt für c_p

Volumenausdehnungskoeffizient

$$\alpha_p \overset{\text{Def.(7.1)}}{=} \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N_l} \overset{(6.15)}{=} \frac{1}{V}\frac{1}{\partial T}\frac{\partial G}{\partial p} \overset{(6.15)}{=} -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$$

Da $\lim_{T\to 0} S(T,p,N_l) = 0$ für *alle* p, also nicht von p abhängt
$\Rightarrow \frac{\partial S}{\partial p} \to 0$ für $T \to 0$
also $\alpha_p \to 0$ für $T \to 0$