

① Phasenübergänge

In unserer Diskussion der thermodynamischen Potentiale hatten wir festgehalten, daß ebenjene thermodynamische Potentiale im Gleichgewicht (bei festgehaltenen natürlichen Variablen) einem Minimum zustreben. Speziell für die freie Energie hatten wir gesehen, daß diese Minimierung einen Wettstreit zwischen Energie und Entropie, zwischen "Ordnung" und "Unordnung", impliziert:

$$F = E - TS$$

Gewichtung
↓
 $F = E - TS$
↑ ↓
Ordnung Unordnung

Bei hohen Temperaturen wird die Unordnung stärker gewichtet, bei niedriger die Ordnung. Diese unterschiedliche Gewichtung kann zur Ausprägung verschiedener Phasen führen. Bei hohen Temperaturen dominiert eine Phase hoher Entropie (und niedriger Energie), bei tiefen Temperaturen eine Phase mit niedriger Entropie (und hoher Energie).

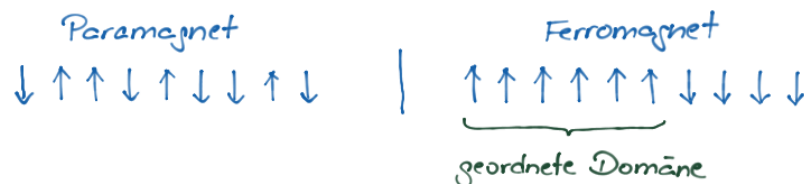
Bei der konkreten Berechnung der freien Energie eines Systems haben wir uns bisher auf Systeme ohne Wechselwirkungen (freie Systeme) beschränkt, d.h. wir haben uns bislang auf Energiefunktionale beschränkt, die sich als einfache Summe über die Freiheitsgrade und ohne das Auftreten von paarweisen (oder komplizierteren) Termen formulieren lassen. Schließt man derartige Wechselwirkungen in die Betrachtung ein, ergeben sich eine Reihe neuerlicher Effekte. Besonders faszinierend ist dabei das Auftreten von Phasenübergängen, bei denen kleine Änderungen der Systemparameter (etwa der Temperatur) dazu führen, daß sich qualitative Eigenschaften des Systems schlagartig verändern.

Beispiele:

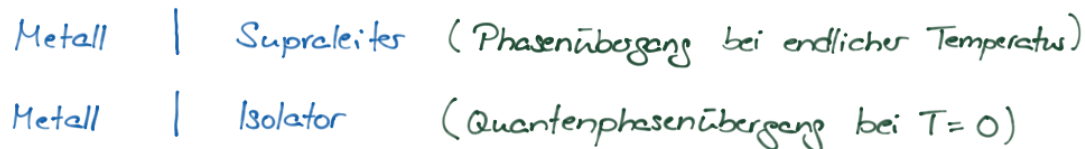
• Phasen der Materie



• Ferromagnetische Phasen



• Quantenmechanische Phasen:

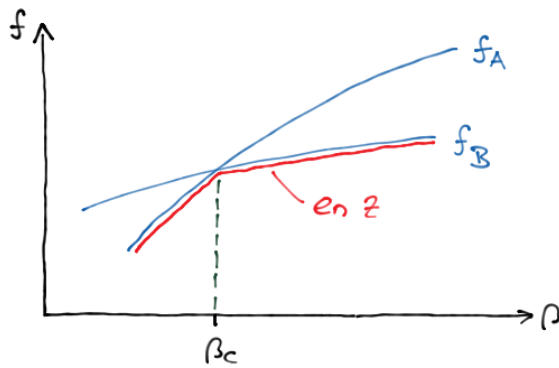
Warum treten Phasenübergänge so plötzlich auf?

Wir wollen annehmen, daß wir einzelne Mikrozustände nach Phasen (A und B) unterscheiden können. Dann können wir die kanonische Zustandssumme Z (und damit auch die freie Energie $F = -k_B T \ln Z$) formulieren als

$$Z = \sum_r e^{-\beta E_r} = \sum_{r:A} e^{-\beta E_r} + \sum_{r:B} e^{-\beta E_r}$$

$$= e^{-\beta N \underline{f_A(\beta, \lambda)}} + e^{-\beta N \underline{f_B(\beta, \lambda)}} \quad \text{freie Energiedichten } f_A, f_B \sim O(1)$$

$$\stackrel{N \gg 1}{\approx} e^{-\beta N \min[f_A, f_B]} \quad \begin{array}{l} \text{wenn } f_A < f_B \text{ dominiert (für } N \gg 1 \text{) der erste Term,} \\ \text{wenn } f_A > f_B \text{ entsprechend der zweite} \end{array}$$



Die Temperatur, bei der $f_A = f_B$ ist, definiert die kritische Temperatur des Systems.

Im vorliegenden Fall wird sie durch einen "Knick" der freien Energie ($\rightarrow$ Sprung der Entropie $\rightarrow$ latente Wärme) markiert.

Es gibt aber auch Fälle, bei denen f_A und f_B die gleiche Ableitung bei β_c haben. Dann ergibt sich keine latente Wärme, aber gegebenenfalls zeigen höhere Ableitungen der freien Energie einen Sprung.

Dies führt uns zu einer ersten Klassifikation von Phasenübergängen (Ehrenfest):

Phasenübergang erster Ordnung: freie Energie ist kontinuierlich, ihre erste Ableitung hat bei β_c einen Sprung ($\rightarrow$ latente Wärme)

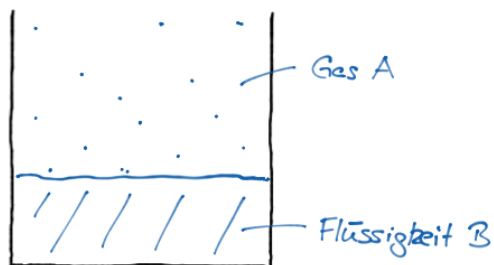
Phasenübergang zweiter Ordnung: freie Energie und ihre erste Ableitung kontinuierlich, zweite Ableitung hat bei β_c einen Sprung

Dieses Ehrenfest'sche Klassifikationsschema ist heute obsolet, da sich Phasenübergänge auch in anderen Nichtanalytischen thermodynamischen Potentiale widerspiegeln, die hier nicht betrachtet wurden. Dazu gehören etwa Divergenzen von Ableitungen thermodynamischer Potentiale (wie etwa der spezifischen Wärme = 2. Ableitung der freien Energie).

Heute unterscheiden wir zwischen Phasenübergängen erster Ordnung (latente Wärme) und kontinuierlichen Phasenübergängen, bei denen die spezifische Wärme oder geeignete Suszeptibilitäten divergieren. Kontinuierliche Phasenübergänge lassen sich durch einen sich kontinuierlich ändernden Ordnungsparameter ($\rightarrow$ Landau-Theorie) beschreiben. Zu den kontinuierlichen Phasenübergängen gehören auch topologische Phasenübergänge (Kosterlitz-Thouless), deren Beschreibung mit dem Nobelpreis 2016 ausgezeichnet wurden.

Phasengleichgewichte

Wir betrachten ein System aus Teilchen, die zwei verschiedene Phasen ausprägen können, z.B. flüssig und gasförmig. Teilchen können frei von einer in die andere Phase übergehen und die beiden Phasen befinden sich in einem Gleichgewicht.



Gleichgewicht: Die Zahl der Teilchen, die pro Zeiteinheit vom gasförmigen in den flüssigen Zustand übergehen, ist gleich der Zahl der Teilchen, die den umgekehrten Schritt machen.

$$N_A + N_B = N = \text{const.}$$

Betrachten wir eine Situation, die durch eine gegebene (konstante) Temperatur und einen gegebenen (konstanten) Druck beschrieben werden kann:

$$T = \text{const.} \quad p = \text{const.}$$

Das thermodynamische Potential mit entsprechenden natürlichen Variablen ist die freie Enthalpie $G(T, p, N) = N \cdot \underbrace{g(T, p)}_{\text{intensiv}}$

Es gilt: $dG = d(E - TS + pV)$

$$= (TdS - pdV + \mu dN) - (TdS + SdT) + (pdV + Vdp)$$

$$= -SdT + Vdp + \mu dN \quad \rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,p} = \mu$$

wegen $G(T, p, N) = N \cdot g(T, p)$

$$\rightarrow \mu(T, p) = g(T, p)$$

Das chemische Potential entspricht also der freien Enthalpie pro Teilchen.

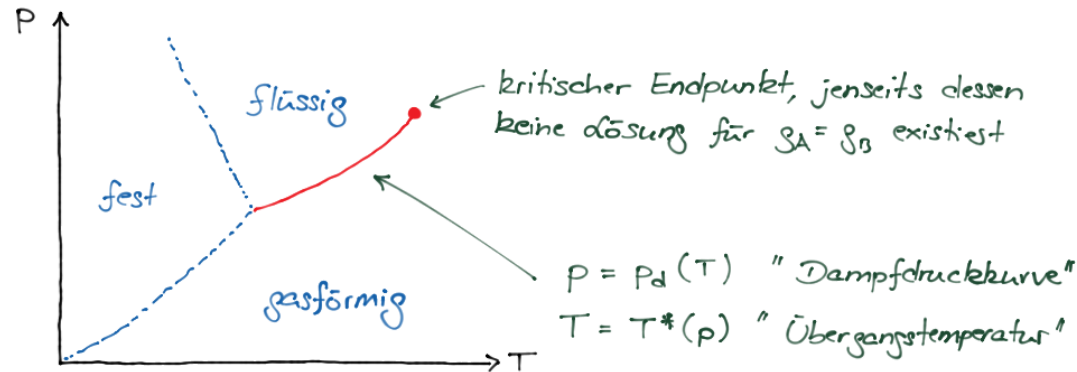
Wenn nun $g_A(T, p)$ bzw. $g_B(T, p)$ die freien Enthalpien (pro Teilchen) in Phase A bzw. Phase B sind, dann gilt für die Gesamtentropie des Systems

$$S_{\text{total}} = -\beta N_A \cdot g_A(T, p) - \beta N_B \cdot g_B(T, p)$$

Diese Gesamtentropie gibt es zu maximieren. Ist $g_A < g_B$ impliziert dies $N_A = N$ und $N_B = 0$, d.h. alle Teilchen des Systems sind in Phase A; für $g_B < g_A$ ist es umgekehrt. Für $g_A = g_B$ ist die Entropie als Funktion von N_A und N_B flach, d.h. die Phasen A und B koexistieren.

$$g_A(T, p) = g_B(T, p) \quad \text{Bedingung für Koexistenz der Phasen}$$

Diese Gleichung definiert dort wo sie eine Lösung hat eine Kurve im (T, p) -Diagramm



Entlang dieser Koexistenzlinie ist per Definition $g_A = g_B$. Die Ableitungen nach T und p können sich aber unterscheiden, d.h. Entropie und spezifisches Volumen v/N unterscheiden sich auf den beiden Seiten $\rightarrow$ Sprung entlang der Linie.

$$\text{Entlang der Koexistenzkurve } g_A(T, p_d(T)) = g_B(T, p_d(T))$$

partielle Ableitung nach der Temperatur T

$$\underbrace{\left(\frac{\partial g_A}{\partial T}\right)_p}_{-s_A} + \underbrace{\left(\frac{\partial g_A}{\partial p}\right)_T}_{v_A} \cdot \frac{dp_d}{dT} = \underbrace{\left(\frac{\partial g_B}{\partial T}\right)_p}_{-s_B} + \underbrace{\left(\frac{\partial g_B}{\partial p}\right)_T}_{v_B} \cdot \frac{dp_d}{dT}$$

$$\text{denn } dG = -SdT + Vdp \rightarrow dg = -\underbrace{\frac{S}{N}}_s dT + \underbrace{\frac{V}{N}}_v dp$$

$$\rightarrow \frac{dp_d}{dT} = \frac{s_A - s_B}{v_A - v_B} = \frac{q}{T(v_A - v_B)} \quad \text{mit } s_A - s_B = \frac{S_A - S_B}{N} = \frac{Q}{TN} = \frac{q}{T}$$

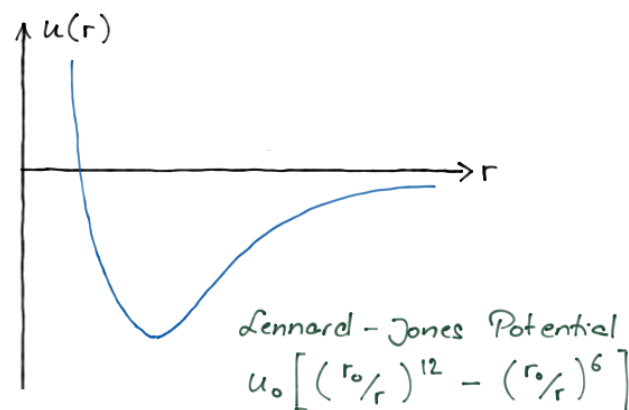
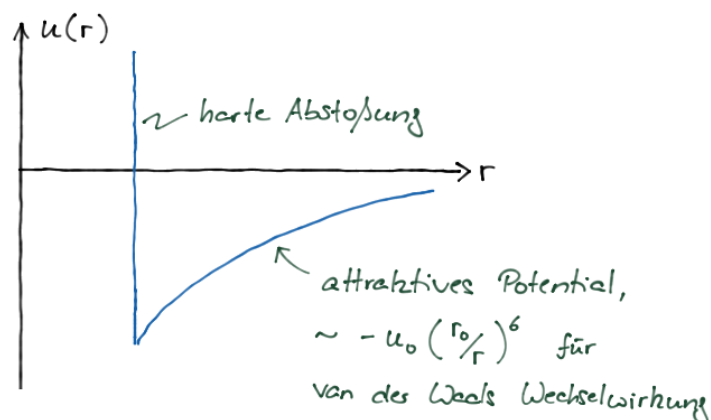
(Clausius - Clapeyron - Gleichung)

Die Clausius-Clapeyron Gleichung verbindet die Steigung der Dampfdruckkurve (zu gegebener Temperatur T) mit dem Unterschied der spezifischen Volumen V/N in den beiden Phasen und dem spezifischen Entropieunterschied der beiden Phasen am Übergangspunkt $S_A - S_B = q/T$.
 Hierbei ist q die spezifische latente Wärme des Übergangs.

Das van der Waals Gas

Wir betrachten ein Gas aus N Teilchen mit einer paarweisen Wechselwirkung

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{i < j} \underbrace{u(|\vec{q}_i - \vec{q}_j|)}_{\text{Wechselwirkung}}$$

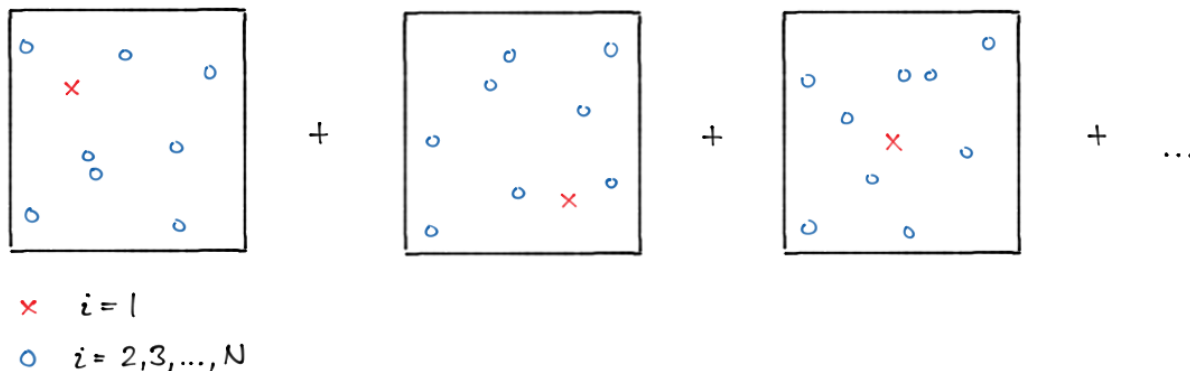


Im folgenden werden wir eine Näherung betrachten, deren Ergebnis nicht von den Details des attraktiven wie repulsiven Parts des Potentials abhängt, deren Existenz aber vorausgesetzt wird.

Für die kanonische Zustandssumme ergibt sich für obiges Energiefunktional

$$Z_1 = \frac{1}{N!} \cdot \frac{1}{h^{3N}} \prod_{i=1}^N \int d^3 q_i e^{-\beta/2 \sum_{i \neq j} u(|\vec{q}_i - \vec{q}_j|)} \underbrace{\prod_{i=1}^N \int d^3 p_i e^{-\beta \vec{p}_i^2 / 2m}}_{\left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2}} \quad \text{siehe kinetische Gastheorie (Seite 40)}$$

Um das Integral über die Ortskoordinate zu bestimmen, greifen wir ein Teilchen (beispielsweise $i=1$) heraus und betrachten den Effekt der restlichen Teilchen



Als Näherung nehmen wir an, daß in (fast) jeder Position von $\vec{q}_1$ die Energie

$$\sum_{j \neq 1} u(|\vec{q}_j - \vec{q}_1|)$$

gleich ist – in jeder Position ist Teilchen $i=1$ nahe an einigen anderen Teilchen und weiter weg von den restlichen. Die Unterschiede zwischen verschiedenen Teilchen-Konfigurationen heben sich gegenseitig auf. Wir können daher die restlichen Teilchen $j=2, 3, \dots, N$ effektiv als ein Kontinuum konstanter Dichte betrachten.

$$\sum_{j=2}^N u(|\vec{q}_j - \vec{q}_1|) = \rho \int d^3r u(r) = -2\rho a \quad (\text{Molekularfeld-Näherung})$$

$\swarrow$ Teilchendichte $\swarrow$ Konstante $a > 0$
 (Integration des attraktiven Parts)

Wir sollten aber weiterhin berücksichtigen, daß Teilchen $i=1$ nicht in die anderen Teilchen $j=2, 3, \dots, N$ eindringen kann. Damit ergibt sich insgesamt

$$\int d^3q_1 e^{-\beta/2 \sum u(|\vec{q}_j - \vec{q}_1|)} \approx \underbrace{(V - bN)}_{\text{ausgeschlossenes Volumen}} e^{+\beta \rho a} \quad (\text{repulsiver Part})$$

$$\rightarrow Z_1 = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2 N} \cdot (V - Nb)^N e^{N\beta \rho a}$$

Damit erhalten wir für die freie Enugie $F = -k_B T \ln Z$

$$-\beta F = \ln Z = N \ln(V - Nb) + \frac{N^2 \beta a}{V} + \frac{3}{2} N \ln\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right) - \ln N!$$

Aus der freien Enugie können wir den Druck $p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$ berechnen

$$p = k_B T \frac{\partial(-\beta F)}{\partial V} = k_B T \left(\frac{N}{V - Nb} - \frac{N^2 a}{V^2 k_B T} \right)$$

$$\rightarrow \left(p + \frac{N^2 a}{V^2} \right) (V - Nb) = N k_B T$$

für $a = b = 0$: $pV = N k_B T$ (ideales Gas)

Korrekturen von attraktiven
und repulsiven Part der Wechselwirkung

Die Isothermen $p(V)$ bei fester Temperatur T sind

$$p(V) = \frac{N k_B T}{V - Nb} - \frac{N^2 a}{V^2}$$

oder für Volumen $v = V/N$ pro Teilchen

$$p(v) = \frac{k_B T}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

van der Waals Gleichung

reduziertes Volumen
(repulsive WW)

reduzierter Druck
(attraktive WW)

Grenzfälle: $v \rightarrow b$: $p \rightarrow \infty$ "hard core", Flüssigkeit

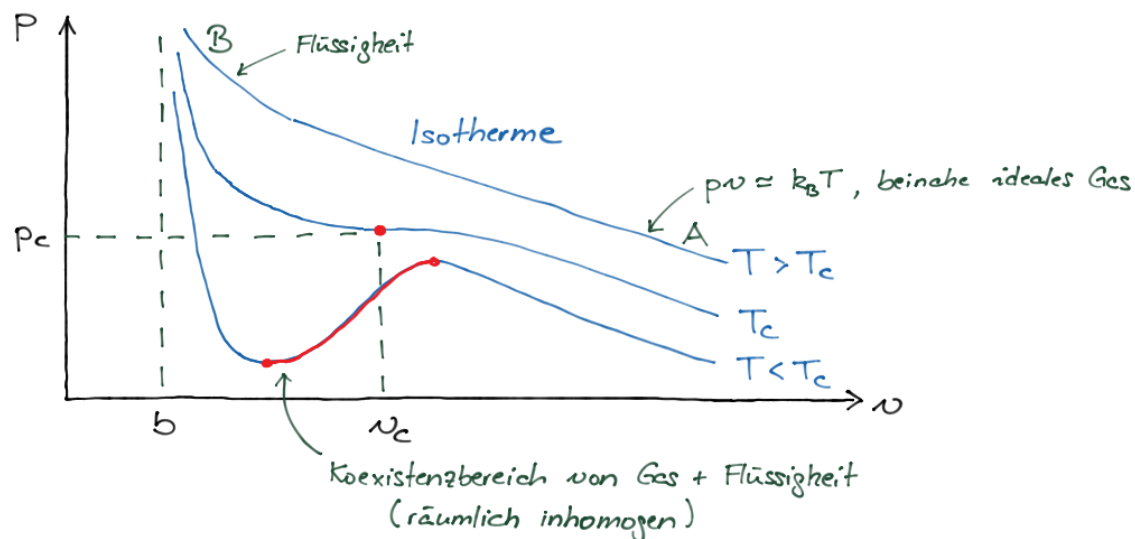
$v \rightarrow \infty$: $p = \frac{k_B T}{v}$ ideales Gas

Betrachten wir weiterhin die Ableitung

$$\frac{\partial p}{\partial v} = - \frac{k_B T}{(v - b)^2} + \frac{2a}{v^3}$$

welche für hinreichend kleine Temperaturen positiv $\frac{\partial p}{\partial v} > 0$ wird.

Dies ist ein thermodynamisch instabiler Zustand. Bei kleinerem Volumen muß sich der Druck vergrößern. Anderenfalls kollabiert das System.
kleineres Volumen $\rightarrow$ kleinerer Druck $\rightarrow$ kleineres Volumen $\rightarrow \dots$



Phasenübergang

Was bedeutet der instabile Bereich bei $T < T_c$?

Betrachte dazu das chemische Potential $\mu(T, p)$ entlang der Isothermen.

$$d\mu = -s dT + v dp \quad (\text{Gibbs-Durham-Relation})$$

$$\rightarrow v = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T > 0 \quad \frac{\partial v}{\partial p} = \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2} \right)_T$$

Folgen wir nun einer Isothermen mit $T < T_c$ bei Kompression (abnehmendes v)

