

3. Thermodynamik

- 1 3.1 Thermodynamik für Flüssigkeiten
- 2 3.2 Thermodynamik für magnetische Systeme
- 3 3.3 Koexistenzbedingungen, Phasenregel von Gibbs
- 4 3.4 Thermodynamische Relationen
- 5 3.5 Theorie von Lee und Yang

3.1 Thermodynamik für Flüssigkeiten

- thermodynamische Variable

- Temperatur T
- Druck P
- Volumen V
- Entropie S
- Teilchenzahl N

- thermodynamische Potentiale

- innere Energie

$$U = U(S, V)$$

- freie Energie ([Helmholtz] free energy)

$$A = A(T, V) = U - TS$$

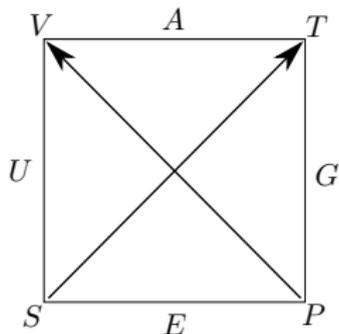
- freie Enthalpie (Gibbs free energy)

$$G = G(T, P) = U - TS + PV = A + PV$$

- Enthalpie (i.e. mit H bezeichnet)

$$E = E(S, P) = U + PV$$

thermodynamische Variable (T, S, P, V) sind über geeignete Ableitungen der thermodynamischen Potentiale (U, A, G, E) definiert (Maxwell-Quadrat)



zum Beispiel:

$$P = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T$$

- 'response'-Funktionen

zweite Ableitungen der thermodynamischen Potentiale nach den thermodynamischen Variablen

- **Wärmekapazität** bei konstantem X (mit $X = P, V$)

$$C_X = \left. \frac{\delta Q}{dT} \right|_X$$

da $dS = \frac{1}{T}(dU + PdV) = \frac{\delta Q}{T}$ (2. Hauptsatz), ist

$$C_X = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_X$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = -T \left(\frac{\partial^2 A}{\partial T^2} \right)_V \quad C_P = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P$$

- isotherme (κ_T), adiabatische (κ_S) **Kompressibilität**

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{\varrho} \left(\frac{\partial \varrho}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_T$$

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S = \frac{1}{\varrho} \left(\frac{\partial \varrho}{\partial P} \right)_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial P^2} \right)_S$$

mit $\varrho = N/V$

- thermischer (isobarer) **Ausdehnungskoeffizient** α_P

$$\alpha_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} \right)$$

- isochorer **Spannungskoeffizient** β_V

$$\beta_V = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = -\frac{1}{P} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} \right)$$

'response'-Funktionen sind miteinander verknüpft, zum Beispiel durch

$$\kappa_T(C_P - C_V) = TV\alpha_P^2 \quad C_P(\kappa_T - \kappa_S) = TV\alpha_P^2$$

ähnliche Relationen sind in der Literatur dokumentiert

Hinweise:

- (i) System heißt **thermisch stabil**, wenn $C_X > 0$
 System heißt **mechanisch stabil**, wenn $\kappa_X > 0$
 'response'-Funktionen ermöglichen somit Rückschlüsse auf die thermische, mechanische, ... Stabilität des Systems
- (ii) Vorzeichen der 'response'-Funktionen geben Information über das konkave bzw. konvexe Verhalten der thermodynamischen Potentiale als Funktionen ihrer thermodynamischen Variablen

- $G(T, P)$ ist **konkav** in T und P , da

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T = -V\kappa_T \leq 0 \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P = -\frac{1}{T}C_P \leq 0$$

- $A(T, V)$ ist **konkav** in T und **konvex** in P , da

$$\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2}\right)_T = \frac{1}{V\kappa_T} \geq 0 \quad \left(\frac{\partial^2 A}{\partial T^2}\right)_V = -\frac{1}{T}C_V \leq 0$$

- weiters:

Krümmung von $G(T, P)$ bezüglich P (bei konstantem T) ist invers-proportional zur negativen Krümmung von $A(T, V)$ bezüglich V (bei konstantem T)

3.2 Thermodynamik für magnetische Systeme

neue thermodynamische Variable

- Magnetisierung M
- magnetisches Feld H

Frage zu Beginn:

wie kann man die Grundgleichung der Thermodynamik auf magnetische Systeme erweitern (vgl. [3.1, 3.2])

- Flüssigkeiten

$$dU = TdS - PdV(+\dots)$$

- magnetische Systeme

(a)

$$dU_a = TdS - MdH$$

(b)

$$dU_b = TdS + HdM$$

diese Gleichung wird hier verwendet

formale Ersetzung: $V \rightarrow -M$ $P \rightarrow H$

- thermodynamische Variable

- Temperatur T
- Feld H
- Magnetisierung M
- Entropie S
- Teilchenzahl N

- thermodynamische Potentiale

- innere Energie

$$U = U(S, M)$$

- freie Energie ([Helmholtz] free energy)

$$A = A(T, M) = U - TS$$

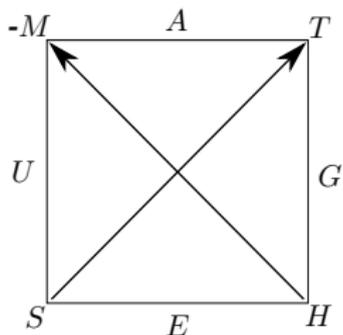
- freie Enthalpie (Gibbs free energy)

$$G = G(T, H) = U - TS - HM = A - HM$$

- Enthalpie

$$E = E(S, H) = U - HM$$

thermodynamische Variable (T, S, H, M) sind über geeignete Ableitungen der thermodynamischen Potentiale (U, A, G, E) definiert (Maxwell-Quadrat)



zum Beispiel:

$$H = - \left(\frac{\partial A}{\partial M} \right)_T$$

$$-M = \left(\frac{\partial G}{\partial H} \right)_T$$

- 'response'-Funktionen

zweite Ableitungen der thermodynamischen Potentiale nach den thermodynamischen Variablen

- Wärmekapazität bei konstantem X (mit $X = H, M$), C_X

$$C_X = \left. \frac{\delta Q}{dT} \right|_X$$

da $dS = \frac{1}{T}(dU + PdV) = \frac{\delta Q}{T}$ (2. Hauptsatz), ist

$$C_X = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_X$$

$$C_M = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_M = -T \left(\frac{\partial^2 A}{\partial T^2} \right)_M \quad C_H = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_H = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_H$$

- isotherme (χ_T), adiabatische (χ_S) Suszeptibilität

$$\chi_T = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T = - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial H^2} \right)_T$$

$$\chi_S = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_S = - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial H^2} \right)_S$$

- thermischer **Magnetisierungskoeffizient** α_H

$$\alpha_H = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H$$

'response'-Funktionen sind miteinander verknüpft, zum Beispiel durch

$$\chi_T(C_H - C_M) = T\alpha_H^2 \quad C_H(\chi_T - \chi_S) = T\alpha_H^2$$

ähnliche Relationen sind in der Literatur dokumentiert

Stabilitäts- und Konvexitätsrelationen:

- (i) konvexes und konkaves Verhalten von G und A als Funktionen von H und M sind a priori nicht garantiert
- (ii) **aber**: läßt sich die Hamiltonfunktion \mathcal{H} des Systems in der Form

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 - \mathbf{M} \cdot \mathbf{H}$$

dann ist $G(T, H)$ konkav in T und H und $A(T, M)$ konkav in T und konvex in M

3.3 Koexistenzbedingungen, Phasenregel von Gibbs

thermisch isoliertes Gesamtsystem mit Energie E ,
Volumen V und Teilchenzahl N ; es gilt

$$E = E_1 + E_2$$

$$V = V_1 + V_2$$

$$N = N_1 + N_2$$

großkanonisches Ensemble

Wahrscheinlichkeit, daß System 1 die Energie E_1 , das Volumen V_1 und die Teilchenzahl N_1 hat, ist gegeben durch

$$w(E_1, V_1, N_1) = \frac{\Omega_1(E_1, V_1, N_1)\Omega_2(E - E_1, V - V_1, N - N_1)}{\Omega(E, V, N)}$$

Frage: was ist die wahrscheinlichste Aufteilung von Energie, Volumen und Teilchenzahl

Antwort: Suche nach dem Maximum von $w(E_1, V_1, N_1)$ bezüglich seiner Variablen

diese Bedingungen führen zu den Koexistenzbedingungen:

$$\begin{array}{ll} \text{thermisches Gleichgewicht} & T^{(1)} = T^{(2)} \\ \text{mechanisches Gleichgewicht} & P^{(1)} = P^{(2)} \\ \text{chemisches Gleichgewicht} & \mu_l^{(1)} = \mu_l^{(2)} \end{array}$$

- die Indizes (1) und (2) bezeichnen die beiden koexistierenden Phasen
- $l = 1, \dots, K$ bezeichnet die Komponenten (K ... Zahl der Komponenten)

treten mehrere Phasen auf ($\pi = 1, \dots, \Pi$), dann gilt (mit $l = 1, \dots, K$)

$$\begin{aligned} T^{(1)} &= T^{(2)} = \dots = T^{(\pi)} \\ P^{(1)} &= P^{(2)} = \dots = P^{(\pi)} \\ \mu_l^{(1)} &= \mu_l^{(2)} = \dots = \mu_l^{(\pi)} \end{aligned}$$

- Zahl der Gleichungen:** das obige System stellt ein Gleichungssystem mit $(\Pi - 1)(K + 2)$ Gleichungen dar
- Zahl der Unbekannten (intensive thermodynamische Variable):** $(K + 1)\Pi$, nämlich

$$T^{(i)}, P^{(i)}, \left\{ c_1^{(i)} = \frac{N_1^{(i)}}{V^{(i)}}, \dots, c_{K-1}^{(i)} = \frac{N_{K-1}^{(i)}}{V^{(i)}}; \text{ mit } \sum_l c_l^{(i)} = 1 \right\}; \quad i = 1, \dots, \Pi$$

- Zahl der Freiheitsgrade

gegeben durch Zahl der Unbekannten - Zahl der Gleichungen, also

$$F = (K + 1)\Pi - (K + 2)(\Pi - 1) = K + 2 - \Pi$$

Phasenregel von Gibbs

3.4 Thermodynamische Relationen

- Gibbs-Duhem Relation

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN$$

mit

$$G = \mu(P, T)N$$

somit

$$S = -N \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,N} = -N \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{P,N} \quad V = N \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,N} = N \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_{T,N}$$

- Clausius-Clapeyron Relation

im Phasengleichgewicht gilt

$$\mu^{(1)} [P_0(T), T] = \mu^{(2)} [P_0(T), T]$$

also

$$\left(\frac{\partial \mu^{(1)}}{\partial P} \right)_T \frac{dP_0(T)}{dT} + \left(\frac{\partial \mu^{(1)}}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial \mu^{(2)}}{\partial P} \right)_T \frac{dP_0(T)}{dT} + \left(\frac{\partial \mu^{(2)}}{\partial T} \right)_P$$

somit

$$\frac{V^{(1)}}{N^{(1)}} \frac{dP_0(T)}{dT} + \left(-\frac{S^{(1)}}{N^{(1)}} \right) = \frac{V^{(2)}}{N^{(2)}} \frac{dP_0(T)}{dT} + \left(-\frac{S^{(2)}}{N^{(2)}} \right)$$

und schließlich

$$\frac{dP_0(T)}{dT} = \frac{\frac{S^{(1)}}{N^{(1)}} - \frac{S^{(2)}}{N^{(2)}}}{\frac{V^{(1)}}{N^{(1)}} - \frac{V^{(2)}}{N^{(2)}}} = \frac{\Delta s}{\Delta v}$$

Clausius Clapeyron Relation

experimentell kann Δs über die latente Wärme Q_L (Sublimations-, Schmelz-, oder Verdampfungswärme) über $Q_L = T \Delta s$ gemessen werden; daraus folgt die explizite Berechnung der Sublimations-, Schmelz- oder Verdampfungskurven

3.5 Theorie von Lee und Yang

stellt den Zusammenhang zwischen Phasenübergängen und Singularitäten in den thermodynamischen Potentialen her (vgl. Ref. [3.3, 3.4])

Gegeben ist ein System mit

- Volumen V (vorerst $V < \infty$)
- Teilchenzahl N
- Temperatur T
- (Paar-)Wechselwirkung $\Phi(r)$

da das **Volumen endlich groß** ist, existiert ein $M = M(V)$, sodaß $N \leq M(V)$

weilers findet Teilchenaustausch mit einem Teilchenreservoir (spezifiziert durch das chemische Potential μ) statt

die **Wahrscheinlichkeit** $P_N(V)$, daß sich N Teilchen im Volumen V befinden ist gegeben durch

$$P_N(V) = \frac{Q_N}{N!} z^N \quad z = \exp(\beta\mu) \quad Q_N = \int_V d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \exp(-\beta U_N)$$

mit $\beta = 1/k_B T$ und der Fugazität z (vorerst $z \in \mathbb{R}^+$)

dann ist die **großkanonische Zustandssumme** für das endliche System, Ξ_V , gegeben durch

$$\Xi_V = \sum_{N=0}^M \frac{Q_N}{N!} z^N = \sum_{N=0}^M \bar{Q}_N z^N$$

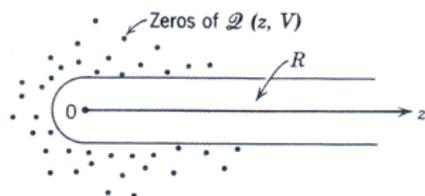
es gilt:

- Ξ_V ist ein **Polynom in z vom Grad M** , das sich analytisch in die komplexe z -Ebene fortsetzen läßt
- in der z -Ebene ist Ξ_V eine **ganze, holomorphe Funktion** mit **endlich vielen Nullstellen z_k**
- Ξ_V läßt sich daher folgendermaßen darstellen

$$\Xi_V = \prod_{k=1}^M \left(1 - \frac{z}{z_k} \right) \quad \text{Satz von Vieta}$$

mit:

- die $z_k = z_k(T, V) \in \mathbb{C}$ sind (paarweise komplex konjugierte) Nullstellen von Ξ_V ;
- da die $\bar{Q}_N > 0$, gilt $z_k \notin \mathbb{R}^+$



Nullstellen von Ξ_V in der komplexen z -Ebene für ein System **endlicher Größe**. Das Gebiet R (positive, reelle Achse) ist frei von Nullstellen.

für die Funktionen

$$\Omega_V := -P_V V = -k_B T \ln \Xi_V$$

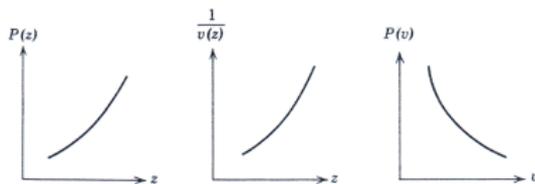
$$\frac{P_V}{k_B T} = \frac{1}{V} \ln \Xi_V = \frac{1}{V} \sum_{k=1}^M \ln \left(1 - \frac{z}{z_k} \right)$$

$$\varrho_V = \frac{1}{V} z \frac{\partial}{\partial z} \ln \Xi_V = \frac{\partial}{\partial \ln z} \left[\frac{1}{V} \ln \Xi_V \right] = \frac{\partial}{\partial \ln z} \left[\frac{P_V}{k_B T} \right]$$

gilt (ohne Beweis – vgl. Ref. [3.3, 3.4]):

- diese Funktionen sind **analytisch** für $z \neq z_k$; dies gilt insbesondere für die physikalisch realistischen Systeme für die **z positiv, reell** ist
- P_V und ϱ_V sind monoton wachsend in z
- P_V ist positiv für alle z und

$$\frac{\partial P}{\partial V} \leq 0 \quad \text{d.h.} \quad \kappa_T > 0$$



Links: P_V als Funktion von z ; **Mitte:** inverses, spezifisches Volumen $1/v = \langle N \rangle / V$ als Funktion von z ; **rechts:** P_V als Funktion von v für ein System **endlicher Größe**.

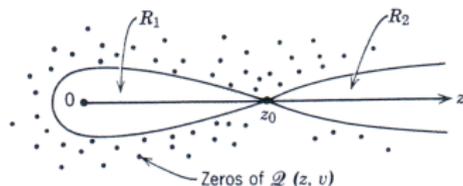
nun erfolgt der Grenzwert $V \rightarrow \infty$:

● **Fragen:**

- existieren Ω_V , P_V und ϱ_V , wenn $V \rightarrow \infty$?
- was geschieht mit den z_k , wenn $V \rightarrow \infty$?

● **Antworten:** (ohne Beweis; vgl. Ref. [3.3, 3.4])

- einige der z_k nähern sich der positiven reellen Achse, bzw. werden für **unendlich großes V** positiv, reell (z.B. z_0 in der Abbildung unten)
- $\Xi_\infty = \lim_{V \rightarrow \infty} \Xi_V$ ist dann als Funktion von z auf der positiven, reellen Achse nur noch **stückweise analytisch**, d.h. es kann unter Umständen zu **Unstetigkeiten in gewissen Ableitungen von $\ln \Xi_\infty$** und somit zu **Phasenübergängen** kommen; Ξ_∞ selbst ist aber **stetig und monoton wachsend**
- bei Systemen endlicher Größe (also $N < \infty$) treten somit **keine Phasenübergänge** auf



Nullstellen von Ξ_∞ in der komplexen z -Ebene für ein **unendlich großes System**. Die Gebiete R_1 und R_2 sind frei von Nullstellen, z_0 ist eine Nullstelle auf der positiven, reellen Achse.

sei

$$\beta P = \frac{P}{k_B T} = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \ln \Xi_V$$

dann gelten folgende Aussagen (ohne Beweis):

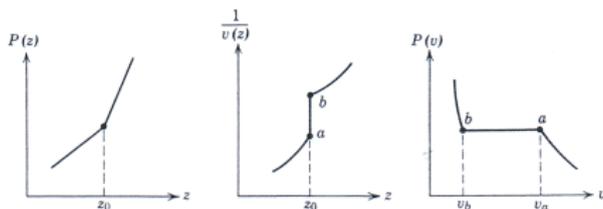
- βP ist
 - wohldefiniert für alle positiven, reellen z
 - stetig und monoton wachsend in z
 - unabhängig von der Form des Volumens (sofern die Oberfläche des Volumens nicht schneller anwächst als $V^{2/3}$)
- in offenen Gebieten, R_1, R_2, \dots (vgl. Abbildung auf der vorangehenden Seite), in denen kein positives, reelles z_k liegt (also in Bereichen der Analytizität), gilt weiters
 - $\frac{1}{V} \ln \Xi_V$ konvergiert für $V \rightarrow \infty$ gegen die analytische Grenzfunktion $\beta P = \beta P(T, z)$
 - in diesen Gebieten sind Ableitungen und Grenzwertbildung von $\ln \Xi_V$ vertauschbar, also

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \left[\left(\frac{\partial}{\partial \ln z} \right)^n \left(\frac{1}{V} \ln \Xi_V \right) \right] = \left(\frac{\partial}{\partial \ln z} \right)^n \left[\lim_{V \rightarrow \infty} \left(\frac{1}{V} \ln \Xi_V \right) \right] = \left(\frac{\partial}{\partial \ln z} \right)^n [\beta P(T, z)]$$

diese Funktion ist für alle n analytisch und für positive, reelle z monoton steigend

insbesondere erhält man für $n = 0$ und $n = 1$ die **Zustandsgleichungen**

$$\beta P = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \ln \Xi_V \quad \varrho = \frac{\partial}{\partial \ln z} \beta P$$



Links: P_V als Funktion von z ; **Mitte:** inverses, spezifisches Volumen $1/v = \langle N \rangle / V$ als Funktion von z ; **rechts:** P_V als Funktion von v für ein unendlich großes System. An der Stelle z_0 (vgl. Abbildung auf Seite 26) erfolgt ein Phasenübergang 1. Ordnung; links und rechts von z_0 existieren stabile Phasen; diese entsprechen offenen Intervallen der positiven, reellen z -Achse, die frei von Nullstellen sind.

Literatur

- 3.1 H.E. Stanley, *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*, Clarendon Press (Oxford, 1971).
- 3.2 C. Kittel, *Elementary Statistical Physics*, Wiley (New York, 1958).
- 3.3 C.N. Yang and T.D. Lee, Phys. Rev. **87**, 404 (1952).
- 3.4 T.D. Lee and C.N. Yang, Phys. Rev. **87**, 410 (1952).