

aber kein Sprung im chemischen Potenzial

$$\Delta \mu = \mu^{(2)} - \mu^{(1)} = 0$$

• Nach Gibbs-Duhem (2.25):

$$d\mu^{(1,2)} = -s^{(1,2)} dT + v^{(1,2)} dP \quad (6.50)$$

• Deshalb gilt entlang der Koexistenzlinie $P(T)$:

$$\begin{aligned} d\Delta\mu = 0 &= -\Delta S dT + \Delta V dP = \\ &= \left\{ -\Delta S + \Delta V \frac{dP}{dT} \right\} dT \quad (6.51) \end{aligned}$$

$$\frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{dP}{dT} \quad (6.52)$$

$$\boxed{\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta q}{T\Delta V} = \frac{\Delta Q}{T\Delta V}} \quad (6.52)$$

• ΔQ : Latente Wärme

• „Clausius-Clapeyron“-Beziehung, gültig für alle Koexistenzkurven (sieden, schmelzen, sublimieren)

• Im Allgemeinen: ΔS (fest-flüssig) = $S_{fl} - S_{fest} > 0$

$$\Delta V$$
 (fest-flüssig) = $V_{fl.} - V_{fest} > 0$

$$\Rightarrow \frac{dP}{dT} > 0$$

• Ausnahme: Wasser $V_{Wasser} < V_{Eis} \Rightarrow \frac{dP}{dT} < 0$

6.7. Phasenübergänge erster Ordnung in Mischungen

d) Modellierung

- M Phasen im Gleichgewicht ($\alpha = 1, \dots, M$)
- r Komponenten ($k = 1, \dots, r$)
- Molzahlen in Phase α : $N_1^{(\alpha)}, \dots, N_r^{(\alpha)}$
- Gesamtanzahl in Phase α : $N^{(\alpha)} = \sum_{k=1}^r N_k^{(\alpha)}$ (6.53)
- Molenbruch der Komponente k in Phase α :

$$x_k^{(\alpha)} = N_k^{(\alpha)} / N^{(\alpha)} \quad (6.54)$$

$$\sum_{k=1}^r x_k^{(\alpha)} = 1 \quad (6.55)$$

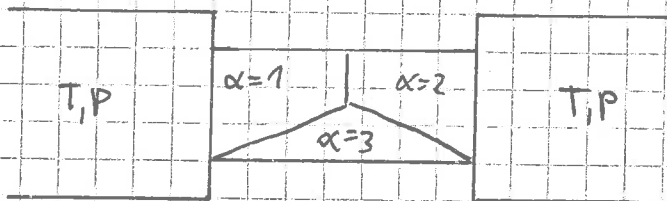
- Molzahl der Komponente k im Gesamtsystem:

$$N_k = \sum_{\alpha=1}^M N_k^{(\alpha)} \quad (6.56)$$

- Wichtige Annahme: Keine chemische Reaktion,

d.h. $N_k = \text{const}$ und $\sum_{\alpha=1}^M dN_k^{(\alpha)} = 0$ (6.57)

- Modell



b) Gibbs potential

$$G = \sum_{\alpha=1}^M G^{(\alpha)} \quad (6.58)$$

$$G^{(\alpha)} = \sum_{k=1}^r \mu_k^{(\alpha)} N_k^{(\alpha)} \quad (6.59)$$

• mit $\mu_k^{(\alpha)} = \frac{\partial G^{(\alpha)}}{\partial N_k^{(\alpha)}}$

- $(r-1) \cdot M + 2$ Variablen wegen (6.54, 6.55)
 $T, P, x_k^{(\alpha)}, \alpha=1, \dots, M, k=1, \dots, r-1$ (6.60)

c) Gleichgewicht

$$\mu_k^{(1)} = \mu_k^{(2)} = \dots = \mu_k^{(M)}, \quad k=1, \dots, r \quad (6.61)$$

Im Gleichgewicht stimmen die chemischen Potentiale einer beliebigen Komponente k in jeder Phase überein.

d) Gibbsche Phasenregel

• Vielkomponentensystem

- $(r-1) \cdot M + 2$ Variablen (6.60)

- ~~$(r-1) \cdot M + 1$~~ $r(M-1)$ Gleichungen (6.61)

- Anzahl f von freien Variablen, bzw. Dimensionen der Koexistenzmannigfaltigkeit:

$$f = \text{Zahl der Variablen} - \text{Zahl der Gleichungen} =$$

$$= (r-1)M + 2 - r(M-1) \quad (6.62)$$

$$\boxed{f = r - M + 2} \quad (6.63)$$

• "Gibbsche Phasenregel"

• Maximale Zahl von koexistierenden Phasen:

$$f \geq 0 \Rightarrow M \leq r + 2 \quad (6.71)$$

• Keine Quadrupelpunkte!

II. Statistische Mechanik

7. Gesamtheiten

7.1. Postulate und Aussagen

- Ein thermodynamisches System wird durch eine Gesamtheit von Kopien eines ursprünglichen Systems beschrieben.
- Entropie $S(U, V, N) = k_B \ln g(U, V, N)$ (3.32)
- g : für gegebene U, V, N zugängliche Zahl von Zuständen.
- Koppelung von System 1 und 2: Bis auf kleine Fluktuationen bleiben die Untersysteme in Zuständen mit mittleren Energien \bar{U}_1 und \bar{U}_2

7.2. Mikro- und Makrobedingungen

12, 13

a) Mikrokanonische Gesamtheit

- Beschreibt vollständig isolierte Systeme
- Jedes Mitglied der Gesamtheit besitzt dieselben Werte U, V, N und erscheint während der Messzeit mit derselben Wahrscheinlichkeit $P(s) = 1/g$.



b) Kanonische Gesamtheit

- Beschreibt ein System gekoppelt an ein Wärmereservoir:

T und der Mittelwert von U sind vorgegeben:

Makrobedingung

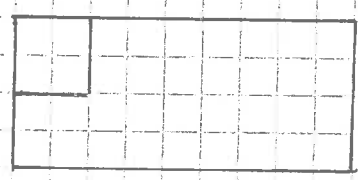
- Jedes Gesamtheitsmitglied hat dieselben V und N :

Mikrobedingung

- Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von Zustand s mit Energie U_s ist proportional zur Zahl der zugänglichen Zustände im Wärmereservoir, wenn das System im Zustand s ist.
- System und Wärmereservoir bilden eine mikroskopische Gesamtheit.

o) Großkanonische Gesamtheit

- Beschreibt ein System, das an ein Wärme- und Teilchenreservoir angeschlossen ist (oder einen kleinen Teil mit konstantem Volumen in einem sehr großen System)



- Makrobedingungen: T, μ_k bzw Mittelwerte von U, N_k sind vorgegeben.
- Mikrobedingung: Jedes Gesamtheitsmitglied hat dasselbe Volumen.
- Wahrscheinlichkeit $P(s)$ für einen Zustand mit U_s, N_s : proportional zur Zahl der zugänglichen Zustände im Gesamtsystem, wenn sich das Untersystem im Zustand s befindet.

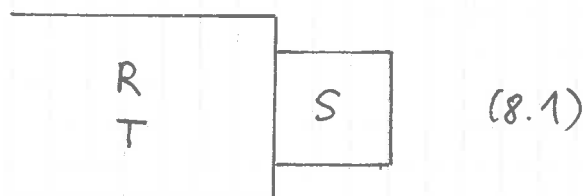
Gesamtheit	Mikro -	Makrobedingungen	
	Gleich für alle Ensemblemitglieder	Ensemblemitglieder unterscheiden sich in	Ensembleeigenschaften
mikrokanonisch	U, V, N	—	—
Kanonisch	V, N	U_S	$U = \sum_S P(S) U_S, T$
großkanonisch	V	U_S, N_S	$U = \sum_S P(S) U_S, T$ $N = \sum_S P(S) N_S, \mu$

8. Die kanonische Gesamtheit

8.1. Der Boltzmannfaktor

a) Das Wärmereservoir

- System in Kontakt mit einem Wärmereservoir R



- Gesamtenergie: $U_{\text{ges}} = U_S + U_R$
- Eigenschaften von R (Abschnitt 4.4c iii)

$$\left(\frac{\partial T_R}{\partial U} \right)_{V, N} = 0 \quad (4.28) \quad \text{für } V \rightarrow \infty$$

$$\text{• Also } \left(\frac{\partial^2 T_R}{\partial U^2} \right)_{V, N} = \left(\frac{\partial^2 S_R}{\partial U^2} \right)_{V, N} = 0 \quad (8.2)$$

$$\text{und } \left(\frac{\partial^4 S_R}{\partial U^4} \right)_{V, N} = 0 \quad (8.3)$$

• Deshalb gilt für das Reservoir R exakt:

$$\begin{aligned}
 S_R(U-E, V, N) &= S_R(U, V, N) - E \left(\frac{\partial S_R}{\partial U} \right)_{V, N} \\
 &= S_R(U, V, N) - \frac{E}{T_R}
 \end{aligned}
 \tag{8.4}$$

b) Wahrscheinlichkeiten

• Frage

Sei S in einem Zustand s mit Energie U_s . Was ist die Zahl der zugänglichen Zustände im Gesamtsystem R+S

• Antwort

$$g_R(U_{\text{ges}} - U_s, V_R, N_R) \times \underset{\uparrow}{1} \tag{8.5} \text{ bzw. } (3.18)$$

S in einem festen Zustand

$$\frac{\text{Wahrscheinlichkeit für S in } s_1}{\text{Wahrscheinlichkeit für S in } s_2} = \frac{g_R(U_{\text{ges}} - U_{s_1})}{g_R(U_{\text{ges}} - U_{s_2})} = \frac{P(s_1)}{P(s_2)} \tag{8.6}$$

• Eingesetzt in die Entropie:

$$S_R = k_B \ln g_R \tag{3.32}$$

$$\Rightarrow g_R = \exp \left\{ \frac{S_R(U)}{k_B} \right\} \tag{8.7}$$

↑
 V, N unterdrückt

$$\frac{P(s_1)}{P(s_2)} \stackrel{(8.6)}{=} \stackrel{(8.7)}{=} \exp \left\{ \frac{S_R(U_{\text{ges}} - U_{s_1}) - S_R(U_{\text{ges}} - U_{s_2})}{k_B} \right\}$$

$$\stackrel{(8.4)}{=} \exp \left\{ \left[S_R(U_{\text{ges}}) - \frac{U_{s_1}}{T} - S_R(U_{\text{ges}}) + \frac{U_{s_2}}{T} \right] / k_B \right\} \tag{8.8}$$

$$\frac{P(s_1)}{P(s_2)} = \frac{e^{-U_{s_1}/k_B T}}{e^{-U_{s_2}/k_B T}} \quad (8.9)$$

$$\Rightarrow P(s) = \text{const} \cdot e^{-U_s/k_B T} \quad (8.10)$$

„ Boltzmannfaktor “

~~7.7.15~~

c) Zustandssumme

• $U_s = U_s(V, N)$ vgl (3.2) für ein einfaches System.

$$Z(T, V, N) := \sum_s e^{-U_s/k_B T} \quad (8.11)$$

• NB! Summe über Zustände, nicht Energien (Entartung beachten)

• Wegen der Normalisierung $\sum_s P(s) = 1$ ergibt sich.

$$P(s) = \frac{1}{Z} e^{-U_s/k_B T} \quad (8.12)$$

• Ludwig Boltzmann, Professor der Physik in Graz, München, Leipzig, Wien 1844 - 1906.

d) Mittlere Energie des Systems

$$U_S = \sum_s P(s) U_s = \sum_s U_s e^{-U_s/k_B T} / Z \quad (8.13)$$

Das ist die makroskopische innere Energie der phänomenologischen Thermodynamik.

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln Z}{\partial T} &= \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial T} = \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial T} \sum_s e^{-U_s/k_B T} = \\ &= \frac{1}{Z} \sum_s e^{-U_s/k_B T} \left(\frac{U_s}{k_B T^2} \right) = \frac{U_S}{k_B T^2} \end{aligned}$$