

# IV. Thermodynamik

## IV. 1. Extremaleigenschaften der thermodyn Funktionen

thermodyn Funktionen:

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

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

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

gilt  
klassisch und  
quantenstatistisch!

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

1. HS (quantenstatistisch)

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

---

Betrachte Entropie eines abgeschlossenen Systems  
(isoliert)

$$dS \geq 0 \quad \text{„Streben ins Gleichgewicht“}$$

⇔ 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 Fällen:  
 $dS = 0$

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

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

Benutze die 1. HS:

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

Verbinde:

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

betrachte nun die freie Energie

$$dF = E - TS$$

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

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

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

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

(Folgerung aus dem 2. HS  
&  $Tds \geq \delta Q$ )

Illustration:

~~z~~ Ferromagnet / Ising-Modell

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

$$S_i = \pm 1$$

$J > 0$  : 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. Landau-Theorie, Molekularfeldnäherung)

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

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

$\Rightarrow$  Gleichgewichtswert für  $m$  ( $m^{\text{eq}}$ ) folgt also aus den Bedingungen

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

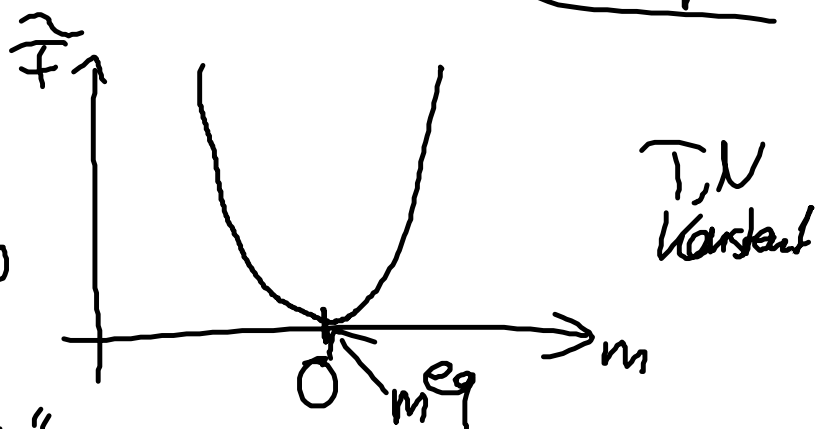
$$\tilde{F} = -k_B T N \ln Z$$

$$Z = \int \mathcal{D}\phi e^{-\beta H}$$

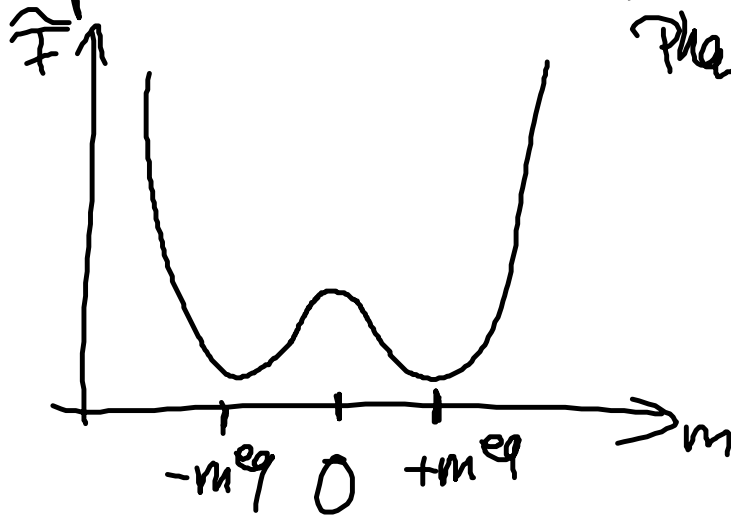
### Qualitatives Verhalten

- hohe Temperaturen:  
Keine mittlere Magnetisierung  
 $m = \frac{1}{N} \sum_i \langle S_i \rangle = 0$

„paramagnetische Phase“



- tiefe Temperatur: "ferromagnetische Phase"



$$H = -\frac{J}{N} \sum_{ij} S_i S_j$$

Ferromagnetismus  
 $m_{eq} \neq 0$  !

Das hier beobachtete Ordnungsverhalten ist Ursächlich  
 mit der Relation  $\hat{F} = E - TS$

hohe Temperatur: Entropie dominiert  
 $\rightarrow$  System maximiert Unordnung!

tiefe Temperatur:

Energie dominiert

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

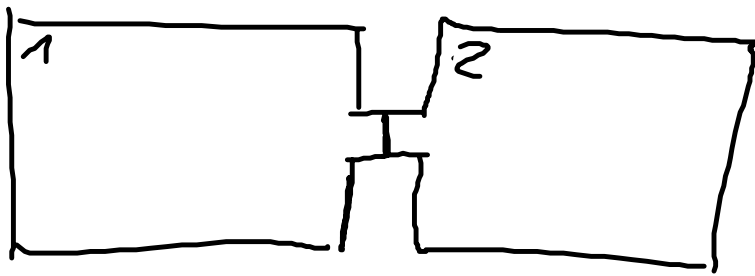
analog zur freien Energie (kanonisches System)  
 kann man für die großkanon. freie Energie zeigen:  
 $(J = F - \mu N = E - TS - \mu N)$

$dJ \leq 0$  für  $T, V, \mu$  constant  
 $J$  ist ebenfalls 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)

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

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



wätherin:  $T_1 = T_2 = T$  im Gleichgewicht  
 $P_1 = P_2 = P$

Damit verschwinde 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 ein,  
 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 weg vom Gleichgewicht.

Umzuschreiben:

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

quadratische Form

$\delta S \leq 0$  ist offensichtlich

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

alternativ:  
beide Eigenwerte  
sind negativ!

$$\left( \begin{array}{l} \text{i) } \frac{\partial^2 S_1}{\partial E_1^2} \leq 0 \\ \text{ii) } \det \left( \begin{array}{c} \cdot \\ \cdot \\ \cdot \end{array} \right) \geq 0 \\ \Leftrightarrow \frac{\partial^2 S_1}{\partial E_1^2} \frac{\partial^2 S_1}{\partial v_1^2} - \left( \frac{\partial^2 S_1}{\partial E_1 \partial v_1} \right)^2 \geq 0 \end{array} \right.$$

Lasse im Folgenden den Index 1 weg!

Zu i)

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

$$\text{mit } C_V = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V$$

i) impliziert, dass

$$C_V \geq 0 !$$

"Thermische

Stabilitätsbedingung"

Wärme Kapazität : Änderung von  $E$   
bei " von  $T$

$$C_V \geq 0 \therefore$$

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

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

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

Dann folgt aus (c)

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

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

beachte auch:

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