Thermodynamische Stabilität

$\Lambda \geq 0$ $\qquad \Lambda = -\frac{kT^0}{2} \frac{\partial \lambda_\nu}{\partial \langle M^\mu \rangle} \delta\langle M^\mu \rangle \delta \langle M^\nu \rangle$

$$\boxed{\frac{\partial \langle M^\nu \rangle}{\partial \lambda_\nu} \leq 0}$$

Beispiele

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

$k\lambda_1 \leftrightarrow V$

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

Le Chatelier-Braun-Prinzip; äußerer Druck $p \Rightarrow \Delta V < 0$
$\Rightarrow$ innerer Druck nimmt zu
$\Rightarrow$ „Widerstand" gegen weitere Kompression

b) Magnet. System: $k\lambda_1 = -\frac{B}{T}$

$\chi_M = \frac{M}{H}$ (Magnetfeldensemble)

$$\boxed{\left(\frac{\partial M}{\partial B}\right)_T \geq 0}$$

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

μ_1 —— Diffusionsstrom $\rightarrow$ —— μ_2

$N_1 > N_2$

d) Wärmekapazitäten

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

gilt $-\frac{\partial \langle M^\nu \rangle}{\partial \lambda_\mu} \lambda_\mu \underbrace{\lambda_\nu}_{= -\frac{\partial I}{\partial \langle M^\nu \rangle}} = \frac{\partial \langle M^\nu \rangle}{\partial \lambda_\mu} \frac{\partial I}{\partial \langle M^\nu \rangle} \lambda_\mu = \sum_\mu \frac{\partial I}{\partial \lambda_\mu} \lambda_\mu \geq 0$

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

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

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

($\delta Q_r = T\,dS \Rightarrow \delta Q_r = C_p\,dT$ für rev. isobare Prozesse)

Für isochore Prozesse

$$\boxed{C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \geq 0}$$

Gibbs'sche Fundamentalgl. $T\,dS = dU + p\,dV$ (rev.)

$$\Rightarrow C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

<u>Spezifische Wärme</u>

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

spezif. Wärme

(mengenunabhängig)

s = molare Entropie

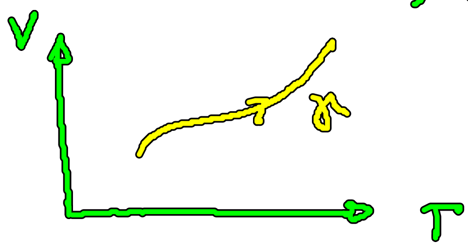
u = molare innere Energie

molare Enthalpie $h(s,p) = u + pv$

$$dh = du + p\,dv + v\,dp = T\,ds + \underbrace{v\,dp}_{0}$$

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

Verallgemeinerung auf polytrope Prozesse
(beliebige Kurven γ im Raum der unabh. therm. Var.):



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

Aus $$T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p + T\underbrace{\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T}_{-\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$$ Maxwell-Relation

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

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

speziell: ideales Gas $pv = RT$

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v &= \frac{R}{v}\\ \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p &= \frac{R}{p}\end{aligned}\right\} RT\,\frac{R}{pv} = R \quad\Rightarrow\quad c_p - c_v = R$$

Statistische Interpretation

Betrachte Kumulanten $C_\nu = \langle b^\nu \rangle_c$ der Bitzahl $b = -\ln \varrho$
definiert durch Kumulantenerzeugender (§1.1)

$$\Gamma(\alpha) = \ln \langle e^{\alpha b} \rangle = \ln \operatorname{tr}(\underbrace{\varrho e^{\alpha b}}_{= \varrho^{-\alpha}}) = \ln \operatorname{tr}(\varrho^{1-\alpha})$$

$$= \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{\alpha^\nu}{\nu!} C_\nu \qquad C_\nu = \left. \frac{\partial^\nu \Gamma(\alpha)}{\partial \alpha^\nu} \right|_{\alpha=0}$$

$$C_1 = \langle b \rangle = \left. \frac{\langle b e^{\alpha b} \rangle}{\langle e^{\alpha b} \rangle} \right|_{\alpha=0} = \langle b \rangle = -\operatorname{tr}(\varrho \ln \varrho) = -I = \frac{S}{k} \quad \text{Entropie}$$

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

Verallg. kanon. Verteilung $\varrho = e^{\Psi - \lambda_\nu M^\nu}$

$$\Rightarrow \quad b = -\Psi + \lambda_\nu M^\nu$$

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

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

Flukt.-Dissip.-Theorem (§1.3):

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

$$\Rightarrow \quad \langle \Delta b^2 \rangle = -\lambda_\nu \lambda_\mu \frac{\partial \langle M^\nu \rangle}{\partial \lambda_\mu} \overset{\text{s.o.}}{=} -\frac{1}{k} \frac{\partial S}{\partial \lambda_\mu} \lambda_\mu$$

Für kanon. Verteilung $\lambda_0 = \frac{1}{kT}$, $\frac{\partial S}{\partial \lambda_0} = -\frac{T}{\lambda_0} \frac{\partial S}{\partial T}$

$$\Rightarrow \quad \boxed{\langle \Delta b^2 \rangle = \frac{1}{k} T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{C_V}{k}} \quad \text{Wärmekapazität für konst. } V$$

Für das Druckensemble mit $\lambda_0 = \frac{1}{kT}$, $\lambda_1 = \frac{p}{kT} \overset{!}{=} \text{const}$

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

$C_v, C_p \geq 0$

<u>Eigenschaften der Kumulanten</u>:

- additiv für <u>unkorrelierte</u> Systeme

$$\rho = \rho^{I}\rho^{II} \Longrightarrow b = b^{I} + b^{II}$$

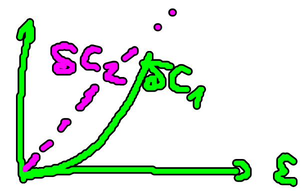
$$C_\nu = C_\nu^{I} + C_\nu^{II} \qquad \nu = 1, 2, \dots$$

allg. $\delta C_\nu = \dfrac{C_\nu^{I} + C_\nu^{II} - C_\nu}{C_\nu^{I} + C_\nu^{II}}$ ist <u>Maß für die Korrelation</u> zweier Subsysteme ($\delta C_\nu = 0$: unkorreliert)

Korrelationen: $\rho = \rho^{I}\rho^{II}(1 + \varepsilon)$

$\underline{\delta C_1} \sim \varepsilon^2$

$\underline{\delta C_2} \sim \varepsilon$



besonders empfindlich gegen Korrelationen

<u>Konsequenz</u>: dramat. Singularitäten der spezif. Wärme am kritischen Punkt von Phasenübergängen (krit. Korrelationen)

s. F. Schlögl u. E. Schöll; Z. Phys. B 51, 61 (1983)

Verallgemeinerung des Dissipations-Fluktuations-Theorems auf höhere Kumulanten

$$\langle M^{\ell}\rangle_c = (kT)^{\ell-1}\left(\frac{\partial^{\ell-1}}{\partial \xi^{\ell-1}}\langle M\rangle_\xi\right)_{\xi=0} \qquad x = \frac{\xi}{kT}$$