

III. Der 3. Hauptsatz

III.1 Nernst'sches Theorem und statistische Begründung

Bei den idealen Quantengasen haben wir gefunden

$$\text{Fermionen (3D)} \quad C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = N k_B \frac{\pi^2}{2} \frac{T}{T_F}$$

$$\text{Bosonen (3D)} \quad C_V = N k_B \frac{15}{4} \frac{g_{5/2}(1)}{g_{3/2}(1)} \left(\frac{T}{T_C} \right)^{3/2}$$

d.h. in beiden Fällen

$$(345) \quad \boxed{\frac{C_V}{N} \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0}$$

ähnliches Verhalten haben wir bei anderen Quantensystemen (Spins im Magnetfeld) gefunden

Nernst (1905) Postulat

$$(346) \quad (\Delta S)_T \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$$

$$(347) \quad \boxed{\lim_{\substack{T \rightarrow 0 \\ N \rightarrow \infty}} \frac{S}{N} = 0}$$

3. Hauptsatz
der Thermodynamik

Dieses Verhalten lässt sich aus der statistischen Mechanik begründen:

Kanonischer Dichteoperator:

$$\begin{aligned} \hat{\rho} &= \frac{e^{-\beta \hat{H}}}{\text{Tr}\{e^{-\beta \hat{H}}\}} = \frac{\sum_n e^{-\beta E_n} |E_n\rangle \langle E_n|}{\sum_n e^{-\beta E_n}} \\ &= \frac{\hat{\Pi}_{E_0} + \sum_{E_n > E_0} e^{-\beta(E_n - E_0)} |E_n\rangle \langle E_n|}{g_{E_0} + \sum_{E_n > E_0} e^{-\beta(E_n - E_0)}} \end{aligned}$$

$\rightarrow 0$ für $T \rightarrow 0$
 $\rightarrow 0$ für $T \rightarrow 0$

mit • $\hat{\Pi}_{E_0} = \sum_j |E_0^j\rangle \langle E_0^j|$

Projektor auf (ggf. entarteten)
Unterraum der Grundzustände

• g_{E_0} Entartungsgrad des GZ

d.h.

$$T \rightarrow 0 \quad \hat{\rho} \rightarrow \frac{\hat{\Pi}_{E_0}}{g_{E_0}} \quad (34)$$

Nun gilt nach Boltzmann $S = -k_B \text{Tr} \{ \rho \ln \rho \}$

$$S(T=0) = k_B \ln g_{E_0}$$

Aus der mathematischen Physik kann man begründen

wechselwirkende Systeme

typisch $g_{E_0} \sim \mathcal{O}(1)$

Schlussschluss $g_{E_0} \sim N^\alpha$ (d.h. nicht exponentiell)

$\Rightarrow$
(34g)

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{S(T=0)}{N} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{g_{E_0}}{N} = 0$$

III.2 Thermodynamische Konsequenzen

Jetzt wollen wir sehen welche physikalischen Konsequenzen aus dem 3. HS folgen. Dazu betrachten wir die Entropieänderung bei Abkühlung von $T > 0$ auf $T_0 = 0$ bei konstanthaltung einer Größe x :

$$S(T=0) - S(T) = \int_T^0 dT \frac{C_x(T)}{T}$$

Damit dieses Integral endlich ist muß

$$(350) \quad \boxed{C_X(T) \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0}$$

Wärmekapazitäten verschwinden am absoluten Nullpunkt

$$\text{z.B.} \quad \Rightarrow \quad C_P = T^\lambda (a + bT + \dots) \quad \lambda > 0$$

$$S(T) = S(T=0) + T^\lambda \left(\frac{a}{\lambda} + \frac{bT}{\lambda+1} + \dots \right)$$

Ausdehnungskoeffizient

$$\begin{aligned} \alpha_P &= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \\ &= - \frac{N}{V} \left(\frac{\partial (S/N)}{\partial P} \right)_T \end{aligned}$$

Da $S/N \xrightarrow[T \rightarrow 0]{N \rightarrow \infty} 0$ folgt im therm. Limit

$$\frac{S}{N} = \frac{T^\lambda}{N} \left(\frac{a}{\lambda} + \frac{bT}{\lambda+1} + \dots \right)$$

und somit

$$\left(\frac{\partial \frac{S}{N}}{\partial P} \right)_{T,N} = \frac{T^2}{N} \left(\frac{a'}{\lambda} + \frac{b' T}{\lambda^{1+\gamma}} + \dots \right)$$

$$\alpha_P = -\frac{N}{V} \frac{T^2}{N} \left(\frac{a'}{\lambda} + \frac{b' T}{\lambda^{1+\gamma}} + \dots \right) \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$$

(357) $\alpha_P \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$

Der isochore Ausdehnungskoeffizient verschwindet am absoluten Nullpunkt

Außerdem sieht man, daß

$$\frac{\alpha_P V}{C_P} = -\frac{a'}{a\lambda} + \dots \sim T^0$$

bei $T \rightarrow 0$ gegen einen endlichen Wert strebt

Nun ist aber

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P}{\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T} = \frac{C_P/T}{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P} = \frac{C_P}{\alpha_P V T}$$

oder $\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \frac{\alpha_P V}{C_P} T \sim T$

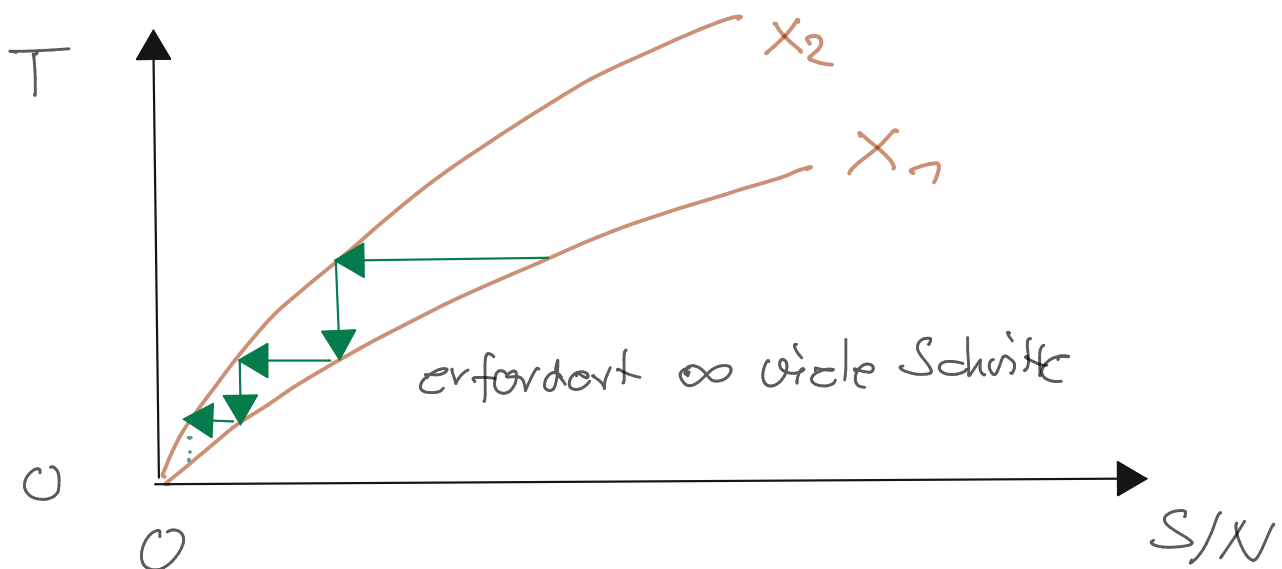
(352)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$$

Der absolute Nullpunkt kann nicht durch adiabatische Expansion erreicht werden

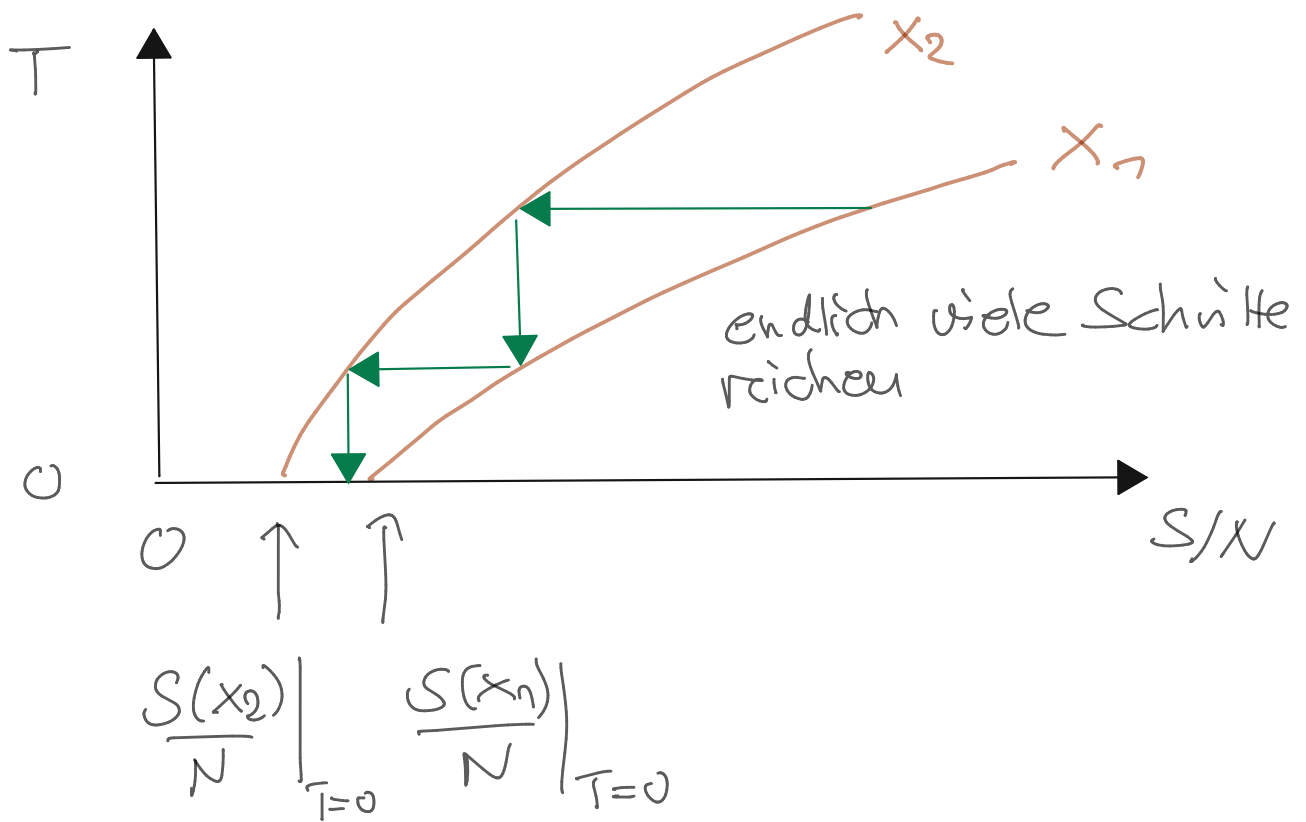
Analoges kann man für alle anderen möglichen Kühlprozesse zeigen.

Der absolute Nullpunkt ist mit keinem Kühlzyklus in endlich vielen Schritten erreichbar



Dies ist eine Konsequenz von $\frac{S}{N} \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$
(unabhängig von anderen System-
größen)

Zur Gegensatz dazu ohne $\frac{S}{N} \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$



IV. Schwach wechselwirkende Gase

Bisher haben wir stets nicht-wechselwirkende, d.h. ideale Systeme betrachtet. Nun wollen wir untersuchen was der Effekt von Wechselwirkungen ist. Die statistische Physik wechselwirkender Vielteilchensysteme ist weitaus schwieriger und anspruchsvoller als die der idealen Systeme. Ihre umfassende Diskussion kann und soll daher nicht Ziel dieser Vorlesung sein. Wir werden aber eine Reihe wichtiger neuer Phänomene kennenlernen die mit Wechselwirkungen einhergehen wie z.B. Phasenübergänge.

IV.1 Die großkanonische Zustandssumme des idealen Gases - eine Wiederholung

kanonisch

$$Z_N = \frac{1}{N! h^{3N}} \int_V d\vec{q}_1 \dots \int_V d\vec{q}_N \int_V d\vec{p}_1 \dots \int_V d\vec{p}_N e^{-\beta \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m}}$$

$$(353) \quad = \frac{V^N}{N!} \left(\frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dp e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} \right)^{3N}$$

mit $\lambda = h \sqrt{\frac{2\pi}{mk_B T}}$

$$(354) \quad \boxed{Z_N = \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2m\pi}{\beta h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^N}$$

großkanonisch

$$Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} Z_N = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} e^{\beta \mu N} \underbrace{\left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^N}_{Z^N}$$

Fugazität $z = e^{\beta \mu}$

$$(355) \quad \boxed{Z_G = e^{z V \lambda^3}}$$

$$\bar{\Phi} = -k_B T \ln Z_G = - \left(\frac{V}{\lambda^3} \right) z k_B T$$

$$N = - \frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial \mu} = \frac{V}{\lambda^3} z$$

$$\boxed{\frac{N}{V} = \frac{z}{\lambda^3}} \quad (356)$$

Falls zusätzliche Freiheitsgrade auftreten
wie Rotation und Schwingungen $\Rightarrow$ Übungen

IV.2 Virialentwicklung Wechselwirkungen- der Gase

Hamiltonfunktion

$$(357) \quad H = \sum_{j=1}^N \frac{\vec{p}_j^2}{2m} + \underbrace{V(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N)}_{\text{Wechselwirkungen}}$$

großkanonische Zustandssumme:

$$(358) \quad \begin{aligned} Z_G &= \text{Tr} \{ e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} \} \\ &= 1 + Z(T, V, N=1) e^{\beta\mu} + Z(T, V, N=2) e^{2\beta\mu} \\ &\quad + \dots \end{aligned}$$

wobei $Z(T, V, N)$ die kanonische Zustandssumme
für N Teilchen bedeutet

Für kleines $z = e^{\beta\mu}$ können wir $\ln Z_G$
nach z entwickeln

$$(359) \quad \bar{\Phi} = -k_B T \ln Z_G = -k_B T \left[z_1 e^{\beta\mu} + \left(Z_2 - \frac{1}{2} z_1^2 \right) e^{2\beta\mu} + \dots \right]$$

Daraus finden wir für die mittlere Teilchenzahl

$$(360) \quad \bar{N} = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \right)_{V,T} = Z_1 e^{\beta \mu} + 2 \left(Z_2 - \frac{1}{2} Z_1^2 \right) e^{2\beta \mu} + \dots$$

Jetzt lösen wir (360) nach $e^{\beta \mu}$ auf, in iterativer Form

$$(361) \quad e^{\beta \mu} \simeq \frac{\bar{N}}{Z_1} - \frac{2 \left(Z_2 - \frac{1}{2} Z_1^2 \right)}{Z_1} \left(\frac{\bar{N}}{Z_1} \right)^2 + \dots$$

Da $Z_1 \sim V$ ist diese Entwicklung i.W. eine Entwicklung nach der Teilchendichte. Einsetzen von (361) in Φ , Gl. (359) liefert:

$$(362) \quad \Phi = -k_B T \left[\bar{N} - \left(Z_2 - \frac{1}{2} Z_1^2 \right) \left(\frac{\bar{N}}{Z_1} \right)^2 + \dots \right]$$

und damit die thermische Zustandsgleichung unter Berücksichtigung von Wechselwirkungseffekten

$$p = - \frac{\Phi}{V} = k_B T \frac{\bar{N}}{V} \left[1 + B(T) \frac{\bar{N}}{V} + C(T) \left(\frac{\bar{N}}{V} \right)^2 + \dots \right]$$

(363)

Virialentwicklung

$B(T)$ 2er Virialkoeffizient $C(T)$ 3er Virialkoeff.

(364)

$$B(T) = - \left(Z_2 - \frac{1}{2} Z_1^2 \right) \frac{V}{Z_1^2}$$

IV.3 Klassisches schwach wechselwirkendes Gas: van-der Waals Zustandsgleichung

$$Z_N = \frac{1}{N! h^{3N}} \int d^3 p_1 \dots \int d^3 p_N \int d^3 x_1 \dots \int d^3 x_N$$

$$\exp \left\{ - \left(\sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + V(x_1, \dots, x_N) \right) \frac{1}{k_B T} \right\}$$

$$= \frac{1}{\lambda^{3N} N!} \int d^3 x_1 \dots \int d^3 x_N e^{-\frac{V(x_1, \dots, x_N)}{k_B T}}$$

(365)

Das Wechselwirkungspotential ist nur Funktion der Ortdifferenzen und $V(\vec{x}_1) = 0$ (1 Teilchen)

$$Z_1 = \frac{1}{\lambda^3} \int d^3 x_1 e^0 = \frac{V}{\lambda^3}$$

(366)

Weiterhin

$$Z_2 = \frac{1}{2 \lambda^6} \int d^3 x_1 \int d^3 x_2 e^{-V(\vec{x}_1 - \vec{x}_2) / k_B T}$$

(367)

$$V(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = V(\vec{x}_1 - \vec{x}_2) = V(\vec{r})$$

Damit kann eine Orbintegration ausgeführt werden

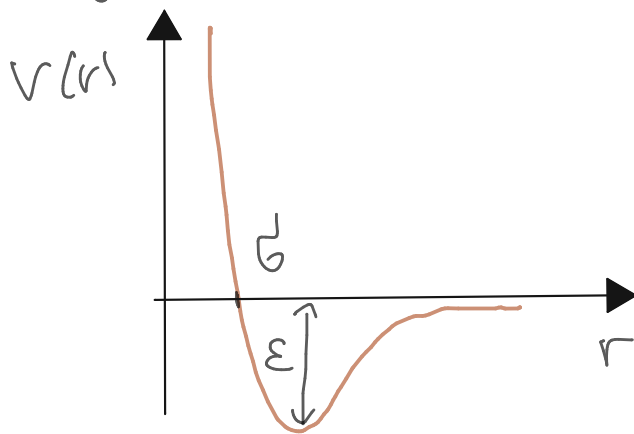
$$Z_2 = \frac{V}{2\lambda^6} \int d^3\vec{y} e^{-V(\vec{y})/k_B T}$$

d.h.
(368)

$$B(T) = -\frac{1}{2} \int d^3\vec{y} (e^{-V(\vec{y})/k_B T} - 1)$$

typisches 2-Teilchenpotential: Lennard-Jones

Zentralpotential



$$V(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

(369)

Approximation

$$e^{-V(r)/k_B T} - 1 \approx \begin{cases} -1 & r < \sigma \\ -\frac{V(r)}{k_B T} & r > \sigma \end{cases}$$

d.h. $k_B T \gg |V(r)|$ für $r > \sigma$

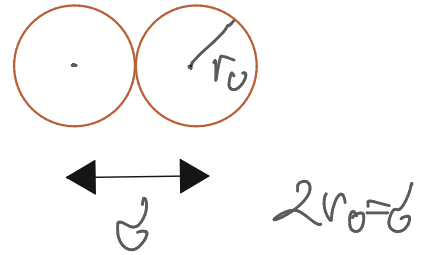
Dann folgt für den Vinialkoeffizienten

$$B(T) \approx -\frac{1}{2} \left[-\frac{4\pi}{3} \sigma^3 + 4\pi \int_{\sigma}^{\infty} dr r^2 \left(-\frac{V(r)}{k_B T} \right) \right]$$

-187-

d.h.
(370)

$$B(T) = b - \frac{a}{k_B T}$$



wobei $b = \frac{2\pi}{3} \sigma^3 = 4 \frac{4\pi}{3} r_0^3$

4 faches "Eigen volumen"

und

$$a = -2\pi \int_0^\infty dr r^2 V(r) \rightarrow \text{"Binnendruck" siehe unten}$$

thermische Zustandsgleichung

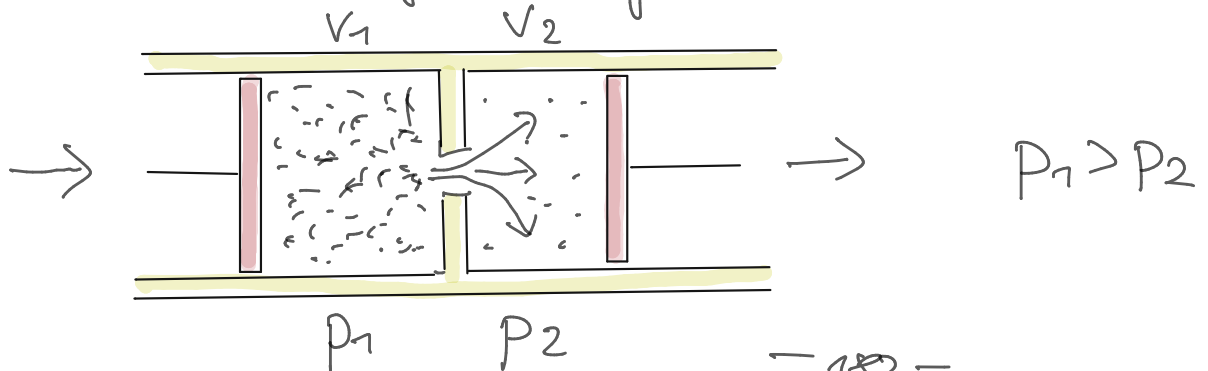
$$p = k_B T \frac{N}{V} \left[1 + B(T) \frac{N}{V} \right] = k_B T \frac{N}{V} \left[1 + \left(b - \frac{a}{k_B T} \right) \frac{N}{V} \right]$$

$$(371) \quad \left(p + a \frac{N^2}{V^2} \right) (V - Nb) = N k_B T$$

van-der Waals Zustandsgleichung

IV. 4 Joule Thomson Effekt

adiabatische Abkühlung durch gedrosselte Expansion



$$\begin{aligned} \delta Q = 0 \\ (ds=0) \quad U_2 - U_1 &= \int_1^2 \delta A = \int_{V_1}^0 dV_1 (-p_1) + \int_0^{V_2} dV_2 (-p_2) \end{aligned}$$

$$U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2$$

$\Rightarrow$ isenthalper Prozess!

$$\underbrace{U_2 + p_2 V_2}_{H_2} = \underbrace{U_1 + p_1 V_1}_{H_1}$$

• Temperaturänderung?

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = - \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p} = - \frac{T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T + V}{T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p}$$

Joule-Thomson
Koeffizient

Mit Maxwellrelation

$$dH = TdS - Vdp$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

und

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$$

folgt

$$(372) \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V}{C_p} = \frac{V}{C_p} (T \alpha_p - 1)$$

Für $\alpha_p > \frac{1}{T}$ Expansion (Druckerniedrigung)
führt zu Abkühlung

$\alpha_p < \frac{1}{T}$ Expansion
führt zu Erwärmung

ideales Gas

$$pV = N k_B T \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{N k_B}{T}$$

d.h.

$$\alpha_p = \frac{N k_B}{pV} = \frac{1}{T} \Rightarrow \underline{\underline{\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = 0}}$$

$\Rightarrow$ kein Joule-Thomson
Effekt

van-der Waals Gas

Joule-Thomson möglich

$\Rightarrow$ ü.A.