

Werk

Titel: Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften mit Einschluss ihrer Anwendungen

Jahr: 1903

Kollektion: Mathematica

Digitalisiert: Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen

Werk Id: PPN360709532

PURL: <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360709532>

OPAC: <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360709532>

LOG Id: LOG_0084

LOG Titel: 17. Stabilitätsbedingungen

LOG Typ: chapter

Übergeordnetes Werk

Werk Id: PPN360504019

PURL: <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360504019>

OPAC: <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360504019>

Terms and Conditions

The Goettingen State and University Library provides access to digitized documents strictly for noncommercial educational, research and private purposes and makes no warranty with regard to their use for other purposes. Some of our collections are protected by copyright. Publication and/or broadcast in any form (including electronic) requires prior written permission from the Goettingen State- and University Library.

Each copy of any part of this document must contain these Terms and Conditions. With the usage of the library's online system to access or download a digitized document you accept the Terms and Conditions.

Reproductions of material on the web site may not be made for or donated to other repositories, nor may be further reproduced without written permission from the Goettingen State- and University Library.

For reproduction requests and permissions, please contact us. If citing materials, please give proper attribution of the source.

Contact

Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen
Georg-August-Universität Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen
Germany
Email: gdz@sub.uni-goettingen.de

Dabei kann \mathfrak{F}_V und \mathfrak{F}_P als *thermodynamisches Potential bei gegebenem Volumen* bez. *bei gegebenem Druck* bezeichnet werden, indem man in beiden Fällen im Gedächtnis behält, dass in der Form von \mathfrak{F} auch die Abhängigkeit von der Temperatur mit gegeben ist. *Duhem* sagt statt dessen thermodynamische Potentiale bei *konstantem Volumen* (*konstantem Druck*), weil alle Zustandsänderungen, die bei konstantem Volumen (Druck) vor sich gehen, besonders einfach durch \mathfrak{F}_V (\mathfrak{F}_P) beschrieben werden können.

Die grundlegende gemeinsame Eigenschaft aller dieser Grössen, dass nämlich die sämtlichen physikalischen und mechanischen Koeffizienten des Körpers (Ausdehnungskoeffizienten, Elastizitätskoeffizienten etc.) bekannt sind, wenn eine dieser Grössen als Funktion der zur Festlegung des Zustandes gewählten unabhängigen Variablen gegeben ist, wurde zuerst von *F. Massieu*⁴⁷⁾ in den Jahren 1869—1876 ausgesprochen; dieser nannte solche Funktionen *charakteristische Funktionen*. Seine Funktionen H und H' sind in unserer Bezeichnungsweise gegeben durch $H = -\mathfrak{F}_V$, $H' = -\mathfrak{F}_P$. *J. W. Gibbs*⁴⁸⁾ benutzt den Buchstaben ψ für \mathfrak{F}_V , ξ für \mathfrak{F}_P , χ für \mathfrak{F}_S ; das Wort Potential gebraucht *Gibbs* bei chemischen Systemen in einem etwas anderen Sinne (vgl. Nr. 26). *M. Planck*⁴⁹⁾ u. a. führen eine Funktion $-\mathfrak{F}_p/T$ ein, der aber nicht die Eigenschaft eines thermodynamischen Potentials im obigen Sinne zukommt.

17. Stabilitätsbedingungen. Die Gleichungen der vorigen Nummer können als die Bedingungen des Gleichgewichts eines thermodynamischen Systems angesehen werden; dabei kann das durch diese Bedingungen definierte Gleichgewicht, ähnlich wie in der Mechanik, *stabil*, *labil*, (*instabil*) oder *indifferent* (*neutral*) sein.

Ein Zustand A soll *stabil* genannt werden, wenn das System nicht imstande ist, von selbst aus diesem Zustande in irgend einen möglichen benachbarten Zustand B überzugehen, während es wohl von B nach A übergehen kann. Wenn der Übergang von A nach B möglich, der von B nach A unmöglich, so ist der Zustand A notwendig *labil*. Die Stabilität ist also dann gesichert, wenn der Übergang von A zu jedem benachbarten Zustande B die aus der *Clausius*'schen Un-

47) *F. Massieu*, Paris, C. R. 69 (1869), p. 858, 1057; Paris, Mém. sav. étr. 22 (1876); J. phys. 6 (1877), p. 216.

48) *J. W. Gibbs*, Equil. of heterog. subst., Connect. Ac. Trans. 3 (1876, 1878) p. 108—248 und p. 343—524.

49) Ann. Phys. Chem. 19 (1883), p. 359. *Gibbs* führt (s. vorige Anm.) den Gebrauch von $-\mathfrak{F}_p/T$ und $-\mathfrak{F}_V/T$ auf *Massieu* (Paris C. R. 69 (1869), p. 858, 1057) zurück.

gleichung in Nr. 14 gezogenen Folgerungen verletzen würde. Die Bedingung der Neutralität eines Gleichgewichts ergibt sich aus der der Stabilität durch Verwandlung des Zeichens der Ungleichheit in das einer Gleichheit. Um Weitläufigkeiten zu vermeiden, wird dies bei den folgenden Kriterien nicht jedesmal hervorgehoben werden.

a) *Nach aussen abgeschlossenes System.* Die Bedingung dafür, dass ein solches System im Zustande A stabil sei, ergibt sich durch Umkehrung des Sinnes von Ungleichung (21) und lautet:

$$(56) \quad S_B \leq S_A.$$

Dies ist die erste Hälfte derjenigen Gleichgewichtsbedingungen, welche *Gibbs* seinen Untersuchungen⁵⁰⁾ zu Grunde legt und in der folgenden Form ausspricht: Damit bei einem nach aussen hin abgeschlossenen System ein Gleichgewichtszustand stabil sei, ist es notwendig und hinreichend, dass

I. bei allen Zustandsänderungen, bei denen die Energie des Systems ungeändert bleibt, die Entropie nicht zunehme; oder dass

II. bei allen Zustandsänderungen, bei denen die Entropie ungeändert bleibt, die Energie nicht abnehme.

In Zeichen heisst dies, dass

$$\text{entweder } (\delta S)_U \leq 0 \quad \text{oder} \quad (\delta U)_S \geq 0.$$

Die zweite Hälfte des Kriteriums ist dabei eine unmittelbare Folge der ersten.

b) *Das System befindet sich in einer Umgebung von der konstanten Temperatur T und leistet keine Arbeit nach aussen.* Durch Umkehrung des Sinnes von Ungleichung (25) findet man als Stabilitätsbedingung:

$$(57) \quad U_B - TS_B \geq U_A - TS_A.$$

Dieses Kriterium findet eine häufige Anwendung in den Untersuchungen von *Van der Waals* (vgl. den folgenden Art.).

Es ist zu beachten, dass, während die Temperatur des Systems selbst im Gleichgewichtszustande A mit der der Umgebung T übereinstimmen muss, dies für den Nachbarzustand B nicht der Fall zu sein braucht, da ebensowohl Übergänge zu Zuständen B in Betracht gezogen werden müssen, bei denen ein Temperaturunterschied zwischen der Umgebung und dem System oder Teilen des Systems auftritt, wie isothermische Übergänge. Die rechte Seite von (57) bedeutet daher die freie Energie des Systems im Zustande A ; aber die linke Seite stimmt im allgemeinen nicht mit der freien Energie im Zustande B überein, weil die Temperatur in B nicht gleich T zu sein braucht.

50) *J. W. Gibbs*, Connect. Ac. Trans. 3 (1896), p. 109.

c) Das System befindet sich in einer Umgebung von der konstanten Temperatur T und dem konstanten Drucke p . In diesem Falle liefert die Umkehrung der Ungleichung (26) die Stabilitätsbedingung:

$$(58) \quad U_B - TS_B + pV_B \geq U_A - TS_A + pV_A;$$

T und p sind zugleich Temperatur und Druck im Zustande A , aber nicht notwendigerweise im Zustande B . Die rechte Seite von (58) ist daher das thermodynamische Potential des Systems bei gegebenem Druck im Zustande A , aber die linke Seite ist nicht ein thermodynamisches Potential für den Zustand B , wenn dieser Zustand hinsichtlich Temperatur oder Druck von der Umgebung verschieden ist.

d) *Einfaches homogenes System.* Soll ein solches homogen bleiben und sich nicht in mehrere, ihren mechanischen oder thermischen Eigenschaften nach verschiedene Teile zerspalten, so muss jeder Teil des Stoffes im stabilen Gleichgewicht sein, wenn Temperatur und Druck der umgebenden Teile festgehalten werden.. Daher findet die Bedingung des vorigen Falles z. B. Anwendung auf die Masseneinheit des Stoffes und liefert mit Rücksicht auf die p. 73 eingeführte Bezeichnungsweise:

$$(59) \quad u_B - Ts_B + pv_A \geq u_A - Ts_A + pv_A$$

oder wenn $u_B - u_A = \delta u$, $s_B - s_A = \delta s$, $v_B - v_A = \delta v$ gesetzt wird:

$$(60) \quad \delta u - T\delta s + p\delta v \geq 0.$$

Diese Form der Stabilitätsbedingung ist ebenfalls von *Gibbs*⁵¹⁾ benutzt und geometrisch gedeutet worden (vgl. den folgenden Art.).

Entwickelt man δu nach Potenzen von δs und δv , so muss die Summe der linearen Glieder in (60) verschwinden, die der quadratischen Glieder positiv definit sein. Erstere Forderung führt auf die mit (52) übereinstimmenden Gleichungen:

$$(61) \quad \frac{\partial u}{\partial s} = T, \quad \frac{\partial u}{\partial v} = -p;$$

letztere liefert die folgenden Stabilitätsbedingungen:

$$(62) \quad \frac{\partial^2 u}{\partial s^2} > 0, \quad \frac{\partial^2 u}{\partial v^2} > 0,$$

$$(63) \quad \frac{\partial^2 u}{\partial v^2} \frac{\partial^2 u}{\partial s^2} - \left(\frac{\partial^2 u}{\partial s \partial v} \right)^2 > 0.$$

Bedingung (63) wurde in einer Prüfung zu Cambridge vorgelegt⁵²⁾ in der Form:

$$\frac{\partial T}{\partial v} \frac{\partial p}{\partial s} - \frac{\partial T}{\partial s} \frac{\partial p}{\partial v} > 0.$$

51) *J. W. Gibbs*, *Connect. Ac. Trans.* 2 (1873), p. 388—392.

52) *Mathematical Tripos* 1880. *H. H. Turner*, *Examples in Heat and Electricity*, London 1885, p. 26, exemple 71.

Wird die linke Seite im besonderen Null, so befindet sich der Zustand an der Grenze zwischen Stabilität und Labilität.

Die Bedingungen (62) und (63) sind ferner äquivalent mit den folgenden Bedingungen:

$$(64) \quad \left(\frac{dp}{dv}\right)_T < 0, \quad \left(\frac{dp}{dv}\right)_s < 0, \quad \left(\frac{ds}{dT}\right)_p < 0, \quad \left(\frac{ds}{dT}\right)_v < 0.$$

Die ersten beiden drücken die Thatsache aus, dass die Elastizitätsmoduln bei konstanter Temperatur und Entropie positiv sind (vgl. Bezeichnungen p. 75); die letzten beiden fordern, dass die spezifischen Wärmen für konstanten Druck und konstantes Volumen positiv seien. Die letztere Forderung bildet eine Spezialisierung des sogenannten *Helmholtz'schen Postulates*⁵³⁾, welches für ein System von allgemeinem Charakter wie folgt ausgesprochen werden kann:

Wenn ein System auf Normalkoordinaten bezogen ist, werden seine spezifischen Wärmen positiv.

Eingehender behandelt *Duhem*⁵⁴⁾ die thermodynamische Stabilität eines allgemeinen Systems, indem er sich auf das *Dirichlet'sche*⁵⁵⁾ Stabilitätskriterium der Dynamik stützt. Ebenso wie in dem zuletzt betrachteten Falle hängt die Stabilität von den unendlich kleinen Änderungen zweiter Ordnung der thermodynamischen Potentiale ab, falls die Variablen, die den Zustand des Systems definieren, sich um unendlich kleine Grössen erster Ordnung ändern. Die analytische Formulierung der Stabilitätsbedingungen betrifft daher die zweiten partiellen Differentialquotienten der Potentiale. Steht das System unter dem Einfluss äusserer Kräfte, die ein Potential Ω haben, so findet *Duhem*, dass das System stabil ist gegenüber allen adiabatischen Änderungen, wenn $U + \Omega$ ein Minimum ist, und dass es stabil ist gegenüber allen isothermischen Änderungen, wenn $U - TS + \Omega$ ein Minimum ist. Dabei wird ein System, welches bei isothermischen Änderungen stabil ist, auch stabil bei adiabatischen Änderungen, falls es dem *Helmholtz'schen* Postulate genügt.

18. Wechsel der unabhängigen Variablen. Da von den drei Variablen p , v und T irgend zwei genügen, um den Zustand einer homogenen (tropfbaren oder gasförmigen) Flüssigkeit festzulegen, so muss es für jede solche Substanz eine Gleichung von der Form

$$(65) \quad f(p, v, T) = 0$$

53) *H. von Helmholtz*, Zur Thermodynamik chemischer Vorgänge, Berl. Ber. 1882, p. 30; Wiss. Abhandlgn. 2, p. 958.

54) *P. Duhem*, J. de Math. (4) 2 (1894), p. 262—285.

55) *Lejeune Dirichlet*, J. f. Math. 32 (1846), p. 85.