

Dritter HS: Absolutes Temperatur nullpunkt.

Nernst: isotherme Prozesse (chem. Reaktionen, Phasenübergänge, Druckänderung etc.) bedingen ein ΔS . Es gilt: $\Delta S \rightarrow 0$ für $T \rightarrow 0$ (Nernstsches Theorem)

Plancksche Form: $\lim_{T \rightarrow 0} \frac{S(T)}{N} \rightarrow 0$

Betrachte Dichtematrix: $\hat{\rho} = \frac{e^{-\beta \hat{H}}}{\int_{\mathcal{H}} e^{-\beta H}} = \frac{\sum_n e^{-\beta E_n} |n\rangle\langle n|}{\sum_n e^{-\beta E_n}}$

$$= \frac{\hat{P}_0 + \sum_{E_n > E_0} e^{-\beta(E_n - E_0)} |n\rangle\langle n|}{\bar{g} + \sum_{E_n > E_0} e^{-\beta(E_n - E_0)}}$$

wobei \hat{P}_0 der Projektionsoperator auf den Grundzustand ist. Im Limes $T \rightarrow 0$ ergibt sich:

$$\hat{\rho}(T=0) = \frac{\hat{P}_0}{\bar{g}} \Rightarrow S(T=0) = -\ln_3 \langle \log \hat{\rho} \rangle = \ln_3 \bar{g}$$

Selbst wenn $\bar{g} = \mathcal{O}(N)$ wird $\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{S(T=0)}{N} = 0$.

Thermodynamische Konsequenzen:

Wärme Kapazität ($X=p, V$): $C_X = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_X \leadsto S(T) - S(0) = \int_0^T \frac{C_X(T')}{T'} dT'$

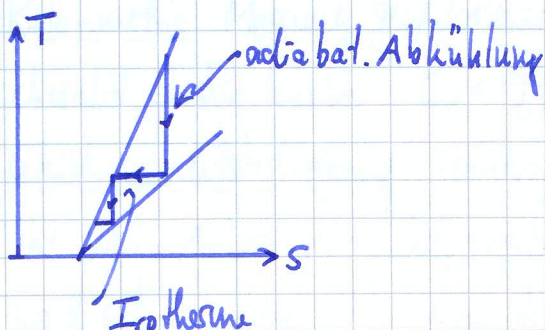
$\Rightarrow C_X(T) \rightarrow 0$ für $T \rightarrow 0$ denn sonst wäre $S(T) = S(0) + \infty = \infty$.

D.h., dass wir schreiben können, dass $C_X(T) = T^\alpha (a + bT^\beta + \dots)$ mit $\alpha, \beta > 0$

$$\Rightarrow S(T) = S(0) + T^\alpha \left(\frac{a}{\alpha} + \frac{bT^\beta}{\alpha + \beta} + \dots \right)$$

Ebenfalls verschwinden andere Ableitungen, z.Bsp. $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \rightarrow 0, T \rightarrow 0$

\Rightarrow "Handhabe" am System geht gegen null, und $T=0$ könnte experimentell nur in ∞ vielen Schritten erreicht werden:



Zustentropie: (i-) ungekoppelte Spins: N Kerne mit Spin s haben $(2s+1)^N$ Spineinstellungen

$\Rightarrow S(T=0) = N \ln_3 (2s+1)$. Bei $s=1/2$ also $S(T=0) = N \ln_3 2$. Hier also $\bar{g} = C^N, C > 1$

$\Rightarrow S(T=0)/N = S_0 > 0$.

(ii.) Metastabile Molekülkristalle, Bsp. kristallines CO

$T > 0$: Anordnung CO-OC-OC-CO-... ungeordnet

$T = 0$: ideal CO-CO-CO-..., aber exptl. ist bei $T \approx 0$ das System immer noch ungeordnet (metastabiler Zustand): $S(0) = \log \log 2^N = N \log \log 2$.

(iii.) Rasch abgekühlte Legierungen, Gläser...

(iv.) Eis: verschiedene Möglichkeiten, wie H zwischen den O sitzt

5.3. Thermodynamische Potentiale

Betrachte Freie Energie $F(T, V, N)$ mit natürlichen Variablen T, V, N und den konjugierten Größen $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{N, V}$, $p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T, N}$, $\mu = -\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T, V}$ Zustandsgleichung.

Die innere Energie ist $E(S, V, N)$, etc. Wie lassen sich die Potentiale ineinander transformieren?

In der klass. Mechanik wurde die Legendre-Transformation einer Funktion $f(x_1, x_2, \dots)$ mit Variablen x_1, x_2, \dots in eine Funktion $g(y_1, y_2, \dots)$ mit $y_i = y_i(x_1, x_2, \dots) = \partial f / \partial x_i$ eingeführt:

$$g(y_1, y_2, \dots) = f(x_1, x_2, \dots) - \sum_{i=1}^m x_i y_i, \text{ wobei: } m \leq \left\{ \# \text{ des } x_i \right\}. \text{ Es gilt } x_i = -\frac{\partial g}{\partial y_i}.$$

$$\text{Bew.: } df = \sum_{i=1}^m (x_i dy_i + y_i dx_i) = dg \text{ und } df = \sum \frac{\partial f}{\partial x_i} dx_i = \sum y_i dx_i;$$

$$dg = \sum_{i=m+1}^M y_i dx_i + \sum_{i=1}^m x_i dy_i \Rightarrow x_i = -\frac{\partial g}{\partial y_i} \text{ für } 1 \leq i \leq m \wedge y_i = \frac{\partial g}{\partial x_i} \text{ für } m+1 \leq i \leq M$$

Variable und Ableitung der Funktion nach der Variable tauschen ihre Rolle.

Innere Energie: $E = E(S, V, N)$ und $dE = TdS - pdV + \mu dN$

Eulergl.: $E = TS - pV + \mu N$ & Gibbs-Zukunw.: $SdT - Vdp + Nd\mu = 0$.

Kalorimetrie: Messung geschlossener ($dN=0$) und isochorer ($dV=0$) Systeme $\Rightarrow dE = \delta Q_{p, V} = TdS$

charakt. Größe hierbei: $C_V = \frac{dQ}{dT} = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V, N}$, also $C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V, N} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V, N} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V, N}$

Gleichgewichtsbedingung: isentroper Prozess im geschlossenen System: $dE = \delta A_{\text{rev}} \leq \delta A_{\text{irrev}}$

ist keine Arbeit verrichtet, so gilt offenbar: $dE \leq 0 \Rightarrow$ das sich selbst überlassene System wird sich zu einem Minimum der inneren Energie entwickeln.

Enthalpie: $H(S, p, N) = E^{[V]}(S, V, N) = E(S, V, N) + pV = TS - pV + \mu N = TS + \mu N$

$$dH = dE + pdV + Vdp = TdS + Vdp + \mu dN \text{ und } V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S, N}.$$

Spez. Wärmekapazität: reversibler, isobarer Prozess, bei dem nur Volumenarbeit verrichtet wird: $dH = dE + pdV = \delta Q_{rev} + \delta W_{rev} + pdV = TdS - pdV + \mu dN + pdV$
 $= \delta Q_{rev}$

$$\Rightarrow C_p = \frac{\delta Q}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,N} \xrightarrow{H(S,p,N)} C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p,N} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,N} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,N}$$

id. Gas: $E = \frac{3}{2} k_B T \cdot N$. Aus $pV = N k_B T \Rightarrow H = E + pV = \frac{5}{2} N k_B T \Rightarrow C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{3}{2} N k_B$
 $C_p = \frac{5}{2} N k_B T \Rightarrow C_p - C_v = N k_B \rightsquigarrow$ bei $p = \text{const.}$ ist mit Erwärmung verknüpft \Rightarrow Volumenarbeit notwendig.

Gleichgewicht: geschlossenes isentrop-isobares System, reversibel: $\delta W_{rev} = -pdV$ & $\delta Q_{rev} = TdS$

$$dH = dE + pdV + Vdp = \underbrace{\delta Q_{rev}}_{=0} + \underbrace{\delta W_{rev}}_{=TdS} + pdV; \quad \delta W_{rev} = \underbrace{\delta W_{vol}^{rev}}_{-pdV} + \delta W_{rest}$$

$$dH = \delta W_{rest} \leq \delta W_{irrev}; \text{ volle. abgeschlossen: } dH \leq 0.$$

Schnelle chemische Prozesse (z. Bsp. Motor): praktisch adiabatisch und $\delta Q \approx TdS \approx 0$

Exotherme Reaktion (Gips. endotherm): $\Delta H < 0 \rightsquigarrow$ Reakt. läuft spontan ab.

Freie Energie: $F(T, V, N) = E^{[S]}(S, V, N) = E - TS = -pV + \mu N$

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN; \text{ Gleichgewicht: } dF \leq 0.$$

Freie Enthalpie: $G(T, p, N) = E^{[S,V]}(S, V, N) = E - TS + pV = \mu N$

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

mit $G(T, p, \lambda N) = \lambda G(T, p, N)$ & $\lambda = 1/N \rightsquigarrow N G(T, p, 1) = G(T, p, N) \Rightarrow \mu(T, p) = G(T, p, 1)$

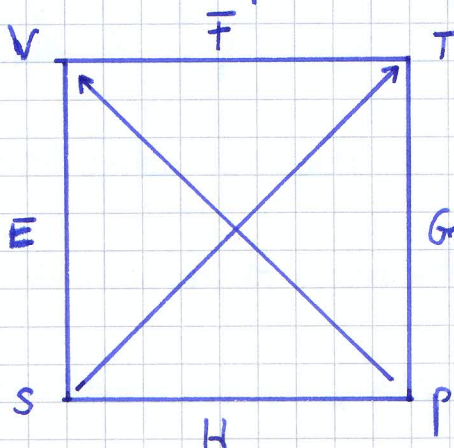
ausserdem mit $H = G + TS \rightsquigarrow H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{N,p} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T}\right)$ Helmholtzgleichung

Gleichgewicht: $dG \leq 0$.

Grosses Potential: $\Omega = E^{[S,N]}(S, V, N) = -pV$ & $d\Omega = -SdT - pdV - Nd\mu = d\Omega(T, V, \mu)$

Gleichgewicht: $d\Omega \leq 0$.

"Thermodyn. Viereck":



$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S = -p$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V = T$$

Maxwell-Relationen: Totales Differential der Fkt. $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$:

$$df = \sum_{i=1}^n h_i dx_i \Rightarrow \text{Koeffiziente müssen } \frac{\partial h_i}{\partial x_j} = \frac{\partial h_j}{\partial x_i} \text{ erfüllen}$$

Für E folgt damit aus $dE = TdS - pdV + \mu dN$, dass

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

Dies sind die Maxwellrelationen für E .

Isotrope Druckabhängigkeit der inneren Energie:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_{T,N} &= \left(\frac{\partial E(S,V,N)}{\partial p}\right)_{T,N} = \underbrace{\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,N}}_{\text{mit } S\text{-Abh. zu finden}} \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,N}}_{\text{Prozessvorgabe}} + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,N} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,N} \\ &= T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,N} + (-p) \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,N} \quad \begin{array}{l} \text{Maxwell} \\ \text{für } G \end{array} - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N} - p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,N} \end{aligned}$$

mit $\alpha \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N}$ isobarer thermischer Ausdehnungskoeff.

$\kappa \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,N}$ isotrope Kompressibilität

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_{T,N} = V(p\kappa - T\alpha).$$

Verschiedene Phasen & Komponenten.

$\alpha = 1, \dots, K$ Komponenten (Stoffe, Teilchenarten) & $i = 1, 2, \dots, P$ Phasen (fest, ...)

$N_\alpha^{(i)}$ Zahl Teilchen der Komponente α in Phase i

$N^{(i)} = \sum_\alpha N_\alpha^{(i)}$ Gesamtzahl Teilchen in Phase i $\therefore \sum_\alpha \frac{N_\alpha^{(i)}}{N^{(i)}} = 1$

$N_\alpha = \sum_i N_\alpha^{(i)}$ Gesamtzahl Teilchen der Komponente α

Druck & Temperatur seien gegeben \Rightarrow System entwickelt sich so, dass freie Enthalpie G minimal

$G = \sum_i G_i^{(i)}$ im Ggw. muss Variation von G verschwinden, $\delta G = 0$ aufgrund $\delta N_\alpha^{(i)}$

Gesamtzahl Teilchen einer Sorte α konstant: $\sum_i N_\alpha^{(i)} = N_\alpha \Leftrightarrow \sum_i \delta N_\alpha^{(i)} = 0$ (*)

mit Lagrange-Multiplikatoren λ_α :

$$\delta G = \sum_i \sum_\alpha \left(\frac{\partial G_i^{(i)}}{\partial N_\alpha^{(i)}} - \lambda_\alpha \right) \delta N_\alpha^{(i)} = 0$$

Insgesamt $\exists P \cdot K$ Variationen $\delta N_\alpha^{(i)}$ sind K durch (*) festgelegt (K Gl.).

\rightarrow bestimme λ_α so, dass K der $P \cdot K$ Klammer in δG verschwinden $\Rightarrow (P-1)K$ Variationen sind wirklich unabhängig, und diese Klammern müssen $= 0$ sein

$$\Rightarrow \frac{\partial G_i^{(i)}}{\partial N_\alpha^{(i)}} = \lambda_\alpha \quad \text{oder} \quad \mu_\alpha^{(i)} = \lambda_\alpha \Rightarrow \text{chem. Potential eines Stoffes im Gleichgewicht ist identisch in allen Phasen!}$$

Thermisch-mechanisches Gleichgewicht zuden: $T_1 = T_2 = \dots = T_P$ & $p_1 = p_2 = \dots = p_P$

zu erfüllende Gleichungen: $T_i: (P-1); p_i: (P-1); \mu_\alpha^{(i)}: (P-1)K$

= $2(P-1) + (P-1)K$ unabh. Gl. zwischen Phase P .

Systemvariablen: P Temperaturen, P Drücke, in jeder Phase $K-1$ unabhängige Konzentrationen der K Komponenten $\Rightarrow 2P + (K-1)P$ intensive Variable, von welchen aber $2(P-1) + (P-1)K = (K+2)(P-1)$ durch Gleichgewichtsbed. festgelegt

$$\Rightarrow \underline{F} = \# \text{ freie Variable} = \# \text{ thermodyn. Freiheitsgrade} = 2P + (K-1)P - (K+2)(P-1) = \underline{K - P + 2}$$

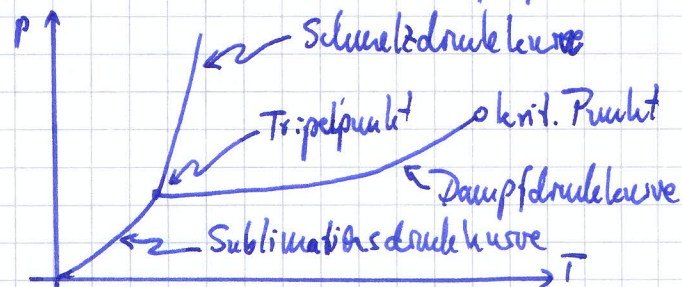
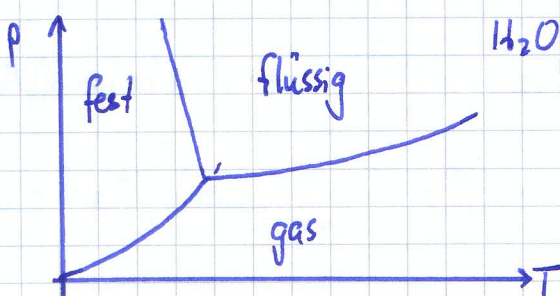
Gibbssche Phasenregel: bei einem K -Komponentensystem mit P Phase $\exists F$ Freiheitsgrade.

Einkomponentensysteme: $K=1 \Rightarrow F=3-P \Rightarrow$ es können 1, 2, oder 3 Phasen \exists

Eine Phase: $F=2$, charakterisiert z. Bsp. durch T, p . Ist z. Bsp. N bekannt, so ist $G(T, p, N) = N \mu(p, T)$ homogenes System

Zwei Phasen: $F=1$, nur eine Größe frei wählbar, z. Bsp. $T \Rightarrow p=p(T)$ & $\mu=\mu(T)$
nur extensive Größe frei, z. Bsp. N_1, N_2 (# Teilchen in der Phase)

Drei Phasen: $F=0$ \rightarrow alle intensive Größen festgelegt & N_1, N_2, N_3 frei \Rightarrow Tripelpunkt



Clausius-Clapeyron-Gleichung $K=1$: eincomp. System, welches in $P=2$ Phasen existiert 171

Gleichgewicht: T & p gegeben. Frage: wie muss Druck geändert werden, wenn Temperatur T um dT infinitesimal umjustiert wird, damit beide Phasen immer noch im Ggw. existieren.

Gleichgewichtsbed.: $T_1 = T_2 = T$; $p_1 = p_2 = p$; $\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T)$

Starke mit Gibbs-Duhem: $SdT - Vdp + Nd\mu = 0 \Rightarrow d\mu_i = -\frac{S_i}{N_i}dT + \frac{V_i}{N_i}dp$, $i=1,2$

mit Entropiedichte $s_i = S_i/N_i$ und spez. Volumen $v_i = V_i/N_i$:

Es muss nach Temp./Druckänderung gelten: $d\mu_1 = d\mu_2 \Rightarrow$

$$\underline{\underline{\frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} \quad \text{Clausius-Clapeyron-Gl.}}}$$

Hierbei ist $\Delta q_{12}(T) = T(s_2 - s_1)$ die spezifische Phasenumwandlungswärme $\Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta q_{12}(T)}{T(v_2 - v_1)}$

Ist Phase 1 flüssig & Phase 2 gas $\Rightarrow v_2 \gg v_1 \Rightarrow \frac{dp}{dT} \approx \frac{\Delta q_{fl-g}(T)}{T v_2}$ Clausius-Clapeyron Dampfdruckkurve

Ann., Gasphase sei id. Gas $\Rightarrow v_2 = k_B T / p \Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{p \Delta q_{fl-g}(T)}{k_B T^2}$

$$\Rightarrow p(T) = p_0 \exp\left(-\frac{\Delta q_{fl-g}(T)}{k_B} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right]\right)$$

Analoges Ergebnis für fest-gas Übergang.

Bei fest-flüssig gilt $v_1 \approx v_2 \Rightarrow$ Ableitung $\frac{dp}{dT}$ wird sehr gross. Je nachdem, wie v_{fl} & v_{fest} grösser/kleiner sind, wird dp/dT pos/neg.

5.4. Phaseübergänge

Van der Waals-Gas: einfaches Modell, welches qualitativ Phaseübergänge beschreibt.
(van der Waals 1873, Maxwell 1874)

Freie Energie des vdW-Gases aus Virialentwicklung & Lennard-Jones-Potential:

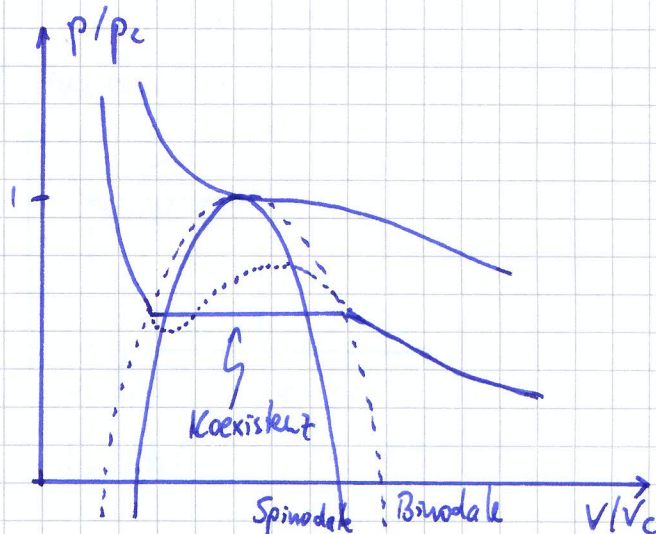
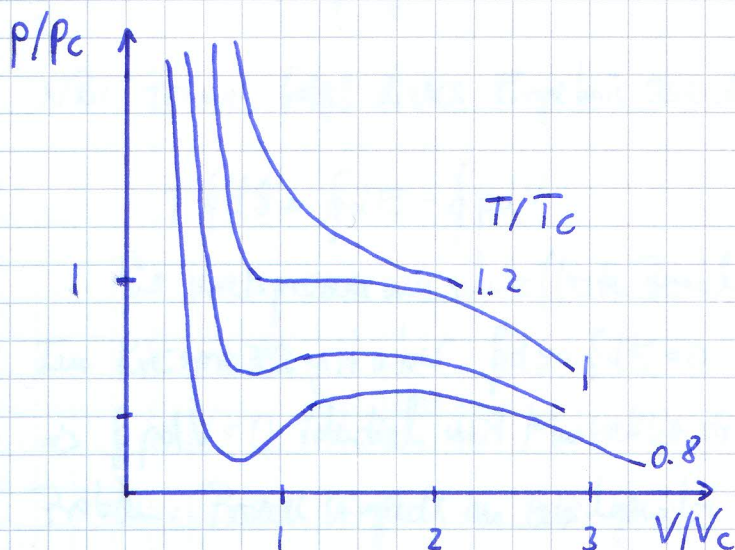
$$F = V \left(n k_B T \log\left(\frac{\lambda^3 n}{e(1-bn)}\right) - an^2 \right) \quad (*)$$

Via Differentiation: $p = \frac{n k_B T}{1-bn} - an^2$; $S = k_B N \left(\log\left(\frac{V-bN}{N \lambda^3}\right) + \frac{5}{2} \right)$; nur abstoßender Teil

$$\mu = k_B T \left(\log\left(\frac{\lambda^3 n}{1-bn}\right) + \frac{bn}{1-bn} - 2an \right) - 2an$$

$$\text{mit } E = F + TS \Rightarrow E = \frac{3}{2} N \ln_B T - a \frac{N^2}{V}$$

↑ nur ausziehender Teil



$T < T_c$: 2 Extrema.

$T = T_c$: 2 Extrema fallen zusammen \rightarrow Wendepunkt mit $\frac{\partial P}{\partial V} = \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} = 0$

$$\Rightarrow V_c = 3bN; \quad \ln_B T_c = \frac{8a}{27b}; \quad p_c = \frac{a}{27b} \quad \text{und} \quad \frac{N \ln_B T_c}{p_c V_c} = \frac{8}{3} \approx 2.7.$$

Innerhalb des Binodalen: Phaseübergang (Maxwellkonstruktion, s.u.)

Innerhalb des Spinodalen: instabiles Bereich mit $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T > 0$ i.e. negative Kompressibilität

Im Koexistenzbereich \exists 2 Phasen mit Volumina V_1, V_2 und Dichte n_1, n_2 . Mit der Dichte ϕ der freien Energie, also $F = V\phi(T, n)$ verallgemeinern wir (*) zu

$$\bar{F} = V_1 \phi(T, n_1) + V_2 \phi(T, n_2).$$

Gleichgewicht: F minimal mit Nebenbed., dass $N = V_1 n_1 + V_2 n_2 = \text{const.}$

\rightarrow für infinitesimale Variationen $\delta N_1 = V_1 \delta n_1 = -\delta N_2 = -V_2 \delta n_2$ in Umgebung des Minimums

$\rightarrow \delta F = (\mu_1, -\mu_2) \delta N_1 = 0$, wie zu erwarten war (s. Kap. Phasekoex. oben).

vdW-Modell gibt uns differenzierbare Fkt. ϕ , die zwischen den Gleichgewichtswerten n_1, n_2 interpoliert.

Es gilt die Gibbs-Duhem Relation in der Form $\mu = \frac{\partial \phi}{\partial n} = \frac{F + pV}{N}$

$$\Rightarrow p(V_2 - V_1) = - (F_2 - F_1)$$

$$\text{Es gilt aber } F_2 - F_1 = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right) dV = - \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV \Rightarrow \underline{p(V_2 - V_1) = \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV}$$

Maxwellkonstruktion