

IV. Thermodynamik

IV.1. Extremaleigenschaften der thermodyn. Funktionen

thermodyn. Funktionen:

$$S = k_B \ln \Omega_{HK} = S(E, V, N)$$

$$F = -k_B T \ln Z_H = F(T, V, N) = E - TS$$

$$J = -k_B T \ln Z_{GH} = J(T, V, \mu) = F - \mu N$$

gilt
klassisch und
quantenstatist.

$$Z_H \stackrel{\text{klassisch}}{=} \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\Gamma e^{-\beta H(\Gamma)}$$
$$Z_H^{qm} = \int \rho \Omega_H = \sum_i e^{-\beta E_i}$$

1.HS (quasi-statisch)

$$dE = T ds + P dV - \mu dd$$

Betrachte Entropie eines abgeschlossenen Systems (isoliert)

$$dS \geq 0$$

„System im Gleichgewicht“

↔ Zunahme der Entropie

entspricht dem 2. HS der Thermodynamik für ein abgeschlossenes System und für ein quasistatisches Prozess

Falls der Prozess nicht quasistatisch ist, aber das System immer noch abgeschlossen.

$$S^{\text{eq}} - S \geq 0$$

Entropie im Endzustand (Gleichgewicht)

↑ Entropie im Anfangszustand

Im Gleichgewicht gilt in beide Richtungen:
 $dS = 0$

Entropie im nicht abgegrenzten
System (aber quasi-statistischer Prozess)

$$Tds \geq \delta Q \quad \text{--- Wärmemenge}$$

Benutze die 1. HS:

$$\delta Q = dE + PdV - \mu dN$$

Verbinde:

$$Tds \geq dE + PdV - \mu dN \quad (*)$$

bedenke nun die freie Energie

$$dF = E - TS$$

$$dF = d(E - TS) = dE - Tds - SdT$$

$$\begin{aligned} &\leq \cancel{dE} - \cancel{dE} - PdV + \mu dN - SdT \\ &\text{mit } (*) \rightarrow \end{aligned}$$

$$dF \leq -PdV + \mu dN - SdT$$

Bei einer Änderung des Systems, die V, N, T konstant lässt, gilt dann offensichtlich:

$$dF \leq 0$$

Bedeutung:

Freie Energie ist (bei festgehaltenen Variablen T, V, N) minimal im Gleichgewicht

(Folgt aus dem 2. HS & $TdS \geq \delta Q$)

Illustration:

Ising-Modell / Ferromagnet

$$H = -\frac{J}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} S_i S_j$$

$$S_i = \pm 1$$

$J > 0$: Ferromagnetische Kopplung

Für ein solches Ising-Modell kann die freie Energie \tilde{F} geschrieben werden in der Form

$$\tilde{F} = (T, N, m)$$

(z.B. London-Kristalle,
Molekularfeldnäherung)

mit $m = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle S_i \rangle$
 mittlere Magnetisierung
 ↑
 Kanon. Mittelwert

Nutze nun aus $d\tilde{F} \leq 0$

⇒ Gleichgewichtswert für m (m^g)
 folgt also aus den Bedingungen

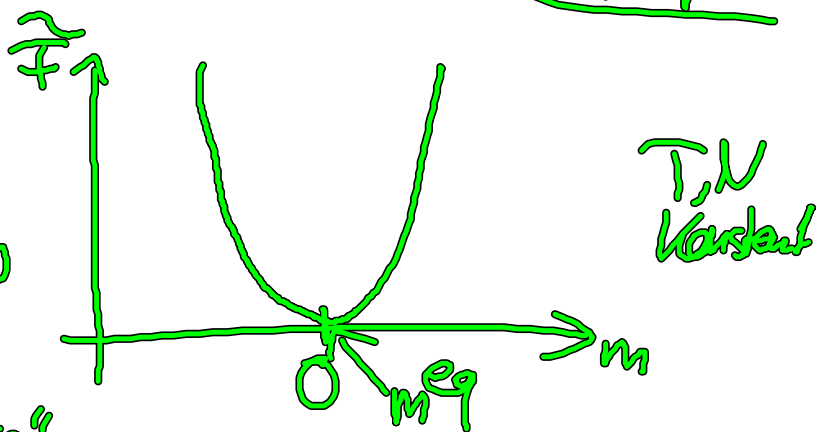
$$\left. \frac{\partial \tilde{F}}{\partial m} \right|_{m^g} = 0, \quad \left. \frac{\partial^2 \tilde{F}}{\partial m^2} \right|_{m^g} > 0$$

$$\tilde{F} = -k_B T \ln Z$$

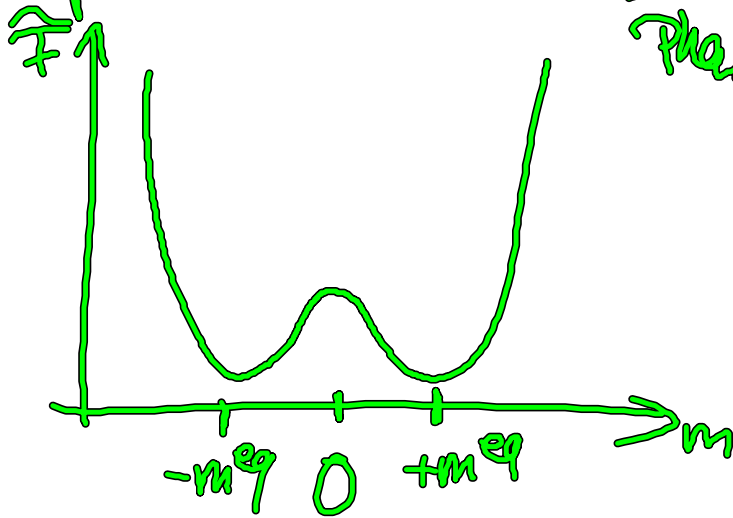
$$Z = \text{Sp} e^{-\beta H}$$

Qualitatives Verhalten

- hohe Temperaturen:
 keine mittlere Magnetisierung
 $m = \frac{1}{N} \sum_i \langle S_i \rangle = 0$
 „paramagnetische Phase“



- tiefe Temperatur: „Paranagel-Isol-Phase“



$$H = -\frac{J}{N} \sum_{ij} \sigma_i \sigma_j$$

Terranagnetismus
 $m \neq 0$!

Das hier beobachtete Ordnungszustand ist Karstend
 mit der Teilchen $\bar{F} = E - TS$

hohe Temperatur: Entropiedominiert
 \rightarrow System maximiert Unordnung!

tiefe Temperatur:

Energiedominiert

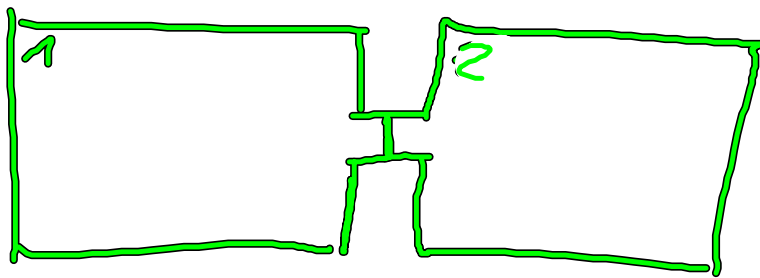
\rightarrow System versucht, Energie
 zu minimieren entsprechend
 der vorgegebenen Hamiltonfunktion!

analog zur Freien Energie (kanonisches System)
 kann man für die großkanon. Freie Energie zeigen:
 $(J = F - \mu N = E - TS - \mu N)$

$dJ \leq 0$ für T, V, μ constant
 J ist denfalls minimal im Gleichgewicht!

IV.2. Zusammenhang zu thermodynamischen Suszeptibilitäten: Stabilitätsbedingung

Betrachte 2 Systeme in Kontakt, Gesamtsystem
 ist abgeschlossen, Zwischenwand erlaubt Austausch
 von Wärme und Volumen (s.a. Kap II.7)



$$\begin{aligned}
 E &\approx E_1 + E_2 \\
 E &= \text{const} \\
 V &= V_1 + V_2 = \text{const} \\
 N_1 &= \text{const} \\
 N_2 &= \text{const}
 \end{aligned}$$

Gesamtentropie: $S \approx S_1 + S_2$ mit $S_1 = S_1(E_1, V_1)$
 $S_2 = S_2(E_2, V_2)$

Betrachte Änderung von S bei kleinen
 Änderungen der Parameter E_1, V_1, E_2, V_2

$$\begin{aligned}
 \delta S &= \frac{\partial S_1}{\partial E_1} \delta E_1 + \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \delta E_2 + \frac{\partial S_1}{\partial V_1} \delta V_1 + \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \delta V_2 \\
 &+ \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S_1}{\partial E_1^2} (\delta E_1)^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S_2}{\partial E_2^2} (\delta E_2)^2 \\
 &+ \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S_1}{\partial V_1^2} (\delta V_1)^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S_2}{\partial V_2^2} (\delta V_2)^2 \\
 &+ 2 \cdot \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S_1}{\partial E_1 \partial V_1} \delta E_1 \delta V_1 + 2 \cdot \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S_2}{\partial E_2 \partial V_2} \delta E_2 \delta V_2 \\
 &+ \text{Terme dritter Ordnung!}
 \end{aligned}$$

Dabei haben wir benutzt, dass

$$\text{z.B. } \frac{\delta^2 S}{\partial E_1 \partial V_2} = 0 \quad \text{da } S = S_1 + S_2!$$

benutze jetzt (s.a. Kap. II.7)

$$E = \text{const} \quad \delta E_1 = -\delta E_2$$

$$V = \text{const} \quad \delta V_1 = -\delta V_2$$

weiterhin $T_1 = T_2 = T$ im Gleichgewicht
 $P_1 = P_2 = P$

Damit verschwinden die Terme

1. Ordnung

$$\begin{aligned} \delta S \approx & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S_1}{\partial E_1^2} + \frac{\partial^2 S_2}{\partial E_2^2} \right) (\delta E_1)^2 \\ & + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S_1}{\partial V_1^2} + \frac{\partial^2 S_2}{\partial V_2^2} \right) (\delta V_1)^2 \\ & + \left(\frac{\partial^2 S_1}{\partial E_1 \partial V_1} + \frac{\partial^2 S_2}{\partial E_2 \partial V_2} \right) \delta E_1 \delta V_1 \end{aligned}$$

Gleichgewicht: E_1 und V_1 sollen sich so an,
dass S maximal wird!

→ Jede Fluktuation muss zu einer
Verringerung der Entropie
führen!

Vereinfachung: Wir betrachte 2 gleichzeitig
Subsysteme!

$$\Rightarrow \frac{\partial^2 S_1}{\partial E_1^2} = \frac{\partial^2 S_2}{\partial E_2^2} \quad \text{etc.}$$

Einsetzen:

$$\delta S \approx \frac{\partial^2 S_1}{\partial E_1^2} (dE_1)^2 + \frac{\partial^2 S_1}{\partial V_1^2} (dV_1)^2$$
$$+ 2 \frac{\partial^2 S_1}{\partial E_1 \partial V_1} dE_1 dV_1$$

$$\Rightarrow \delta S \leq 0 \quad ||$$

Änderung der Entropie bei einer Fluktuation groß von Gleichgewicht.

umschreiben:

$$\delta S = (\delta E_1, \delta V_1) \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 S_1}{\partial E_1^2} & \frac{\partial^2 S_1}{\partial E_1 \partial V_1} \\ \frac{\partial^2 S_1}{\partial V_1 \partial E_1} & \frac{\partial^2 S_1}{\partial V_1^2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta E_1 \\ \delta V_1 \end{pmatrix}$$

quadratische Form

$\delta S \leq 0$ ist offensichtlich

erhält, falls die Matrix der
2. Ableitungen negativ definit ist!

alternativ:
beide Eigenwerte
sind negativ!

$$\left(\begin{array}{l} \text{i) } \frac{\partial^2 S_1}{\partial E_1^2} < 0 \\ \text{ii) } \det(\dots) \geq 0 \\ \Leftrightarrow \frac{\partial S_1}{\partial E_1^2} \frac{\partial S_1}{\partial k_1^2} - \left(\frac{\partial^2 S_1}{\partial E_1 \partial k_1} \right)^2 \geq 0 \end{array} \right.$$

Lasse im Folgenden den Index 1 weg!

Zu i)

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} &= \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{1}{T} \right) \Big|_V = -\frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial E} \Big|_V \\ &= -\frac{1}{T^2} C_V^{-1} \end{aligned}$$

$$\text{mit } C_V = T \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_V = \frac{\partial E}{\partial T} \Big|_V$$

i) impliziert, dass

$$C_V \geq 0 !$$

"Thermische

Stabilitätsbedingung"!

Wärme Kapazität : Änderung von E
bei " von T

$C_V \geq 0$::

E erhöht sich bei Zunahme von T!

Beachte auch:

$C_V \geq 0$ ist konsistent mit der
statistisch-physikalischen Interpretation, weil da

$$C_V \sim \langle (\Delta E)^2 \rangle \\ \sim \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle$$

zu (c)

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

Längliche Rechnung (\Rightarrow Übung)

benutze $\left. \frac{\partial T}{\partial E} \right|_V = C_V^{-1}$

$$\left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_T = -V \chi_T^{-1}$$

mit $\chi_T = -\frac{1}{T} \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T$

isotherme
Kompressibilität

Dann folgt aus (i)

$$\frac{1}{T^3 V \chi_T C_V} \geq 0 !$$

mit $C_V \geq 0 \Rightarrow \boxed{\chi_T \geq 0} !$

beachte auch:

$$\chi_T \sim \left\langle (N - \langle N \rangle)^2 \right\rangle_V \quad \text{im großkanon. Ensemble}$$