

## 6. Stabilität thermodynamischer Systeme

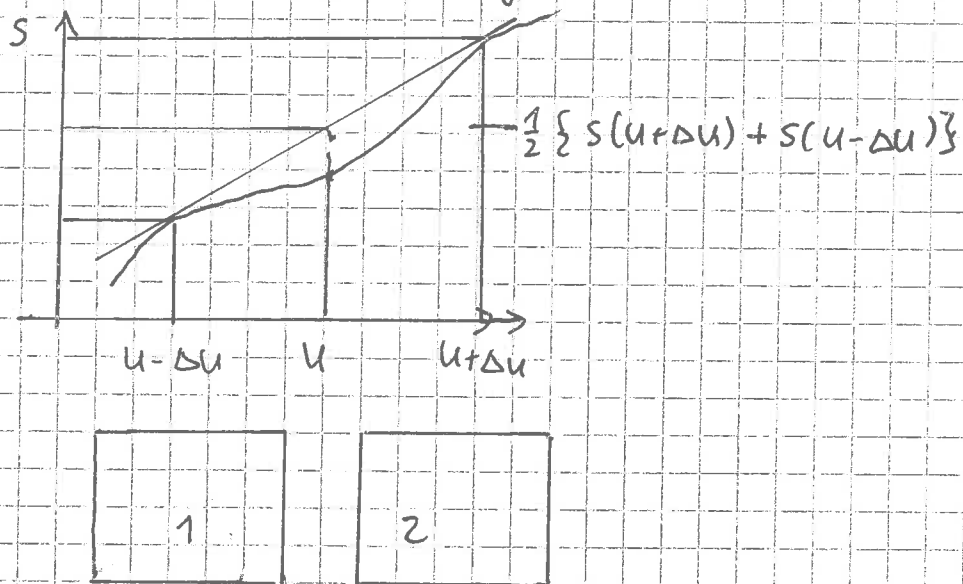
(41)

### 6.1. Die Form der Fundamentalbeziehung

- Hier: Anwendung des Postulats des Entropiemaximums.

#### a) System

- Setze  $N = \text{const}$  und zwei identische Untersysteme mit innerer Energie  $U$  und der Fundamentalbeziehung:



#### b) Gedankenexperiment

- Bringe 1 und 2 in Kontakt. Übertrage Energie  $\Delta U$  von 1 nach 2.  
Die Entropie ändert sich um.

$$\{ S(U + \Delta U, V) + S(U - \Delta U, V) \} - 2 S(U, V) > 0 \quad (6.1)$$

- Konsequenz: Energie fließt spontan von einem Subsystem zum anderen. Inhomogenitäten wachsen an, auch in den Untersystemen. Zwei Phasen trennen sich in einem Phasenübergang.

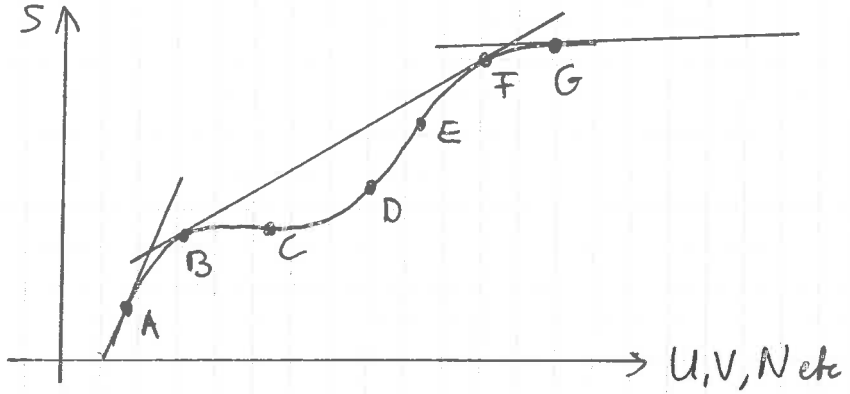
/8

c) Konsequenzen

- Damit ein homogenes System stabil ist, muss seine Fundamentalbeziehung Konkav sein.

$$S(U+\Delta U, V) + S(U-\Delta U, V) \leq 2 S(U, V) \text{ für alle } U, \Delta U \quad (6.2)$$

- Gleichwertig: Die Tangente an den Graphen der Fundamentalbeziehung muss immer oberhalb des Graphen liegen.



- Gebiet BCDEF: Instabil, Phasentrennung
- Differenzielle Form von (6.2)

$$\lim_{\Delta U \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta U} \left\{ \frac{1}{\Delta U} [S(U+\Delta U) - S(U)] - \frac{1}{\Delta U} [S(U) - S(U-\Delta U)] \right\} = \left( \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_{V, N} \leq 0 \quad (6.3)$$

- NB! (6.2) ist stärkere Bedingung als (6.3)
- BCDEF: „global instabil“
- BC, EF: „local stabil, aber global instabil“
- CDE: „völlig instabil“

d) Volumenabhängigkeit

• Dieselbe Bedingung für V:

$$S(U, V+\Delta V) + S(U, V-\Delta V) \leq 2S(U, V) \quad (6.4)$$

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_{U, N} \leq 0 \quad (6.5)$$

und für jeden Pfad in der U-V-Ebene:

$$S(U+\Delta U, V+\Delta V) + S(U-\Delta U, V-\Delta V) \leq 2S(U, V) \quad (6.6)$$

• Konsequenz: Positivität der Hessedeterminante

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}\right)^2 \geq 0 \quad (6.7)$$

zusammen mit  $\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \leq 0$  (6.3),  $\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \leq 0$  (6.5)

• Eine stabile Entropiefläche liegt immer unterhalb dieser Tangentenebenen.

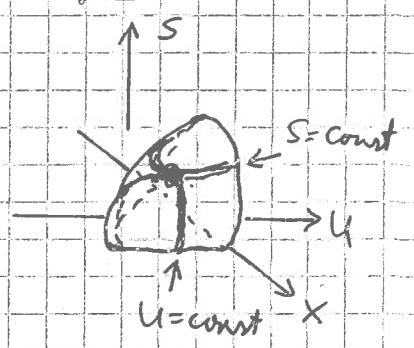
e) Materialkonstanten

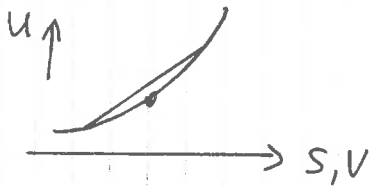
$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_{V, N} = -\frac{1}{T^2 N e_V} \leq 0 \quad (6.8)$$

6.2 Stabilitätsbedingung in der Energiedarstellung

- $U = \text{const} = U_0 : S_0 \text{ maximum} = S(U_0, X)$
- $S = \text{const} = S_0 : U_0 \text{ minimum}$

- Prinzip der minimalen Energie
- Minimumprinzip der Energie erfordert Konvexe Energiefläche





$$U(S+\Delta S, V+\Delta V, N) + U(S-\Delta S, V-\Delta V, N) \geq 2U(S, V, N) \quad (6.9)$$

• Lokale Bedingungen:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \stackrel{!}{=} \frac{T}{Nc_V} \geq 0 \quad (6.10)$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \stackrel{!}{=} \frac{1/V}{-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S} =: \frac{1}{\kappa_{SV}} \geq 0 \quad (6.11)$$

$\kappa_S$ : adiabatische Kompressibilität

Weiter folgt wie in (6.7):

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)^2 \geq 0 \quad (6.12)$$

• Damit  $-\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{V\kappa_T} \geq 0 \quad (6.13)$

$\Rightarrow \kappa_T > 0$


26.6.

### 6.3. Weitere thermodynamische Potentiale

#### a) Freie Energie (Helmholtzpotenzial)

• F ist Minimum im isothermen Prozess, deshalb wie in (6.9):

$$F(T, V+\Delta V, N) + F(T, V-\Delta V, N) \geq 2F(T, V, N) \quad (6.14)$$

• F convex   $\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T \geq 0 \quad (6.15)$

• Weiter:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T(S, V) \quad (2.2)$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = S(T, V) \quad (5.8)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \stackrel{(5.8)}{=} -\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V^{-1} \stackrel{(2.2)}{=} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V^{-1} \stackrel{(6.10)}{\geq 0} \quad (6.16)$$

Deshalb:

$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T \geq 0 \quad \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V \leq 0$

< b) Enthalpie

Minimalprinzip im isobaren Prozess (Abschnitt 5.3b) und Analogie zu 6.2:

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}\right)_P \geq 0 \quad (6.17)$$

$$P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = P(S, V) \quad (2.3)$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V(S, P) \quad (5.12)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \stackrel{(5.12)}{=} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial P^2}\right)_S = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S^{-1} \stackrel{(2.3)}{=} -\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S^{-1} \stackrel{(6.10)}{\leq 0} \quad (6.18)$$

Deshalb  $\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}\right)_P \geq 0$ ,  $\left(\frac{\partial^2 H}{\partial P^2}\right)_S \leq 0$

c) Gibbs potential

• Ähnlich wie in a) und b)

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P \leq 0 \quad (6.19) \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T \leq 0 \quad (6.20) \quad >$$

d) Verallgemeinerung

Die innere Energie und ihre Legendretransformierten (die thermodynamischen Potentiale) sind Konvex bzgl. ihrer extensiven Variablen und Konkave Funktionen ihrer intensiven Variablen in den stabilen homogenen Zuständen.

## 6.4. Das Van der Waals Gas

### a) Molare Zustandsgleichung

$$\boxed{\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = RT} \quad (6.21)$$

$\uparrow$   $\uparrow$   
 $p_{\text{kin}}$   $v_{\text{eff}}$

### b) Isothermen

- $P, T$  konstant. Dann ist (6.21) äquivalent zu der Gleichung der Nullstellen eines Polynoms dritten Grades:

$$v^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)v^2 + \frac{a}{p}v - \frac{ab}{p} = 0 \quad (6.22)$$

- Je nach Koeffizienten: 1, 2, oder 3 Lösungen / g
- Reduktion der Gleichung mit „kritischen“ Daten:

$$\frac{\partial p}{\partial v} = 0, \quad \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = 0 \quad (6.23)$$

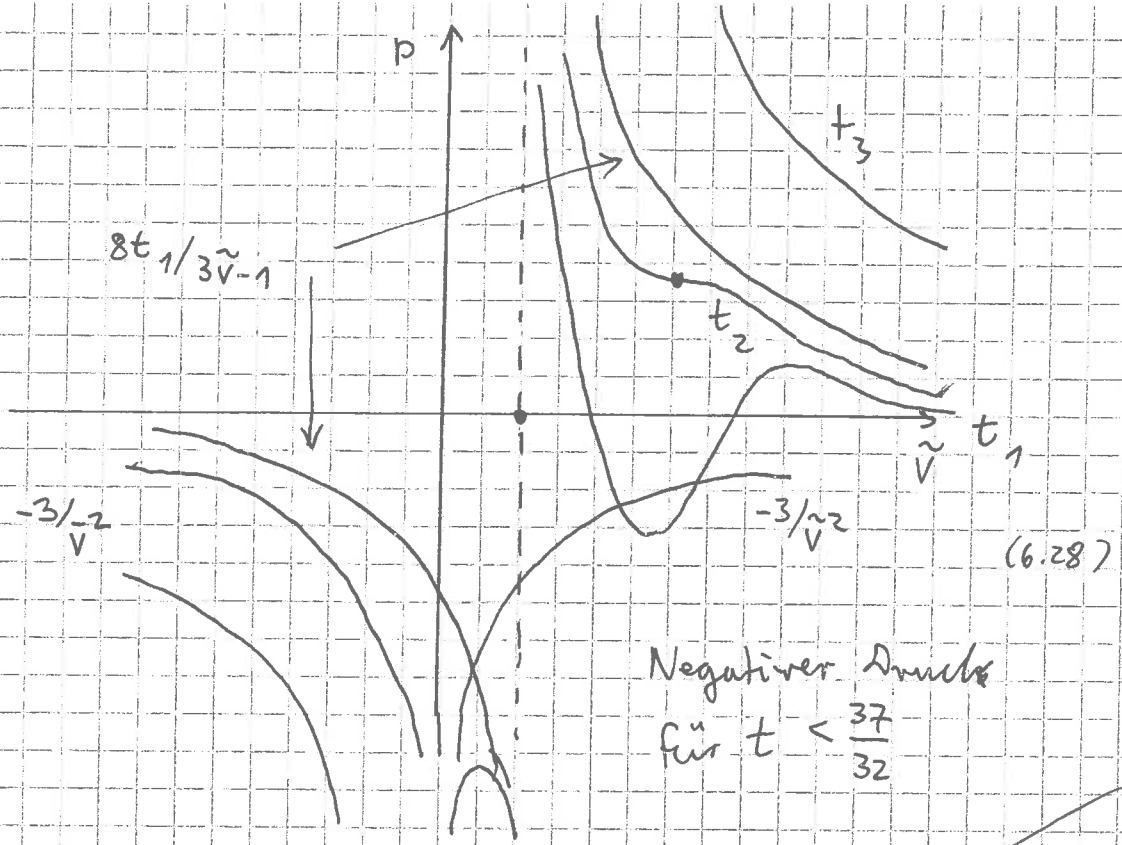
$$\Rightarrow T_k = \frac{8a}{27Rb}, \quad p_k = \frac{a}{27b^2}, \quad p_k v_k = \frac{3}{8} RT_k, \quad v_k = 3b \quad (6.24)$$

• Reduzierte Größen:

$$p := p/p_k, \quad t = T/T_k, \quad \tilde{v} = v/v_k \quad (6.25)$$

$$\left(p + \frac{3}{\tilde{v}^2}\right)(3\tilde{v} - 1) = 8t \quad (6.26)$$

$$p = \frac{8t}{3\tilde{v} - 1} - \frac{3}{\tilde{v}^2} \quad (6.27)$$

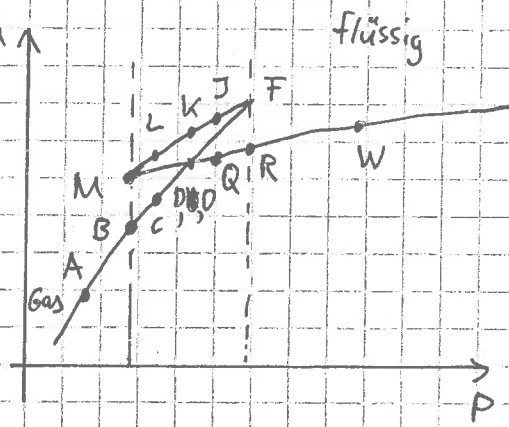
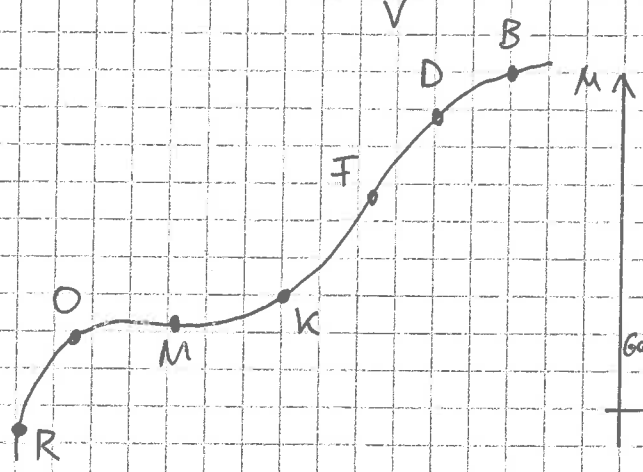
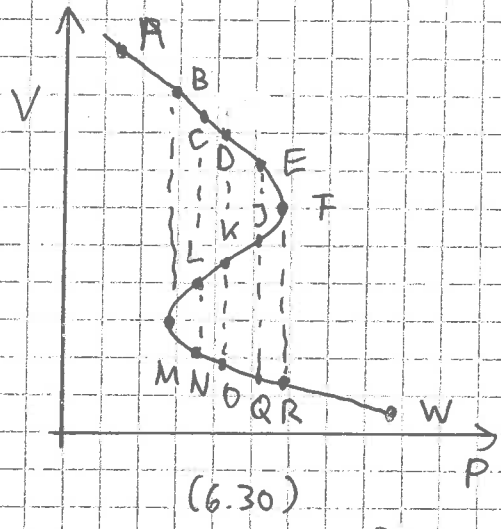
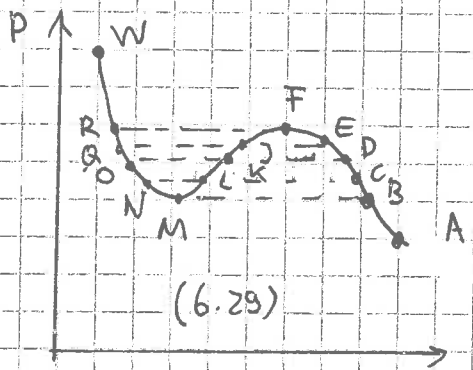


Negativer Druck  
für  $t < \frac{37}{32}$

c) Stabilität und Phasentrennung

3D.6.

• eine Isotherme



• Gebiet MKF: Verletzung der Stabilitätsbedingung (6.13)  
Phasentrennung;