Vorlesung Thermodynamik & Statistik

Prof. Dr. Frank Spahn

17. Oktober 2016

Contents

1 Gegenstand der Vorlesung **3**
1.1 Systeme & Zustandsgrößen 4
1.2 Phänomenologische Thermodynamik 9
1.3 Statistische Mechanik/- Physik 11
1.3.1 Beispiel für Makro- vs Mikro: Ideales Gas in kubischer Box! 13

2 Mathematische Hilfsmittel **17**
2.1 Nabla-Kalkül 17
2.1.1 Mehrfachanwendung 18
2.2 Totales Differenzial — ZG Transformationen 19
2.2.1 Integrierender Faktor 22
2.2.2 Transformationen zwischen td-ZG 25
2.3 Wahrscheinlichkeits (WK) - Rechnung 30
2.3.1 Grundbegriffe – Definitionen 30
2.3.2 Diskrete Zufallsvariable: Erwartungswerte, Schwankungen & Co. 32
2.3.3 Stetige Zufallsvariable: Erwartungswerte, Schwankungen 33
2.3.4 Dichten, Erzeugende & Kumulanten 39
2.3.5 Beispiel: zentraler Grenzwertsatz #2 50
2.3.6 Beispiel: Das ideale Gas 54

3 Skizze der Statistik Die Entropie **59**
3.1 Wdhlg. klassische Mechanik Satz von Liouville 60
3.1.1 Das Hamilton Prinzip 60

3.1.2 Die Kanonische Transformation 61
3.1.3 Die Liouville Gleichung 62
3.2 Liouville v.Neumann Gleichung 64
3.2.1 Skizze der Greenschen Lösung 67
3.2.2 Plausible Darstellung 68
3.2.3 Physikalische Größen ⇔ hermitesche Operatoren . . . 70
3.2.4 Zeitliche Änderung von Operatoren 70
3.2.5 Der Dichtoperator 71
3.3 Gleichverteilung – Die Entropie! 73
3.3.1 Gleichverteilung - klassisch 73
3.3.2 Gleichverteilung - Quanten 74
3.3.3 Entropie 76
3.3.4 Fazit 78

4 Phänomenologische Thermodynamik 79
4.1 Nullter Hauptsatz 80
4.1.1 Gleichgewichtsbedingung - Temperatur 80
4.1.2 Wärmebilanzen – Temperaturausgleich 83
4.2 Erster Hauptsatz
(Mayer, Joule, Helmholtz) 86
4.2.1 Spezifische Wärme - Wärmekapazität 88
4.2.2 Polytropen, Adiabaten & Isothermen 92
4.2.3 Beispiel: ideales Gas 93
4.2.4 Beispiel für adiabatischen Prozess:
Joule-Thompson-Kelvin 93
4.2.5 Ideales Gas versus Realgas 95
4.2.6 Methode der Kreisprozesse 105
4.2.7 Kontinuierlicher Phasenübergang - v. d. Waals 107
4.2.8 Weitere Zustandsleichungen 110
4.3 Der zweite Hauptsatz (2. HS) der Thermodynamik 110
4.3.1 Der Carnot Kreisprozess 117
4.3.2 Die absolute Temperaturskala 119
4.3.3 Einige Konsequenzen aus dem 2. Hauptsatz 122
4.4 Das thermodynamische Gleichgewicht 123
4.5 Die thermodynamischen (td) Potenziale 125
4.5.1 Innere Energie U 125
4.5.2 Die Enthalpie H 126
4.5.3 Freie Energie F 127

4.5.4 Die freie Enthalpie G 128
4.5.5 Bemerkungen zum ungehemmten und gehemmten GGW 130
4.5.6 Gleichgewicht – Stabilität verallgemeinerte Suszeptibilitäten 132
4.5.7 Gibbs-Helmholtzsche Differentialgleichungen 137
4.5.8 Legendre-Transformation (LT) 137
4.5.9 Td-Potenziale für das ideale Gas 139
4.6 Nernstsches Wärmetheorem: 3. Hauptsatz 141
4.6.1 Nernstsche Ableitung d. 3. HS 141
4.6.2 Folgerungen 144
4.7 Offene Systeme: Thermodynamische Potenziale 145
4.7.1 Mehrkomponentensysteme 146
4.7.2 Das großkanonische Potenzial 150
4.8 Phasenübergänge 150
4.8.1 Phasenübergänge 1. Art: Clausius - Clapeyron (#2) 150
4.8.2 Phasenübergänge 2. Art 152
4.8.3 Gibbsche Phasenregel 154
4.8.4 Tröpfchenbildung 157
4.9 Spezielle thermodynamische Systeme 162
4.9.1 Der elastische Festkörper 162
4.9.2 Thermodynamische Systeme mit elektromagnetischen Feldern 166
4.9.3 Van der Waals & Maxwell-Gerade 175
4.9.4 Osmose 177
4.10 Grenzen der phänomenologischen Thermodynamik 185

5 Statistische Mechanik 189
5.1 Rückerinnerung 189
5.2 Phasenraumvolumen mikrokanonisches Ensemble 191
5.3 Das mikrokanonischen Ensemble 195
5.3.1 Der Ensemblebegriff 195
5.3.2 Die Zustandssumme 196
5.3.3 Verbindung zum 2. HS - TD! 200
5.3.4 Anwendung: ideales Gas – klassisch 207

5.3.5 Gibbsches Paradoxon! 210
5.3.6 Quantenmechanische Abzählung 213
5.3.7 Der Gleichverteilungssatz 214
5.4 Das kanonische Ensemble 218
5.4.1 Plausible Herleitung 218
5.4.2 Verbindung zur Thermodynamik 220
5.4.3 Extremal-Herleitung 221
5.4.4 Herleitung aus mikrokanonischem Ensemble 224
5.4.5 4. Methode: Boltzmann-Planck / Abzählmethode . . . 226
5.4.6 Nochmal: Verbindung zur TD 228
5.4.7 Zusammenhang kanonisch - mikrokanonisch 230
5.4.8 Fluktuationen im kanonischen Ensemble 231
5.5 Großkanonisches Ensemble 235
5.5.1 Großkanonische Verteilung und die Thermodynamik . . 237
5.6 Einfache Anwendungen der Verteilungen 239
5.6.1 Gleichverteilungssatz – Die Zweite 239
5.6.2 Wärmekapazität/spezifische Wärme
Ideales Gas – Zweiatomige Moleküle 242
5.6.3 Spezifische Wärme Festkörper / Kristalle 251
5.6.4 Spezifische Wärme - Zusammenfassung 256
5.6.5 Realgasentwicklung – simpel & klassisch 257
5.7 Quantenstatistik 263
5.7.1 Symmetrien/Fermionen & Bosonen 263
5.7.2 Großkanonische Beschreibung - Quantengase 265
5.7.3 Herleitung mit der Abzählmethode 267
5.7.4 Freie Quantengase 271
5.7.5 Die Klassische Näherung 273
5.7.6 Entartetes Fermi-Gas:
Theorie kompakter Sterne 275
5.7.7 Freie Bosonen:
Das Photonengas & Phononen 281
5.7.8 Bose-Einstein-Kondensation 285
5.8 Kinetische Theorie – verdünnte Systeme 295
5.8.1 Liouville-Gleichung/BBGKY Hierarchie 295
5.8.2 Boltzmann–Kinetik 298
5.8.3 Die Boltzmanngleichung 299
5.8.4 Das Stoßintegral 301
5.8.5 Hydrodynamische Näherung 307

5.8.6 Das H-Theorem 310
5.8.7 Lösungsansätze für die Boltzmanngleichung 315
5.8.8 Transportphänomene 315
5.8.9 Dynamik granularer Stoffe – Planetare Ringe 315

Literaturverzeichnis

[1] W. Greiner, L. Neise und H. Stöcker, *Thermodynamik und statistische Mechanik*. Wiley London 1985, *(Phänomenologie & Statistik)*

[2] G. Kluge und G. Neugebauer, *Grundlagen der Thermodynamik*. Spektrum Heidelberg 1994, *(Phänomenologie)*

[3] R. Lenk, *Einführung in die statistische Mechanik*. Verlag d. Wissenschaften Berlin 1978, *(Statistik)*

[4] W. Macke, *Thermodynamik und Statistik*. Geest & Portig Leipzig 1962 *(Phänomenologie & Statistik)*

[5] K. Huang, *Statistical Thermodynamics*. Wiley London 1985, *(Phänomenologie & Statistik)*

[6] R. Becker, *Theorie der Wärme*. Springer Berlin 1955, *(Phänomenologie & Statistik)*

[7] A. Sommerfeld, *Thermodynamik und Statistik*. Springer Berlin 1955 *(Phänomenologie & Statistik)*

[8] E. Schrödinger, *Statistical Thermodynamics*. Dover New York 1989 (Erstausgabe), *(Statistik)*

[9] L. D. Landau und E. M. Lifschitz, *Lehrbuch der theoretischen Physik, Bd. V*. Akademie Verlag Berlin 1966, *(Phänomenologie & Statistik)*

[10] F. Reif, *Statistische Physik und Theorie der Wärme*. de Gruyter Berlin 1987, *(Statistik)*

[11] M. Toda, R. Kubo und N. Saito, *Statistical Physics I*, Springer Berlin 1992, *(Statistik)*

[12] C. Kittel, *Physik der Wärme*, Wiley München 1973, *(Statistik & Päno)*

Kapitel 1

Gegenstand der Vorlesung

Bislang haben wir Kenntnis von mikroskopischen Theorien, wie z.B. der *klassischen Mechanik*, der *Quantenmechanik* und *Elektrodynamik*, mit deren Hilfe wir trefflich den Zustand mikroskopischer (mesoskopischer) Teilchen und auch Felder quantifizieren können. Dem Gegenstand, dem wir uns in dieser Vorlesung zuwenden, soll jedoch Antwort auf die Frage geben, wie nun aber eine große Zahl solcher (mikro) Systeme in Wechselwirkung beschrieben werden kann.
Da ist zum einen die *Phänomenologische Thermodynamik*, zum anderen die *Statistische Physik* zu nennen. Erstere fußt auf Erfahrungstatsachen (Beobachtungen, Messungen, Experimente) und grundlegenden Gesetzen (Hauptsätze: Energie- & Entropiesatz), letztere gründet sich auf den Gesetzmäßigkeiten der mikroskopischen Theorie (klassische Mechanik o. Quantenmechanik) und nutzt die Mathematik/Statistik wie z.B. die *Gesetze der großer Zahlen*.
Bei beiden Methoden handelt es sich um makroskopische Theorien. Auch wenn die *Statistische Mechanik* Gebrauch vom mikroskopischen Verhalten der Konstitutenten eines Vielteilchensystems macht – z.B. Atome von Gase, Fluiden und Festkörpern; oder aber gar Sterne o. Galaxien in einem von Gravitation dominierten Universum etc. – interessieren vor allem die gemittelten Größen, die dann direkt mit makroskopischen Zustandsgrößen der *Phänomenologie* korrespondieren – oder besser diesen entsprechen.
Allerdings muss die *Statistik* aus der großen Zahl – es handelt sich um die unvorstellbar große **Avogadrozahl**:

$$N_A \;=\; 6,022 \cdot 10^{23}\,\mathrm{mol}^{-1} \quad , \tag{1.1}$$

– der Konstituenten eines makroskopischen Systems verlässliche Aussagen für dessen Zustandsgrößen (ZG's) machen können. Eine Lösung der Bewegungsgleichungen – Hamiltonsche Gleichunge bzw. Schrödinger-Gl. – ist gerade wegen dieser Zahl unmöglich.
Glücklicher Weise werden statistische Aussagen, vor allem im Gleichgewicht (GGW), um so schärfer, genauer je größer die Anzahl der Konstituenten des Ensembles ist. So gelingt es in der Tat, verlässliche Schlüsse fÃ$\frac{1}{4}$r die makroskopischen ZG's aus den Tatsachen der Mikrodynamik der Konstituenten zu ziehen. Daher zeichnen sich beide makroskopischen Theorien durch große Allgemeingültigkeit ihrer Aussagen aus. Wer hätte diesen Sachverhalt besser umreißen können als *Albert Einstein*, der Folgendes über die Thermodynamik sagte:

Eine Theorie ist desto eindrucksvoller, je größer die Einfachheit ihrer Prämissen ist, je verschiedenartigere Dinge sie verknüpft und je weiter ihr Anwendungsbereich ist. Deshalb der tiefe Eindruck, den die klassische Thermodynamik auf mich machte. Es ist die einzige physikalische Theorie allgemeinen Inhalts, von der ich überzeugt bin, dass sie im Rahmen der Anwendbarkeit ihrer Grundbegriffe niemals umgestoßen wird (zur besonderen Beachtung der grundsätzlichen Skeptiker).

Im Folgenden werden wir den Inhalt der Vorlesung kurz skizzieren.

1.1 Systeme & Zustandsgrößen

Gruppen miteinander wechselwirkender Physikalische Objekte nennt man **Systeme**. Alles Weitere (nicht zum System zählende) womit sie zudem wechselwirken, nennt man **Umgebung**. **Systeme** sind abgrenzbar/isolierbar von ihrer Umgebung. Abgrenzungen sind dabei nicht notwendig räumlich gemeint – z.B. könnten stärkere innere Wechselwirkungen (WW) des Systems im Vergleich mit der Umgebung Grund für eine modellierende Abgrenzung sein. Systeme, bei denen die **Temperatur** – profunder Ausdruck eines Systems im Gleichgewicht (GGW) – in irgendeiner Weise eine Rolle spielt nennt man **thermodynamische Systeme** (TDS). Im Allgemeinen bestehen diese aus einer **großen Zahl von Grundelementen** – Atome, Moleküle, Photonen,

Granule, Sterne etc. – m.a.W.: wir haben es mit **Vielteilchensystemen** zu tun.
Die **Modellierung** eines physikalischen TD-Systems ist der Versuch, Wesentliches von mehr oder weniger unwesentlichen Eigenschaften zu trennen, um auf diese Weise bestimmte physikalische Aspekte solcher Systeme *quantitativ* zu beschreiben.
Nachstehende Liste nennt einige Beispiele von Systemen bzw. deren Modellierung, von denen nicht alle TD-Systeme sind (deren physikalische Natur ist in Klammern angedeutet).

- ideales (mathematisches) Pendel (mechanisches System)
- Pendel inkl. Reibung/WW mit der Umgebung (td-mechanisches System)
- Elektron im Potentialtopf (quantenmechanisches System)
- Elektronen in einem Leiter (statistisches-td System, Quantenstatistik)
- Planeten & Asteroiden des Sonnensystems (himmelsmechanisches- bzw. mechanisches System)
- die Erde als rotierender starrer Körper (mechanisches System)
- die Atmosphäre der Erde als TD-System im Nichtgleichgewicht (NGGW, im Wesentlichen getrieben von der Sonneneinstrahlung und der nächtlichen Abstrahlung thermischer Energie)
- Gas, Flüssigkeit und Festkörper in einem (geschlossenen) Behälter (td-GGW System) $\Leftrightarrow$ Geysire des Saturnmondes *Enceladus*

Diese Aufzählung soll vorerst genügen.

Gegenstand dieser Vorlesung sind td-Systeme im **Gleichgewicht** (GGW), womit gemeint ist, dass alle spontan ablaufenden Prozesse in der Vergangenheit stattgefunden haben und das System keinerlei Veränderung mehr unterliegt. Diesen Zustand kann man mit einem zur Ruhe gekommenen Pendel vergleichen, dessen mechanische Schwingungsenergie in Form von Wärme an die Umgebung abgegeben wurde.

Im Rahmen der GGW-TD betrachtet man alle Zustandsänderungen als **adiabatisch**, was meint, dass sie langsam genug ablaufen, um sie als eine Reihe (Ereigniskette) von GGW-Zuständen betrachten zu können. Damit wird diese Ereigniskette auch reversibel, was so in der Natur natürlich nicht vorkommt. Das Wort adiabatisch meint nichts anderes, als dass sich die Entropie des Systems quasi nicht ändert, was gleichbedeutend mit der Tatsache ist, dass das System während der Zustandsänderung im GGW bleibt, sollte ein Gleichgewichtszustand zu Beginn vorgelegen haben.
Im Vorgriff auf die Vorlesung werden wir festhalten, dass ein GGW-Zustand durch das **Maximum der Entropie** $max\, S(\vec{X})$ (oder gleichbedeutend mit diesem Extremalproblem, mit dem Minimum des entsprechenden td-Potentials) gekennzeichnet ist. Diese für die Vorlesung essentielle Größe ist die **reversibel ausgetauschte Wärme im Verhältnis zur Temperatur** und sie gibt uns die Zeitrichtung an, die den Ablauf spontaner Prozesse kennzeichnet. Um eine Zustandsänderung eines homogenen (räumlich konstant) Systems jenseits des GGW zu beschreiben, drücken wir die Änderung der Größe S als Funktion der ZG x_i (Einsteinsummen):

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t} \;=\; \left.\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}x_i}\right|_0 \dot{x}_i \;=\; X_i\, J_i \;\approx\; C_{ij}\, X_i X_j \quad , \tag{1.2}$$

wobei mit x_i die **unabhängigen Zustandsgrößen (ZG)** bezeichnet sind. Diese Entwicklung der Entropieänderung ist in Abhängigkeit der **thermodynamischen Kräfte** $X_i = \mathrm{d}S/\mathrm{d}x_i$ und der **kanonisch kunjugierten Flüsse** $J_i = \dot{x}_i$ formuliert. Triebkraft aller Ausgleichsprozesse sind die thermodynamischen Kräfte X_i in deren Folge Ausgleichprozesse mittels der Flüsse $J_i = \dot{x}_i$ einsetzen, die die Einstellung des GGW's garantieren. Verschwinden alle X_i, versiegen alle Flüsse J_i, so dass es einleuchtend ist, letztere als lineare Entwicklung $J_i \approx C_{ij}X_j + O(X_k^2)$ anzusetzen – womit der Ausdruck rechts in Gl. (1.2) begruendet ist. Umgekehrt kann man auch schreiben $X_k \approx \hat{C}^{(-1)}_{km}\dot{x}_m$ womit man eine Abhängigkeit $\dot{S} \propto \dot{x}_i^2$ erhält.
Sind die Geschwindigkeiten $\dot{x}_i \propto J_i$ sehr klein, verharrt die Entropie am Maximum ($\mathrm{d}S/\mathrm{d}x_i \to 0$) und das System ist nahe dem GGW $\Rightarrow$ alle Prozesse verlaufen reversibel. Derart langsame Änderungen bezeichnen wir als **adiabatisch** – eben weil die Entropie nahe dem Maximum verharrt.
M.a.W. im adiabatischen Fall laufen alle Änderungen so langsam ab, dass sie sich defacto instantan auf alle **Phasen, Komponenten** und räumlichen Bereiche des Systems auswirken. Mit derart Abläufen beschäftigt sich die

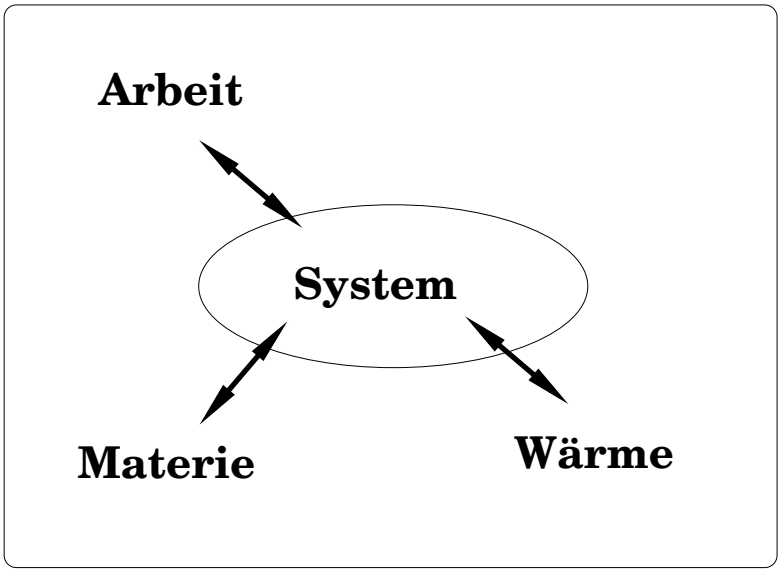


Abbildung 1.1: Ein td-System in WW – Austausch von Arbeit, Wärme und Masse – mit seiner Umgebung.

GGW-TD.
Wir wissen natürlich, dass es solche idealen Änderungen praktisch nicht gibt. Im Gegenteil: sehr oft sind die Änderungen so abrupt, dass Inhomogenitäten das System charakterisieren. Dann setzen Ausgleichvorgänge wie Wärmeleitung, Advektion, Turbulenzen (z.B. Tornados) etc. ein – alles hochgradig **nichtlineare NGGW-Vorgänge**. Trotz dieser Tatsache hat die GGW-Dynamik seine volle Berechtigung, können doch mittels ihrer sehr allgemeingültigen Hauptsätze Beziehungen zwischen den unabhängigen und abhängigen ZG's abgeleitet werden, die auch z.B. den energetischen Rahmen für NGGW-Prozesse setzen. Die Zustandsgrößen – die abhängigen und auch die unabhängigen – charakterisieren das makroskopische Verhalten vollständig. Die minimale notwendige Zahl der unabhängigen ZG's bezeichnet man als vollständigen Satz. Die **phänomenologische Thermodynamik** beschäftigt sich hauptsächlich mit den Beziehungen zwischen den Zustandsgrößen wobei sie völlig von den mikroskopischen Freiheitsgraden abstrahiert. Letzere Tatsache ist Nachteil als auch Vorteil – die **Phänomenologie** besticht durch seine **Allgemeingültigkeit**, eben weil Systemdetails nicht betrachtet werden. Allerdings müssen diese aus Erfahrungstatsachen/Laborexperimenten gewonnen werden. Die **statistische Mechanik** schließt diese Lücke eindrucksvoll,

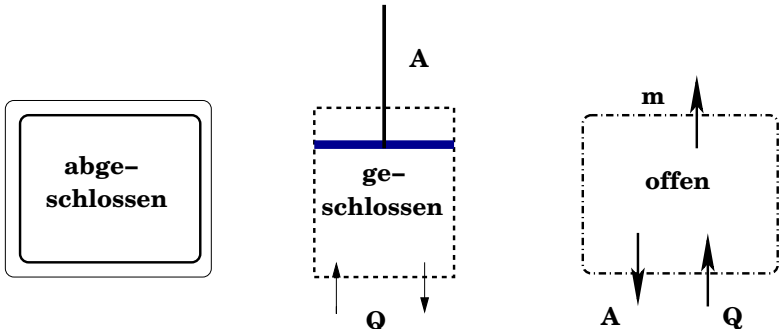


Abbildung 1.2: Die in der Vorlesung betrachteten **abgeschlossenen, geschlossenen** und **offenen** Systeme.

liefert sie doch aus mikroskopischen Überlegungen die mathematische Begründungen für die Erfahrungsgesetze wie z.B. Zustandsgleichungen, spezifische Wärmen $\Leftrightarrow$ GGW, oder auch Diffusionskoeffizienten, Viskositäten, Wärmeleitfähigkeiten für entsprechende NGGW-Prozesse.

Die beiden völlig **unterschiedlichen Beschreibungsweisen** werden im Folgenden kurz umrissen, bevor wir uns in späteren Vorlesungen mit dem tiefgründigen Studium beider Methoden befassen werden. Die **Zustandsänderungen** (und auch die des NGGW's) werden durch Wechselwirkungen (WW) mit der Umgebung hervorgerufen und über die **TD-Hauptsätze** quantifiziert. Im Wesentlichen handelt sich bei den WW's mit der Umgebung um Arbeitsleistung am System oder durch das System oder auch der Austausch von Wärmeenergie bzw. auch von Masse. Abbildung 1.1 soll diese WW'en verdeutlichen.
Allerdings können auch Ausgleichsprozesse ohne Einwirkung von außen in System spontan ablaufen $\Rightarrow$ Wärmeleitung, Diffusion etc., die alle letztlich zur Einstellung des Gleichgewichts führen.

In Abhängigkeit von den WW'en mit der Umgebung behandeln wir in dieser Vorlesung folgende Systeme:

Systeme		
abgeschlossen	geschlossen	offen
$\delta A = \delta Q = \delta m = 0$	$\delta m = 0$	$\delta A = \delta Q = \delta m \neq 0$

$$\text{adiabatisch} \Rightarrow \ \delta Q = 0$$
$$\delta A \neq 0$$

$$\text{arbeitsdicht} \Rightarrow \ \delta A = 0$$
$$\delta Q \neq 0$$

Neben den **ZG**'s treten bei Zustandsänderungen – die üeber die **Hauptsätze der TD** quantifiziert werden (s. u. Phänomenonlogie) – noch die **Prozessgrößen** in Erscheinung. Das sind verrichtete/investierte **Arbeit**, ausgetauschte **Wärme** und umgesetzte Stoffmengen.

1.2 Phänomenologische Thermodynamik

Diese Beschreibungsweise beschränkt sich auf einige wenige dem Meßvorgang zugänglichen Zustandsgrößen/Variablen – die z.B. in Form der **Hauptsätze der Thermodynamik**, entsprechender **Zustandsgleichungen** und **spezifischer Wärmen** ineinander umgerechnet werden können. Die kleinstmögliche Zahl der Zustandsgrößen nennt man einen vollständigen Satz aus denen mit Hilfe der Hauptsätze und der Zustandsgleichungen alle anderen wichtigen td-ZG's abgeleitet werden können.
Man unterscheidet

a) Extensive Größen	b) intensive o. Qualitätsgrößen
m, V, S, U, H, F	T, p, ϱ
sind $\propto$ m, V (Masse, Volumen)	unabhängig von m, V

Für extensive Größen kann man Bilanzgleichungen aufstellen, denn Änderungen der ZG's können durch Transport über die Systemgrenzen $\mathrm{d}S/\mathrm{d}t|_a$ bzw. durch Erzeugung oder Vernichtung im Innern des Systems $\mathrm{d}S/\mathrm{d}t|_i$ hervorgerufen werden

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t} = \left.\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t}\right|_a + \left.\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t}\right|_i \tag{1.3}$$

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t} \geq 0, \tag{1.4}$$

wobei das Gleichheitszeichen in Gl. (1.4) die Erhaltung der Größe S – der Entropie, wie wir später sehen werden – definiert. Das Ungleichheitszeichen charakterisiert NGGW-Zustände, die uns u.U. am Ende dieser Vorlesung bzw. in einer separaten NGGW-TD Vorlesung beschäftigen werden.
Die Ableitungen von Relationen zwischen den ZG's basieren in der GGW-TD auf der Annahme, dass bei **Änderungen des Zustands** ein Reihe GGW Zustände durchlaufen werden, die gleichermaßen das ganze System (Homogeneität) erfassen. Auf diese Weise gewinnt man die wesentlichen Beziehungen zwischen den Zustandsgrößen für die entsprechenden Prozesse, die auch dazu benutzt werden können, den **vollständigen Satz** von Variablen zu ändern – d.h. ich wähle andere unabhängige Variablen. Z.B. zur Beschreibung eines homogenen in einem Volumen eingeschlossenen Gases reichen 2 unabhängige ZG's aus – entweder Druck p und Temperatur T (oder alternativ: p, V, oder T, V – innere Energie $U = \langle E_i \rangle$, spezifische Wärmen).
Zur Illustration thermodynamischer Zustandsänderungen nehmen wir an, dass die **Entropie** $S(x_i)$ — in der Thermodynamik und Statistik *die* entscheidende Größe — von bestimmten ZG's x_i abhängen möge. Dann kann man die zeitliche Änderung von S, von der wir wissen, dass sie nur Zunahme beudeuten kann, über totale Differenziale schreiben als

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t} \approx \frac{\partial S}{\partial x_i}\dot{x}_i \equiv X_i\, J_i = C_{ij} X_i X_j \tag{1.5}$$

$$J_i = C_{ij} X_j \quad , \tag{1.6}$$

wobei hier Einstein-Summen verwendet wurden. Die Relation (1.6) bezeichnet man als *Onsager* Beziehungen, die die thermodynamischen Ströme J_k linear mit den td Kräften X_i verknüpfen. Drückt man umgekehrt die Kräfte

durch die Flüsse aus, erhält man

$$X_k \;=\; C_{kl}^{(-1)} J_l \;=\; C_{kl}^{(-1)} \dot{x}_l \quad \Rightarrow \quad \frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t} \;\propto\; O(\dot{x}_i^2) \quad . \tag{1.7}$$

Die Entropieänderung ist also quadratisch von den Änderungen der Zustandsgrößen abhänging – vernachlässigt man diese Terme, nennt man das *adiabatisch* langsam.

Da die GGW-Zustände durch adiabatische **Zustandsänderungen** (siehe Gl. (1.2) hinreichend langsam ineinander übergehen und das ganze System (räumlich) betreffen, hat es sich in der GGW-Phänomenologie eingebürgert, nur Differenziale zu schreiben. Die Idealisierung über GGW-Zustände bedeutet gleichzeitig Reversibilität. Im Rahmen der makroskopischen, phänomenologischen TD werden wir allerdings auch irreversible Prozesse, wie von selbst ablaufende Ausgleichsprozesse, und deren Entropieerhöhung berechnen.
Systeme können verschiedene **Phasen** aufweisen, wie z.B. flüssiges Wasser, darüber befindlicher Wasserdampf und auch Wasser als Eis kann sich im System befinden. Die verschiedenen Phasen sind durch scharfe **Grenzflächen** getrennt. Innerhalb der Phasen herrscht wieder Homogeneität. Oft werden die *Grenzflächen* als 2D Phasen betrachtet. An ihnen erleiden ZG's u.U. Sprünge, Änderungen laufen schnell ab etc.
Des Weiteren können Systeme mehrere **Komponenten** aufweisen, womit gemeint ist, dass verschiedene chemische Elemente oder Verbindungen zum System gehören. Beispiel: Salzwasser-Lösung inklusive kristallines Salz. Befindet sich darüber noch Luft dann haben wir ein System mit 3 Phasen (fest – Kristall, flüssig – Lösung, gasförmig – Luft) und 3 Komponenten (Salz, Wasser, Luft) vorliegen - genau genommen sind hier noch mehrere Komponenten im Spiel, da ja Luft bekanntlich mehrkomponentig ist.
Der Erfolg der Theorie erwächst aus seiner großen Allgemeinheit - Nachteile wiederum aus der Abstraktion von der Mikrodynamik. Der letztere Makel muss durch **Erfahrung**, sprich **Messung**, ausgeglichen werden – die **statistische Mechanik** behebt letzlich diesen Nachteil.

1.3 Statistische Mechanik/- Physik

Im wesentlichen rankt sich die Beschreibung um die Physik von **N-Teilchen-Systemen**, deren statistische Behandlung in Abhängigkeit von der Natur der

Grundelemente des Systems – Quantenobjekte: Atome, Elektronen, Neutronen ... $\Leftrightarrow$ klassische/makroskopische Teilchen: Staubteilchen, Granule, Planetesimals, Sterne aber auch Moleküle und Atome in klassischer Behandlung – auf der klassischen Mechanik bzw. der Quantenmechanik basieren.

klassische Teilchen	Quanten
$\dot{p}_\nu = -\partial H/\partial q_\nu\,;\ \dot{q}_\nu = \partial H/\partial p_\nu$	$i\,\hbar\,\partial_t\Psi = \hat{\mathbf{H}}\,\Psi$
$H(q_k, p_k)$	$\hat{\mathbf{H}}(\vec{r}_k, \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\vec{r}})$
$k \in (1, fN)\,;\ N \approx O(10^{23})$	$k \in (1, 3N)\,;\ N \approx O(10^{23})$

Die letzte Spalte bringt allerdings ein Dilemma zum Ausdruck, in dem man sich bei der mikroskopischen Beschreibung befindet. Die Zahl der Freiheitsgrade ist völlig unhandhabbar, um die mechanischen oder quantenmechanischen Grundgleichungen zu lösen bzw. deren Anfangsbedingungen zu formulieren – schon das Aufschreiben der Gleichungen grenzt an Unmöglichkeit.

Hier kommt nun eine Tatsache der **Statistik** zur Hilfe, die besagt, dass trotz des wachsenden Grades der Unwissenheit mit wachsender Zahl der Teilchen die Mittelwertaussagen immer genauer werden. Z.B. bei unabhängigen Messungen fällt die Standardabweichung (der Fehler) mit der Wurzel der Zahl N der Messungen: $\sigma \propto 1/\sqrt{N}$. Man bedient sich also statistischer Methoden, versucht die Verteilung $\rho(\vec{X})$ der Zustandsvariablen (klassisch die der $\vec{X} = (p_\nu, q_\nu)$; quantenmechanisch: Energiezustände z.B: $X_n = E_n$) zu bestimmen, um daraus dann **Momente** (Erwartungs- bzw. Mittelwerte) ausrechnen zu können, die dann hohe Genauigkeit aufweisen – auch hier gilt für die Fluktuationen der Zustandsgrößen $\langle \Delta X_i^2 \rangle \propto 1/N$ oder $\sigma_X \propto 1/\sqrt{N}$ (N – z.B. Teilchenzahl). Zum Beispiel ist die innere Energie $U = \langle E_i \rangle$ gegeben durch Mittelung aller möglichen Energiezustände bzw. im klassischen durch die mittlere kinetische Energie des Ensembles der Teilchen. Für freie Teilchen sind quantenmechanische u. klassische Formulierung identisch, denn die Energiezustände E_n sind die Eigenwerte des Hamiltonoperators $\hat{\mathbf{H}} = -(\hbar^2/2m)\Delta$, der nur einen Teil der kinetischen Energie enthält. Auch für wechselwirkende Teilchen ergibt sich kein Unterschied, weil sowohl im klassischen, wie auch im quantenmechanischen Fall dann die potentielle

Energie in die Mittelung eingeht. Zum Beispiel kann die innere Energie eine **N-Teilchen Ensembles** (Gas, Fluid, Sternensysteme, präplanetare Scheiben etc.) als Reihenentwicklung in Abhängigkeit der Teilchenzahl $\sqrt{N}$ sowie der Energie pro Teilchen u

$$U \;=\; Nu \;+\; N^{1/2}\delta u + ...+$$

geschrieben werden kann. Warum gerade $\sqrt{N}$ dabei eine Rolle spielt, werden wir in der Vorlesung begründen. Man erkennt sofort, dass die Fluktuationen pro Teilchen mit $\propto \delta u/\sqrt{N}$ abfallen. Bei $N \approx 10^{23}$ eine unvorstellbar kleine Fluktuation.
Zudem werden wir zeigen, dass die Unterschiede zwischen klassischen und Quantensystemen nur bei Entartung (sehr niedrigen Temperaturen) offenbar werden.

Es ist vielleicht interessant zu erwähnen, dass für „ausreichend“ [was das bedeutet (die liegen immer noch im Bereich von nur einigen K), klären wir in der Vorlesung] hohe Temperaturen eines quantenmechanischen Systems die makroskopsichen Aussagen – Mittelungen über diskrete Zustände – völlig identisch denen der klassischen Statistik sind. Deshalb werden wir aus Effizienzgründen oft die Summenmittelung angeben, wenn nichts anderes explizit erwähnt ist. Umgekehrt sind oftmals Integrale leichter als Summen auswertbar, so dass manche quantenmechanische Mittelung oder Zustandssumme als Intergral approximiert wird – was bei „hinreichend“ hohen Temperaturen immer möglich sein wird.

Am Schluss dieser Einleitung sei ein simples Beispiel durchgerechnet:

1.3.1 Beispiel für Makro- vs Mikro: Ideales Gas in kubischer Box!

Gegeben: in kubischer Box, Kantenlänge a, befinde sich ein ruhendes ideales Gas. Es handele sich um ein *geschlossenes System*, ergo Austausch von Arbeit δA und Wärme δQ[1] ist möglich. *Ziel:* z.B. Berechnung einer adiabatischen ($\delta Q = 0$) Expansion, die die Phänomenologie bewältigen kann, so thermische $p(V,T)$ und kalorische $U(T)$ Zustandsgleichungen bekannt sind!

[1] Die δ Symbole deuten darauf, dass es sich hier um **keine Zustandsgrößen** handelt!

Phänomenologie (TD):

Den Energieaustausch mit der Umgebung quantifiziert der 1. Hauptsatz der Thermodynamik:

$$\mathrm{d}U \;=\; \delta Q + \delta A \quad . \tag{1.8}$$

Bei einem Gas oder Fluid is Arbeit $\delta A = -p\mathrm{d}V$ mit der Volumenänderung $\mathrm{d}V$ bei gegebenen Druck definiert. Ich führe dem System also Energie in Form von Arbeit zu, wenn ich das Volumen verringere $\mathrm{d}V < 0$ (zum Beispiel über einen Kolben). **Achtung – Konvention:** Vom System abgegebene Energien zählen negativ!
Nun braucht man Ausdrücke für $U(T)$ und $p(V,T)$, die in der TD der Erfahrung, d.h. Experimenten entlehnt sind. Da sind Namen wie Boyle, Mariotte, Gay, Lussac u.v.a.m. zu nennen, der Experimente die Zustandsgleichung

$$U(T) \;=\; C_v\, T \quad \text{und} \quad p(V,T) \;=\; \frac{NkT}{V} \tag{1.9}$$

ergaben.
Damit kann man nun in der Tat ganz simpel die Temperaturänderung $\mathrm{d}T$ bei forcierter Volumenänderung $\mathrm{d}V$ im adiabatischen (wärmeisolierten: $\delta Q = 0$) aufschreiben (und auch mit scharfem Hinsehen integrieren):

$$\frac{\mathrm{d}T}{T} \;=\; -\frac{Nk}{C_v}\frac{\mathrm{d}V}{V} \quad .$$

Fazit: *Phänomenologie entlehnt ZGln. $U(T), p(V,T)$ der Erfahrung/ Experimenten!*

"Mikroskopie"/Statistik:

Ganz anders – nämlich deduktiv – geht man in der statistischen Mechanik vor.
Zunächst braucht es ein Modell für das ideale Gas: es möge aus N elastischen, unzerstörbaren Kugeln (Radius: R) vernachlässigbaren Volumens $V_{Kugel} = 4\pi R^3/3$ und der Masse m bestehen, welches das Volumen $V = a^3$ der Box bevölkere!

Nun ist es Aufgabe der Statistischen Physik die Verteilungen $\varrho(\vec{p}_\alpha, \vec{r}_\alpha)$ der Orte $\vec{r}_\alpha$ und Impulse $\vec{p}_\alpha$ zu berechnen. Nun, wenn wenn wir das schon könnten, bedürfte es nicht dieser Vorlesung. Aber wir können hier, ausgehend von der *Hamilton-Funktion*

$$H(\vec{p}_\alpha) \;=\; \sum_\alpha \frac{\vec{p}_\alpha^{\,2}}{2m} \quad , \tag{1.10}$$

Annahmen über ϱ machen. Sicher kann man wegen der Unabhängigkeit der Teilchen schreiben

$$\varrho(\vec{p}_1, ..., \vec{p}_N) \;\propto\; \prod_{alpha=1}^{N} f(\vec{p}_\alpha) \quad .$$

(lernen wir bald in der WK - Rechnung). Für die Einteilchenfunktionen $f(\vec{p}_\alpha)$ nehmen wir nun das Allereinfachste (sehr unwahrscheinlich) an: Je $N/6$ bewegen sich senkrecht auf eine Wand zu – UND – für die Geschwindigkeits- (Impuls) Verteilung setzen wir

$$\tilde{f}(v) \;\propto\; \delta(v - c) \quad ,$$

d.h. alle Teilchen mögen die gleiche Geschwindigkeit c in Richtung Wand haben (Impuls: $p = mc$; **Achtung:** nicht mit Druck $p(V, T)$ verwechseln!!). [2]

Nun zu den Zustandsgleichungen: die innere Energie U ist gegeben als Summe der Mittelung aller einzelnen kinetischen Energien:

$$U \;=\; \sum_\alpha \left\langle \frac{\vec{p}_\alpha}{2m} \right\rangle \;\propto\; NkT \quad .$$

Wir werden später zeigen, dass der Vorfaktor 3/2 für obiges Teilchenmodell lautet. Habe die Moleküle f Freiheitsgrade, dann ist der Vorfaktor $f/2$! Wir habe also die kalorische ZGl. als

$$U \;=\; \frac{3}{2} NkT$$

mit Hilfe von ϱ bestimmt. *Man beachte: U hängt nicht von V ab*, was daran liegt, dass die Gasteilchen nicht wechselwirken!

[2] Dirac'sche Deltafunktion $f(x_0) = \int\limits_{-\infty}^{\infty} \delta(x - x_0) f(x)$.

Ähnlich läuft es mit der thermischen ZGl.: Allerdings ist hier noch ein wenig Formelgymnastik nötig – aber alles recht einfach: Der Druck ist gegeben mit:

$$p(V,T) \;=\; \frac{F_w}{A} \;=\; \frac{F_w}{a^2} \quad . \tag{1.11}$$

Die Kraft gegen die Wand ist aus den mittleren Impulsänderungen der Teilchen an der Wand pro Zeit dt leicht berechnet:

$$F_w \;=\; \frac{\mathrm{d}p_\alpha}{\mathrm{d}t} \;=\; 2mc\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t} \tag{1.12}$$

wobei

$$\mathrm{d}N \;=\; \frac{N}{6}\frac{\mathrm{d}V}{V} \;=\; \frac{N}{6}\frac{a^2c\mathrm{d}t}{a^3} \;=\; \frac{N}{6}\frac{c\mathrm{d}t}{a}$$

die Zahl der Teilchen ist, die sicher in dt an die Wand knallen. Das eingesetzt in (1.12) und (1.11) liefert

$$p(V,T) \;=\; \frac{N}{3}\,mc^2\,V^{-1} \;=\; \frac{2}{3}N\;\underbrace{\left(\frac{m}{2}c^2\right)}_{\left\langle E^\alpha_{kin}\right\rangle=\frac{3}{2}kT}\;V^{-1} \tag{1.13}$$

$$= \;NkT \tag{1.14}$$

was doch m.E. reichlich verblüfft.
Nun, doch nicht ganz, denn wir haben intuitiv gar nicht so doofe Annahmen gemacht: c wird sich als thermische Geschwindigkeit erweisen, die die Breite der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung definiert und auch die Richtungen (und projizierten Kräfte) ergeben, dass die Richtungsannahmen auch funktionieren (wäre mal eine schöne **Übung**, das zu zeigen).

Kapitel 2

Mathematische Hilfsmittel

In den folgenden Abschnitten 2.1 und vor allem in 2.2 werden wir mathematische Eigenschaften der Zustandsgrößen zusammentragen, die wir dann in der Phänomenologie (Kap. 3.) ständig brauchen werden. Abschnitt 2.3 führt in die Wahrscheinlichkeitsrechnung und Statistik ein, die dann Gegenstand der statistischen Mechanik (Kap. 4) sein wird.
Wir werden dabei immer wieder direkt Beispiele aus der Thermodynamik und Statistik anführen – und auch schon hier dürften dem geneigten Zuhörer die Verbindungen zwischen der makroskopischen und mikroskopischen Beschreibung thermodynamischer Phänomene klar werden, die dann im Laufe der Vorlesung noch weiter vertieft werden.

2.1 Nabla-Kalkül

Wir diskutieren das Nabla-Kalkül im 3D Ortsraum und erweitern/reduzieren auf den Zustandsraum der n Zustandsgrößen x_n (n - vollständiger Satz). Wir verwenden hier Einsteins Summenkonvention.

Ortsvektor: $\vec{r} = x_i \vec{e}_i$

Nabla-Kalkül: $\nabla = \vec{e}_j \frac{\partial}{\partial x_j}$

Gradient: Skalar $\rightarrow$ Vektor: $\text{grad}\ \Phi = \nabla\ \Phi = \frac{\partial \Phi}{\partial x_i} \vec{e}_i$

Gradient: Vektor $\rightarrow$ Tensor: $\text{grad}\ \vec{u} = \nabla \circ \vec{u} = \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \vec{e}_i \vec{e}_j$

Divergenz: Vektor $\rightarrow$ Skalar: $\mathrm{div}\vec{B} \;=\; \nabla \cdot \vec{B} \;=\; \frac{\partial B_k}{\partial x_k}$

Divergenz: Tensor $\rightarrow$ Vektor: $\mathrm{div}\;\hat{\sigma} \;=\; \nabla \cdot \hat{\sigma} \;=\; \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j}\vec{e}_i$

2.1.1 Mehrfachanwendung

Laplace-Operator (Vektor): $\Delta \;=\; \mathrm{div}\,\mathrm{grad} \;=\; \nabla \cdot \nabla \;=\; \frac{\partial}{\partial x_k}\frac{\partial}{\partial x_k}$

$$\mathrm{rot}\;\mathrm{grad} f \;=\; \nabla \times (\nabla f) \;=\; 0 \quad \text{und} \quad \mathrm{div}\left(\mathrm{rot}\vec{A}\right) \;=\; \nabla \cdot \left(\nabla \times \vec{A}\right) \;=\; 0 \;.$$

$$\mathrm{rot}\;\;\mathrm{rot}\vec{A} \;=\; \mathrm{grad}\left(\mathrm{div}\vec{A}\right) \;-\; \Delta \;=\; \nabla\left(\nabla \cdot \vec{A}\right) \;-\; \Delta \;=\; \nabla \times \left\{\nabla \times \vec{A}\right\}$$

Verwendet man krummlinige Koordinaten

$$x_i \;=\; x_i(q_1, ..., q_3) \tag{2.1}$$

$$\vec{r} \;=\; x_i(q_k)\,\vec{e}_i \tag{2.2}$$

kommen noch Skalenfaktoren ins Spiel

$$g_i \;=\; \left|\frac{\partial \vec{r}}{\partial q_i}\right| \tag{2.3}$$

die Einfluss auf alle obigen Ausdrücke haben (**Übung**).

Eine vollständigere Abhandlung der Skalenfaktoren im Zshg. mit dem Nabla-Kalkül und den o.g. Differenzialausdrücken können Neugierige man auch auf meiner „Heimseite“ in einer Extradatei finden.

2.2 Totales Differenzial — ZG Transformationen

Gegeben seien die unabhängigen ZG's als Zustandsvektor $\vec{x} = x_i\vec{e}_i$ mit $i \in (1, n)$ in einem euklidischen Raum $\mathbb{R}^n$, sowie eine abhängige Zustandsgröße $U(\vec{x})$.

Dann stellt der Differenzialausdruck

$$\mathrm{d}U = \frac{\partial U}{\partial \vec{x}} \cdot \mathrm{d}\vec{x} = \frac{\partial U}{\partial x_i}\mathrm{d}x_i = Y_i\mathrm{d}x_i \tag{2.4}$$

ein **totales Differenzial** dar, so der Schwarz'sche Satz

$$\frac{\partial Y_i}{\partial x_j} = \frac{\partial Y_j}{\partial x_i} \tag{2.5}$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial x_i \partial x_j} = \frac{\partial^2 U}{\partial x_j \partial x_i} \tag{2.6}$$

Gültigkeit hat. In diesem Fall ist U eine Zustandsgröße, bei denen eine Zustandsänderungen nur durch den Anfangs- & Endpunkt

$$U(2) - U(1) = \int_1^2 \mathrm{d}U \tag{2.7}$$

bestimmt ist und deshalb die Wegunabhängigkeit

$$\oint \mathrm{d}U = 0 \tag{2.8}$$

formuliert werden kann.

Analog zu mechanischen Problemen, bei denen konservative Kräfte eine Rolle spielen, können (adiabatisch langsame, reversible GGW) Zustandsänderungen ausschließlich durch die entsprechenden Differenzen der Zustandsgrößen zwischen End- & Anfangszuständen charakterisiert werden. Wir werden davon noch bei der Berechnung von (reversiblen) GGW-Prozessen mit Hilfe thermodynamischer Potenziale ausgiebig Gebrauch machen.

Zunächst soll das Beispiel *konservativer Kräfte* aus der Mechanik diese energetische Behandlung verdeutlichen:

Illustrative Mechanik-Wiederholung:

Bekanntlich ist eine konservative Kraft $\vec{F}$ durch Potenzial $U(\vec{r})$ darstellbar:

$$\vec{F} \;=\; -\,\frac{\partial}{\partial \vec{r}}U(\vec{r}) \;=\; -\,\nabla U(\vec{r}) \quad . \tag{2.9}$$

Damit kann für die differentielle Änderung dU geschrieben werden

$$\mathrm{d}U \;=\; \nabla U \cdot \mathrm{d}\vec{r} \;=\; -\,\vec{F}\cdot \mathrm{d}\vec{r} \quad , \tag{2.10}$$

was bedeutet, dass Arbeit $-\vec{F}\cdot \mathrm{d}\vec{r} = -\vec{F}\cdot \mathrm{d}\vec{s}$ aufgewendet werden muss (!! negatives Vorzeichen), um die potenzielle Energie U zu erhöhen – was in der Binsenweisheit „bergauf ist es anstrengender als bergab“ zum Ausdruck gebracht wird.

Damit dU ein totales Differenzial ist, müssen die Schwarzschen Relationen (2.5)-(2.6) erfüllt sein, die direkt aus der Differentialgeometrie und den Definitionen (2.9) folgen (ausdifferenzieren):

$$\nabla \times \nabla U(\vec{r}) \;=\; \mathrm{rot}\,[\mathrm{grad}U(\vec{r})] \;\equiv\; 0 \tag{2.11}$$

$$\vec{e}_i \cdot \nabla \times \nabla U(\vec{r}) \;=\; \varepsilon_{ijk}\frac{\partial}{\partial x_j}\frac{\partial U}{\partial x_k} \;=\; 0 \quad . \tag{2.12}$$

Der vollständig antisymmetrische Tensor ist mit ε_{ijk} bezeichnet, für den gilt: $\varepsilon_{ijk} = +1$ für gerade Permutationen und $\varepsilon_{ijk} = -1$ für ungerade Permutationen. Damit erhalten z.B. für die x-Komponente des Rotors der konservativen Kraft bei Beachtung der Einsteinschen Summenkonvention (4.342)

$$\mathrm{rot}\vec{F}\Big|_x \;=\; \varepsilon_{xyz}\frac{\partial F_z}{\partial y} + \varepsilon_{xzy}\frac{\partial F_y}{\partial z} \;=\; \frac{\partial F_z}{\partial y} - \frac{\partial F_y}{\partial z} \;=\; 0 \quad , \tag{2.13}$$

oder mit Gl. (2.9)

$$\frac{\partial F_z}{\partial y} - \frac{\partial F_y}{\partial z} = -\frac{\partial^2 U}{\partial y \partial z} + \frac{\partial^2 U}{\partial z \partial y} = 0 \quad . \tag{2.14}$$

Die Gleichung (2.14) liefert unmittelbar die Schwarzschen Relationen, die für totale Differenziale erfüllt sein müssen.
Die Wegunabhängigkeit der Integration kann anhand des Stokes Integralsatzes bewiesen werden. Wir wollen das hier ebenfalls am mechanischen Beispiel exerzieren – d.h. wir berechnen die geleistete Arbeit als Wegintegral über die konservative Kraft. Sollte diese Arbeit nicht vom Weg, sondern nur von der Potentialdifferenz in den Endpunkten des Weges abhängen, dann muss gemäß Gl. (2.8) das Integral entlag eines geschlossenen Weges verschwinden. Der Stokes Satz liefert die Wegunabhängigkeit ganz zwanglos im Falle von 3 unabhängigen ZG's

$$\oint_{\partial\mathcal{B}} \mathrm{d}\vec{r} \cdot \vec{F} = -\int_{\mathcal{B}} \mathrm{d}\vec{A} \cdot \nabla \times [\nabla U(\vec{r})] \equiv 0 \quad , \tag{2.15}$$

eben weil die Rotation eines Gradientenfeldes *immer* verschwinden muss. Andererseits ist der Ausdruck hinter dem Ringintegral auf der linken Seite von Gl. (2.15) das totale Differential $\mathrm{d}U$, so dass die in Gln. (2.7) & (2.8) postulierte Wegunabhängigkeit gezeigt ist. Die Relationen (2.15) gelten natürlich nicht nur in 3D und für mechanische Problem, sondern generell – in unserem speziellen Fall für thermodynamische Potenziale, mit deren Hilfe wir wichtige td-Relationen ableiten werden.

In Übungen können z.B. verschiede Wege $\vec{r}(t) = \vec{\mathcal{C}}(t)$ als Funktion eines Parameters t (nicht notwendiger Weise die Zeit)

$$U(\vec{x}_1) - U(\vec{x}_0) = \int_{\vec{\mathcal{C}}} \mathrm{d}t \, \frac{\mathrm{d}\vec{r}}{\mathrm{d}t} \cdot \nabla U \quad ,$$

integriert werden, um so die Wegunabhängigkeit eines totalen Differenzials zu überprüfen.

2.2.1 Integrierender Faktor

Oft – oder eher – in der Regel ist ein Ausdruck der Form

$$\delta A = Y_j \mathrm{d}x_j \tag{2.16}$$

kein vollständiges Differenzial, wie man mittels Schwarzscher Relationen i.A. leicht überprüft. A steht hier z.B. für die am/vom System geleistete Arbeit – die Wärme Q wäre auch ein Beispiel – Größen, die in der Regel nicht konservativ sondern von der Prozessführung abhängen.
Unter bestimmten Voraussetzungen jedoch kann ein integrierender Faktor den daraus folgenden Ausdruck zu einem totalen Differenzial machen

$$\mathrm{d}U \;=\; f(x_1, ..., x_n)\,\delta A \;=\; f(x_1, ..., x_n) Y_j \mathrm{d}x_j \quad \text{mit} \quad j \in (1, n) \quad . \tag{2.17}$$

Auch hier müssen für den neu entstandenen Ausdruck die Relationen (2.5)-(2.6) erfüllt sein, die in dem Falle lauten

$$\frac{\partial\,(f(\vec{x})\,Y_i)}{\partial x_j} \;=\; \frac{\partial\,(f(\vec{x})\,Y_j)}{\partial x_i} \;=\; \frac{\partial^2 U}{\partial x_i \partial x_j} \quad . \tag{2.18}$$

Differenziert man die linken Seiten der Gl. (2.18) aus und ordnet um, erhält man

$$f\left(\frac{\partial Y_j}{\partial x_i} - \frac{\partial Y_i}{\partial x_j}\right) \;=\; \frac{\partial f}{\partial x_j} Y_i - \frac{\partial f}{\partial x_i} Y_j \quad . \tag{2.19}$$

Nach Multiplikation der Gl. (2.19) mit Y_k, nachfolgender zyklischer Vertauschung der Indizes und anschließender Summation der entstandenen Ausdrücke erhält man die notwendigen Bedingungen für die Existenz des integrierenden Faktors f, die für $n = 3$ lauten

$$\vec{Y} \cdot \nabla \times \vec{Y} \;=\; 0 \quad . \tag{2.20}$$

Die nun entstandenen Ausdrücke $\partial U / \partial x_i$, bzw. die durch integrierenden Faktor gewonnene neue Potenzialfuntion $U(\vec{x})$ ist in der oben beschriebenen Weise einfach integrierbar.

Für höhere Dimensionen $D = N > 3$ ist das Kreuzprodukt mit Hilfe des n-dimensionalen vollständig antisymmetrischen Tensor $\varepsilon_{\nu_1\nu_2\ldots\nu_n}$ auszudrücken. Für 3 beliebige Indizes i, j, k kann man dann formulieren

$$\sum_{zyklisch} Y_i \, \varepsilon_{\nu_1\nu_2\ldots i\ldots j\ldots k\ldots} \frac{\partial Y_k}{\partial x_j} =$$
$$Y_i \left(\frac{\partial Y_k}{\partial x_j} - \frac{\partial Y_j}{\partial x_k} \right) + Y_j \left(\frac{\partial Y_i}{\partial x_k} - \frac{\partial Y_k}{\partial x_i} \right) + Y_k \left(\frac{\partial Y_j}{\partial x_i} - \frac{\partial Y_i}{\partial x_j} \right) \quad (2.21)$$

wobei die Summation über die zyklische Vertauschung der 3 Indizes i, j, k zu nehmen ist, wie die rechte Seite offenbart (**fakulative Übung:** ausgehend von Gl. (2.18) die Gl. (2.21) für beliebige Dimensionen reproduzieren!).
Differenzialformen die die Bedingungen (2.21) erfüllen und somit in ein totales Differenzial umgeformt werden können, nennt man holonom oder auch *Pfaffsche Formen*.
Der integrierende Faktor bedeutet nichts anderes, als dass der Gradient ∇U der neu entstandenen Potentialfunktion parallel zu dem Vektor $\vec{S} = (Y_1, Y_2, ..., Y_n)$ ist, wobei letzterer nur um den Faktor $f(\vec{x})$ gestreckt werden muss, damit ein vollständiges Differenzial entsteht. Diese Tatsache läßt sich in 2 Dimensionen einfach veranschaulichen.

Zweidimensionaler Fall – integrierender Faktor:

In 2D existiert immer ein integrierender Faktor, wie die folgenden Argumentationskette zeigen wird. Vorerst müssen nachstehende Bedingungen erfüllt sein:

$$\begin{aligned} \mathrm{d}U = \delta A \, f(x,y) &= f(x,y)\, Y_x \, \mathrm{d}x + f(x,y)\, Y_y \, \mathrm{d}y \\ &= \partial_x U \mathrm{d}x + \partial_y U \mathrm{d}y \qquad (2.22) \\ \frac{\partial \left[f\, Y_x \right]}{\partial y} &= \frac{\partial \left[f\, Y_y \right]}{\partial x} \quad . \qquad (2.23) \end{aligned}$$

Koeffizientenvergleich von Gl. (2.22) ergibt (**Übungsvorschlag:** nachstehenden 2 Geichung zeigen)

$$f(x,y)\, Y_x - \partial_x U = f(x,y)\, Y_y - \partial_y U = 0$$

oder in kompakter Form durch Addition der beiden Nullen

$$f\vec{Y} - \nabla U = 0 \quad , \tag{2.24}$$

was direkt bedeutet, dass $\vec{Y}$ und ∇U parallel sind, ohne dass auch nur eine gesonderte Bedingung erfüllt sein muss.
Das Potential $U(x, y)$ kann nun als „Gebirge“ über der (x, y)-Ebene aufgefasst werden. Auf einer Isopotentiallinie muss dann gelten:

$$\mathrm{d}U = \nabla U \cdot \mathrm{d}\vec{r} = 0 \quad , \tag{2.25}$$

was auch als Anstieg der Isolinie in einem $x - y$ Diagram geschrieben werden kann

$$\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}x} = -\frac{\partial_x U}{\partial_y U} = -\frac{Y_x}{Y_y} \quad . \tag{2.26}$$

Die Gleichheit der Brüche auf der rechten Seite folgt aus der Parallelität (2.24) von $\vec{Y}$ und grad U geschuldet — der Gradient, die Richtung des steilsten Anstiegs, steht immer senkrecht auf einer Isolinie.

Beispiel für integrierenden Faktor:

Vorgriff auf die phänomenologische TD: Die innere Energie $U = \langle E \rangle$ ist ein totales Differenzial von unabhängigen ZG's (z.B. von Temperatur T und Volumen V), also:

$$\mathrm{d}U = \left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_V \mathrm{d}T + \left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_T \mathrm{d}V \quad .$$

Die Wärmeenergie Q – (!) **kein totales Differenzial** (!) – die einem Gas, in diesem Fall soll es ein ideales sein, zugeführt wird, kann sowohl Volumenarbeit $p\,\mathrm{d}V > 0$ verrichten oder alternativ zur Erhöhung der inneren Energie $\mathrm{d}U = C_v\,\mathrm{d}T > 0$ beitragen, was mit dem **1. Hauptsatz** der Thermodynamik wie folgt geschrieben werden kann:

$$\delta Q = \mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V = \left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_V \mathrm{d}T + \left(\left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_T + p\right) \mathrm{d}V \quad . \tag{2.27}$$

Da es sich um ein ideales Gas mit den Zustandsgleichungen $pV \propto T$ und $U \propto T$ handeln soll, folgt sofort $\partial U/\partial V = 0$, m.a.W. es tritt keine Wärmetönung bei einem sich ausdehnenden idealen Gas auf.
Das ist relativ einfach zu verstehen, da die innere Energie als Mittel $U = N\left\langle E_{kin}^{(1)}\right\rangle$ über alle kinetischen und potenziellen Energiebeiträge (welche beim Idealgas Null sind) jedes Teilchens nicht vom Volumen V welches das Idealgas einnimmt - oder den intermolekularen Abständen - abhängt, womit Volumenvergrößerung nicht auf Kosten von U geht.
Damit erhält man mit den Proportionalitätsfaktoren C_v und Nk (spezifische Wärme & Gaskonstante)

$$\delta Q \;=\; C_v\,\mathrm{d}T + \frac{NkT}{V}\,\mathrm{d}V \tag{2.28}$$

was 1.) kein totales Differenzial ist (**Übung:** Schwarzsche Relation prüfen) und 2.) dem man aber den integrierenden Faktor praktisch direkt ansieht! Dividiert man nämlich Gl. (2.28) mit der absoluten Temperatur, erhält man

$$\mathrm{d}S \;=\; \frac{\delta Q}{T} \;=\; \frac{C_v}{T}\,\mathrm{d}T \;+\; \frac{Nk}{V}\,\mathrm{d}V \quad , \tag{2.29}$$

bei denen die Vorfaktoren von $\mathrm{d}T$ und $\mathrm{d}V$ jeweils nicht von der anderen ZG abhängen. Durch Testen der Schwarzschen Relationen kann man leicht nachprüfen, dass beide Ableitungen verschwinden und damit ist (2.29) ein totales Differenzial. Mit S bezeichnet man die Entropie – die wichtigste Größe der **Thermodynamik**. Wird $\mathrm{d}U = C_v\,\mathrm{d}T$ und $p/T = Nk/V$ ersetzt, erhält man die **Gibbsche Fundamentalgleichung**

$$\boxed{\mathrm{d}S \;=\; \frac{\mathrm{d}U}{T} \;+\; \frac{p}{T}\,\mathrm{d}V} \tag{2.30}$$

Ausdruck des **2. Hauptsatzes** der TD – **die wichtigste Gleichung in der phänomenologischen TD.**

2.2.2 Transformationen zwischen td-ZG

Annahmen: wir betrachten zwei unabhängige ZG: x_1, x_2 und die davon abhängigen ZG y_1, y_2. Da hier von Zustandgrößen die Rede ist, sind deren infinitesimalen Änderungen durch totale Differenziale darstellbar

$$
\begin{aligned}
\mathrm{d}y_1 &= \left.\frac{\partial y_1}{\partial x_1}\right|_{x_2} \mathrm{d}x_1 + \left.\frac{\partial y_1}{\partial x_2}\right|_{x_1} \mathrm{d}x_2 \\
\mathrm{d}y_2 &= \left.\frac{\partial y_2}{\partial x_1}\right|_{x_2} \mathrm{d}x_1 + \left.\frac{\partial y_2}{\partial x_2}\right|_{x_1} \mathrm{d}x_2 \quad .
\end{aligned}
$$

Diese Beziehungen lauten in kompakter Form

$$
\mathrm{d}\vec{y} = \hat{\mathbf{M}} \cdot \mathrm{d}x \tag{2.31}
$$

$$
\begin{pmatrix} \mathrm{d}y_1 \\ \mathrm{d}y_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \left.\frac{\partial y_1}{\partial x_1}\right|_{x_2} & \left.\frac{\partial y_1}{\partial x_2}\right|_{x_1} \\ \left.\frac{\partial y_2}{\partial x_1}\right|_{x_2} & \left.\frac{\partial y_2}{\partial x_2}\right|_{x_1} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \mathrm{d}x_1 \\ \mathrm{d}x_2 \end{pmatrix} \quad . \tag{2.32}
$$

Die Determinante der Matrix $\hat{\mathbf{M}}$ wird als Jacobi-Determinante

$$
\mathcal{J} = |\mathbf{M}| = \frac{\partial(y_1, y_2)}{\partial(x_1, x_2)} \tag{2.33}
$$

bezeichnet. Sollte diese nicht verschwinden, d. h. $\mathcal{J} \neq 0$, kann das System (2.32) über die *inverse Matrix* $\mathbf{M}^{(-1)}$ invertiert werden:

$$
\mathrm{d}\vec{x} = \mathbf{M}^{(-1)}\, \mathrm{d}\vec{y} \quad . \tag{2.34}
$$

So man nicht scharf darauf ist, alle Adjunkten auszurechnen, die man dafür braucht, bietet die *Cramersche Regel* eine einfache praktische Möglichkeit zur Invertierung:

$$
\mathrm{d}x_i = \frac{Det\hat{\mathbf{M}}_\mathbf{i}}{\mathcal{J}} \tag{2.35}
$$

$$
Det\,\hat{\mathbf{M}}_\mathbf{1} = \begin{vmatrix} \mathrm{d}y_1 & \left.\frac{\partial y_1}{\partial x_2}\right|_{x_1} \\ \mathrm{d}y_2 & \left.\frac{\partial y_2}{\partial x_2}\right|_{x_1} \end{vmatrix} \tag{2.36}
$$

$$
Det\,\hat{\mathbf{M}}_\mathbf{2} = \begin{vmatrix} \left.\frac{\partial y_1}{\partial x_1}\right|_{x_2} & \mathrm{d}y_1 \\ \left.\frac{\partial y_2}{\partial x_1}\right|_{x_2} & \mathrm{d}y_2 \end{vmatrix} \tag{2.37}
$$

Für die Transformationen von Differenzialen und Wahrscheinlichkeits-(WK) Dichten (siehe unten) gilt:

$$\mathrm{d}y_1\,\mathrm{d}y_2 \;=\; \mathcal{J}(x_1,x_2)\,\mathrm{d}x_1\,\mathrm{d}x_2 \;=\; \frac{\partial(y_1,y_2)}{\partial x_1,x_2}\,\mathrm{d}x_1\,\mathrm{d}x_2 \quad . \tag{2.38}$$

Ein exakter differenzialgeometrischer Beweis von Gl. (2.38) kann in Monographien der Differenzialgeometrie gefunden werden, worauf wir hier verzichten. Wir wollen sie wie folgt plausibel begründen: $\Rightarrow$ schreiben die Darstellungen (2.31) & (2.32) in vektorieller Form im Zustandsraum der unabhängigen ZG's.

Annahme: $\vec{y} \;=\; y_1\,\vec{e}_1 \;+\; y_2\,\vec{e}_2$ und durch Differenziation erhält man:

$$\begin{aligned}
\mathrm{d}\vec{y} \;=\; & \left\{ \left.\frac{\partial y_1}{\partial x_1}\right|_{x_2} \mathrm{d}x_1 \;+\; \left.\frac{\partial y_1}{\partial x_2}\right|_{x_1} \mathrm{d}x_2 \right\} \vec{e}_1 \;+ \\
+ \; & \left\{ \left.\frac{\partial y_2}{\partial x_1}\right|_{x_2} \mathrm{d}x_1 \;+\; \left.\frac{\partial y_2}{\partial x_2}\right|_{x_1} \mathrm{d}x_2 \right\} \vec{e}_2 \quad .
\end{aligned}$$

Wir definieren Vektoren des Zuwachses von $\vec{y}$ in den Richtungen x_1 und x_2 als:

$$\begin{aligned}
\mathrm{d}\vec{y}|_{x_1} \;&=\; \left(\left.\frac{\partial y_1}{\partial x_1}\right|_{x_2} \vec{e}_1 \;+\; \left.\frac{\partial y_2}{\partial x_1}\right|_{x_2} \vec{e}_2 \right) \mathrm{d}x_1 \\
\mathrm{d}\vec{y}|_{x_2} \;&=\; \left(\left.\frac{\partial y_1}{\partial x_2}\right|_{x_2} \vec{e}_1 \;+\; \left.\frac{\partial y_2}{\partial x_2}\right|_{x_2} \vec{e}_2 \right) \mathrm{d}x_2
\end{aligned}$$

Aus diesen Vektoren können Flächenelemente, Volumenelemente und auch Einheitsvektoren in Abhängigkeit von den Skalenfaktoren g_i berechnet werden.

Flächenelement:

$$
\begin{aligned}
\mathrm{d}\vec{A} &= \mathrm{d}\vec{y}\big|_{x_1} \times \mathrm{d}\vec{y}\big|_{x_2} = \\
&= \left\{ \frac{\partial y_1}{\partial x_1}\bigg|_{x_2} \frac{\partial y_2}{\partial x_2}\bigg|_{x_2} \vec{e}_1 \times \vec{e}_2 + \frac{\partial y_2}{\partial x_1}\bigg|_{x_2} \frac{\partial y_1}{\partial x_2}\bigg|_{x_2} \vec{e}_2 \times \vec{e}_1 \right\} \mathrm{d}x_1\,\mathrm{d}x_2 = \\
&= \left\{ \frac{\partial y_1}{\partial x_1}\bigg|_{x_2} \frac{\partial y_2}{\partial x_2}\bigg|_{x_2} - \frac{\partial y_2}{\partial x_1}\bigg|_{x_2} \frac{\partial y_1}{\partial x_2}\bigg|_{x_2} \right\} (\mathrm{d}x_1\,\mathrm{d}x_2)\ \vec{e}_3 \quad , \qquad (2.39)
\end{aligned}
$$

woraus für die Beträge wird

$$
\left| \mathrm{d}\vec{y}\big|_{x_1} \times \mathrm{d}\vec{y}\big|_{x_2} \right| = \mathrm{d}y_1\,\mathrm{d}y_2 = \frac{\partial(y_1, y_2)}{\partial(x_1, x_2)}\,\mathrm{d}x_1\,\mathrm{d}x_2 \quad , \qquad (2.40)
$$

und im Allgemeinen kann formuliert werden

$$
\boxed{\prod_{i=1}^{n} \mathrm{d}y_i = \frac{\partial(y_1, ..., y_n)}{\partial(x_1, ..., x_n)} \prod_{i=1}^{n} \mathrm{d}x_i} \quad . \qquad (2.41)
$$

<u>Eigenschaften der Jacobideterminante:</u>

Verallgemeinerte *Kettenregel:*

$$
\frac{\partial(u_1, ..., u_n)}{\partial(x_1, ..., x_n)} = \frac{\partial(u_1, ..., u_n)}{\partial(w_1, ..., w_n)} \cdot \frac{\partial(w_1, ..., w_n)}{\partial(x_1, ..., x_n)} \qquad (2.42)
$$

Zeilen- o. Spaltenvertauschung

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial(u_1, ..., u_i, ..., u_j, ..., u_n)}{\partial(x_1, ..., x_k, ..., x_l, ..., x_n)} &= -\frac{\partial(u_1, ..., u_j, ..., u_i, ..., u_n)}{\partial(x_1, ..., x_n)} = \\
&= -\frac{\partial(u_1, ..., u_n)}{\partial(x_1, ..., x_l, ..., x_k, ..., x_n)} \qquad (2.43)
\end{aligned}
$$

Einfache Differenziation

$$\left.\frac{\partial u}{\partial x_1}\right|_{x_2,\ldots,x_n} = \frac{\partial(u_1, x_2, ..., x_n)}{\partial(x_1, x_2, ..., x_n)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial u}{\partial x_1} & & & 0 \\ & 1 & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & 1 \end{vmatrix} \tag{2.44}$$

Aus der Kettenregel folgt die *inverse Jacobi-Matrix*

$$\begin{aligned} \frac{\partial(u_1, ..., u_n)}{\partial(x_1, ..., x_n)} \cdot \frac{\partial(x_1, ..., x_n)}{\partial(u_1, ..., u_n)} &= 1 \\ \frac{\partial(u_1, ..., u_n)}{\partial(x_1, ..., x_n)} &= \left(\frac{\partial(x_1, ..., x_n)}{\partial(u_1, ..., u_n)}\right)^{-1} \end{aligned} \tag{2.45}$$

2.3 Wahrscheinlichkeits (WK) - Rechnung

2.3.1 Grundbegriffe – Definitionen

Wahrscheinlichkeit (WK): $0 \leq p(E) \leq 1$

$p(E) \in (0,1)$ gibt die WK dafür an, dass das Ereignis E (was auch immer das sei – wir wählen hier schon mal E, um die Rolle der Energie in der statistischen Mechanik zu betonen) eintritt. Sie werden plausibel begründet mit dem Grenzwert der

relativen Häufigkeiten: $p(E) = \lim_{N\to\infty} \left(\frac{N_E}{N}\right)$

Rechenregeln & Definitionen (Kolmogorov):

Unmögliches Ereignis (E) : $p(E) = 0$

Sicheres Ereignis (E) : $p(E) = 1$

WK des Eintretens sich ausschließender Ereignisse E_i und E_j – *die Elementarereignisse;*

$$p(E_i \cup E_j) = p(E_i) + p(E_j) = \lim_{N\to\infty} \frac{N_{E_i} + N_{E_j}}{N}$$

oder allgemein für n Elementarereignisse:

$$p(E_1 \cup E_2 \cup ... \cup E_i \cup ...) = \sum_i p(E_i) = \sum_i p_i \quad . \tag{2.46}$$

Die Wahrscheinlichkeiten des Auftretens irgendeines Ereignisses entspricht der Summe über alle *Elementar-Ereignisse* ⇒ **Normierung**

$$\boxed{\sum_i p_i = 1} \tag{2.47}$$

WK, dass ein Ereigniss E_k nicht eintritt

$$p(\text{no}\, E_k) \;=\; 1 \,-\, p(E_k) \;=\; \sum_i p_i \;-\; p_k \quad . \tag{2.48}$$

Zusammengesetzte/kombinierte Ereignisse

Beispiel: Wurf zweier Würfel mit dem Ergebnis 6'er Pasch $p(6 \cup 6) = 1/36$.

• *Wichtige Annahme:* A priori **gleiche Wahrscheinlichkeiten** für Elementarereignisse!! $\Rightarrow$ wichtige Voraussetzung bei der statistischen Mechanik.

Würfel: Elementarereignisse $p(1) = ... = p(6) = 1/6$ (weil 6 identische Seitenflächen)
2. Wurf eröffnet wieder 6 Möglichkeiten $p = 6^{-1} \times 6^{-1} = 1/36$, weil der Wurf von 2 Würfeln 36 mögliche Ausgänge hat $\Leftrightarrow$ vorausgesetzt es handelt sich um **unkorrelierte Ereignisse = Elemantarereignisse**.

Unabhängige Ereignisse

$$\boxed{p(E_1 \cap E_2 ...) \;=\; \prod_i p(E_i)} \tag{2.49}$$

Bedingte WK's

Hier wählen wir bewußt andere Argumente, A und B, um zu veranschaulichen, dass es sich um ganz beliebige Ereignisse handelt, nicht nur um das Annehmen einer Energie E_i durch ein (Quanten)-System. Die bedingten WK's lauten:

$$p(A \cap B) \;=\; p(A) \cdot p(B|A) \quad . \tag{2.50}$$

Hierbei ist $p(B|A)$ die WK des Eintretens von B unter der Voraussetzung dass A bereits vorlag $\Rightarrow$ **Bedingte Wahrscheinlichkeiten**. Mehr dazu bei der Behandlung stochastischer Prozesse.

2.3.2 Diskrete Zufallsvariable: Erwartungswerte, Schwankungen & Co.

Der folgende kurze Abriss bildet die knappe Grundlage für die spätere Quantenstatistik bei der Annahme dicht liegender aber diskreter (Energie)-Eigenwerte denen z.B. die WK's $p_i = p(E_i)$ zugeordnet werden können. **Bemerkung:** In der (Quanten) Statistik handelt es sich immer um eine große Anzahl – ein Ensemble von gleichen (ununterscheidbaren) Objekten dessen stationärer Zustand zur Energie E_k mit $|\mathcal{S}_k\rangle = |n_0, n_1, ..., n_i\rangle_k$ gegeben ist – oder in der Ortsdarstellung $\langle \vec{x}_1, \vec{x}_2, ..., \vec{x}_N | \mathcal{S}_k\rangle = \Phi_k(\vec{x}_1, \vec{x}_2, ..., \vec{x}_N)$ lautet (auf die man sich of beschränkt), der die stationäre SGL

$$\hat{H}(\hat{\vec{p}}_1, ...)\Phi_k(\vec{x}_1, \vec{x}_2, ..., \vec{x}_N) = E_k \Phi_k(\vec{x}_1, \vec{x}_2, ..., \vec{x}_N) \tag{2.51}$$

genügt – wobei $\hat{H} = \hat{\vec{p}}^2/2m + \Phi(\vec{r}_1, ..., \vec{r}_N)$ der Hamilton-Operator. Der Energieeigenwert E_k ($k \in (1, \mathcal{N})$) ist nicht der eines *einzelnen* Quantenobjekts sondern des ganzen Ensembles und die Zahl dieser Zustände/Energien ist viel größer als die der Teilchen: $\mathcal{N} \approx O(N!) >>> N$. Wir nehmen diskrete Spektren an (die extrem dicht liegen), da das ganze td-System in einer Box (einem Potenzial) eingeschlossen sein möge, was diskrete EW bedingt.

Nun liegt es - wie in der klassischen Physik/Statistik/Thermodynamik - auf der Hand, dass es unmöglich ist, die Bewegungsgleichungen (hier Gl. (2.51)) für ein Mol eines Quantengases zu lösen.
Es wäre schon hilfreich, hätte man die Wahrscheinlichkeit p_k - wir nehmen an, wir kennen diese Wk's - was auch schließlich die Aufgabe der statistischen Mechanik ist. Damit können dann folgende Größen berechnet werden:

i'tes zentrales Moment:

$$\langle (E - \langle E\rangle)^i \rangle = \sum_j (E_j - \langle E\rangle)^i \, p_j \tag{2.52}$$

Erwartungswert:

$$\langle E\rangle = \sum_i E_i \, p_i \tag{2.53}$$

Varianz: = 2. zentrales Moment

$$\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle \;=\; \sum_i (E_i - \langle E \rangle)^2 \; p_i \;=\; \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \tag{2.54}$$

Standardabweichung:

$$\sigma \;=\; \sqrt{\sum_i (E_i - \langle E \rangle)^2 \; p_i} \;=\; \sqrt{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2} \tag{2.55}$$

2.3.3 Stetige Zufallsvariable: Erwartungswerte, Schwankungen ...

Gegeben sei ein Zustandsvektor $\vec{x} = (x_1, ..., x_n)$, der den Systemzustand vollständig charakterisiert. Dann ist die Wahrscheinlichkeit (bzw. das WK-Maß), das System in dem Volumenelement $\mathrm{d}^n\vec{x}$ um den den Zustand $\vec{x}$ anzutreffen, mit der Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho(\vec{x})$ wie folgt definiert

$$\mathrm{d}\mu \;=\; \rho(\vec{x})\,\mathrm{d}^n\vec{x} \;=\; \rho(x_1, ..., x_n)\,\mathrm{d}x_1 ... \mathrm{d}x_n \tag{2.56}$$

$$\int\limits_{PR} \mathrm{d}x_1 ... \mathrm{d}x_n \, \rho(\vec{x}) \;=\; 1 \quad , \tag{2.57}$$

wobei die Normierung (2.57) als Integration über den gesamten Phasenraum zu verstehen ist.

Beispiel: x sei eine 1D Zufallsvariable – z.B. der Ort eines Teilchen in einem 1D Raum – dann ist WK $p(x_0 < x < x_1)$ dieselbe im Intervall $x \in (x_0, x_1)$ zu finden mit

$$p(x_0 < x < x_1) \;=\; \int\limits_{x_0}^{x_1} \mathrm{d}\mu \;=\; \int\limits_{x_0}^{x_1} \mathrm{d}x \, \varrho(x) \tag{2.58}$$

gegeben. Mit $\mathrm{d}\mu = \varrho(x)\,\mathrm{d}x$ ist analog die WK definiert, das Ereignis, sprich die Zufallsvariable im Intervall $x \in (x, x + \mathrm{d}x)$ aufzufinden.

Klassische Statistik: N-Teilchen-System mit dem Zustandsvektor $\vec{x} = \vec{\Gamma} = (q_\nu, p_\nu)$, wobei die kanonischen verallgemeinerten Orte und Impulse mit $(q_1, ..., q_{3N})$ bzw. $(p_1, ..., p_{3N})$ gegeben sind. Der Raum Γ, der von diesen Variablen aufgespannt wird, wird Phasenraum genannt. Die entsprechende Phasenraumdichte ist mit $\rho(\vec{\Gamma})$ gegeben und definiert damit das Wahrscheinlichkeitsmaß $\mathrm{d}\mu$ das System in dem Phasenvolumenelement $\mathrm{d}^{6N}\vec{\Gamma}$ um den Zustand $\vec{\Gamma}$ als

$$\mathrm{d}\mu \;=\; \rho(q_1, ..., q_{3N}, p_1, ..., p_{3N})\,\mathrm{d}q_1...\mathrm{d}q_{3N}\,\mathrm{d}p_1...\mathrm{d}p_{3N} \quad , \tag{2.59}$$

natürlich wieder mit der Normierung

$$\int\limits_{PR} \mathrm{d}\mu \;=\; 1 \quad , \tag{2.60}$$

denn das System muss letztlich ganz sicher einen Zustand annehmen.

Eindimensionaler Fall

Zunächst demonstrieren wir die Anwendung der WK-Dichte in einer Dimension (1D) – also eine unabhängige zufällige Zustandsgröße x, die gemäß der WK-Dichte $\varrho(x)$ verteilt ist.
Aus der WK-Dichte $\varrho(x)$ kann die kumulative Verteilung (o. kurz: Verteilung) als

$$F(x) \;=\; \int\limits_{-\infty}^{x} \mathrm{d}x\,\varrho(x) \quad , \tag{2.61}$$

bestimmt werden, die die Wk dafür angibt, die ZG im Intervall $X \in (-\infty, x)$ anzutreffen. Folglich ist die WK p, die Größe in einem bestimmten Intervall $x \in (a, b)$ anzutreffen, durch

$$p(a < x < b) \;=\; \int\limits_{a}^{b} \mathrm{d}x\,\varrho(x) \tag{2.62}$$

gegeben.

Das **i'te Moment** der Verteilung lautet:

$$\langle x^i \rangle \;=\; \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x\, x^i\, \rho(x) \tag{2.63}$$

und **i'tes zentrales Moment (1D):**

$$\langle (x - \langle x \rangle)^i \rangle \;=\; \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x\; (x - \langle x \rangle)^i\; \rho(x) \tag{2.64}$$

N-dimensionaler Fall (s. Phasenraum):

Im Zusammenhang mit den n-dimensionalen Zufallsvariablen gilt es, einige weitere wichtige Beziehungen zu definieren. Die Dimension kann durch Integration (Summation) über $m < n$ Variablen auf $n - m$ reduziert werden:

$$\rho(x_1, ..., x_{n-m}) \;=\; \int \mathrm{d}x_{n-m+1} ... \mathrm{d}x_n\, \rho(x_1, ..., x_n) \quad . \tag{2.65}$$

Damit ist die WK-Dichte, die nur von einer Variable $x_j = x_1$ (diese Wahl ist ohne Einschränkung der Allgemeinheit) abhängt, mit

$$\boxed{\rho(x_1) \;=\; \int \mathrm{d}x_2 ... \mathrm{d}x_n\, \rho(x_1, ..., x_n)} \tag{2.66}$$

gegeben – die vor allem bei der Reduktion von N-Teilchen WK-Dichten auf Einteilchen - Verteilungsfunktionen eine wesentliche Rolle spielt (siehe **1D - Fall**).
Sind die n Komponenten der mehrdimensionalen Zufallsvariable statistisch voneinander unabhängig, dann folgt in Verallgemeinerung der Gl. (2.49)

$$\boxed{\rho(x_1, ..., x_n) \;=\; \prod_j \rho(x_j)} \tag{2.67}$$

was nichts anderes bedeutet, dass ein höherdimensionales Problem auf einen **1D**-Fall reduziert werden kann. Mit Gl. (2.67), der Normierung (2.57) sowie der Reduktion/Projektionen der WK-Dichte gemäß Gln. (2.65)-(2.66) kann man das sofort auf einer Bierdeckelrückseite zeigen.

Erwartungswert (mehrdimensional):

$$\langle \vec{x} \rangle \;=\; \int\limits_{PR} \mathrm{d}^n\vec{x}\,\vec{x}\,\rho(\vec{x}) \quad ; \tag{2.68}$$

Allgemeine Momente:

$$\langle x_1^{\alpha_1} \cdot x_2^{\alpha_2} \cdots x_n^{\alpha_n} \rangle \;=\; \int\limits_{PR} \prod_j \mathrm{d}x_i \; x_1^{\alpha_1} \cdot x_2^{\alpha_2} \cdots x_n^{\alpha_n} \; \rho(x_1, ..., x_n) \quad ; \tag{2.69}$$

Varianz/Standardabweichung:

$$\begin{aligned} \left\langle (x_\alpha - \langle x_\alpha \rangle)^2 \right\rangle \;&=\; \int\limits_{PR} \mathrm{d}^n\vec{x}\; (x_\alpha - \langle x_\alpha \rangle)^2 \; \rho(\vec{x}) \;= \\ &=\; \langle x_\alpha^2 \rangle - \langle x_\alpha \rangle^2 \qquad (2.70) \\ \sigma_\alpha \;&=\; \sqrt{\langle x_\alpha^2 \rangle - \langle x_\alpha \rangle^2} \quad . \qquad (2.71) \end{aligned}$$

<u>**Übungsvorschlag:**</u> Berechnung des Erwartungswertes und Nachweis der letzten Identität in Gl. (2.70) für mehrdimensionale Zufallsvariablen – z.B. für den 6-D Fall $\vec{x} = (x, y, z, p_x, p_y, p_z)$ für ein mechanisches Teilchen mit dem Impuls $\vec{p} = m\vec{v}$ und der dazugehörigen WK-Dichte
$\rho(\vec{p}) = C \exp\left(-\beta \vec{p}^2/(2m)\right)$.

Ist die WK-Dichte nicht durch Gl. (2.67) darstellbar, kommen bei den höheren zentralen Momenten Korrelationen zwischen den einzelnen Variablen x_i

und x_j ins Spiel, die von gemischten Termen herrühren. In diesem Fall sind die Kovarianzen als

$$Cov(x_i, x_j) \;=\; \langle (x_i - \langle x_i \rangle)(x_j - \langle x_j \rangle) \rangle \;=\; C_{ij} \tag{2.72}$$

und deren Normierung auf die entsprechenden Standardabweichungen als Korrelationsmatrix (-tensor)

$$Cor(x_i, x_j) \;=\; \frac{\langle (x_i - \langle x_i \rangle)(x_j - \langle x_j \rangle) \rangle}{\sqrt{\langle \Delta x_i^2 \rangle \langle \Delta x_j^2 \rangle}} \tag{2.73}$$

definiert.

Gleichungen (2.62)-(2.70) sind nur für den Fall gültig, dass das Maß für die Wahrscheinlichkeit (2.59), dμ, tatsächlich proportional dem Volumenelement d$^n\vec{x}$ des Phasenraums ist. Damit das erfüllt ist, müssen tatsächlich *a priori Gleichwahrscheinlichkeiten* für Elementarereignisse vorausgesetzt werden. Solche *Elementarereignisse* sind z.B. Besetzung eines von den sehr vielen diskreten Systemzuständen (Quantenstatistik), Auffinden des Systemzustands in einem bestimmten (immer gleich gehaltenem) Phasenraumvolumen-Grundelement (klassische Statistik): z.B. $\left|\Delta\vec{\Gamma}\right| = h^{fN}$, wobei h das Plancksche Wirkungsquantum ist, f benennt Freiheitsgrade eines Grundelements (Atom, Molekül) des Systems $\Rightarrow$ Punktmasse: $f = 3$, Hantelmolekül $f = 5$ etc.; (**fakultative Übung:** wieviel Freiheitsgrade hat eine homogene (starre) Kugel als Modell für ein Atom?).
Des Weiteren ist auch noch nötig, dass die Ergodenhypothese erfüllt ist, die besagt, dass das System auch jedem beliebigen Punkt im Phasenraum (PR) im Laufe der beliebig langer Zeit beliebig nahe kommt. Alle oben gemachten Aussagen haben natürlich nur Sinn, wenn die Verteilung stationär ist: $\rho(\vec{x}, t) \equiv \rho(\vec{x})$.

Sind diese Voraussetzungen nicht erfüllt – z.B. das System hält sich in dem für ihn zugänglichen Phasenraum in bestimmten Gebieten unterschiedlich lange auf oder die Dimension dieses Raums ist schlicht fraktal (Bewegungen von Teilchen auf einem Attraktor) – dann kann nicht so einfach eine Wahrscheinlichkeitsdichte eingeführt werden. Dann sind die o.g. Definitionen die

folgenden Stieltjes-Integrale bzgl. des WK-Maßes $\mathrm{d}^n\mu$. Die Verteilungsfunktion ist dann mit (der Einfachheit halber wählen wir im Folgenden 1D)

$$F(x) \;=\; \int\limits_{x'=-\infty}^{x} \mathrm{d}\mu \tag{2.74}$$

gegeben. Die anderen Größen lauten

i-tes zentrales Moment:

$$\langle (x - \langle x \rangle)^i \rangle \;=\; \int\limits_{x'=-\infty}^{\infty} \mathrm{d}\mu \; (x - \langle x \rangle)^i \tag{2.75}$$

Erwartungswert:

$$\langle x \rangle \;=\; \int\limits_{x'=-\infty}^{\infty} \mathrm{d}\mu \, x \tag{2.76}$$

$$\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle \;=\; \int\limits_{x'=-\infty}^{\infty} \mathrm{d}\mu \; (x - \langle x \rangle)^2 \tag{2.77}$$

Für unsere Zwecke – der statistischen Thermodynamik des GGW's – bei der es sich meistens um die Bewegung von Molekülen, Atomen oder anderen konservativ wechselwirkenden Teilchen handelt, nehmen wir stets an, dass eine WK-Dichte ρ formulierbar ist, so dass komplexe mathematische Methoden nicht angewendet werden müssen.

Die Aufgabe der statistischen TD besteht nun u.a. darin, die WK-Dichte $\rho(\vec{x})$ zu berechnen!

2.3.4 Dichten, Erzeugende & Kumulanten

Bevor wir damit beginnen, folgen noch einige Definitionen, die für viele Berechnungen im Rahmen der statistischen Physik sehr von Nutzen sind.
Existiert eine Funktion $y = f(x)$, dann kann man für die korrespondierenden Dichten formulieren

$$\rho_x \, \mathrm{d}x = \rho_y \, \mathrm{d}y \quad \Rightarrow \quad \rho_y = \rho_x / \frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}x} \tag{2.78}$$

$$\rho_y = \langle \delta \left(y - f(x) \right) \rangle \quad . \tag{2.79}$$

Um die Relation (2.79) zu verstehen, muss man sich der Eigenschaft für die Dirac'sche Delta-Funktion

$$\delta \left\{ \varphi(x) \right\} = \sum_i \frac{\delta(x - x_i)}{\left| \left(\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}x} \right)_{x=x_i} \right|} \tag{2.80}$$

erinnern, wobei die x_i die Wurzeln der Gleichung $\varphi(x) = 0$ sind. Eine Zusammenstellung der Eigenschaften von $\delta(x)$ ist auf der Seite *www.agnld.uni-potsdam.de/~frank/* zu finden. In Verallgemeinerung dessen, was wir über die Jacobi-Determinante wissen, kann man Gl. (2.78) für n-D allgemein schreiben:

$$\rho(\vec{x}) = \rho[\vec{y}(\vec{x})] \, \frac{\partial(y_1, ..., y_n)}{\partial(x_1, ..., x_n)} \quad . \tag{2.81}$$

Die Fouriertransformierte der WK-Dichte definiert die **charakteristische Funktion** bzw. die **Erzeugende** der Momente

$$G(k) = \langle \exp(ikx) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x \, \exp(ikx) \, \rho(x) \quad , \tag{2.82}$$

und natürlich ist die Rücktransformierte wieder die WK-Dichte

$$\rho(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}k \, \exp(-ikx) \, G(k) \quad , \tag{2.83}$$

wobei i die imaginäre Einheit ist.

Die Normierung der Dichte kann auch mit

$$G(k=0) \;=\; \int\limits_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x\, \exp(i0x)\, \rho(x) \;=\; \int\limits_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x\, \rho(x) \;\equiv\; 1 \tag{2.84}$$

ausgedrückt werden.

Relationen zwischen **Momenten** $\Leftrightarrow$ **Erzeugenden** werden durch Differenziation

$$\begin{aligned} \frac{\partial G(k)}{\partial k} &= \langle ix\, \exp(ikx)\rangle \;=\; \int\limits_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x\, (ix)\, \exp(ikx)\, \rho(x) \\ \frac{\partial^n G(k)}{\partial k^n} &= \langle (ix)^n\, \exp(ikx)\rangle \end{aligned} \tag{2.85}$$

gewonnen, womit man die Momente durch Differentiation der charakteristischen Fkt. erhält

$$\langle x^n\rangle \;=\; (-i)^n \frac{\partial^n G(0)}{\partial k^n} \quad . \tag{2.86}$$

Alternativ kann man auch die Funktion $\exp(ikx)$ in der Definition der Erzeugenden entwickeln und kommt auf ebensolche Beziehungen.

Entwicklung von $\ln G(k)$ um $k=0$ definiert die **Kumulanten** C_n, die gleichberechtigt zu den Momenten für die Darstellung der Dichte genutzt werden:

$$\begin{aligned} \ln G(k) &= \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(ik)^j}{j!}\, C_j \;=\; \ln \sum_{j=1}^{\infty} \frac{(ik)^j}{j!}\, \langle x^j\rangle \\ &= \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(ik)^j}{j!}\, \frac{\partial^j \ln G}{\partial k^j}\bigg|_0 \quad , \end{aligned} \tag{2.87}$$

womit man durch Vergleich von Gln. (2.86) mit (2.87) die Rolle der Kumu-

lanten identifiziert

$$
\begin{aligned}
C_1 &= \langle x \rangle && (2.88)\\
C_2 &= \langle \vec{x}^2 \rangle - \langle \vec{x} \rangle^2 && (2.89)\\
C_3 &= \langle \vec{x}^3 \rangle - 3\langle x \rangle \langle \vec{x}^2 \rangle \, + \, 2 \langle x \rangle^3 && (2.90)\\
&\vdots
\end{aligned}
$$

Übungsvorschlag: zeigen, dass die Kumulanten auch aus Entwicklung des Integranden $\exp(ikx) \cdot \rho(x)$ im Integral (2.82) um $k = 0$ folgen.

Aus der Kenntnis der Kumulanten bzw. der Momente der Verteilung, läßt sich letztere mit Hilfe zusätzlicher physikalischer Forderungen (Entropie-Maximum, Minimum td-Potenziale wie freie Energie, freie Enthalpie) oder auch bei Kenntnis der *a priori WK's* konstruieren.

Übungsvorschlag: Gegeben sei, dass alle Momente der Ordnung $i \geq 3$ bzgl. einer 1-dimensionalen WK-Dichte verschwinden. Man bestimme $\rho(x)$ aus den Definitionen (2.68)-(2.70) von $\langle x \rangle; \langle \Delta x^2 \rangle$ und der Normierung (2.57). *Hinweis:* Die Konvergenz des Normierungsintegrals ist nur durch eine Exponentialfunktionen zu garantieren, die in beiden Grenzen $x \to \pm\infty$ verschwindet: d.h. sie muss der Form $\Rightarrow \quad a \exp[-\beta(x-c)^2]$ genügen.

Im Zusammenhang mit der Nutzung der Erzeugenden/charakteristischen Funktion sollen noch folgenden nützliche Darstellung der Delta-Funktion

$$
\begin{aligned}
\delta(x - x_0) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}k \, \exp[ik(x - x_0)] \\
\delta(k - k_0) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x \, \exp[ix(k - k_0)] \quad . \qquad (2.91)
\end{aligned}
$$

Einfache Anwendungen: Erzeugende, Kumulanten ...

Wir wollen nun einige einfache Beispiele für die Anwendung der Erzeugenden einer Verteilung behandeln, wie z.B. den Zufallswanderer (ein ziellos

Torkelnder); ein Beispiel, welches besonders geeignet ist, Diffusionsprozesse oder auch die Brown'sche Bewegung (zu Neudeutsch „random walk“) zu beschreiben. Zunächst betrachten wir unkorreliert-aufeinanderfolgende Schritte und später deuten wir Effekte an, die von Korrelationen zwischen einzelnen Schritten herrühren.
Dafür betrachten wir zunächst im allgemeinen Fall die zurückgelegte Distanz nach n beliebigen Schritten

$$y \;=\; \sum_{i=0}^{n} x_i \quad , \tag{2.92}$$

beschränken uns aber im Moment der Einfachheit halber zunächst auf nur zwei Schritte: $z = x + y$. Für diese zwei Variablen tauchen im den 2. Moment gemischte Terme auf – die Kovarianz – die in diesem Fall lautet

$$Cov(x,y) \;=\; \iint\limits_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,(x-\langle x\rangle)(y-\langle y\rangle)\,\rho(x,y) \;=\; \langle xy\rangle - \langle x\rangle\,\langle y\rangle \;. \tag{2.93}$$

Die Korrelationen haben folgende Gestalt

$$Cor(x,y) \;=\; \frac{Cov(x,y)}{\sqrt{\langle \Delta x^2\rangle\,\langle \Delta y^2\rangle}} \quad . \tag{2.94}$$

(**Übung:** Verschwinden von Cor und Cov für Wk-Dichte $\rho(x,y) = \rho(x)\,\rho(y)$ zeigen.)

Bemerkung:
Im Allgemeinen werden die Kovarianzen als tensorielle Kombinationen gebildet. Da für diese Vorlesung – und auch für die Behandlung von Nichtgleichgewichts-Problemen (fakultative Vorlesung) – binäre Kovarianzen wesentlich sind (höhere Momente & Kovarianzen verschwinden bei den meisten Problemen), werden wir hier nur die 2-dimensionale Kovarianz angeben

$$\langle(\vec{x}-\langle\vec{x}\rangle)\circ(\vec{y}-\langle\vec{y}\rangle)\rangle \;=\; \langle\vec{x}\circ\vec{y}\rangle - \langle\vec{x}\rangle\circ\langle\vec{y}\rangle \quad . \tag{2.95}$$

Die Effekte dieser Beziehungen (2.94)-(2.95) zwischen verschieden-zeitigen Schritten behandeln wir weiter unten - zunächst soll die unkorrelierte (delta-korrelierte) eindimensionale Torkelbewegung – die Höherdimensionalität bezieht sich hier auf mehrzeitige Verteilungen $\varrho(x_1, x_2, ..., x_n) \equiv \varrho(x_1, t_1; x_2, t_2; ...; x_n, t_n)$ – untersucht und mit Hilfe der Fkt. $G(k)$ beschrieben werden.

Anwendung der Erzeugenden
Mehrschrittprozesse – Diffusion

Die **Berechnung der Dichte** $\rho_z(z)$ bzw. $\rho_y(y)$ von Zufallsvariablen unter Verwendung der **Erzeugenden** und ihrer **Kumulanten** wollen wir im Folgenden an einem einfachen Beispiel illustrieren.
Ist eine Zufallsvariable durch die Summe **zunächst zweier unkorrelierter** unabhängiger Zufallsgrößen gegeben, also $z = x+y$, so folgt gemäß Gl. (2.79) für die kombinierte Dichte die Faltung

$$\begin{aligned} \rho_z(z) &= \iint \mathrm{d}x\mathrm{d}y\, \delta(z-x-y)\, \rho_x(x)\, \rho_y(y) \;= \\ &= \int \mathrm{d}y\, \rho_x(z-y)\, \rho_y(y) \quad . \end{aligned} \tag{2.96}$$

Zunächst nehmen wir der Einfachhheit halber an, dass die Variablen $x; y$ statistisch unabhängig sein mögen: $\rho(x,y) \;=\; \rho_x(x)\, \rho_y(y)$ [siehe WK-Dichten-Faltung (2.96)] – es gilt:

$$Cov(x,y) \;=\; Cor(x,y) \;=\; 0 \quad .$$

Nun steht die Frage: Wie lautet die charakteristische Funktion/Erzeugende sowie deren Kumulanten für einen solchen Prozess? Diese gestatten dann die **Verteilung** $\rho_z(z)$ vergleichsweise einfach zu berechnen, wie wir im Folgenden zeigen!
Der Definition (2.82) folgend, lautet diese

$$\begin{aligned} G_z(k) &= \int \mathrm{d}z\, \exp(ikz)\, \rho_z(z) \;= \\ & \int \mathrm{d}z\, \exp(ikz) \iint \mathrm{d}x\, \mathrm{d}y\, \delta(z-x-y) \left(\frac{1}{2\pi} \int \mathrm{d}k_1\, \exp(-ik_1 x)\; G_x(k_1) \right) * \\ & * \left(\frac{1}{2\pi} \int \mathrm{d}k_2\, \exp(-ik_2 y)\; G_y(k_2) \right) \;= \\ &= \frac{1}{(2\pi)^2} \iint \mathrm{d}k_1\, \mathrm{d}k_2\, G_x(k_1)\, G_y(k_2) \iint \mathrm{d}x\, \mathrm{d}y\, \exp\left\{ i\left[x(k-k_1) + y(k-k_2) \right] \right\} \\ &\propto\; G_x(k)\, G_y(k) \quad . \end{aligned} \tag{2.97}$$

Hierbei erinnern wir uns, dass das letzte Doppelintegral nichts anderes ist, als das Produkt zweier Delta-Funktionen: $\rightarrow \delta(k_1 - k)\delta(k_2 - k)$. Man erkennt, dass $G_z \propto G_i^2$ gilt – vorausgesetzt beide stochastische Variablen x und y sind unabhängig. Das Ergebnis kann in dem Fall leicht auf n Dimensionen (n-Schritte) verallgemeinert werden:

$$y = \sum_{j=1}^{n} x_j \tag{2.98}$$

wofür folgt:

$$G_y(k) = \left\{G_{x_j}(k_j)\right\}^n = \left\{G_x(k)\right\}^n \quad , \tag{2.99}$$

wobei dem letzten Gleichheitszeichen die Annahme zugrunde liegt, dass die x_j-Schritte zu verschiedenen (diskreten) Zeiten j alle diesselben statistischen Eigenschaften besitzen – d. h. die Statistik ist stationär, eine ganz wesentliche Forderung z.B. bei Datenanalysen.

Achtung! das y aus Gl. (2.98) darf nicht mit dem *Zweischritt-Beispiel* (siehe Gl. (2.96)) verwechselt werden – x und y haben dort eigentlich die Bedeutung von x_1 und x_2 (habe mir nur die Schreiberei erspart).

Betrachte ich für die einzelnen Schritte zentrierte Variablen mit $\langle x_n \rangle = 0$, die alle einer Verteilung $\rho_i(x_i) = \rho(x)$ genügen und womit gilt $\langle \Delta x^2 \rangle = \langle x^2 \rangle$ gilt. Schließlich definiere ich noch die schrittbezogene Wanderdistanz

$$z = \frac{y}{n} = \frac{1}{n} \sum_i x_i \tag{2.100}$$

für die wir die Verteilung $\rho_z(z)$ letztlich ausrechnen wollen (und auch für $\rho_y(y)$).

Dazu verwenden wir die **charakteristische Funktion/Erzeugende** – für die gilt, **wenn die x_j statistisch unabhängig sind (!!) :**

$$\boxed{G_z(k) = G_y\left(\frac{k}{n}\right) = \left\{G_{x_j}\left(\frac{k}{n}\right)\right\}^n \quad .} \tag{2.101}$$

womit man für die Kumulanten in diesem Fall erhält

$$\begin{aligned} \ln G_z &= -\frac{k^2}{2}\, C_2^{(z)} - \frac{ik^3}{6}\, C_3^{(z)} + ... + \; = \\ &= n\left\{-\frac{k^2}{2n^2}\, C_2^{(x)} - \frac{ik^3}{6n^3}\, C_3^{(x)}\right\} \quad . \end{aligned} \tag{2.102}$$

Für $n \to \infty$ fallen alle höheren Momente recht schnell, so dass wir alle Glieder $j \geq 3$ vernachlässigen und nur $C_2^{(x)}$ noch wesentlich bleibt. In diesem Fall erhält man für die charakteristische Funktion

$$G_z = \exp\left(-\frac{k^2}{2n}\sigma_x^2\right) \tag{2.103}$$

$$\tag{2.104}$$

und für die durch Rücktransformation (2.83) gewonnene Dichte

$$\boxed{\rho_z(z) = \sqrt{\frac{n}{2\pi\langle x^2\rangle}}\, \exp\left\{-n\frac{z^2}{2\langle x^2\rangle}\right\}} \tag{2.105}$$

die zur Gauß-Verteilung wird. Wir haben hier mit einfachen Annahmen über nacheinander folgende Elementarprozesse (Einzelschritte), $\langle x_i\rangle = \langle x\rangle = 0$; $\langle x^2\rangle \neq 0$ und **statistische Unabhängigkeit** $\rho(x_1, ..., x_n) = \prod_j \rho(x_j)$ sowie $n \gg 1$ die gesuchte Dichte gefunden.

Letzeres ist Inhalt des zentralen Grenzwertsatzes – eine der wesentlichen mathematischen Grundlagen in der statistischen Physik – der zum Ausdruck bringt, dass für die Standardabweichung der stochastischen Variable z gilt

$$\sigma_z = \sqrt{\langle z^2\rangle} = \sqrt{\left\{\frac{\langle x^2\rangle}{n}\right\}} \quad . \tag{2.106}$$

Schreibt man das Ergebnis bezüglich der Variable y auf, erhält man

$$\rho_y(y) = \sqrt{\frac{1}{2\pi n\langle x^2\rangle}}\, \exp\left\{-\frac{y^2}{2n\langle x^2\rangle}\right\} \tag{2.107}$$

wie man leicht aus Gl. (2.99), Logarithmusbildung, grenzwertiger Berücksichtigung von nur $\ln G_y \to -nk^2\langle x^2\rangle/2$ und anschließender Fourier-Rücktransformation $G_y \to \rho_y$ zeigen kann. Das wiederum ergibt das sehr einleuchtende Resultat, dass das zentrale Moment der unnormierten „random-walk“ Distanz

$$\langle \Delta y^2\rangle \;=\; n\,\langle \Delta x^2\rangle \;\propto\; t\,D \tag{2.108}$$

mit der Zeit $t \propto n$ (Zeitdauer ist proportional der Schrittzahl) anwächst – die Gaußglocke wird immer flacher. Die **Diffusionskonstante** ist mit D bezeichnet.

Korrelierter „Torkeler“

Sind die n-x_j Variablen nicht unabhängig sondern **korreliert**, aber klingen diese Korrelationen jedoch schnell (exponentiell) genug ab, kann man schreiben

$$\langle (x_j - \langle x_j\rangle)(x_k - \langle x_k\rangle)\rangle \;\propto\; \exp\left(-\frac{|\Delta j|}{\tau}\right)$$

mit τ genügend klein, dann wird die Dichte für große n auch einer Gauß-Verteilung zustreben. Solche Prozesse sind Diffusionsprozesse (astronomisches Beispiel für delta-korrelierte Gauß-Prozesse und damit verbundene Diffusionsprozesse sind z.B. in Spahn et al. (2003). Stochastic forces in circumplanetary dust dynamics. *J. Geophys. Res.* **108**).
Man stelle sich einen Zufallswanderer in einer Dimension vor, der sowohl Schritte x_k nach links ($x_k < 0$) oder nach rechts ($x_k > 0$) vornehmen kann und die WK für die mittlere Schrittelänge (zentrierte Variablen $\langle x_j\rangle = 0$) nach beiden Seiten sei gleich in (in einem endlichen Bereich, natürlich, sonst wäre ja $\langle \delta x^2\rangle \to \infty$), aber (wie auch immer) korreliert. Dann lautet die Varianz für die Gesamtschrittdistanz y^2 bei Umordnungen mittels des Binominialsatzes

$$\begin{aligned}\langle y^2\rangle &= \langle (x_1 + ... + x_n)^2\rangle \;= \\ &= \sum_{j=1}^{n}\langle x_j^2\rangle \;+\; 2\sum_{j=1}^{n-1}\langle x_j x_{j+1}\rangle \;+\; 2\sum_{j=1}^{n-2}\langle x_j x_{j+2}\rangle + ...+\end{aligned} \tag{2.109}$$

Übungsvorschlag: Begründen der Summenformeln (2.109) mit Hilfe vollständiger Induktion (also: $n = 2, 3, ..., n, n+1$).

Hängen die Kovarianzen nicht vom Index j ab, sondern nur von der Differenz der Indizes, dann kann man Gl. (2.109) mit den Definitionen $Cov(0) = Cov(x_j, x_j)$; $Cov(k) = Cov(x_j, x_{j+k}) = Cov(-k)$ (**Übung:** diese Symmetrie zeigen, wenn Kovarianz nur von der Indexdifferenz abhängt - Tipp: Indexverschiebung) wie folgt umschreiben:

$$\begin{aligned}
\langle y^2 \rangle &= n\,Cov(0) \,+\, 2(n-1)\,Cov(1) \,+\, 2(n-2)\,Cov(2) \,+ ... \\
&= nCov(0) + nCov(1) + nCov(-1) + nCov(2) + nCov(-2) + ... + \\
&\quad - \,2\sum_{j=1}^{n} j\,Cov(j) \\
&= n\sum_{j=-n}^{n} Cov(j) \;-\; 2\sum_{j=1}^{n} j\,Cov(j) \quad . \qquad (2.110)
\end{aligned}$$

Unter der Voraussetzung, dass die Kovarianzen $Cov(j) \to 0$ schnell genug verschwinden (z.B. exponentieller Zerfall $Cov(j) \propto \exp\{-|j|/j_0\}$ mit $j_0 \approx O(1)$ - d.h. von der Größenordung 1, 2, ...), bleibt die rechte Summe verschwindend klein gegenüber großen $n \to \infty$ (die Schrittzahl). Z.B.: bei Delta-Korrelation gilt $Cov(j) = 0$; $\forall\, j \neq 0$, wofür dann wie gehabt gilt

$$\langle y^2 \rangle \;=\; n\,D \;\text{ mit }\; D \;=\; \sum_{j=-\infty}^{\infty} Cov(j) \;=\; \langle x^2 \rangle \quad . \qquad (2.111)$$

Wenn man eine kontinuierliche Zeit mit der Schrittzahl identifiziert (z.B.: $n1 = n\Delta t = t$ wird annähernd kontinuierlich für $n \to \infty$), ist die **Diffusionskonstante** D über das Green-Kubo Integral darzustellen:

$$\boxed{D \;\propto\; \lim_{a\to\infty} \int_{-a}^{a} \mathrm{d}\tau\, \langle x(0)\, x(\tau) \rangle} \qquad (2.112)$$

Haben wir es mit Delta-korreliertem Zeitverhalten zu tun: $\langle x(0)\, x(\tau) \rangle \propto \langle x^2 \rangle \delta(\tau)$ erhalten wir sofort

$$\boxed{D \;\propto\; \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}\tau\, \langle x(0)\, x(\tau) \rangle \;=\; \langle x^2 \rangle} \quad . \qquad (2.113)$$

Eine detailliertere Darstellung der statistischen Beschreibung mit astrophysikalischer Anwendung ist in der Arbeit *Spahn et al. JGR* **108** (2003) zu finden - eine PDF-Datei steht auf meiner Heimseite.

Ein simpler Spezialfall soll veranschaulichen, was die Gln. (2.111) & (2.112) mit Diffusion zu tun haben.
Dazu betrachten wir statt des „angetrunkenen“ Zufallsspaziergängers (genauer seiner x_i Koordinaten) nun ein 1-D Dichtefeld $n(x)$, z. B. die Dichte an einer Halbraumgrenze zwischen zwei angrenzenden, aber noch nicht im GGW befindlichen Gasen. Diese müssen natürlich jeweils in das Gebiet (Halbraum) des anderen Gases hinein diffundieren, wobei der Diffusionsprozess durch eine phänomenologische Differentialgleichung – der Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \tag{2.114}$$

quantitativ beschrieben werden kann.

Wir werden diese Gleichung und auch seine Konstante aus statistisch, mikroskopischen Betrachtungen herleiten, und schon so einen groben Eindruck von der Leistungsfähigkeit der statistischen Methode vermitteln, den wir im letzten Beispiel dieses Kapitels noch weitaus weiter festigen werden.

Viel allgemeiner ist die Beschreibung mit sogenannten Mastergleichungen, die solche NGGW-Prozesse aus statistischer Warte sehr allgemein beschreiben und die über Reihenentwicklung die o.g. Diffusions (Fokker-Planck) Gleichungen (2.114) begründen. Obgleich diese Gleichung schon zum Reportoire der NGGW-Statistik gehört und in speziellen Fällen sehr schwer analytisch lösbar ist, ist sie sehr einleuchtend zu begründen und von zudem von großer Allgemeinheit.
Die Mastergleichung für die Entwicklung der 1D-Dichte $n(x)$ lautet:

$$\boxed{\frac{\partial n(x)}{\partial t} = \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}y \, \{\mathcal{W}(x|x+y)\, n(x+y) - n(x)\, \mathcal{W}(x+y|x)\}} \tag{2.115}$$

Sie ist eine der wichtigsten Gleichungen (neben kinetischen Gleichungen wie Boltzmann o. Chapman-Enskog) der statistischen Physik und beschreibt die

zeitliche & räumliche Entwicklung der Dichte, im Allgemeinen der Phasenraumdichte ρ – hier der Einfachheit halber der Konfigurationsraumdichte.
Die Größe $\mathcal{W}(b|a)$ bezeichtet die Übergangs-WK für Teilchenspünge von a nach b. Damit drückt die Integralgleichung nichts anderes aus, als eine Ratengleichung für Teilchen, die in das Intervall $\mathrm{d}x$ um x hinein- bzw. hinausdiffundieren. Verschwindet das Integral auf der rechten Seite, ist das GGW eingestellt und es laufen keine spontanen Prozesse mehr im System ab. Wie wir im nächsten Kapitel zeigen werden, entspricht dieser Zustand dem Maximum der Entropie.
Wir nehmen nun an, dass wesentliche Sprünge nur in der Nähe von x (also $y = 0$) zu erwarten sind, also, dass die Übergangs-WK's nur vom Abstand zum betrachteten Punkt y abhängen, stark fallende Funktionen dieser Variable sind $\mathcal{W}(y) \to 0$ und dass die Funktion symmetrisch bzgl. y sein soll. Dass Teilchen irgendwohin gestreut werden müssen, wird von der Normierung $\int \mathrm{d}y\, \mathcal{W} = 1$ garantiert. Mit diesen Bedingungen und Annahmen ist es von Vorteil, die Dichte $n(x+y)$ in Gl. (2.115) in eine Taylorreihe nach $X = x + y$ um $X = x$ zu etwickeln, womit man erhält

$$n(x+y) \;=\; n(x) \;+\; \left.\frac{\partial n}{\partial X}\right|_{y=0} y \;+\; \frac{1}{2}\,\left.\frac{\partial^2 n}{\partial X^2}\right|_{y=0} y^2 + \cdots + \tag{2.116}$$

und eingesetzt in die Master-Gleichung ergibt sich

$$\frac{\partial n}{\partial t} \;=\; \frac{1}{2}\,\left.\frac{\partial^2 n}{\partial X^2}\right|_{y=0} \int\limits_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}y\, \mathcal{W}(y)\, y^2 + \& \tag{2.117}$$

$$\& \;+\; \int\limits_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}y \left\{ \mathcal{W}(y) \left[n(x) \;+\; \left.\frac{\partial n}{\partial X}\right|_{y=0} y \;-\; n(x) \right] \right\} \quad .$$

Das 2. Integral verschwindet, 1. weil sich $n(x)$ trivial weghebt und 2. weil das verbleibende Integral aus dem Produkt einer geraden $\mathcal{W}$ und einer ungeraden Funktion y über die gesamte y-Achse ebenfalls zu Null wird.
Es verbleibt das 1. Integral ergibt sich zu

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}y\, \mathcal{W}(y)\, y^2 \;=\; \lim_{\Delta t \to 0} \frac{1}{\Delta t} \int\limits_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}y\, y^2\, p_{1|1}(x,t;x+y,t+\Delta t) \;=$$

$$= \;\lim_{\Delta t \to 0} \frac{\langle y^2 \rangle|_{y=0}}{\Delta t} \;=\; 2D \quad . \tag{2.118}$$

Diese Beziehung in Gl. (2.117) eingesetzt ergibt die phänomenologische Diffusionsgleichung (2.114) für den schwach korrelierten Fall ($Cov(j) \to 0$ for $j \to \infty$).

2.3.5 Beispiel: zentraler Grenzwertsatz #2

Die letzten Überlegungen sind allerdings schon ein Exkurs in die NGGW-TD gewesen. Der Gegenstand in dieser Vorlesung rankt sich eher um das Gleichgewicht $\partial_t p \to 0$ bzw. $\partial_t \rho \to 0$ (Verschwindendes Integral auf rechter Seite (2.115) $\Leftrightarrow \quad \rho(\vec{x}) \;\to\; konstant$).
Wesentlicher ist die Frage, wie Fluktuationen/Schwankungen von td-ZG's eines Systems, welches in einem Kontakt mit seiner Umgebung steht, von der Zahl der Freiheitsgrade (Teilchen, Atome, Moleküle etc.) abhängen. Um das Ergebnis vorweg zu nehmen – die Aussagen werden um so genauer, desto größer die Zahl der Freiheitsgrade ist. Die Verteilung der Schwankungen genügen gemäß dem zentralen Grenzwertsatz einer Gauß-Verteilung. Als wichtig wird sich erweisen, dass die schon öfter erwähnten *a priori WK's* vorab physikalisch begründet werden können — also bekannt sind. Daraus können dann die Wk-Dichte und daraus folgende Mittelwerte, Varianzen etc. für einige wenige makroskopische td-Variablen bestimmt werden. Das ist der Schlüssel für die mikroskopische Beschreibung von td-Systemen. Das folgende simple Beispiel ist deshalb von besonderer Bedeutung für dieses theoretische Konzept, zeigt es doch in einfacher Weise die „Philosophie“ der statistischen Physik.
Man stelle sich ein Volumen vor, in dem sich ein Gas – bestehend aus Atomen oder Molekülen – befinden möge. In diesem Volumen befinde sich ein Untervolumen, welches das System unseres Interesses beherbergen soll. Die Skizze 2.1 stellt die Situation dar. Die Frage stellt sich nun nach der WK dafür, dass sich n Teilchen im betrachteten Volumen V_1 befinden, dessen Dichte, die Mittelwerte und Schwankungen werden berechnet. Wie wir zeigen, werden die Schwankungen der statistischen Aussagen mit der Zahl N der insgesamt betrachteten Teilchen – und damit der mittleren Zahl der Teilchen im betrachteten Volumen V_1 – immer geringer.
Frage: Wie kann man *a priori WK's* vernünftig definieren?
Die Antwort ist nicht sehr schwer, wenn man annimmt, dass die WK mit

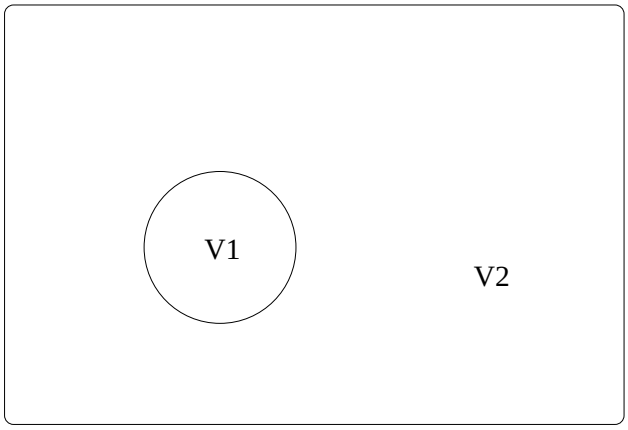


Abbildung 2.1: Gesamtsystem inklusive des Teilsystems unseres Interesses.

dem Volumen steigen sollte und bezogen auf das Gesamtvolumen $p(V = V_1 + V_2) \to 1$ sein muss (wir nennen die WK's hier p – statt ρ, wie z.B. die Eigenwerte des Dichteoperators). Damit drängen sich folgende Definitionen der *a priori WK's* auf:

$$p_1(V_1) = p = \frac{V_1}{V} \quad , \quad p_2 = q == \frac{V_2}{V} = \frac{V - V_1}{V} = 1 - p \quad . \tag{2.119}$$

Z.B. entspricht p der WK, bei einem zufälligen Plazieren eines Teilchens das Volumen V_1 zu treffen. Komplementär dazu ist die WK q – d.h. wenn Teilchen in V_1, dann kann es nicht in V_2 sein – und die Gesamt-WK ist demnach $p_g = p + q = \mathbf{1}$.
Nach den eingangs genannten Gesetzen der WK Rechnung ist das zufällige/unabhängige Plazieren von N-Teilchen, wobei davon n in V_1 und $N - n$ in V_2 zu liegen kommen sollen, mit der Wahrscheinlichkeit

$$\rho_n \propto p^n \cdot q^{N-n} \tag{2.120}$$

gegeben.
Als Normierung muss natürlich gelten

$$1 = \sum_n \rho_n = \sum_n C_n \, p^n \, q^{N-n} \tag{2.121}$$

was bei scharfen Hinsehen zu dem Binomialfaktor führt

$$C_n = \begin{pmatrix} N \\ n \end{pmatrix} = \frac{N!}{n!(N-n)!} \quad , \tag{2.122}$$

der die Zahl der Möglichkeitenangibt, n Teilchen aus einem Satz von N zu ziehen, die dann dem Volumen V_1 zugeordnet werden. Damit wird Normierung

$$\sum_n \rho_n \;=\; \sum_n \left(\begin{array}{c} N \\ n \end{array} \right) p^n \, q^{N-n} \;=\; (p+q)^N \;=\; 1 \;, \tag{2.123}$$

wie es sein muss (**Übung:** Binominialsatz).

Damit ist mit den Annahmen für die *a priori WK's* eine WK-Dichte physikalisch vernünftig konstruiert worden, womit wir nun die Momente $\langle n \rangle$ und $\langle \Delta n^2 \rangle$ berechnen können. Dazu bedienen wir uns eines Tricks, der deren Berechnung stark vereinfacht, es ist nämlich

$$\begin{aligned} p\partial_p \;\; & \sum_n \left(\begin{array}{c} N \\ n \end{array} \right) p^n \, q^{N-n} \;= \\ &= \sum_n \left(\begin{array}{c} N \\ n \end{array} \right) n \, p^n \, q^{N-n} \;=\; \sum_n n \rho_n \;=\; \langle n \rangle \;. \end{aligned} \tag{2.124}$$

Andererseits kann man die linke Seite in den Relationen (2.124) als

$$\langle n \rangle \;=\; p \, \partial_p \, (p+q)^N \;=\; N \, p \, (p+q)^{(N-1)} \;=\; N \, p \tag{2.125}$$

schreiben. Nochmalige Anwendung des Operators $p \, \partial_p$ ergibt dann

$$\begin{aligned} \langle n^2 \rangle \;&=\; N \, p \, (p+q)^{N-1} \;+\; N \, (N-1) \, p^2 \, (p+q)^{N-2} \;= \\ &=\; \langle n \rangle + \langle n \rangle^2 - N p^2 \qquad (2.126) \\ \langle \Delta n^2 \rangle \;&=\; \langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2 \;=\; q \, \langle n \rangle \qquad (2.127) \end{aligned}$$

Bildet man die relative quadratische Abweichung, erhält man

$$\boxed{\frac{\langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2}{\langle n \rangle^2} \;=\; \frac{1}{\langle n \rangle^2} \left(\langle n \rangle - N p^2 \right) \;=\; \frac{1}{\langle n \rangle} \, (1-p) \;\approx\; \frac{1}{\langle n \rangle}} \tag{2.128}$$

so man das Volumen $p \propto V_1$ als klein annimmt. Auch mit dieser Annahme soll jedoch gelten $N, Np \gg 1$, womit gezeigt ist, das die relativen Schwankungen mit der Teilchenzahl abnehmen und die Aussagen für große Teilchenzahlen sehr scharf sind.

Im Folgenden wollen wir die Binomial-Verteilung $\rho(n)$ für sehr große N & n nähern. Dazu bedienen wir uns der Stirlingschen Formel

$$\ln N! \;\approx\; N\,(\ln N - 1)\;, \tag{2.129}$$

die man erhält, indem man die Summe

$$\ln N! = \ln 1 + \ln 2 + ... + \ln N$$

als Integral nähert

$$\sum \Delta x \ln x \;\rightarrow\; \int\limits_0^N \mathrm{d}x\;\ln x \;=\; N(\ln N - 1)\;\;. \tag{2.130}$$

Damit wird für die Dichte unter Annahme $n \gg 1$ (und damit auch $N \gg 1$)

$$\begin{aligned} \ln\left[\rho(n)\right] \;&=\; \ln\left\{\frac{N!}{n!(N-n)!}p^n q^{N-n}\right\} \;\approx \\ \approx\;\; & -n\ln n \;-\; (N-n)\ln(N-n) \;+\; n\ln p \;-\; n\ln q\;\;, \end{aligned} \tag{2.131}$$

wobei hier schon konstante Terme (in N) weggelassen wurden – die Gesamtteilchenzahl N wird als konstant angenommen. Diese spielen bei der Taylor-Entwicklung der Funktion $\ln\rho$ um sein Maximum

$$\ln\rho(n) \;=\; \ln\rho(n_{max}) + 0 + \frac{1}{2}\left.\frac{\mathrm{d}^2\ln\rho}{\mathrm{d}n^2}\right|_{n_{max}}(n - n_{max})^2 \tag{2.132}$$

keine Rolle. Dafür benötigen wir die Ableitungen

$$\left.\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}n}\ln\rho\right|_{n_{max}} \;=\; \ln\left(\frac{N - n_{max}}{n_{max}}\right) \;+\; \ln\frac{p}{q} \;=\; 0 \tag{2.133}$$

$$\Rightarrow\;\; n_{max} \;=\; p\,N \;=\; \langle n\rangle \tag{2.134}$$

$$\left.\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}n^2}\ln\rho\right|_{\langle n\rangle} \;=\; -\frac{1}{\langle n\rangle} - \frac{1}{N - \langle n\rangle} \;=\; -\frac{1}{\langle\Delta n^2\rangle}\;. \tag{2.135}$$

Berücksichtigt man dann noch die Normierung $\int \mathrm{d}n\rho(n) = 1$, die den 1. Term in der Entwicklung (2.132) festlegt (**Übung**)

$$\ln\rho(n_{max}) \;=\; \frac{1}{\sqrt{2\pi\langle\Delta n^2\rangle}}\;\;,$$

erhält man für die Dichte eine Gauß-Verteilung

$$\boxed{\rho(n) \;=\; \frac{1}{\sqrt{2\pi\langle\Delta n^2\rangle}}\,\exp\left\{-\frac{(n-\langle n\rangle)^2}{2\langle\Delta n^2\rangle}\right\}} \tag{2.136}$$

wobei wir hier n als kontinuierlich verteilte Variable angesehen haben (ähnlich wie bei der Herleitung der Stirling Formel). Das ist der Inhalt des zentralen Grenzwertsatzes bzgl. Zufallsvariablen. In der Grenze $N \to \infty$ wird daraus eine Delta-Funktion $\delta(n - \langle n\rangle)$.

Das vorangegangene Beispiel ist von großer Bedeutung für die Methoden der statistischen Physik, lassen sich doch Analogien zu dynamischen Teilchensystemen aufzeigen. Kann man z.B. a priori gleiche WK's postulieren – wie hier, wo gleichen Volumina die gleiche WK zukommt (siehe p, q) – die auf dem gesamten, dem System zugänglichen Raum keine Variationen erfahren und ist die Zahl der betrachteten Ensemble-Mitglieder sehr groß (zentraler Grenzwertsatz), kann man offensichtlich die WK-Dichte und damit alle deren Momente formulieren. Das Ganze muß NUR noch auf den Phasenraum (klassische Statistik) bzw. auf den Hilbert-Raum aller möglichen Vielteilchenzustände (Quanten-Statistik) übertragen werden!

2.3.6 Beispiel: Das ideale Gas

Hier wollen wir dieses Konzept am Beispiel des idealen Gases; $N \to \infty$ Teilchen wechselwirken nicht miteinander (sie sind statistisch unanbhängig); demonstrieren. Die Volumina – und damit die *a priori* Wahrscheinlichkeiten – sind hier nun auf den gesamten Phasenraum der Orte und Impulse (Geschwindigkeiten) zu erstrecken. Wir nehmen des Weiteren an, dass die *a priori* WK's wieder proportional dem Phasenraum-Volumina sein mögen – ganz analog zu dem eben demonstrierten einfachen Beispiel.
Dementsprechend nehmen wir an, dass die Gaußverteilung (3 dimensional) für das Molekül i im Geschwindigkeitsraum folgende Gestalt hat

$$\varrho_i(\vec{v}_i) \;=\; \left(\frac{1}{2\pi\langle v_i^2\rangle}\right)^{3/2}\exp\left\{-\frac{\vec{v}_i^{\,2}}{2\langle v_i^2\rangle}\right\} \tag{2.137}$$

$$\;=\; \varrho_i(v_x)\,\varrho_i(v_y)\,\varrho_i(v_z) \tag{2.138}$$

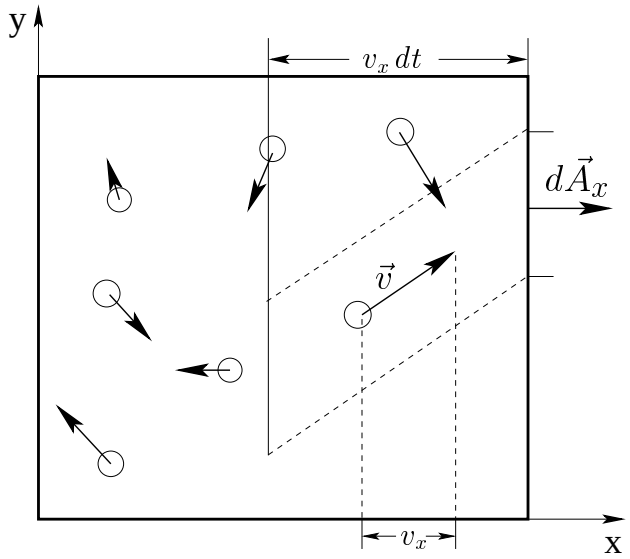


Abbildung 2.2: Zur Herleitung der Zustandsgleichungen des idealen Gases (siehe Text).

wobei hier von einem ruhenden System, verschwindende mittlere Geschwindigkeiten, ausgegangen wird:

$$\langle\vec{v}\rangle \;=\; 0\;;\;\; \langle\vec{\Delta}v_i^2\rangle \;=\; \langle\vec{v}_i^2\rangle \;=\; \frac{3kT}{m}\;. \tag{2.139}$$

Hierbei ist mit k die Boltzmannsche Konstante und mit T die Temperatur bezeichnet. Die Verteilung der N-Moleküle erhält man wegen der statisteischen Unabhängigkeit einfach aus Multiplikation der Einteilchen-Verteilungen

$$\varrho(\vec{v}_1, ..., \vec{v}_N) \;=\; \prod_{i=1}^{N} \varrho_i(\vec{v}_i) \quad . \tag{2.140}$$

Mit dieser Geschwindigkeitsverteilung wollen wir die kalorische (innere Energie als Funktion der Temperatur T) und thermische Zustandsgleichung (Druck: $p(V,T)$) eines idealen Gases berechnen

$$p = \left|\frac{\mathrm{d}\vec{F}}{\mathrm{d}\vec{A}}\right| \;=\; \frac{\text{Zahl} \times \text{Impulsänderung}}{\text{Zeit} \times \text{Fläche}} \quad . \tag{2.141}$$

Die Kraft wird durch die Impulsänderung jener Teilchen auf eine Seitenwand hervorgerufen, die in der Zeit δt auch diese erreichen (siehe Abb. 2.2). Somit erzeugen alle Teilchen, die auf mit der Geschwindigkeit $\vec{v}$ auf die Fläche $\mathrm{d}A_x$ auftreffen den Kraftstoß

$$|\mathrm{d}\vec{F}|\,\delta t \;=\; (2v_x m)\,\frac{\mathrm{d}V}{V}\,\mathrm{d}N \tag{2.142}$$

$$\mathrm{d}V \;=\; \vec{v}\cdot\mathrm{d}\vec{A}_x\,\delta t \;=\; v_x\,\mathrm{d}A_x\,\delta t \quad . \tag{2.143}$$

Der Faktor $\mathrm{d}V/V$ beziffert die Teilchen, die mit der Geschwindigkeit $\vec{v}$ innerhalb der Zeit δt die Fläche $\mathrm{d}\vec{A}_x$ erreichen werden. Wiederum ist die Zahl der Teilchen im Geschwindigkeitsvolumen $\mathrm{d}^3\vec{v}$ um die Geschwindigkeit $\vec{v}$ durch die Gauß-Verteilung (Maxwell) wie folgt gegeben

$$\mathrm{d}N \;=\; N\,\varrho(\vec{v})\,\mathrm{d}^3\vec{v} \quad . \tag{2.144}$$

Die Beziehungen (2.142) - (2.144) in Gleichung (2.141) eingesetzt, über alle Geschwindigkeiten gemittelt, ergibt letztlich den mittleren Druck

$$\begin{aligned} p \;&=\; \left\langle \frac{|\mathrm{d}\vec{F}|_x}{\mathrm{d}A_x} \right\rangle \;=\; \frac{2mN}{V} \iiint\limits_{PR} \mathrm{d}^3\vec{v}\,v_x^2\,\varrho(\vec{v}) \\ &=\; \frac{2mN}{V} \left\{ \int\limits_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}v_i\,\varrho(v_i) \right\}^2 \int\limits_{0}^{\infty} \mathrm{d}v_x\,v_x^2\,\varrho(v_x) \quad . \end{aligned} \tag{2.145}$$

Die geschweifte Klammer gibt wegen der Normierung den Wert 1 und das letzte Integral zusammen mit dem Faktor $2m$ ist aber nichts anderes als kT, dass wir letztlich für die Zustandsgleichung des idealen Gases den Ausdruck

$$p\,V \;=\; N\,k\,T \quad , \tag{2.146}$$

erhalten.

In ähnlicher Weise verfahren wir bezüglich der kalorischen Zustandsgleichung, bei der wir den Wert der mittleren kinetischen Energie für alle N Teilchen

bestimmen müssen

$$\begin{aligned}
\langle E_{kin}\rangle \;=\; U \;=\; E \;&= N\frac{m}{2}\iiint\limits_{PR} \mathrm{d}^3\vec{v}\,\vec{v}^2\,\varrho(\vec{v}) \\
&= N\frac{m}{2}\int\limits_0^{2\pi}\mathrm{d}\varphi\int\limits_0^{\pi}\mathrm{d}\theta\,\sin\theta\int\limits_0^{\infty}\mathrm{d}v\,v^4\,\left[\frac{m}{2\pi kT}\right]^{3/2}\exp\left\{-\frac{m\vec{v}^2}{2kT}\right\} \\
&= N\frac{m}{2}\langle\vec{v}^2\rangle \;=\; \frac{3}{2}\,N\,k\,T \quad . \qquad (2.147)
\end{aligned}$$

Diese Ergebnisse zusammenfassend, können wir also für die thermische und kalorische Zustandsgleichung des idealen Gases die bekannten Beziehungen

$$\boxed{p\,V \;=\; N\,k\,T\;;\;\; U \;=\; \frac{3}{2}\,N\,k\,T \quad .} \qquad (2.148)$$

ableiten – **was für ein grandioses Resultat**.

Allerdings muss noch gezeigt werden, dass sich die gewählten *A PRIORI* WK's mit der Zeit nicht ändern und dass in der Tat alle Mikrozustände, die einen speziellen Makro-Zustand charakterisieren, gleich wahrscheinlich sind. Das ist der Gegenstand des nachfolgenden Kapitels.

Kapitel 3

Skizze der Statistik
Die Entropie

Um eine Analogie zum vorangegangen Beispiel von Teilchen im Konfigurationsraum zur Dynamik im Phasen- bzw. Zustandsraum der klassischen bzw. der Quanten-Statistik herzustellen, müssen vorab 2 Fakten geprüft werden:

a) **Wie ändert sich sich die Phasenraumdichte/der Dichteoperator im Laufe Entwicklung des Systems?**

b) **Wie hängt die Phasenraumdichte/der Dichteoperator vom „Ort“ im Phasen- bzw. Zustandsraum ab?**

Beide Fragen wollen wir vorerst für ein abgeschlossenes System beantworten. Stellt sich heraus, dass sich die Dichten nicht ändern und auch quasi überall gleich sind, dann kann man z.B. bei klassischen Systemen die Zahl der Zustände als einfach proportional dem Phasenraumvolumen ansehen. Es wird sich zeigen, dass in einem abgeschlossen System alle dem System zugänglichen Zustände, die den gleichen makroskopischen Zustand repräsentieren gleich wahrscheinlich sind und dass diese Tatsache auch einher geht mit der Maximierung (Minimierung – H Theorem) einer bestimmten Größe – DER ENTROPIE.

3.1 Wdhlg. klassische Mechanik Satz von Liouville

3.1.1 Das Hamilton Prinzip

Wir betrachten ein System von klassischen N-Teilchen (Punkmassen). Zur Charakterisierung des mechanischen Zustands definieren wir eine skalare Größe, die Lagranges Funktion

$$L(q_\nu, \dot{q}_\nu, t) \;=\; T(\dot{q}_\nu, t) - U(q_\nu, t) \;;\; \nu \in 1, 3N \tag{3.1}$$

die von den Orten q_ν und Geschwindigkeiten $\dot{q}_\nu$ der Teilchen sowie der Zeit t abhängt. Diese Variablen $(q, \dot{q})$ kennzeichnen den Zustand des Systems (bei Annahme, die Teilchen haben die gleiche Masse). Hierbei sind T und U die kinetische bzw. potentielle Energie des Systems.
L ist die zentrale Größe des *Prinzips der kleinsten Wirkung*, oder kurz, des *Hamilton Prinzips*

$$\delta\mathcal{W} \;=\; \delta\left\{\int_{t_1}^{t_2} \mathrm{d}t\, L(q, \dot{q}, t)\right\} \;=\; 0 \quad . \tag{3.2}$$

M.a.W. beim Durchlaufen der Phasenraumtrajektorie zwischen den fixierten Anfangs- u. Endpunkten (t_1, t_2) muss die Funktion, die Wirkung $\mathcal{W} = \int \mathrm{d}t L$, minimal werden. Die Trajektorie, die $\mathcal{W}$ minimiert charakterisiert die Systementwicklung. Die Ausführung (**Übung**) der Variation von Gleichung (3.2) liefert die *Lagrange*-Gleichungen

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_\nu} \;-\; \frac{\partial L}{\partial q_\nu} \;=\; 0 \;\;;\; \nu \in (1, 3N) \quad , \tag{3.3}$$

die die $3N$ Bewegungsgleichungen 2. Ordnung in t liefert, die den Newtonschen Gln. äquivalent sind.
In der Statistik und auch mit Hinblick auf die Quantenphysik-/Statistik ist es vorteilhafter, mittels Legendre-Transformation zu einem anderen Satz von Variablen zu wechseln und so die *Hamilton*-Funktion einzuführen (Einstein-Summe!)

$$H(p_\nu, q_\nu, t) \;=\; p_\nu \dot{q}_\nu \;-\; L(q_\nu, \dot{q}_\nu, t) \quad . \tag{3.4}$$

Die Bildung des totalen Differenzials von H unter Beachtung von Gl. (3.3) liefert durch Koeffizientenvergleich (**Übung**) die *Hamiltonschen Gleichungen*

$$\boxed{\dot{p}_\nu \;=\; \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_\nu} \;=\; -\frac{\partial H}{\partial q_\nu} \;\;;\;\; \dot{q}_\nu \;=\; \frac{\partial H}{\partial p_\nu}} \tag{3.5}$$

die die Grundlage der klassischen Prinzipienmechanik darstellen. Gleichungen (3.5) implizieren, dass der kanonisch konjugierte Impuls $p_\nu = const.$ eine Konstante der Bewegung ist, so die Hamiltonfunktion H nicht von dre entsprechenden Koordinate q_ν abhängt. Eine solche Variable nennt man zyklisch.

3.1.2 Die Kanonische Transformation

Transformationen, die neue zyklische Variablen finden helfen, nennt man kanonisch. Gelänge eine kanonische Transformation

$$Q_j \;=\; Q_j(q_k, p_k, t) \;;\; P_j \;=\; P_j(q_k, p_k, t) \tag{3.6}$$

$$H(q_k, p_k, t) \rightarrow H'(Q_k, P_k, t) = 0 \tag{3.7}$$

derart, dass alle Variablen Q_k zyklisch sind, wäre das mechanische Problem gelöst.
Die Erzeugende dieser Transformation muss der *Hamilton-Jacobischen* partiellen Differentialgleichung genügen

$$\frac{\partial \mathcal{W}}{\partial t} \;+\; H\left(q_k, \frac{\partial \mathcal{W}}{\partial q_k}, t\right) = 0 \quad . \tag{3.8}$$

Hängt H nicht explizit von der Zeit ab, kann nach Gl. (3.8) die Wirkung, die sich auch als Erzeugende erweist, als lineare Funktion der Zeit geschrieben werden

$$\mathcal{W} \;=\; \mathcal{S} \;-\; Et \;, \tag{3.9}$$

womit die reduzierte *Hamilton Jacobi* Gleichung für die reduzierte Erzeugende $\mathcal{S}$ formuliert werden kann:

$$H\left[p_\nu, q_\nu\right] \;=\; H\left[\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial q_\nu}, q_\nu\right] \;=\; E \quad . \tag{3.10}$$

Man erinnere sich der kanonisch konjugierten Impulse als Ableitungen der Wirkung $p_\nu = \partial \mathcal{S}/\partial q_\nu$.

3.1.3 Die Liouville Gleichung

Nach dieser Auffrischung der Kenntnisse der klassischen Mechanik bedienen wir uns der genialen Idee von *Gibbs*. Er betrachtete eine große Zahl $\mathcal{N}$ gleicher $N-$Teilchen-Systeme und stellte die Aufgabe, die Evolution dieses *Ensembles* von Systemen im Phasenraum zu studieren. Jedes dieser System markiert nun einen Punkt im Phasenraum, so dass ein ganzer Schwarm von Punkten den Phasenraum erfüllt. In diesem Fall macht es wieder Sinn eine Dichte $\rho(q,p)$ einzuführen die mir (in normierter Form) die WK dafür angibt, das System in einem bestimmten Phasenraumelement
$\mathrm{d}\vec{\Gamma} = \mathrm{d}p_1 ... \mathrm{d}p_{3N}\, \mathrm{d}q_1 ... \mathrm{d}q_{3N}$

$$\mathrm{d}w \;=\; \rho(p,q)\,\mathrm{d}\vec{\Gamma} \tag{3.11}$$

anzutreffen. Die Normierung liegt nahe

$$1 \;=\; \int\limits_{PR} \rho(p,q)\,\mathrm{d}\vec{\Gamma} \quad , \tag{3.12}$$

d.h. die Sicherheit, dass System irgendwo anzutreffen. **Achtung:** Die Zahl $\mathcal{N}$ der identischen Teilchensysteme ist nicht zu verwechseln mit der Teilchenzahl N.
Dahinter steckt die grundlegende Annahme, das es egal ist, ob ich ein Ensemble sehr vieler gleichartiger Systeme zu einem Zeitpunkt betrachte, oder ob man ein einzelnes System praktisch unendlich lange verfolgt. Man nimmt implizite an, dass die Zeitmittelung letzterer mit der Scharmittelung ersterer übereinstimmt:

$$\left\langle A(\vec{\Gamma}) \right\rangle_{Zeit} \;=\; \left\langle A(\vec{\Gamma}) \right\rangle_{Schar} \;=\; \int\limits_{PR} \mathrm{d}\vec{\Gamma}\, A(\vec{\Gamma})\, \rho(\vec{\Gamma}) \tag{3.13}$$

wobei A eine Funktion der kanonisch konjugierten Orte und Impulse ist – z.B. der Hamiltonian $\left\langle H(\vec{\Gamma}) \right\rangle \;=\; E$ (natürlich für $\partial_t H = 0$).
Die Übereinstimmung der Mittelung in Gl. (3.13) ist der Inhalt der *Ergoden -Hypothese*.

Nun fordern wir zeitliche Konstanz von $\langle A \rangle$ in der GGW-Thermodynamik dessen zeitliche Entwicklung nur über die Dichte ρ vermittelt wird. Deren

zeitlicher Verlauf wiederum wird mit

$$\begin{aligned} \frac{\mathrm{D}\rho}{\mathrm{D}t} &= \frac{\partial\rho}{\partial t} + \frac{\partial\rho}{\partial q_\nu}\dot{q}_\nu + \frac{\partial\rho}{\partial p_\nu}\dot{p}_\nu = \frac{\partial\rho}{\partial t} + \frac{\partial\rho}{\partial q_\nu}\frac{\partial H}{\partial p_\nu} - \frac{\partial\rho}{\partial p_\nu}\frac{\partial H}{\partial q_\nu} = \\ &= \partial_t\rho + \{\rho, H\} \quad . \end{aligned} \tag{3.14}$$

beschrieben. In kompakter vektorieller Schreibweise, $\vec{\Gamma} = (p_1, ..., p_{3N}, q_1, ..., q_{3N})$ wobei man Orte und Impulse als $6N$ dimensionalen Vektor auffasst, lautet Gl. (3.14)

$$\boxed{\frac{\partial\rho}{\partial t} + \nabla_{\vec{\Gamma}} \cdot \left[\dot{\vec{\Gamma}}\,\rho\right] = 0 \quad ,} \tag{3.15}$$

die damit die Form einer Kontinutätsgleichung für die WK-Dichte des Systemensembles in $6N$-dimensionalen Raum hat, vorausgesetzt es entstehen keine neuen Systeme oder werden vernichtet. Letztere Bemerkung bedeutet, dass die WK-Bilanz keine Quellen und Senken besitzt – d.h. keine System-Kopien entstehen oder verschwinden und somit die Zahl der Systeme $\mathcal{N}$ fest ist (siehe auch Normierung (3.12)). Das Fehlen jeglicher Quellen oder Senken wird durch die *Null* auf der rechten Seite quantifiziert. Des Weiteren erfordert die Stationarität der Erwartungswerte/Mittelwerte (3.13) das Verschwinden der partiellen Zeitableitung: $\partial_t\rho = 0$, so dass auch der zweite Term, die Divergenz verschwinden muss:

$$\nabla_{\vec{\Gamma}} \cdot \left[\dot{\vec{\Gamma}}\,\rho\right] = 0 \quad , \tag{3.16}$$

wie man leicht überprüfen kann:

$$\begin{aligned} \nabla_{\vec{\Gamma}} \cdot \dot{\Gamma} &= \left(\vec{e}_{q_i}\frac{\partial}{\partial q_i} + \vec{e}_{p_i}\frac{\partial}{\partial p_i}\right) \cdot (\vec{e}_{q_i}\dot{q}_i + \vec{e}_{p_i}\dot{p}_i) = \\ &= \frac{\partial\dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial\dot{p}_i}{\partial p_i} = \frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial q_i} - \frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} \equiv 0 \quad . \end{aligned} \tag{3.17}$$

Unter dieser Voraussetzung (3.16) sind die Gleichungenen (3.14) & (3.15) identisch.

Man kann sich die Gl. (3.15) an Hand der der 3D Massendichte $\varrho(\vec{r}, t)$ und der entsprechenden Kontinuitätsgleichung der Massenerhaltung klar machen:

$$\frac{\partial\varrho(\vec{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \{\varrho(\vec{r}, t)\vec{v}(\vec{r}, t)\} = 0 \quad . \tag{3.18}$$

Fordert man zunächst $\partial_t \varrho = 0$ Stationarität, folgt sofort dass die Divergenz auch verschwinden muss. Damit können die Funtionen $\varrho(\vec{r})$ und $\vec{v}(\vec{r})$ noch immer ortsabhängig $\vec{r}$ sein. Ist die Flüssigkeit jedoch inkompressibel: $\nabla \cdot \vec{v} = 0$, folgt daraus entweder $\nabla \varrho = 0$ – oder alternativ $\vec{v} = 0$; d.h. die Dichte ist entweder im gesamten Gebiet konstant - oder wenn nicht, müssen alle Bewegungen unterdrückt werden (was bei Dichtegradienten allerdings nicht möglich ist).

Da die verallgemeinerte Divergenz der Phasenraumgeschwindigkeit in Gl. (3.17) verschwindet in der Tat für *Hamiltonsche Systeme* – der Phasenraum für sloche konservative Systeme ist **inkompressibel** – die Konstanz der WK-Dichte $\rho = constant$ im gesamten Phasenraum werden wir unten noch mit anderen Argumenten zeigen.
Wir werden unten klären, wie sich die Wahrscheinlichkeiten auf den Unterraum – Energie (3.10) ist konstant – des abgeschlossenen Systems (es ist eine $3N$-dimensionale Kugel für freie Teilchen) verteilt (Frage b))? Wir nehmen die Antwort schon vorweg - eine Gleichverteilung $\rho = constant$ ist die wahrscheinlichste für abgeschlossenene Systeme. **Damit kann wie im Beispiel in Kap. 2 verfahren werden**. Die Gleichverteilung machen wir plausibel, nachdem wir quantemechanische Variante des Liouville Theorems beleuchtet haben.

3.2 Liouville v.Neumann Gleichung

Physikalische Größen werden in der Quantenmechanik durch Operatoren charakterisiert

$$\hat{A} \Rightarrow \hat{\vec{r}}, \hat{\vec{p}}, \hat{\vec{H}} \quad , \tag{3.19}$$

wie z.B. hier der Orts-, Impuls- und der Hamiltonoperator. Die Größen selbst sind dann durch die Erwartungswerte beziffert, die als Momente einer WK-Dichte aufgefasst werden können, die mit der Wellenfunktion ψ als $\psi^* \psi$ gebildet wird. Entwickelt man die Wellenfunktion nach einer orthonormierten Basis $\psi = c_i \Phi_i$, z.B. nach den Eigenfunktionen eines hermiteschen Opera-

tors, dann erhält man

$$\Rightarrow \left\langle \hat{\vec{A}} \right\rangle = \langle \psi | \hat{\vec{A}} | \psi \rangle = c_k^* c_l A_{kl}; \quad A_{kl} = \langle \Phi_k | \hat{\vec{A}} | \Phi_l \rangle \quad . \tag{3.20}$$

Hier ist der Zustand $\psi := |\psi\rangle$ in der Diracschen Vektor-Darstellung geschrieben worden – die Kompontenmaße sind die c_i.
Die zeitliche Entwicklung des Zustands bei gegeben Anfangszustand kann mittels Übergangs-Wahrscheinlichkeiten – dem Propagator – dargestellt werden. Die Feynmansche Pfadintegralmethode soll hier nur kurz angerissen werden.

$$\psi(x,t) \;=\; \int_{\mathbb{R}} K(x,t,y,t_0)\,\psi(y)\mathrm{d}y \quad . \tag{3.21}$$

Der Integralkern

$$\langle \psi(x,t) | \psi(y,to) \rangle = K(b,a) \tag{3.22}$$

ist gegeben über die Integrationen der verschiedenen möglichen Realisierungen x_i, wobei x_i für die kanonischen Koordinaten steht - die Impulse gewinnt man aus Differenziation der Wirkung $\partial\mathcal{S}/\partial x_i$,

$$\begin{aligned} K(b;a) \;&=\; \lim_{N\to\infty} \frac{1}{A} \int \underbrace{\frac{\mathrm{d}x_1}{A} \cdots \frac{\mathrm{d}x_{N-1}}{A}}_{\mathcal{D}x(t)} e^{\frac{\imath}{\hbar}\mathcal{W}(b,a)} \\ &=\; \int_a^b e^{\frac{\imath}{\hbar}\mathcal{W}(b,a)} \mathcal{D}x(t) \quad . \end{aligned} \tag{3.23}$$

Man springt quasi zu den nächsten Realisierungen um ein Zeitinkrement $\epsilon \to 0$ weiter und summiert über alle möglichen Phasen $\mathcal{W}$ des Integranden in Abhängigkeit der Pfadlokalisierung $x_i(t_i)$. K ist die Greensche Funktion zur Schrödinger Gleichung (SGL), die letztlich das Kernstück der Wellenmechanik darstellt. Die Wirkung $\mathcal{W}(b,a)$ erscheint hier, wie gesagt, als Phase, wie in Kürze plausibel gemacht wird. Die Konstante $A = \sqrt{\frac{2\pi\imath\hbar\epsilon}{m}}$ sichert die Normierung, hat die Dimension einer Länge $[m]$ und resultiert aus der Integration über die kanonisch konjugierten Impulse $\mathrm{d}p_i$ zu jeder Zeitdiskretisierung t_i.

Bevor wir unten der Plausibilitätsvariante den Vorzug geben, wollen wir hier eine Brücke von der im Integral (3.23) angegeben Kette aufeinanderfolgender Markov-Prozesse zur klassischen Mechanik bzw. Quantenmechanik schlagen. Setzen wir die Wellenfunktion Ψ, bzw. den Integranden des Integrals (3.21) $\propto \exp(i\mathcal{W}/\hbar)$ in die Schrödingergleichung

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \left\{\frac{1}{2m}\left[\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\vec{r}}\right]^2 + U(\vec{r})\right\}\Psi \tag{3.24}$$

ein erhält man

$$-\frac{\partial\mathcal{W}}{\partial t} = \frac{1}{2m}\left(\nabla\mathcal{W}\right)^2 + U(\vec{r}) + \frac{1}{2m}\frac{\hbar}{i}\Delta\mathcal{W} \quad , \tag{3.25}$$

die bis auf den letzten Diffusionsterm in der Tat die Hamilton-Jacobi Gleichung der klassischen Mechanik ist. Aber gerade der Diffusionsterm bringt die Unbstimmtheit quantenmechanischer Systeme zum Ausdruck. Ist $|\mathcal{W}| \approx \hbar$ dann tragen auch Pfade in der Nachbarschaft der klassischen Trajektorie zum Integral und damit zur Zeitentwicklung der Wellenfunktion $\Psi(\vec{r},t)$ bei.
Im Prinzip bezeichnet Gl. (3.23) eine Kette von einzeitigen bedingten Wahrscheinlichkeiten zwischen benachbarten zeitlichen Diskretisierungen i und $i+1$, wobei über alle möglichen Wege, und damit Werte von x_i (gleicher Amplituden, aber unterschiedlicher Phasendifferenz) summiert wird ($\int \mathcal{D}x(t)...$). Plausibel gesprochen, tragen bei klassischen Teilchen ($|\mathcal{S}| \gg \hbar$) Wege neben dem klassischen so gut wie gar nicht bei, weil alle benachbarten Pfade stark oszillieren und sich die Beiträge im Integral (3.23) wegheben (man erinnere sich der Eulerschen Formel für $\exp(ix)$). Im Klassischen ist also der Wert des Pfadintegrals lediglich von konstanten Phasenbeiträgen $\mathcal{W} = const.$ geprägt – und das ist ja gerade der Inhalt des Hamilton-Prinzips $\delta\mathcal{W} = 0$. Ist jedoch $|\mathcal{W}| \approx \hbar$, dann tragen auch benachbarte Wege zum Pfadintegral bei.

Folgender „Eselsbrücken“ sollte man sich erinnern:
Propagator $\widehat{=}$ Greensche Lösung der SGL $\Leftrightarrow$ Schrödinger-Gleichung (SGL).
Die **Schrödinger-Gleichung** lautet

$$\imath\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \hat{H}(\hat{\vec{p}},\hat{\vec{r}},t)\psi \tag{3.26}$$

bzw. in Diracscher Vektordarstellung

$$\boxed{\imath\hbar|\dot{\psi}\rangle = \hat{H}\cdot|\psi\rangle;\ \text{konj. komplex:} -\imath\hbar\langle\dot{\psi}| = \langle\psi|\cdot\hat{H}} \tag{3.27}$$

wobei der Zustand/die Wellenfunktion nach den Eigenfunktionen eines hermiteschen Operators $\hat{Q}$ entwickelt

$$\psi = \sum_k c_k \Phi_k; \quad \hat{O}\Phi_k = O_k \Phi_k$$

und als Dirac-Vektor dargestellt wurde

$$|\psi\rangle = (c_1, ..., c_n)^T \quad .$$

3.2.1 Skizze der Greenschen Lösung

(A) Einsetzen von

$$\psi(x,t) \;=\; \int K(x,t;x_0,t_0)\,\psi(x_0)\,\mathrm{d}y \;=\; \int G(x,t;x_0,t_0)\,\mathrm{d}y \tag{3.28}$$

in die Schrödinger-Gleichung, Vertauschung von Integration und Differentation ergibt

$$\left(\hat{H}_x - \imath\hbar\frac{\partial}{\partial t}\right) G(x,x_0) = -\imath\hbar\delta(x-x_0)\delta(t-t_0) \quad , \tag{3.29}$$

wobei die Inhomogenität auf der rechten Seite die Anfangs- und Randbedingungen sichert.

(B) **Einschub:** Greensche Methode: gegeben sei eine inhomogene partielle Differentialgleichung

$$\hat{O}(\hat{\vec{p}},\vec{r},t)\,\psi \;=\; A(\vec{r}) \tag{3.30}$$

$$\exists \;\text{ Funktion }\; \hat{O}\,G(\vec{r}|\vec{r}') \;=\; \delta(\vec{r}-\vec{r}')$$

dann kann eine spezielle Lösung der inhomogenen Gleichung (3.30) wie folgt dargestellt werden

$$\psi(\vec{r},t) \;=\; \int \mathrm{d}^3\vec{r}\,G(\vec{r}|\vec{r}')\,A(\vec{r}) \quad . \tag{3.31}$$

Genau in diesem Sinne ist die Propagatordarstellung (3.29) und das Pfadintegral (3.23) zu verstehen. Hier sollte nur die Schrödingergleichung als Evolutionsgleichung in Erinnerung bleiben.
Im o.g. Sinne ist der Propagator als Greensche Funktion zu verstehen, wobei hier der Anfangszustand $\psi(\vec{r}_0, t_0)$ als Inhomogenität fungiert [1] $\equiv$

$$\Rightarrow \boxed{\psi(\vec{r}, t) = \int \underbrace{G(\vec{r}|\vec{r}_0)}_{K(\vec{r}(t)|\vec{r}_0(t_0))} \psi(\vec{r}_0, t_0) \mathrm{d}^3\vec{r}_0}$$

3.2.2 Plausible Darstellung

Anstatt mit Pfadintegral-Methode, veranschaulichen wir nun die Schrödinger-Gleichung anhand einfacher Überlegungen zu ebenen Wellen/freien Teilchen. Grundlage dabei bilden wieder Analogien zwischen **Wellenoptik & geometrischer Optik** in Bezug zu **Wellen (Quanten) - Mechanik & klassischer Mechanik** – die klassische Wirkung $\mathcal{W}$ erscheint als Phase in der Wellenfunktion:

$$\psi \sim \exp\left\{-\imath\omega t + \imath\vec{k}\cdot\vec{r}\right\} \tag{3.32}$$

$$= \exp\left\{-\imath\frac{E}{\hbar}t + \imath\frac{\vec{p}}{\hbar}\cdot\vec{r}\right\} = \exp\left\{\frac{\imath}{\hbar}\left(S(\vec{r}) - Et\right)\right\} \quad . \tag{3.33}$$

Nun erinnern wir uns der De Broglie'schen Beziehungen zur Wellennatur von Teilchen:

$$E = \hbar\omega; \;\; \vec{p} = \hbar\vec{k} \Rightarrow \psi \sim e^{-\imath\frac{E}{\hbar}t + \imath\frac{\vec{p}}{\hbar}\vec{r}} \; , \tag{3.34}$$

sowie der Hamilton-Jacobi Gleichung der klassischen Mechanik (3.8), hier zur Wdhlg.:

$$\boxed{E \;=\; H\left(q_\nu, p_\nu = \frac{\partial\mathcal{S}}{\partial q_\nu}\right)} \text{ (konservativ)}$$

Im Argument des Ansatzes (3.32) erkennt man wieder die Wirkung $\mathcal{W} = \mathcal{S} - Et$, denn die Integration von $\partial\mathcal{S}/\partial x_i = p_i$ führt für freie Teilchen natürlich auf die Form $\vec{p}\cdot\vec{r}$ ($\vec{p} \propto \vec{k}$).

[1] Beispiel einer analogen zeitlichen Propagatorlösung einer nichtlinearen Diffusionsgleichung siehe: Sremčević, Spahn & Duschl 2002, MNRAS 337, 1139-1152

Die Energie E und den Impulsoperator $\hat{\vec{p}}$ erhält man dann durch Differentiation

$$E \;\Rightarrow\; \imath\hbar\frac{\partial}{\partial t} \;\;;\;\; \vec{p} \;\Rightarrow\; \hat{\vec{p}} = \frac{\hbar}{\imath}\frac{\partial}{\partial \vec{r}}$$

der Wellenfunktion. Eingesetzt in die Hamilton-Jacobi Gl. (3.10) liefert die Schrödinger-Gleichung für ein freies Teilchen

$$\hat{H} \;=\; \frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} \;\Rightarrow\; \imath\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi \quad . \tag{3.35}$$

Eine plausible Erweiterung der Gleichung (3.35) um das Potential $V(\vec{r})$ liegt auf der Hand, womit wir letzlich die Schrödinger Gleichung erhalten (**! Achtung: das ist nicht als Herleitung der SGL zu verstehen – eher als eine Plausibilisierung !**)

$$\hat{H} = \frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} + V(\vec{r}) \;\Rightarrow\; \imath\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \hat{H}(\hat{\vec{p}},\vec{r})\psi(\vec{r},t) \quad . \tag{3.36}$$

Folgende Tabelle soll die Analogien zwischen Wellenoptik ⇔ geometrischer Optik sowie klassischer Mechanik ⇔ Quantenmechanik zusammenstellen, die letzten Endes den Anstoß zur Entwicklung der Schrödingerschen Wellenmechanik lieferte – eine Analogie die Erwin Schrödinger immer wieder betonte.

Wellenoptik		*geom. Optik: Fermat ⇒ Eikonal Gl.*
$\Box\varphi = 0;\ \varphi \sim e^{\imath\omega(S+t)}$	$\lambda \to 0$	$\delta\int n\,dS = 0 \quad\Rightarrow\quad (\nabla S)^2 = n$
Quantenmechanik		*Klassik: Hamilton Prinz. ⇒ Lagrange Gl.* *⇒ Hamilton-Jacobi Gl.*
$\imath\hbar\partial_t\psi = \hat{H}\psi$	$\hbar \to 0$	$\delta\int_{t_0}^{t_1} dt\mathcal{L} = 0;\ \ \frac{d}{dt}\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\dot{q}_0} - \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial q_0} = 0$ $E \;=\; H\left(q_\nu, \frac{\partial\mathcal{S}}{\partial q_\nu}\right)$

3.2.3 Physikalische Größen ⇔ hermitesche Operatoren

Physikalische Größen werden durch hermitesche Operatoren charakterisiert:

$$\langle\phi|\hat{\mathcal{O}}|\psi\rangle \;=\; \int \mathrm{d}\xi\, \phi^*\, \hat{\mathcal{O}}\, \psi \;=\; \left(\int \mathrm{d}\xi\, \psi^*\, \hat{\mathcal{O}}^\dagger\, \phi\right)^* = \langle\psi|\hat{\mathcal{O}}^\dagger|\phi\rangle^*$$
$$\text{mit}\;\; \hat{\mathcal{O}}^\dagger \;=\; \hat{\mathcal{O}} \;\; . \tag{3.37}$$

Sie zeichnen sich durch folgende Eigenschaften aus:

a) Eigenwerte sind reell

b) Eigenfunktionen sind orthogonal; $\langle\phi_j|\phi_k\rangle = \delta_{jk}$, sie eignen sich als Basis: $|\psi\rangle \;=\; (c_1, ..., c_i, ...) \;\Rightarrow\; \psi \;=\; \sum_k c_k\phi_k = \sum_i |\phi_i\rangle\langle\phi_i|\psi\rangle$

Der Dirac-Vektor ist als $|\psi\rangle \;=\; (c_q, ..., c_n, ...)$ bezeichnet. Die Komponenten dieser Darstellung hängen von den Eigenfunktionen des hermiteschen Operators $\hat{\mathcal{O}}$ ab — zum Beispiel: die Ortsdarstellung, die Impulsdarstellung, ⇒ Entwicklung der Wellenfunktion nach denEF'n der entsprechenden Operatoren $\hat{\mathcal{O}} \;\Rightarrow\; \hat{\vec{p}} = (\hbar/\imath)\nabla$; $\vec{r}$.

3.2.4 Zeitliche Änderung von Operatoren

Die zeitliche Entwicklung eines Erwartungswertes $\langle A\rangle = \langle\psi|A|\psi\rangle = c_k^* c_k A_{kl}$ mit $A_{kl} = \langle\phi_k|\hat{A}|\phi_l\rangle$ ist gegeben

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle A\rangle = \langle\dot{\psi}|\hat{A}|\psi\rangle + \langle\psi|\dot{\hat{A}}|\psi\rangle + \langle\psi|\hat{A}|\dot{\psi}\rangle \;\; .$$

Unter Beachtung der Schrödinger-Gleichung, ihrer konjugiert komplexen Schwester sowie unter Ausnutzung der Hermitizität der Operatoren $\hat{H}$, $\hat{A}$ erhält man

$$\Rightarrow \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle A\rangle = \langle\psi|\frac{\partial\hat{A}}{\partial t} + \frac{1}{\imath\hbar}\left[\hat{A}, \hat{H}\right]|\psi\rangle \;=\; 0 \;\; . \tag{3.38}$$

Die zeitliche Ableitung verschwindet für unsere Betrachtungen der GGW-Statistik, da ja dort alle Prozesse stationär und homogen und quasi-reversibel betrachtet werden. Da Gleichung (3.38) für alle Zustände gilt, kann geschrieben werden

$$\frac{\partial \hat{A}}{\partial t} = \left\{ \hat{H}, \hat{A} \right\}_{QM} \quad . \tag{3.39}$$

3.2.5 Der Dichtoperator

Bei einem Ensemble äquivalenter Quantensysteme, die alle ein und denselben makroskopischen Zustand charakterisieren sollen, ist der tatsächliche Zustand nicht sicher. Gleiches kann für ein einzelnes Quantensystem im Wärmebad gesagt werden, welches über eine längere Zeit unter Beobachtung steht (Ergodenhypothese).
Die Frage liegt nahe: Welcher Zustand ist wahrscheinlich? Wir führen Wk's f? einzelne Zustände ein $\varrho_i \Leftrightarrow |\psi^{(i)}\rangle$, was einer zweiten Mittelung gleichkommt (mit der ersten ist die quantenmechanische Bildung des Erwartungswerts gemeint)

$$\langle A \rangle_E = \sum_i \varrho_i \langle \psi^{(i)} | \hat{A} | \psi^{(i)} \rangle \;=\; \sum_i \varrho_i \; \langle A \rangle_i \quad . \tag{3.40}$$

In Diracscher Darstellung $|\psi^{(i)}\rangle$ als $\sum\limits_k c_k \phi_k$ ergibt sich

$$\langle A \rangle_E = \sum_i \varrho_i \sum_{kl} c_k^{*(i)} c_l^{(i)} A_{kl}; \quad \text{mit } A_{kl} = \langle \phi_k | \hat{A} | \phi_l \rangle$$

also

$$\langle A \rangle_E = \sum_{kl} \underbrace{\left\{ \sum_i \varrho_i c_k^{*(i)} c_l^{(i)} \right\}}_{\varrho_{lk} = \left\langle c_k^{*(i)} c_l^{(i)} \right\rangle} A_{kl}$$

$$\langle A \rangle_E = \sum_{kl} \varrho_{lk} A_{kl} \;=\; Sp(\hat{\varrho}\, \hat{A})$$

wobei die Klammer die Dichtematrix ϱ_{kl} benennt. Der dazugehörige Dichteoperator lautet:

$$\hat{\varrho} = \sum_{kl} |k\rangle \varrho_{kl} \langle l| \tag{3.41}$$

womit man für den Ensemble-Mittelwert

$$\langle A \rangle = Sp(\hat{\varrho}\,\hat{A}) = \sum_n A_n\, p_n$$

mit den Eigenwerten p_n des Dichteoperators $\hat{\varrho}$ (hier nur reine Zustände) erhält. Für den Dichteoperator gilt die Normierung:

$$Sp(\hat{\varrho}) \;=\; 1 \quad . \tag{3.42}$$

Der Dichteoperator ist das quantenmechanische Analogon zur klassischen Dichte mit den Eigenschaften $\hat{\varrho}$ hermitesch, er die EW's $\hat{\varrho}|s\rangle = p_n|s\rangle$. Die p_n stellen die relativen Besetzungszahlen dar.
Es gilt weiterhin

$$Sp(\hat{\varrho}^2) \leq 1$$

wobei das Gleichheitszeichen für reine Zustände steht.
Die zeitliche Entwicklung des Dichteoperators folgt der oben demonstrierten Ableitung für alle hermiteschen Operatoren

$$\frac{\partial \hat{\varrho}}{\partial t} = \left\{\hat{H}, \hat{\varrho}\right\}_{QM} \;=\; \frac{1}{\imath\hbar}\left(\hat{H}\,\hat{\varrho} \;-\; \hat{\varrho}\hat{H}\right) \tag{3.43}$$

der **Liouville v. Neumann** Gleichung!
Analog zur klassischen Statistik charakterisiert obige Gleichung eine inkompressible Flk. im Zustandsraum. In der GGW-Thermodynamik hängen die Erwartungswerte, und damit auch der Dichteoperator nicht von der Zeit ab, womit man letztlich erhält

$$\frac{\partial \hat{\varrho}}{\partial t} \;=\; 0 \quad \Rightarrow \quad \left\{\hat{H}, \hat{\varrho}\right\}_{QM} \;=\; 0 \quad .$$

Die Aussagen der klassischen - und Quantenstatistik sind äquivalent (Quantenstat. allgemeiner – Entartungen, dichte Systeme, Symmetrien der Wellenfunktion für bestimmte Mikroteilchen). Der Unterschied besteht nur in der Mittelung, die in der Tabelle zusammengefasst ist.

Klassik	Quanten
$\langle A \rangle = \frac{1}{\hbar^{3N}} \int \mathrm{d}\vec{\Gamma} A \varrho(\vec{\Gamma})$	$\langle A \rangle = \sum_n A_n p_n$
Integrale	Summen (oft einfacher)

In Analogie zur klassischen Mechanik kann man sagen, dass die Gibbsschen Ensemble-Mitglieder durch den Hilbertraum strömen.
In abgeschlossenen Systemen folgt:

$\frac{\partial \varrho}{\partial t} = 0$	$\frac{\partial \hat{\varrho}}{\partial t} = 0$
klassisch	Quanten
$\Downarrow$	$\Downarrow$
$\{H, \varrho\} = 0$	$\left\{\hat{H}, \hat{\varrho}\right\}_{QM} = 0$

Mit Hilfe der Liouville- bzw. Der Liouville-v.Neumann-Gleichung wissen wir, dass die Dichten $\varrho, \hat{\varrho}$ zeitlich unveränderlich sind. Des Weiteren kann das Phasenraumvolumen als konstant erachtet werden $\Delta\vec{\Gamma}(t) = \text{const.}$ (siehe Liouville klassisch).

Aber! Frage 1: Wie waren die Phasenraumpunkte zu Anfangverteilt $\varrho(t = 0)$?

Frage 2: Kann Zahl der Zustände wieder als proportional zum PR-Volumen angesehen werden, wie im einfachen Beispiel?

Für die Zukunft wollen wir uns merken: Klassische und Quanten-mechanische statistische Aussagen unterscheiden sich nur i.d. Summenbildung — wir werden stets die einfachere Variante (Summen o. Integral) bei quantitativen Auswertungen wählen.

3.3 Gleichverteilung – Die Entropie!

3.3.1 Gleichverteilung - klassisch

Wir betrachten wieder ein abgeschlossenes ideales Gas identischer Moleküle der Energie

$$E = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} \tag{3.44}$$

die im Impulsraum eine Hyperkugel definiert. Gemäß dem Gibb'schen Ensemble-Gedanken betrachten wir jetzt wieder $\mathcal{N}$ identische Kopien dieses N-Molekül Gases und interessieren uns für die Frage – was ist wahrscheinlichste Verteilung dieser Ensemblesysteme auf die der Systembewegung zugänglichen Hyperkugel.

Dazu diskretisieren wir die „Impulskugel“ in $\mathcal{K}$ gleichkleine Phasenraumsegmente deren Wichtung über deren Volumen $g_i = \left|\Delta\vec{\Gamma}\right|_i / \left|\vec{\Gamma}\right|$ – ganz analog dem einfachen Beispiel zum Grenzwertsatz. Nun sollen je n_i der Systeme in den g_i Segmenten landen und hinterfragt werden, welche Verteilungssequenz $\{n_i\}$ ist am wahrscheinlichsten.
Die Wahrscheinlichkeit einer ganz speziellen Sequenz $\{n_i\}$ folgt exakt dergleichen Philosopie (Unabhängigkeit & Vertauschbarkeit der Reihenfolgen) wie bei dem einfachen 2-Volumina Beispiel und lautet deshalb

$$W_{\{n_i\}} \;=\; \mathcal{N}! \prod_{i=1}^{\mathcal{K}} \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} \quad . \tag{3.45}$$

Wir fragen nun nach dem Maximum – werden aber, der einfacheren Handhabbarkeit halber, den Logarithmus von Gl. (3.45) maximieren (**der sich später proportional Entropie erweisen wird**)

$$\begin{aligned} \mathrm{d}\ln\left[W_{\{n_i\}}\right] \;&=\; \mathrm{d}\left(\sum_i \left[n_i \ln g_i \;-\; n_i(\ln n_i - 1)\right]\right) \;= \\ &=\; \sum_i \mathrm{d}n_i \left[\ln g_i \;-\; \ln n_i\right] \;=\; 0 \quad . \end{aligned} \tag{3.46}$$

Dazu müssen wir noch eine Normierung beachten

$$\mathcal{N} \;=\; \sum_i n_i \tag{3.47}$$

die wir unter Einbeziehung eines Lagrange-Multiplikators λ variieren: $\mathrm{d}\mathcal{N} = \lambda \sum \mathrm{d}n_i \;=\; 0$ und zu Gl. (3.46) addieren. Unter Variation der $\mathrm{d}n_i$ erhalten wir schließlich die Gleichung

$$\ln g_i \;-\; \ln n_i \;+\; \lambda \;=\; 0 \qquad \Rightarrow \qquad n_i \;=\; g_i \exp\lambda \;=\; \mathit{konstant} \tag{3.48}$$

und damit die Gleichverteilung, die wir auch schon aus dem Liouville-Satz als eine Möglichkeit folgern durften.

3.3.2 Gleichverteilung - Quanten

Wie schon im Diffusionsbeispiel wollen wir eine Gleichung aufstellen, die uns die Entwicklung der p_i liefert. Das führt zu einer Plausibilisierung der A

Priori WK's - was allerdings noch keinen strikten Beweis darsellt. Ebenso wie die *Ergoden hypothese*, sind, wie der Name *a priori* schon andeutet, die Gleichwahrscheinlichkeiten einer Konfiguration die mit dem Makrozustand kompatibel ist als *Axiom* aufzufassen.
Trotzdem werden wir die Master-Gleichung – wieder eine Anleihe bei der NGGW-TD – zur Veranschaulichung bemühen:

$$\boxed{\frac{\partial p_n}{\partial t} = \sum_m W_{nm} \cdot p_m - p_n \sum_m W_{mn}} \tag{3.49}$$

mit den Übergangs-Wk'n W_{nm} zwischen 2 kompatiblen Quantenzuständen $|m\rangle \to |n\rangle$. Die Symmetrie $W_{nm} = W_{mn}$ folgt aus der Invarianz der Mikro-Dynamik (Hamilton / Schrödinger) f. $t \to -t$. Diese Gleichung stellt eine <u>Bilanz</u> dar

$$\frac{\partial p_n}{\partial t} = \underbrace{Z}_{Zuwachs} - \underbrace{V}_{Verlust}$$

mit
Verlust: $V \approx \#_n \cdot W_{mn} = \Delta V p_n W_{mn}$
Zuwachs: $Z \approx \#_m \cdot W_{nm} = \Delta V p_m W_{nm}$

Wegen der Symmetrie $W_{ij} = W_{ji}$ kann man diese Bilanz im stationären Fall umschreiben in:

$$\frac{\partial p_l}{\partial t} = 0 = \sum_k W_{kl} \underbrace{(p_k - p_l)}_{\forall W_{kl} \neq 0 \Rightarrow p_k - p_l = 0}$$

woraus unmittelbar

$$\boxed{p_k = p_l = \text{const.}} \tag{3.50}$$

die Gleichheit der WK's der Zustände $|k\rangle$ und $|l\rangle$ ablesbar ist, d.h. die Verteilung ändert sich dann nicht in einem abgeschlossenes System $\Leftrightarrow$ Ausdruck des Gleichgewichts.
Im folgenden wollen wir eine Größe definieren, die die Richtung eines jeden im System von selbst ablaufenden Prozesses festlegt und die auch eine Unterscheidung zwischen Gleichgewicht (GGW) $\Leftrightarrow$ Nichtgleichgewicht (NGGW), bzw. zwischen reversiblen - u. nichtreversiblen Prozessen gestattet — die

3.3.3 Entropie

Wir betrachten die Größe

$$\langle \ln p_i \rangle = \sum_k p_k \ln p_k \tag{3.51}$$

und bilden deren zeitliche Änderung mit der Master-Gleichung, womit wir erhalten

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \sum_k p_k \ln p_k &= \sum_k \{\dot{p}_k \ln p_k + \dot{p}_k\} = \sum_k \dot{p}_k \ln p_k \\ &= \sum_{km} W_{km}(p_m - p_k) \ln p_k = \frac{\partial \langle \ln p \rangle}{\partial t} \quad . \end{aligned}$$

Wegen der Symmetrie der Übergangswahrscheinlichkeiten $W_{kl} = W_{lk}$ kann man dafür aber auch schreiben

$$\frac{\partial}{\partial t} \sum_m p_m \ln p_m = \sum_{mk} \{W_{mk}(p_k - p_m) \ln p_k\} = \frac{\partial \langle \ln p \rangle}{\partial t} \quad .$$

Die halbe Summe beider Gleichungen ergibt:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle \ln p \rangle}{\partial t} &= \frac{1}{2} \sum_{kl} \{W_{km}(p_m - p_k) \ln p_k + W_{mk}(p_k - p_m) \ln p_m\} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{km} W_{km}(p_m - p_k) \ln \frac{p_k}{p_m} \\ &\leq 0 \quad . \end{aligned}$$

Die kleiner-gleich Relation folgt aus folgender Eigenschaft der einzelen Summanden

---

<u>Mathe-Einschub:</u> *Man analysiere folgenden Ausdruck für 2 Fälle:*

$$f(A, B) = (A - B) \ \ln \frac{B}{A}$$

Man erhält für a) $A > B \quad \Rightarrow \quad f(A, B) \leq 0$ aber ebenso für b) $B > A \quad \Rightarrow \quad f(A, B) \leq 0$ also in jedem Fall muss die Summe kleiner oder

gleich Null sein! !

Zur Verdeutlichung wiederholen wir nochmal das Ergebnis und nennen es Boltzmann folgend das

$$\textbf{H-Theorem:} \quad \frac{\partial \langle \ln p_i \rangle}{\partial t} = \frac{1}{2} \sum_{km} W_{km}(p_m - p_k) \ln \frac{p_k}{p_m} \leq 0$$

Ein nicht im GGW befindliches System ist von einer ständig wachsenden Größe charakterisiert, der

$$\textbf{Entropie:} \quad S = -k \langle \ln \varrho \rangle = -k \langle \ln p_i \rangle \quad , \tag{3.52}$$

das H in H-Theorem wurde später mit S identifiziert.

Man kann diese Größe bei Kenntnis der Gleichwahrscheinlichkeit der Anzahl W Zustände, die mit den makroskopischen Bedingungen kompatibel sind, wie folgt umformen: Wenn also W Zustände exitieren, so sind deren WK's mit $p_i = \text{const.} = \frac{1}{W}$ gegeben, womit man für die Entropie gemäß Gl. (3.51) erhält:

$$\begin{aligned} S &= -k \sum_{i=1}^{W} \frac{1}{W} \ln \frac{1}{W} = k \sum_{i=1}^{W} \frac{1}{W} \ln W \\ &= k \ln W \quad . \end{aligned} \tag{3.53}$$

Somit steht nun hier in voller Klarheit, wie auch auf auf dem Grabstein von Ludwig Boltzmann,

$$\boxed{\boxed{S \;=\; k \, \ln W}} \tag{3.54}$$

Diese Zahl aller dem System zugänglichen Mikrozustände W, die ein und denselben Makrozustand repräsentieren, kann man mit Hilfe der Konstanz des Phasenraumvolumens sowie der *a priori* Wahrscheinlichkeiten mit dem Phasenraumvolumen $W \sim \Delta\vec{\Gamma}$ identifizieren, welches zu der Energieschale $\boxed{\langle E \rangle \leq H \leq \langle E \rangle + AE}$ (streng genommen ist diese Schale unendlich dünn $\rightarrow$ Delta-Funktion $\propto \delta(H - E)$) gehört. Später werden wir im Zusammenhang

mit der *mikrokanonischen* Verteilung genauer auf dieses Volumen zu sprechen kommen.
Hier können wir vorerst festhalten, dass für die Entropie auch geschrieben werden kann

$$S \sim \ln \Delta\vec{\Gamma}$$

aber auch: $S(V, \langle E \rangle = U, ..., N)$.

Im Zusammenhang mit im GGW befindlichen Systemen werden wir im Phänomenologieteil die *Temperatur* T mit

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} \text{ (Temperatur-Definition)} \tag{3.55}$$

einführen.

3.3.4 Fazit

Die durch Plausibilität motivierte Annahme, dass die WK, ein System in einem Phasenraumvolumenbereich anzutreffen, proportional genau diesem Volumen ist, stellt sich als richtig heraus.

D.h. Die Gaußsche Geschwindigkeitsverteilung für das ideale Gas, auf deren Basis wir die thermische & kalorische Zustandsgleichung berechnet haben, ist tatsächlich die richtige für ein System, welches in thermischen Kontakt mit seiner Umgebung steht. Jenes simple System, welches uns auf die Idee brachte, die Zahl der Zustände dem Phasenraumvolumen proportional zu setzen, war wiederum ein Teilvolumen innerhalb eines größeren im Ortsraum, für das wir nach der WK fragten, zufällig verteilte Teilchen in genau diesem Teilvolumen anzufinden (siehe Abbildung 2.1). Auch in diesem Fall ergab der Grenzwertsatz der Statistik eine Gaußfunktion (bzw. eine δ-Funktion für $N \to \infty$). Wir haben intuitiv angenommen, dass diese Tatsache auch auf den Phasenraum übertagbar ist – UND – zumindest für den Fall des idealen Gases scheint das tatsächlich zu funktionieren. Wir werden in späteren Kapiteln der Vorlesung die Form der Verteilungsfunktion für verschiedene Fälle genau ableiten und diese Plausibilitätsargumente stützen.

Kapitel 4

Phänomenologische Thermodynamik

Zusammenfassung des Bisherigen

Aus dem Exkurs in die statistische Physik – Annahme des zentr. Grenzwertsatzes, gleicher *A Priori* WK's, der *Mikro-Dynamik* der Konstituenten – haben wir schon für ein ideales Gas die thermische und kalorische ZGl. abgeleitet:

$$p \;=\; \frac{NkT}{V} \quad ; \quad U = \frac{3}{2}NkT \tag{4.1}$$

Wir stellten unter Annahmen – die wir der NGGW-Thermodynamik (Master Gl.) entnahmen – fest, dass die Entropie, definiert

$$S \;=\; k \ln W \;=\; -\,k\langle \ln p_i \rangle \tag{4.2}$$

über W, die unvorstellbar große Zahl der Mikrozustände für die Gibbs-Ensembles ist, die einen gegebenen Makrozustand repräsentieren ($W \gg N$; N–Teilchenzahl pro System; & $W \gg \mathcal{M}$; $\mathcal{M}$ Zahl der Gibbs-System-Kopien) – für alle NGGW-Prozesse einem Maximum zustrebt

$$\delta S \;\geq\; 0 \quad ; \quad \frac{\partial S}{\partial x_i} = 0 \tag{4.3}$$

wobei x_i unabhängige Zustandsvariablen seien, von der S abhängen möge (die erste Relation werden wir im Zusammenhang mit dem 2.HS eingehender behandeln). Diese Forderung sichert, dass alle diese W Mikrozustände

gleichwahrscheinlich sind – oder anders – dass die WK-Dichten ϱ bzw. $\hat{\varrho}$ konstant u. Integrale der *Mikro-Bewegungen* sind. Aus all diesen gewonnenen Erkenntnissen kann man die **3 tragenden Säulen** der *Statistischen Thermodynamik des GGW's* wie folgt indentifizieren:

- **Ergodenhypothese** $\Rightarrow \quad \langle A \rangle = \bar{A}^t$
- **Entropie-Maximum:** $\delta S = 0$
- woraus wiederum die **gleichen A Priori Wahrscheinlichkeiten** für Mikrozustände folgen ($\Rightarrow$ *Konstanz PR-Volumen*, konstante WK-Dichten ...)!

Wichtig: Trotz reversibler mikroskopischer Gleichungen (Hamilton-Jacobi, Schrödinger) erhielten wir unter Berücksichtigung der statistischen Aspekte bei großen Teilchenzahlen letztlich eine Größe, die für die Irreversibilität steht – DIE ENTROPIE!!!

4.1 Nullter Hauptsatz

4.1.1 Gleichgewichtsbedingung - Temperatur

Annahme: Zwei Teilsysteme bilden abgeschlossenes Gesamtsystem im GGW ($\mathrm{d}U = 0$ und $\mathrm{d}S = 0$), womit für die extensive Größen Entropie S und innere Energie U geschrieben werden kann:

$$S = S_1 + S_2 \quad \text{Maximum} \quad \Rightarrow \quad \mathrm{d}S = 0 \tag{4.4}$$

$$U = U_1 + U_2 = \text{const.} \quad . \tag{4.5}$$

Mit GGW-Bedingung ergibt sich

$$\mathrm{d}S = \frac{\partial S_1}{\partial U_1}\mathrm{d}U_1 + \frac{\partial S_2}{\partial U_2}\mathrm{d}U_2 = 0 \tag{4.6}$$

wobei aus der Abgeschlossenheit des Gesamtsystems unmittelbar folgt:

$$\begin{aligned} \mathrm{d}U &= \mathrm{d}U_1 + \mathrm{d}U_2 = 0 \quad \text{also} \\ \mathrm{d}U_2 &= -\mathrm{d}U_1 \quad . \end{aligned}$$

so dass die GGW-Bedingung (4.6) folgende Form annimmt

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1} - \frac{\partial S_2}{\partial U_2}\right) \mathrm{d}U_i = 0 \quad \text{for} \quad i = 1,2 \quad . \tag{4.7}$$

Da diese Bedingung für beliebige $\mathrm{d}U_i$ gilt, ist sie nur erfüllt, wenn der Klammerausdruck verschwindet womit man letztlich die GGW-Bedingung erhält

$$\frac{\partial S_1}{\partial U_1} = \frac{\partial S_2}{\partial U_2} = \frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} \quad . \tag{4.8}$$

Die Temperatur ist mit

$$\frac{\partial U}{\partial S} = T \tag{4.9}$$

definiert und folgt (eigentlich aus dem 2. HS; aber: siehe *integrierender Faktor*) aus dem totalen Differenzial – der *Gibb*'schen Fundamentalgleichung:

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\mathrm{d}U + \frac{p}{T}\mathrm{d}V \quad ,$$

die wir in Kürze eingehend behandeln. Ohne unsere Vorarbeit in der Statistik (Entropiedefinition) sowie totale Differenziale, folgen die Gleichungen (4.8) – (4.9) historisch gesehen empirischen Erfahrungen.

Nullter Hauptsatz (Fowler)

Die Temperatur T ist eine Zustandsgröße, die im thermischen GGW in verschiedenen Teilsystemen den gleichen Wert hat, d.h. $T_1 = T_2 = T$! Sind 2 Systeme mit einem 3. Im GGW (ohne direkt in Kontakt zu sein), so sind sie auch untereinander im GGW.

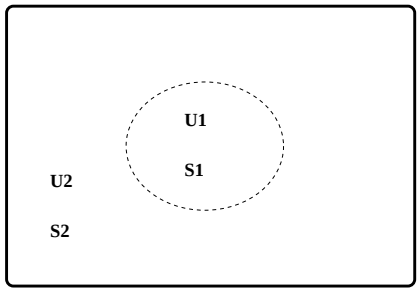


Abbildung 4.1: Ein abgeschlossenes Gesamtsystem, welches sich aus 2 Teilsystemen, die sich im GGW befinden, zusammensetzt und dessen extensive Größen innere Energie U und Entropie S sich additiv aus den Einzelbeträgen ergeben zu $U = U_1 + U_2$ und $S = S_1 + S_2$.

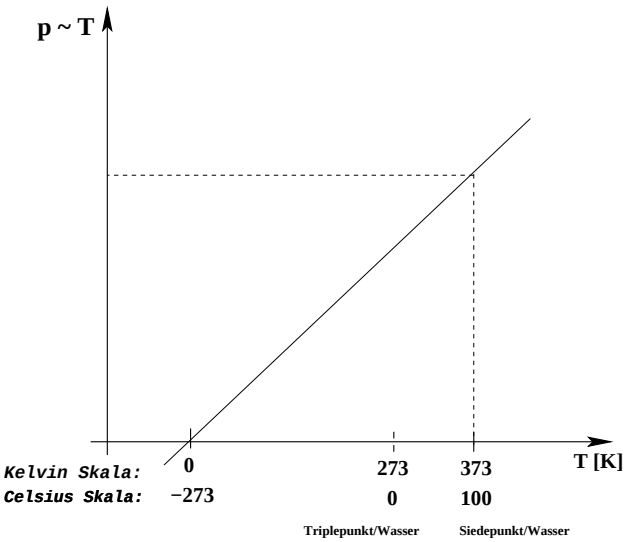


Abbildung 4.2: Wahl der Temperaturskala anhand des Tripelpunkts und Siedepunkts des Wassers führt auf die Celsiusskala $\theta\,[°C]$, wobei der Nullpunkt durch den Tripelpunkt des Wassers festgelegt wird. Eine „natürliche“, weil physikalisch logische Definition ist mit der Zustandsgleichung eines idealen Gases gegeben, die den absoluten Nullpunkt beim Verschwinden des Druckes $p(V,T) \to 0$ für $T \to 0$ festlegt.

Festlegung der Temperaturskala

Eine Möglichkeit ist mit den Eigenschaften des Wassers verknüpft: Tripelpunkt von Wasser $\Rightarrow$ 0°C; Siedepunkt des Wassers $\Rightarrow$ 100°C (siehe Abb. 4.2).
Andere Definitionen von T ergeben sich aus:

1. der Zustandsgleichung des idealen Gases (siehe Grafik 4.2), die wir hier bevorzugen;

2. dem Transformationsverhalten am Schnittpunkt zwischen Adiabaten und Isothermen: Variablentrafo $(p, V) \rightarrow (\theta, \sigma)$, wobei letztere willkürliche Temperatur- u. Entropieskalen sind. Für diese Trafo wird die physikalische Skalenwahl mit der Bedingung für die Jacobideterminante $D = \partial(p, V)/\partial(\theta, \sigma) \rightarrow 1$ gewonnen.

3. gekoppelte Carnot-Prozesse (siehe später).

4.1.2 Wärmebilanzen – Temperaturausgleich

Mischungstemperatur

Die **Wärmemenge** sie definiert als

$$Q \;=\; C\,T \;=\; m\,c\,T \tag{4.10}$$

wobei C die Wärmekapazität mit den Einheiten [kcal/grd] und $c = C/m$ die spezifische Wärmekapazität, Einheiten [kcal/(kg grd)], ist, die aus Messungen gewonnen wird bzw. mit Mitteln der statistischen Physik begründet wird (siehe Kapitel 5.5.2 „Spezifische Wärme – ...“).
Bei einem abgeschlossenen System bestehen aus 2 Teilsystemen (siehe Abb. 4.1), die nicht im GGW sind, sprich verschiedene Temperaturen haben, bleibt bei *Ausgleichsprozessen* die **Wärmemenge** erhalten. So kann man durch rein energetische Bilanzen recht einfach z.B. die Mischungstemperatur $\bar{T}$ zweier Flüssigkeiten, folgend aus der Erhaltung

$$Q_1(T_1) \,+\, Q_2(T_2) \;=\; \bar{Q}(\bar{T}) \quad ,$$

als

$$\bar{T} = \frac{m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2} \quad \text{bzw.} \quad \bar{T} = \frac{\sum_i m_i c_i T_i}{\sum_i m_i c_i} \tag{4.11}$$

bestimmen.

Wärmeleitung

Wie alle Energien ist auch die Wärmemenge Q eine extensive Größe. Sie ist, wie auch die verrichtete Arbeit, keine systemspezifische Variable, da beide immer aus dem Austausch mit weiteren benachbarten, angrenzenden Systemen/Umgebung resultieren – im Gegensatz zur inneren Energie U oder der Temperatur T, die beide Zustandsgrößen sind.
Änderungen der extensiven Größe Q können durch äußere Ströme $\dot{Q}_a$ oder innere Quellen $\dot{Q}_{Quellen}$

$$\dot{Q} = \left.\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}t}\right|_a + \left.\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}t}\right|_{Quellen} \tag{4.12}$$

realisiert werden.
Wie bei der Erhaltung der Masse finden die äußeren Zu- & Abflüsse an der Begrenzungsfläche gemäß

$$\left.\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}t}\right|_a = -\oint_{\partial V} \mathrm{d}\vec{A} \cdot \vec{Q} = -\int_V \mathrm{d}V \, \nabla \cdot \vec{Q} \tag{4.13}$$

statt und die inneren Quellen und Senken haben die Gestalt

$$\left.\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}t}\right|_{Quellen} = \int_V \mathrm{d}V \, q_Q \quad . \tag{4.14}$$

Die Änderung (4.12) der Wärme im Volumen V lautet

$$\dot{Q} = \int_V \mathrm{d}V \, \frac{\partial \varrho q}{\partial t} \quad , \tag{4.15}$$

wobei $\varrho q = \varrho\, c\, T$ die Wärmedichte ist. Zusammengefasst kann man schreiben

$$\int_V \mathrm{d}V \left\{ \frac{\partial(\varrho q)}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{Q} - q_Q \right\} = 0$$

und da der Integrant für alle möglichen Volumina gilt, folgt für die lokale Wärmebalance

$$\frac{\partial(\varrho q)}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{Q} = q_Q \quad . \tag{4.16}$$

Zur geschlossenen Formulierung des Problems braucht man einen Ausdruck für $\vec{Q}$, der sich aus konvektiven und konduktiven Anteilen zusammensetzt:

$$\vec{Q} = \varrho q \vec{u} + \vec{j}_Q \quad . \tag{4.17}$$

Die in die Gleichung eingehenden Geschwindigkeits- und das Dichtefelder werden durch hydrodynamische Bilanzen

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} + \nabla \cdot (\varrho \vec{u}) = 0 \tag{4.18}$$

$$\varrho \left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{u} \cdot \nabla \circ \right) \vec{u} = \vec{f} \quad . \tag{4.19}$$

beschrieben.
Für die reine Wärmeleitung nehmen wir an, dass das Geschwindigkeitsfeld verschwindet $\vec{u} = 0$, keine Wärmequellen vorhanden sind $q_Q = 0$ und dass homogene Verhältnisse $\varrho = konstant$ herrschen. Somit entkoppeln die Gleichungen (4.18) - (4.19) von (4.16) und es bleibt übrig

$$\frac{\partial(\varrho q)}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{j}_Q = 0 \quad . \tag{4.20}$$

Nun gilt es noch den Ausdruck für die reinen Wärmestromdichte $\vec{j}_Q$ abzuleiten. Es leuchtet sofort ein, dass dieser um so größer ist, je größer die Temperaturdifferenz $(T_1 - T_2)$ und je kleiner die zu überbrückende Distanz L ist. Bilden wir den Grenzübergang $L \to \mathrm{d}x$ und $T(x) - T(x + \mathrm{d}x)$ dann gewinnen wir in einer (x) Dimension

$$j_{Q_x} = -\kappa \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x} \tag{4.21}$$

und erweitert auf den 3-D Raum:

$$\vec{j}_Q = -\kappa \nabla T(\vec{r}, t) \quad . \tag{4.22}$$

So wird mit $q = cT$ aus der Gleichung (4.20) die allgemeine Form der Wärmeleitung

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \Delta T \quad , \tag{4.23}$$

mit der Wärmeleitfähigkeit

$$\lambda = \frac{\kappa}{\varrho c} \quad . \tag{4.24}$$

4.2 Erster Hauptsatz (Mayer, Joule, Helmholtz)

Wir betrachten ein geschlossenes System welches mit der Umgebung (Wärmebad) Arbeit $\delta A \neq 0$ als auch Wärme $\delta Q \neq 0$ austauschen kann (für den Moment betrachten wir keinen Stoffaustausch). Wärme δQ ist allerdings keine Eigenschaft eines einzelnen Systems, da mindestens 2 Systeme an deren Übertragung beteiligt sein mÃ$\frac{1}{4}$ssen. Die Gesamtarbeit A setzt sich aus verschiedenen Beiträgen gemäß

$$\delta A = \sum_i a_i \, \delta A_i$$

zusammen, wie z.B. hier von diesen:

$$\begin{aligned}
\text{Gas: } \delta A &= -p \, \mathrm{d}V \\
\text{elast. Festkörper: } \delta A &= \sigma_{ij} \, \mathrm{d}\varepsilon_{ij} \quad \text{mit} \quad \hat{\varepsilon} = \frac{1}{2}(\nabla \circ \vec{s}) + \vec{s} \circ \nabla \\
\text{Magnetisierung: } \delta A &= \vec{H} \cdot \mathrm{d}\vec{M} \\
\text{Polarisierung: } \delta A &= \vec{E} \, \mathrm{d}\vec{P} \\
\text{Aufladungsprozess: } \delta A &= \tilde{U} \, \mathrm{d}Q
\end{aligned}$$

Desweiteren sind Massesträme in einem offenen System auch möglich $\mu \mathrm{d}N = \mathrm{d}E_\mu$ ($\rightarrow$ siehe Kapitel „Phasenübergänge“). Die Arbeitsvariablen bei den Aufladungsprozessen $\tilde{U}$ bitte nicht mit der inneren Energie verwechseln (!!), hier ist die elektrische Spannung gemeint.

Der erste Hauptsatz: Es ist unmöglich ein perpetuum mobile 1. Art zu konstruieren, d.h. eine periodisch arbeitende Maschine, die Arbeit verrichtet, ohne Energie in irgendeiner Form aufzunehmen.

Die mathematische Formulierung lautet

$$\mathrm{d}U = \delta Q + \delta A = \delta Q + a_i \mathrm{d}A_i \tag{4.25}$$

womit man für ein Gas oder eine Flüssigkeit die Bilanz

$$\mathrm{d}U = \delta Q - p\mathrm{d}V \tag{4.26}$$

erhält. Man beachte, dass die innere Energie eine Zustandsgröße ist, so dass $\mathrm{d}U$ ein vollständliches Differenzial ist. Hingegen sind seine energetischen Beiträge, die Arbeitsänderung δA sowie die Wärmezu- bzw. abfuhr δQ, keine totalen Differenziale, worauf das δ hinweisen soll. Letzere Änderungen hängen entscheidend von der Prozessführung ab.
Läßt man den Austausch von Masse mit zu, dann ist in den Gleichungen (4.25) & (4.26) die Summe $\sum_i \mu_i \mathrm{d}N_i$ zu berücksichtigen, die den Austausch von $\mathrm{d}N_i$ Teilchen mit dem chemischen Potential μ_i (Sorte i) beschreibt. Wie schon eingangs erwähnt, und auch mittels integrierenden Faktors gezeigt, ist die innere Energie eine Zustandsgröße, die durch

$$U = \langle E \rangle \text{ innere Energie, Zustandsgröße - ebenso } p, T, V, ...$$

definiert ist. Da diese Größe sich als Mittelwert der mechanischen Energie aller Konstituenten – Atome, Moleküle – eines Gases herausstellt, verwundert diese Eigenschaft eine Zustandsgröße zu sein solange nicht, wie die Wechselwirkungen zwischen den Konstituenten des Gases/Fluids konservativer Natur sind. Bei granularen Stoffen, deren Teilchen dissipativ miteinander wechselwirken, gilt diese Aussage nicht mehr oder bedarf eingehender Betrachtungen.

4.2.1 Spezifische Wärme - Wärmekapazität

Die Wärmekapazitäten sind definiert

$$C_{ZS} = \left.\frac{\delta Q}{\mathrm{d}T}\right|_{ZS} \tag{4.27}$$

wobei der Index ZS angibt, wie die Wärmezufuhr vonstatten geht, d.h. welche Zustandsgrößen (ZS) bei der Zustandsänderung festgehalten werden. So bedeuten C_V und C_p die Wärmekapazitäten bei festgehaltenem Volumen V bzw. Druck p — bei Magnetisierung von Stoffen kann es $C_{|\vec{H}|}$ und $C_{|\vec{M}|}$ sein, wobei das Magnetfeld $\vec{H}$ und die Magnetisierung $\vec{M}$ die Rolle von DrucK und Volumen übernehmen (siehe unten).
Im Folgenden deuten groß geschriebene Symbole (C_{ZS}) immer auf extensive Größen (wenn nicht ausdrücklich anderes behauptet wird), die von der Masse bzw. dem Volumen des Systems abhängen. Spezifische Größen, d.h. jene bezogen auf ein Teilchen, ein Mol (bestimmte Teilchenzahl: 1 mol $\Leftrightarrow$ $N_A = 6.023 \cdot 10^{23}$ Teilchen – die Avogadro Konstante), werden wir mit Kleinbuchstaben, c_{ZS}, kennzeichnen. Des Weiteren werden wir die Wärmekapazitäten von Gasen bzw. Flüssigkeiten näher behandeln bei denen die Zustandsvariablen Druck p, Volumen V und Temperatur T von Bedeutung sind (beim Festkörper wären es analog Spannungstensor $\hat{\sigma}$, der Deformationstensor $\hat{\varepsilon}$ und natürlich auch die Temperatur T).

Im Falle eines Gases lautet bei gegebener kalorischer Zustandsgleichung $U(V,T)$ (im Folgenden Zgl.) das totale Differenzial der inneren Energie

$$\mathrm{d}U = \left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_V \mathrm{d}T + \left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_T \mathrm{d}V$$

womit man den 1. HS wie folgt umformen kann

$$\delta Q = \left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_V \mathrm{d}T + \left\{\left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_T + p\right\}_T \mathrm{d}V \quad . \tag{4.28}$$

Bei isochorer Wärmezufuhr, $V = konstant$, erhält man die Definition der Wärmekapazität

$$C_V = \left.\frac{\delta Q}{dT}\right|_V = \left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_V \tag{4.29}$$

so dass damit Relation (4.28) lautet

$$\delta Q \;=\; C_V \mathrm{d}T \;+\; \left[\left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_T + p\right]_T \mathrm{d}V \quad . \tag{4.30}$$

Um die Wärmekapazität C_p bei fixem Druck ($p = konstant$) zu berechnen, müssen wir Druck und Temperatur als unabhängige Variablen wählen, womit sich folgende totale Differenziale ergeben

$$\begin{aligned} \mathrm{d}U &= \left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_p \mathrm{d}T \;+\; \left.\frac{\partial U}{\partial p}\right|_T \mathrm{d}p \\ \mathrm{d}V &= \left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_p \mathrm{d}T \;+\; \left.\frac{\partial V}{\partial p}\right|_T \mathrm{d}p \end{aligned}$$

die eingesetzt in den 1. HS zu folgender Beziehung führen

$$\delta Q \;=\; \left[\frac{\partial U}{\partial T} + p\frac{\partial V}{\partial T}\right]_p \mathrm{d}T \;+\; \left[\frac{\partial U}{\partial p} + p\frac{\partial V}{\partial p}\right]_T \mathrm{d}p \quad . \tag{4.31}$$

[Bemerkung: T, V, p Zustandsvariablen $\Rightarrow U = U(p,T)$,$V = V(p,T)$, deshalb Umformung über totale Differenziale zwischen ihnen möglich.]
Isobare Wärmezufuhr $\mathrm{d}p = 0$ ergibt dann die Wärmekapazität

$$\begin{aligned} C_p \;&=\; \left.\frac{\delta Q}{dT}\right|_p \;=\; \left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_p \;+\; p\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_p = \\ &=\; \frac{\partial}{\partial T}\left[U + pV\right]_p \;=\; \left.\frac{\partial H}{\partial T}\right|_p \end{aligned} \tag{4.32}$$

mit der Enthalpie $\boxed{H = U + pV}$ als ein weiteres thermodynamisches Potenzial (U kennen wir schon; td-Potenziale behandeln wir später ausführlich).

Somit ist also die Wärmekapazität bei konstantem Druck durch Differenziation der Enthalpie zu bestimmen:

$$C_p = \left.\frac{\partial H}{\partial T}\right|_p \quad . \tag{4.33}$$

Die spezifischen Wärmen sind dann die entsprechenden masse- oder molbezogenen Größen, c_V und c_p. Sie gehören zu den empirisch zu bestimmenden Materialgrößen, die wir später mit Mitteln der statistischen Physik mikroskopisch begründen werden.

Relationen zwischen denWärmekapazitäten

Mit dem 1. HS und den Definitionen der Wärmekapazitäten (4.29) & (4.33) erhält man

$$\delta Q \;=\; C_V \mathrm{d}T \;+\; \left[\left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_T \;+\; p \right] \mathrm{d}V$$

womit man letztlich nach „Division“ von dT auf die Beziehungen

$$C_p \;=\; C_V \;+\; \left\{ \left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_T \;+\; p \right\} \left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_p$$

$$C_p \;-\; C_V = \left\{ \left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_T \;+\; p \right\} \left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_p \tag{4.34}$$

geführt wird, wobei die Prozeßführung isobar sein muss.

Wir wollen eine analoge Beziehung mit Hilfe des Potenzials $H(p,T)$ herleiten, wobei wir wieder vom 1. HS ausgehen

$$\delta Q \;=\; \mathrm{d}U \;+\; p\,\mathrm{d}V$$

eine Null addieren ($V\mathrm{d}p - V\mathrm{d}p$) womit man erhält

$$\delta Q \;=\; \mathrm{d}H \;-\; V\,\mathrm{d}p \;=\; \left.\frac{\partial H}{\partial T}\right|_p \mathrm{d}T + \left\{ \left.\frac{\partial H}{\partial p}\right|_T \;-\; V \right\} \mathrm{d}p =$$

$$= \; C_p\,\mathrm{d}T \;+\; \left(\left.\frac{\partial H}{\partial p}\right|_T - V \right) \mathrm{d}p$$

und letzlich bei isochorer Prozeßführung wieder dT „dividieren“, um zu schreiben

$$C_V \;-\; C_p \;=\; \left\{ \left.\frac{\partial H}{\partial p}\right|_T \;-\; V \right\} \left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_v \quad . \tag{4.35}$$

Die Nützlichkeit derlei Beziehungen werden vor allem später im Zusammenhang mit dem 2. HS und den td-Potenzialen ersichtlich – man mit dem 2. HS nämlich die kalorische Zgl. $U(T,V)$ in Gln. (4.35) & (4.34) eliminieren, so dass nur noch die thermische Zustandsgleichung gebraucht wird. Letztere ist aber durch Messung wesentlich leichter zu gewinnen.

Wir wollen hier schon einmal ein Beispiel geben: das ideale Gas – für das gilt (Gay-Lussac) $\frac{\partial U}{\partial V}\Big|_T \rightarrow 0$. Die Begründung für das Fehlen einer Wärmetönung und damit das Wegfallen der kalorischen Zgl. kann leicht gegeben werden: denn Teilchen eines idealen Gases wechselwirken nicht miteinander, so dass die innere Energie nicht von den Abständen zwischen den Teilchen - und damit auch nicht vom Volumen des Systems abhängen kann.
In diesem Beispiel wollen wir auf spezifische Größen, d.h. Einheiten pro Mol des idealen Gases -extensive Größen werden hier klein geschrieben ($V \rightarrow nv$; $U \rightarrow nu$ ..., sie sind sozusagen „intensiviert"), womit man für die thermische und kalorische Zustandsgleichung des idealen Gases erhält

$$p\,v \;=\; R\,T \tag{4.36}$$

$$u \;=\; \frac{3}{2}\,R\,T \;+\; u_0 \;\;;\;\; \Rightarrow \;\; \frac{\partial u}{\partial v}\bigg|_T \;=\; 0 \tag{4.37}$$

wobei die Gaskonstante mit $R = N_A\,k$ gegeben ist (N_A - Avogadrozahl; k - Boltzmannkonstante). Wir werten für diese Zustandsgleichungen die Formeln (4.35) & (4.34) aus und erhalten

$$c_v \;=\; \frac{3}{2}R \tag{4.38}$$

$$c_p \;-\; c_v \;=\; R\;, \tag{4.39}$$

die spezifischen Wärmen hängen also nur von der Gaskonstante R.
Für N-Teilchen eines idealen Gases lauten die Wärmekapazitäten

$$C_p \;-\; C_v \;=\; Nk$$

$$C_v \;=\frac{3}{2}\,N\,k \;\;;\;\; C_p \;=\; \frac{5}{2}\,N\,k$$

und die Zustandsgleichungen lauten

$$U \;=\; \frac{3}{2}NkT \tag{4.40}$$

$$p\,V \;=\; N\,k\,T \;\;, \tag{4.41}$$

wir wir schon mit Mitteln der Statistik für Molekel mit reinen Translationsfreiheitsgraden $f = 3$ (1 atomige Gase) gefunden hatten. Für Moleküle mit mehreren Freiheitsgraden – z.B. ein zweiatomiges Hantelmolekül – lauten die

spezifischen Wärmen:

$$c_v = \frac{5}{2}R \tag{4.42}$$

$$c_p - c_v = R \ , \tag{4.43}$$

4.2.2 Polytropen, Adiabaten & Isothermen

Polytrope Zustandsänderung können mit Hilfe des 1. HS'es für Gase und den Definitionen der Wärmekapazitäten wie folgt geschrieben werden

$$\left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_V \mathrm{d}T + \left(\left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_T + p\right) \mathrm{d}V = C\,\mathrm{d}T$$

$$(C_V - C)\,\mathrm{d}T + \frac{C_p - C_V}{\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_p}\,\mathrm{d}V = (C_V - C)\,\mathrm{d}T + (C_p - C_V)\left.\frac{\partial T}{\partial V}\right|_p \mathrm{d}V = 0 \ ,$$

wobei Gl. (4.34) sowie die Rechenregeln der Jacobideterminante; $\partial V/\partial T = (\partial T/\partial V)^{-1}$, verwendet wurden. Nach Division von $(C_V - C)$ erhält man die Polytropengleichung

$$\mathrm{d}T + \frac{C_p - C_V}{C_V - C}\left.\frac{\partial T}{\partial V}\right|_p \mathrm{d}V = 0 \ , \tag{4.44}$$

für T und V als unabhängige Zustandsvariablen. Drücken wir das totale Differenzial der Temperatur in Abhängigkeit von (p, V) aus und setzen es dann in Gleichung (4.44) ein, gewinnen wir die Polytropengleichung

$$\left.\frac{\partial T}{\partial p}\right|_V \mathrm{d}p + \frac{C_p - C}{C_V - C}\left.\frac{\partial T}{\partial V}\right|_p \mathrm{d}V = 0 \ , \tag{4.45}$$

in Abhängigkeit vom Druck p und dem Volumen V. Mit der Definition $\gamma = C_p/C_V$ und der Annahme $C \to 0$ erhält man die entsprechenden Adiabatengleichungen

$$\mathrm{d}T + (\gamma - 1)\left.\frac{\partial T}{\partial V}\right|_p \mathrm{d}V = 0 \tag{4.46}$$

$$\left.\frac{\partial T}{\partial p}\right|_V \mathrm{d}p + \gamma\left.\frac{\partial T}{\partial V}\right|_p \mathrm{d}V = 0 \ . \tag{4.47}$$

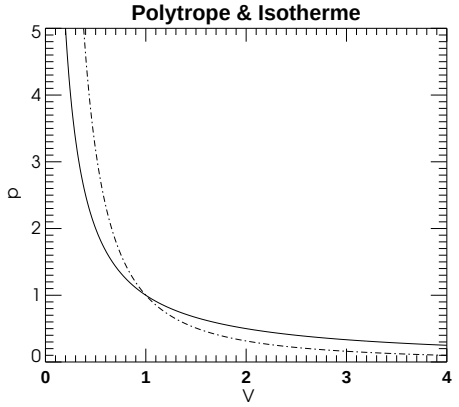


Abbildung 4.3: Isotherme (durchgezogenen Linie) und Adiabate für ein ideales Gas.

4.2.3 Beispiel: ideales Gas

Die Adiabate ist in dem Fall mit der Gleichung

$$\frac{\mathrm{d}p}{p} + \gamma \frac{\mathrm{d}V}{V} = 0$$

beschrieben. Es gilt $\gamma = 5/3$ über kleine Temperaturbereiche womit man mit

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) + \ln\left(\frac{V}{V_0}\right)^{\gamma} = \text{const.}$$

die Poissonsche Gleichung der Adiabate gewinnt

$$p\,V^{\gamma} \;=\; p_0\,V_0^{\gamma} \;=\; \text{const.} \quad . \tag{4.48}$$

Wegen $\gamma = \frac{c_p}{c_V}$ $c_p > c_V$ $\Rightarrow$ $\gamma > 1$: Die Adiabaten sind steiler als Isothermen, wie man in Abbildung 4.3 deutlich an den Graphen erkennen kann!

4.2.4 Beispiel für adiabatischen Prozess: Joule-Thompson-Kelvin

In einem aus 2 Kammern zusammengesetzten System (siehe Abb. 4.4) läuft unter Druckausübung auf die eine Kammer eine isentropische Entspannung

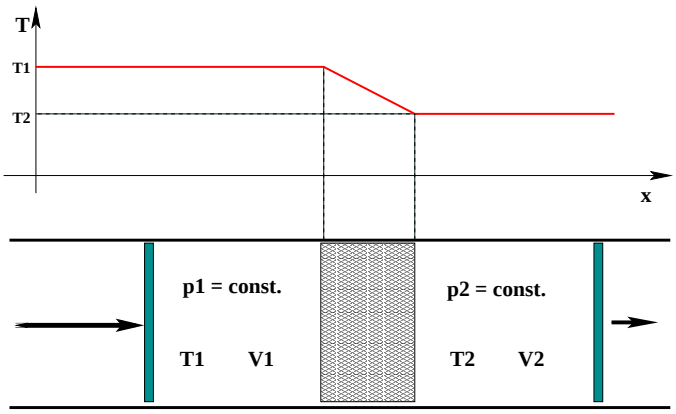


Abbildung 4.4: Zum Joule-Thomson Experiment. Die ganze Anordnung – bestehend aus 2 Kammern – ist nach außen völlig wärmeisoliert. Beide Kammern werden von einer Drossel getrennt, durch die sich das Gas aus dem Volumen V_1, auf welches Druck p_1 ausgeübt wird, in das Volumen V_2 hinein (in dem ein geringerer Druck $p_2 < P_1$) entspannen kann. Bei diesem Prozeß wir eine Wäremtönung $T_1 - T_2$ gemessen

($\delta Q = \delta Q_1 = \delta Q_2 = \delta S = 0$) ab. Der Druck in jeder Kammer sei konstant $p_1 = \text{const.}$; $p_2 = \text{const.}$, jedoch gelte $p_1 \neq p_2$ und für die Gesamtentropie sei $S_1 + S_2 = S$. Die Kammern sind durch einen Pfropfen (Watte, Wolle etc.) voneinander getrennt. Wegen der Isolation von der Umgebung können wir schreiben

$$\delta Q \;=\; \delta Q_1 \;=\; \mathrm{d}U_1 + p_1 \mathrm{d}V_1 \;=\; \mathrm{d}U_2 + p_2 \mathrm{d}V_2 \;=\; 0 \tag{4.49}$$

womit aus der Konstanz der Drücke die Konstanz der Enthalpie $H(S,p)$ folgt

$$H \;=\; pV + U \quad ; \quad \mathrm{d}H \;=\; p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p + \mathrm{d}U = V\mathrm{d}p = 0 \tag{4.50}$$

und für jede Kammer gilt

$$\Rightarrow H_{1/2} = p_{1/2}V_{1/2} + U_{1/2} = \text{const.} \quad . \tag{4.51}$$

Im Fall des idealen Gases hängt $H(T)$ nur von der Temperatur ab und man erhält wieder keine Wärmetönung bei der Entspannung. Letztere ergibt sich aus dem totalen Diffenzial

$$\mathrm{d}H \;=\; \left.\frac{\partial H}{\partial T}\right|_p \mathrm{d}T + \left.\frac{\partial H}{\partial p}\right|_T \mathrm{d}p \;=\; C_p \mathrm{d}T + \left.\frac{\partial H}{\partial p}\right|_T \mathrm{d}p \;=\; 0 \tag{4.52}$$

durch Umstellen gewinnt man

$$\mathrm{d}T \;=\; -\,\frac{\mathrm{d}p}{C_p}\,\frac{\partial H}{\partial p}\bigg|_T \tag{4.53}$$

und man sieht zunächst, dass keine Temepraturänderung zu erwarten ist, hängt $H(T)$ nur von der Temperatur ab – wie beim idealen Gas.
Wir werten den letzten Term in Gl. (4.53) aus zu

$$\frac{\partial H}{\partial p}\bigg|_T \;=\; \frac{\partial}{\partial p}\,[U(V(p,T),T)\;+\;pV(p,T)]_T \;=$$

$$=\left[\frac{\partial U}{\partial V}\bigg|_T + p\right]\frac{\partial V}{\partial p}\bigg|_T + V \;=\; (C_p - C_V)\,\frac{\partial T}{\partial V}\bigg|_p\,\frac{\partial V}{\partial p}\bigg|_T + V \tag{4.54}$$

der für das ideale Gas wieder verschwindet – wie man leicht überprüft.

Es sind also reale Gase als Arbeitsstoffe vonnöten, damit man eine Kühlung erziehlt – diese werden im folgenden Abschnitt behandelt.
Auf der Basis einer Kaskadierung solcher Kühldrosseln funktioniert die Luftverflüssigung nach Linde.

4.2.5 Ideales Gas versus Realgas

Ideales Gas – Phänomenologie

1. Boyle (1662) & Mariotte (1679) $\Rightarrow$ $pV \;=\; konstant$ bei isopthermer Prozessführung;

2. Gay-Lussac (1802) $\Rightarrow$ thermische Volumenausdehnung $\Rightarrow$ $pV = KT$;

3. Avogadro (Dichte- & Molmassenverhältnisse) & Dalton (Partialdrucksumme: $p \;=\; \sum p_i$) $\Rightarrow$ $pV \;=\; nRT$, Zahl der Gas - Mole n.

Diese empirisch gefundenen Gesetze wurden von der Kinetik/Statistik eindrucksvoll bestätigt wenn man für die Gaskonstante identifiziert $nR \;=\; Nk_B \;=\; n\,N_A\,k$ mit der Avogadrozahl $N_A \;=\; 6,022\cdot 10^{23}$, die die Zahl der

Moleküle pro Mol angibt, der Boltzmann-Konstante $k = 1,38 \cdot 10^{-23}\ J/K$, die die mittlere Energie pro Freiheitsgrad und absoluter Temperatur mißt. Hervorzuheben bleibt, dass beim idealen Gas vom Molekülvolumen und auch den Wechselwirkungen (WW) denselben abstrahiert wird – aber genau diese Effekte verursachen wichtige Reaktionen des Systems, wie z.B. die Wärmetönung bei der adiabatischen Gasentspannung.

Die van der Waals Gleichung

Obgleich für hohe Temperaturen und niedrige Drücke die Idealgasgleichung eine ausreichend gute Näherung darstellt, spielen bei höheren Drücken und niedrigeren Temperaturen sowohl die WW's als auch das Volumen, welches die Moleküle des Gases okkupieren, ein zunehmende Rolle.
Eine Taylor-Entwicklung um den Idealgaszustand liefert

<u>Virialentwicklung:</u>

$$\begin{aligned} pV &= NkT\left\{1 + B(T)\frac{N}{V} + C(T)\frac{N^2}{V^2} + \ldots\right\} = \\ &= nRT\left\{1 + B\tilde{n} + C\tilde{n}^2 + \ldots +\right\} \quad , \end{aligned} \tag{4.55}$$

als Funktion der Teilchenzahldichte mit $\tilde{n} = N/V = N_A/v$.

In der statistischen Thermodynamik werden wir später in der Tat Ausdrücke für die ersten Virialkoeffizienten $B, C...$ anhand von Annahmen über die Teilchenwechselwirkungen berechnen.

Die van der Waals Gleichung

Hier werden wir zunächst die *van der Waals* Näherung besprechen. Die Zustandsgleichung des van der Waals Gases lautet

$$\left[p + \tilde{n}^2 a\right](V - Nb) = NkT \tag{4.56}$$

$$\left[p + \frac{\tilde{\alpha}}{v^2}\right](v - \tilde{\beta}) = RT \tag{4.57}$$

wobei b das Eigenvolumen eines Gasteilchens und $\tilde{n}^2 a$ ein nach innen wirkender Druck ist, welcher von den WW's der Teilchen herrührt. Die zweite Gleichung bezieht sich auf ein Mol eines Gases mit den Parameterdefinitionen $\tilde{\alpha} = N_A^2\, a$ und $\tilde{\beta} = N_A\, b$.

Wie kann man den funktionalen Zusammenhang zwischen p und a sowie V und b plausibel machen?

Zunächst zum Eigenvolumen b: Der Faktor $(V - Nb)$ liegt fast auf der Hand, denn nun steht der Teilchenbewegung nur noch ein reduziertes Volumen, nämlich $(V - Nb)$, zur Verfügung. Im Innern des Gases beträgt dieses Volumen

$$b \;\propto\; 8\, V_{Kugel} \;=\; \frac{4}{3}\pi\,(2R_p)^3\,,$$

so wir die Molekel oder Atome als identische Kugeln mit dem Radius R_p modellieren. Diesen doppelten Radius kann sich relativ schnell klar machen: der Mittelpunkt eines 2. Molekels kommt nur auf eine Distanz $r = 2R_p$ heran, woher obiges Volumen rührt.
Da die Druckwirkung vor allem am Rande wesentlich wird, wo an der Wand (oder besagtem Rand) die Hälfte dieses Volumens „wegschneidet“, lautet das Eigenvolumen letztlich

$$b \;=\; 4\, V_{Kugel} \quad . \tag{4.58}$$

Das ist etwas oberflächlich formuliert – nähere Einsicht bekommt man, wenn das „fehlende“ Abschirmvolumen der jenseits des betrachteten Volumens *nicht mehr vorhandenen Randmoleküle* in Rechnung gestellt wird. Dadurch können mehr Moleküle am Rand plaziert werden – die Dichte am Rand ist demnach höher als jene im Innern: $\tilde{n}_W > \tilde{n}_i$. Eine konsequente Analyse ergibt dann das Volumen (4.58) (siehe auch Sommerfeld).

Kohäsionsdruck (WW-Potenzial a): Den nach innen wirkende Druck $p_i \propto \tilde{n}^2\, a$ kann man wie folgt begründen: Im Inneren des Gases sollte die WW (Wechselwirkung) zwischen den Molekülen a keine Rolle spielen, da sich deren Wirkungen wegheben. Für Moleküle am Rand des Systems gilt das nicht, denn diese werden effektiv nach innen gezogen, so dass ein zusätzlicher Druck von innen nach außen nötig ist, damit die Systemoberfläche statisch ruht.

Dieser Druck ist proportional zu

$$p_i \;\propto\; \frac{N_S\, a}{l}$$

wobei die Zahl der Oberflächenmolekel N_S sowie die inverse mittlere freie Weglänge l^{-1} proportional zur Teilchenzahldichte $\tilde{n}$ sind. Der Quotient a/l misst de facto die zwischenmolekulare Kraft, die mit dem mittleren Abstand $l = \langle \Delta r_{ij} \rangle \propto \tilde{n}^{-1}$ zwischen den Molekeln i und j abnimmt (hier ist der einfachste Zusammenhang mit $1/l$ genähert). Insgesamt kann so die Form des zusätzlichen Druckes in Gl. (4.56) $p_i \;\propto\; N_S\, l^{-1} \propto \tilde{n}^2$ plausibel gemacht werden. Der Graph der Funktion $p(v, T_0)$ ist in Abbildung 4.5 dargestellt.

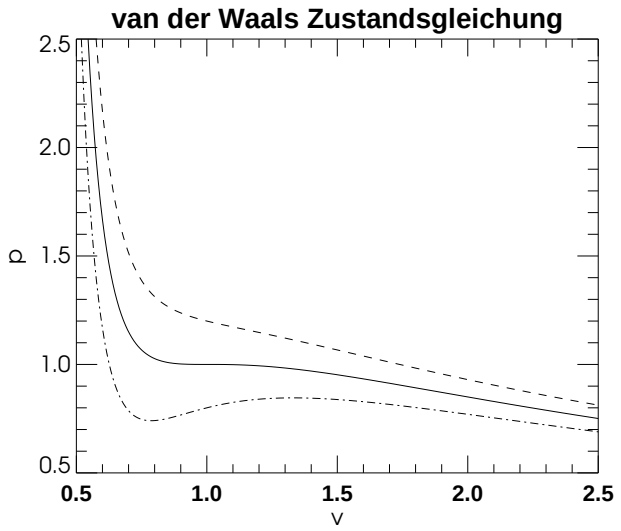


Abbildung 4.5: Drei Isothermen für die normierte *van der Waals* Zustandsgleichung. Die durchgezogene Isotherme enthält den kritischen Punkt/Wendepunkt unterhalb der für $T < T_c$ Gas- und Fluidphase koexistieren. Die untere Isotherme (Strich-Punkt) zeigt eine solche Kurve, die den Phasenübergang in einen Bereich $\Delta v > 0$ charakterisiert.

Virialentwicklung - van der Waals

Zunächst schreiben wir die Realgasgleichung (4.57) für ein Mol eines Realgases noch einmal auf

$$\left(p + \frac{\tilde{\alpha}}{v^2}\right)(v - \tilde{\beta}) = RT$$

mit den bekannten Parametern für die interne Spannung $\tilde{\alpha} = N_A a$ sowie für das spezifische Eigenvolumen $\tilde{\beta} = N_A b$.
Wir drücken obige Gleichungen nun als Taylorreihe nach dem inversen spezifischen Volumen $v^{-1} \equiv \tilde{n}$ respektive der Teilchenzahldichte $\tilde{n}$ aus – und erhalten

$$\begin{aligned}
p &= \frac{RT}{v}\left(1 - \frac{\tilde{\beta}}{v}\right)^{-1} - \frac{\tilde{\alpha}}{v^2} = \frac{RT}{v}\left(1 + \frac{\tilde{\beta}}{v} + ...\right) - \frac{\tilde{\alpha}}{v^2} \\
\frac{pv}{RT} &= 1 + \frac{\tilde{\beta}}{v} + \frac{\tilde{\beta}^2}{v^2} + ... - \frac{1}{RT}\frac{\tilde{\alpha}}{v} = \\
&= 1 + b\tilde{n} + (b\tilde{n})^2 + ... - \frac{a}{kT}\tilde{n} \\
\frac{pv}{RT} &= 1 + B(T)\,\tilde{n} + ... + \quad . \qquad (4.59)
\end{aligned}$$

Achtung: hier wird des Öfteren die Identität $n\,R = n\,k\,N_A = Nk$ verwendet.

Aus Koeffizientenvergleich der linearen Ordnungen ($\propto \tilde{n}$) liest man den Virialkoeffizienten B ab:

$$B = b - \frac{a}{kT} \qquad (4.60)$$

der in Abbildung 4.6 dargestellt ist.
Wir werden dem ersten Virialkoeffizienten in der klassischen - und in der Quantenstatistik wieder begegnen.

Maxwell-Konstruktion

Der Verlauf der Kurve im Volumenintervall $V_1 \leq V \leq V_2$ (siehe Abbildung 4.8) impliziert für die Kompressibilität negative Werte: $-\frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}p}\big|_T = \kappa \leq 0$.

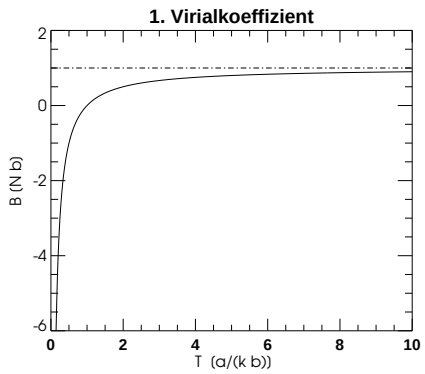


Abbildung 4.6: Der 1. Virialkoeffizient in der $\tilde{n}$-Entwicklung. Für niedrige Temperaturen findet man erhebliche Druckverringerungen, wohingegen bei hohen Temperaturen $B \to b$ gilt.

Das bedeutet wachsender Druck bei steigendem Volumen, eine Situation, die nicht nicht stabil ist, sondern einem selbstständigen Kollaps des Gases gleichkäme.
Man kann sich diesen Sachverhalt relativ leicht mit einem Arbeitsgas in einem Kolben der Masse M klarmachen (siehe Abb. 4.7). Die Bewegungsgleichung lautet, wenn keine weiteren Kräfte auf den Kolben wirken und die Bewegung in x-Richtung möglich ist

$$M\,\ddot{x} \;=\; p(x)\cdot A \;-\; F \;,$$

wobei A die Kolbenfläche ist und bei $x_0 \;=\; 0$ soll der Kolbendruck $p(0)$ der Gegenkraft $-F$ (z.B. Luftdruck) das GGW halten. Dann liefert die Taylor-Entwicklung um $x_0 = 0$

$$M\,\ddot{x} \;=\; \frac{\partial p}{\partial V}\,\frac{\partial V}{\partial x}\bigg|_{x=0} x \;=\; \frac{\partial p}{\partial V}\bigg|_{x=0} A\,x \quad , \tag{4.61}$$

wobei das Volumen mit $V = Ax$ gegeben ist (siehe Abb. 4.7). Somit gewinnen wir folgende lineare Differentialgleichung mit konstanten Koeffizienten

$$\ddot{x} \;-\; \omega_0^2\,x \;=\; 0 \quad . \tag{4.62}$$

Die Lösung von (4.62) gelingt mit dem Ansatz $x \;\propto\; \exp(\lambda\,t)$ womit man die

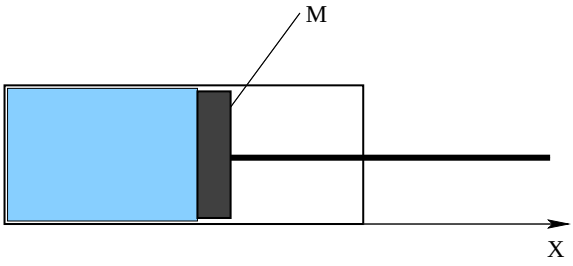


Abbildung 4.7: Zur Maxwell-Konstruktion.

charakteristische Gleichung

$$\lambda^2 \; - \; \omega_0^2 \; = \; 0 \tag{4.63}$$

mit den Lösungen (für $\omega_0^2 \; > \; 0$)

$$\lambda_{1/2} \; = \; \pm \, \omega_0 \tag{4.64}$$

gewinnt. Das bedeutet für das Lösungsverhalten: *(a)* Schwingungen ($\lambda_{1/2} = \pm \imath \, |\omega_0|$, $\imath$ – imaginäre Einheit) für $|\omega_0^2| \leq 0$ also wenn die Kompressibilität positiv ist, d.h. $\partial p/\partial V|_0 \leq 0$ – aber – *(b)* im Intervall $V_1 \leq V \leq V_2$ gilt jedoch $\partial p/\partial V|_0 > 0$, womit die Eigenwerte reell werden (siehe Relation (4.64)) und die Lösungen damit divergieren. M.a.W. die Gleichgewichtslage $x = 0$ ist nicht stabil wenn gilt: $\partial p/\partial V|_0 > 0$.

Fazit: Das tatsächliche Verhalten kann nicht der Kurve

$$\left(p \, + \, \frac{\tilde{\alpha}}{v^2}\right)\left(v - \tilde{\beta}\right) = RT$$

folgen.

Ergo: In dem Bereich gilt die **Maxwellsche Konstruktion** die besagt, dass die tatsächliche Kurve diesen Bereich in 2 Flächen (A & B; siehe Abb. 4.8) teilt, deren Inhalt gleich ist (d.h.: $F_A = F_B$).

Gedankenexperiment:
Zu dem Pfad, den das System tatsächlich wählt, gehört der Arbeitsbetrag

$$A \; = \; \int \mathrm{d}V \, p_{vdW} \; = \; p_1(V_2 - V_1) \quad .$$

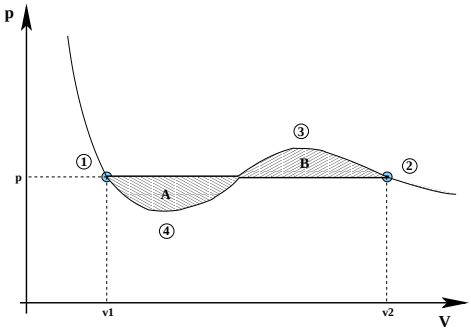


Abbildung 4.8: Zur Maxwell-Konstruktion.

Wir denken uns einen Kreisprozess, bei dem dem System insgesamt keine Wärmeenergie

$$\oint \delta Q \;=\; 0 \quad \text{und natürlich} \quad \oint \mathrm{d}U \;=\; 0 \tag{4.65}$$

zugeführt wird und bei dem das Integral über die ZG U verschwindet. Reversibler Austausch von Wärme ist jedoch bei den einzelnen Abschnitten auf den Isothermen des Prozesses nötig, sonst kann sich schlecht nach dem 1. HS bei $\mathrm{d}U = 0$ oder gleichbedeutend $\mathrm{d}Q = p\mathrm{d}V$ auf den Isothermen das Volumen ändern $\mathrm{d}V \neq 0$. Damit die Forderung (4.65) gilt, muss demnach Folgendes gelten:

Behauptung: Der Weg, den das System in Wirklichkeit zwischen V_1 und V_2 wählt, trennt die Kurve (4.57) in zwei gleichgroße Flächen bzw. Arbeitsbeiträge (siehe Abb. 4.8) $\Leftrightarrow$ bekannt unter dem Begriff **Maxwell-Konstruktion**.

Plausibilität der Maxwell-Konstruktion:

Wären diese Flächen (Arbeitsbeträge) nicht gleich, dann entspräche das einem perpetuum mobile 2. Art, welches nach dem **2. Hauptsatz** unmöglich ist, wie wir gleich (im nächsten Kapitel) zeigen werden.

Um das zu veranschaulichen, untersuchen wir folgenden isothermen ($T = konstant$) Kreisprozess (siehe Abb. 4.8):

- isotherme Expansion $1 \to 2$ auf wahren Geraden: $\delta A = p\Delta V \;\Leftrightarrow\; \mathrm{d}U = 0$

- alternative isotherme Kompression entlang den Punkten 2,3,4,1 $\Leftrightarrow$ ebenfalls $\mathrm{d}U = 0$; aber $\delta A \;\Rightarrow$ schraffierte Fläche in der Abbildung (4.8).

Wenn die beiden Flächen nicht gleich sind ($A \neq B$), ist die Arbeit

$$\oint \mathrm{d}V p(V) = \delta A = |\delta Q| = \left|\oint \delta Q\right| \neq 0$$

während dieses Kreisprozesses ungleich Null. Das thermisch-energetische Äquivalent $|\delta Q|$ zur Arbeitsleistung δA muss aber aus dem Reservoir mit der Temperatur T stammen – m.a.W. es wird Arbeit verrichtet unter Abkühlung (Entnahme von Wärme) **eines einzigen** Wärmereservoirs. Das wiederum entspräche einem *pertetuum mobile* 2. Art, dessen Unmöglichkeit im 2. Hauptsatz formuliert wird, der demnächst Gegenstand der Vorlesung sein wird.

Nachdem wir die td-Potenziale behandelt haben werden, können wir eine quantitative und elegante Begründung für Maxwellkonstruktion beibringen.

Phasenumwandlung 1. Art: Maxwell Gerade

Im Folgenden wollen wir uns den Massenverhältnissen zwischen *gasförmig* und *flüssig* entlang der Maxwell-Geraden beim Phasenübergang zuwenden. Dazu betrachten wir den Weg $A \overset{\text{flüssig}}{\to} B \overset{\text{gas+flüssig}}{\to} C \overset{\text{gas}}{\to} D$ in der Graphik 4.9. Entlang dieses Wegs stellt sich die Frage, wie sich die Massen- bzw. die Volumenanteile der unterschiedlichen Phasen verhalten.
Die Phasenumwandlung findet zwischen B und C statt und wie bei der Maxwell-Konstruktion gezeigt, bleiben dabei Druck & Temperatur konstant. Wir betrachten im Folgenden 1 Mol des Stoffes:

- Punkte A und B: 100% flüssig: (v_B = flüss. Volumen)

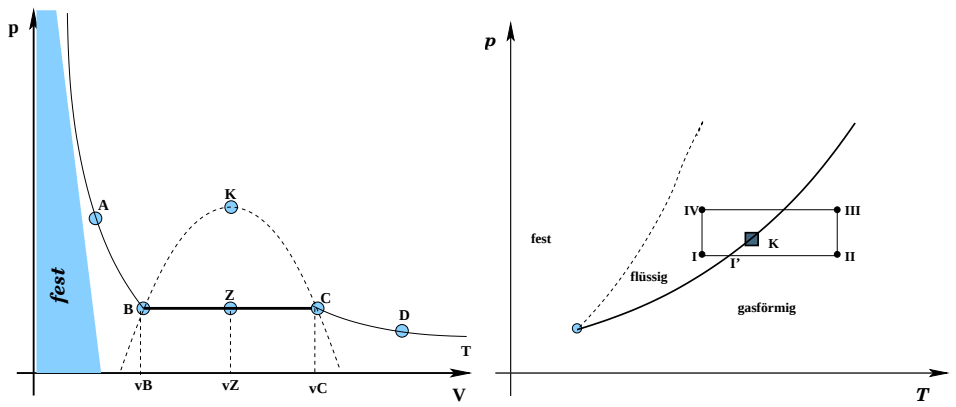


Abbildung 4.9: *Links:* Diskussion der Phasenanteile entlang einer Isotherme über die Punkte $A \Leftrightarrow$ flüssig
; $B \Leftrightarrow$ flüssig; $Z \Leftrightarrow$ flüssig+gasförmig; C & $D \Leftrightarrow$ gasförmig. *Rechts:* Kreisprozeß zur Beschreibung der Ununterscheidbarkeit zwischen gasförmig und flüssig am kritischen Punkt.

- Punkt Z: Der x-te Teil bleibt flüssig: $v_Z^{(f)} = xv_B$ sowie $(1-x)$-te Teil gasförmig: $v_Z^{(g)} = (1-x)v_C$; dabei sind v_B das spezifische Flüssigkeitsvolumen eines Mols dieses Gases – und v_C ist dementsprechend das Gasvolumen der gleichen Menge des Stoffs.
- Punkte C und D: 100% gasförmig: $v_C =$ Gasvolumen

Wir betrachten den Zwischenpunkt Z $\Rightarrow$ bei dem das Flüssigkeitsvolumen xv_B und Dampfvolumen $(1-x)v_C$ sind. Damit ergibt sich das Gesamtvolumen:

$$v_Z \;=\; v_Z^{(f)} \;+\; v_Z^{(g)} \;=\; xv_B \;+\; (1-x)\,v_C \quad . \tag{4.66}$$

Dies nach x bzw. $(1-x)$ aufgelöst liefert die relativen Anteile der beiden Phasen auf der betrachteten Isotherme am Punkt Z:

$$x = \frac{v_Z - v_C}{v_B - v_C} \;;\; 1 - x = \frac{v_B - v_Z}{v_B - v_C} \quad . \tag{4.67}$$

Das bedeutet, die Molbruchanteile der Flüssigkeits- und der Gasphase, x und $1-x$, sind von den Volumenverhältnisse entlang der Maxwell-Geraden

vollständig bestimmt.

Nun kann man sich fragen: Was passiert am kritischen Punkt? Dort ist keine Unterscheidung zwischen Gas und Flüssigkeit mehr möglich! Dazu soll der Kreisprozeß im rechten Teil der Abbildung 4.9 als Illustration dienen. Vom Punkt I nach II beobachtet man das Verdampfen der Flüssigkeit am Punkt I'. Kehrt man zum Punkt I' über den Weg II, III, IV und I zurück, kann man wieder ein Sieden feststellen, ohne dass aber vorher eine Kondensation auf dem angegebenen Weg stattgefunden hätte. Das liegt am gewählten Weg, der jenseits der kritischen Isotherme liegt und bei dem man Gas- und Flüssigkeit nicht unterscheiden kann.

4.2.6 Methode der Kreisprozesse

Kreisprozesse sind eine bewährte Methode td-Prozesse zu quantisieren, wie z.B. die Berechnung der Dampfdruckkurve beim oben beschriebenen Übergang von füssig zu gasförmig. Wir haben diese schon verwendet, um die *Maxwell-Gerade* beim Phasenübergang zu begründen. Im Folgenden bedienen wir uns ihrer, um die Dampfdruckkurve nach Clausius und Clapeyron herzuleiten.
Wir werden das einmal in Kenntnis des **1. HS**'es durchführen, aber auch eine elegante Variante vorstellen, die Gebrauch von einer nächsten ZG – der Entropie S – und dem **2. HS** macht.

Clausius-Clapeyron, die 1.

Zur Ableitung der Dampfdruckkurve betrachten wir einen Kreisprozess, der in Abbildung 4.10 durch folgenden Weg charakterisiert ist.

- Punkt **A**: $(p + \mathrm{d}p; T + \mathrm{d}T)$: 100 % von $1mol$ Flüssigkeit;
- **A** $\rightarrow$ **D**: Isotherme + isobare Expansion (Verdampfung) und Aufnahme der latenten Wärme $+q_L = q_L(T + \mathrm{d}T)$ (! die Klammer drückt Abhängigkeit aus !) aus der Umgebung:

$$\delta Q_{AD} \;=\; -\,\delta A_{AD} \;=\; (p \,+\, \mathrm{d}p)(v_2 - v_1) = q_L$$

- **D** $\rightarrow$ **C**: Druckerniedrigung um $\mathrm{d}p$ $\Rightarrow$ von der Isothermen $T + \mathrm{d}T$ nahezu arbeitsfrei auf Isotherme T

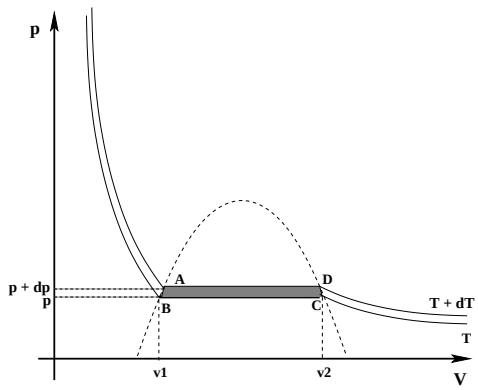


Abbildung 4.10: Zur Brechnung der Dampfdruckkurve nach Clausius und Clapeyron.

- **C** $\rightarrow$ **B**: Bei p und T isotherme/-bare Kompression, d. h. wieder Verflüssigung unter Abgabe der latenten Wärmemenge $-q_L(T)$

$$-\delta Q_{CB} \;=\; \delta A_{CB} \;=\; -p(v_2 - v_1) \;=\; q_L(T)$$

- „arbeitsfreier“ Wechsel von Isotherme T zurück auf Isotherme $T + \mathrm{d}T$.

Nach dem Energiesatz (1. HS: $\mathrm{d}u \;=\; \mathrm{d}q \;-\; p\mathrm{d}v$) muss die gesamte Energiebilanz unter Beachtung von $\oint \mathrm{d}u \;=\; 0$ lauten:

$$q_L(T + \mathrm{d}T) \;-\; (p \;+\; \mathrm{d}p)\Delta v \;-\; q_L(T) \;+\; p\Delta v \;=\; 0 \quad . \tag{4.68}$$

Um den Differenzialquotienten $\mathrm{d}p/\mathrm{d}T$ abzuleiten, entwickeln wir die latente Wärme zur höheren Temperatur

$$q_L(T + \mathrm{d}T) \;=\; q_L(T) \;+\; \left.\frac{\partial q_L}{\partial T}\right|_T \mathrm{d}T \quad ,$$

ersetzen die Ableitung $\partial q_L/\partial T|_T \;=\; q_L/T$ durch den Differenzenquotienten (was Sinn macht, denn Wärmemengen skalieren linear wie $q \propto T$) und setzen schließlich das Ergebnis in Gl. (4.68) ein, womit man erhält

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} \;=\; \frac{q_L}{T\Delta v} \quad . \tag{4.69}$$

Eine andere und etwas eleganteres Alternative bieten der 2. Hauptsatz (2. HS) und der Carnot-Wirkungsgrad. Nun ist der **Wirkungsgrad** das Verhältnis: gewonnene Arbeit/eingesetzte Wärme ($\delta Q_{AD} = q_2$)

$$\eta = \frac{\delta A}{q_2} = \frac{\mathrm{d}p\Delta v}{q_2} \overset{\text{Vorgriff auf 2. HS}}{=} \frac{\mathrm{d}T}{T} \quad .$$

Diese Definition werden wir im Zusammenhang mit dem 2. HS der TD und dem Carnot-Kreisprozess eingehender diskutieren. Aus der zweiten Gleichheit in obiger Relation erhalten wir direkt die Clausius-Clapeyron-Formel eines Phasenübergangs 1. Art zwischen *flüssig* und *gasförmig*:

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{q_L}{T\Delta v} \quad . \tag{4.70}$$

Für den Fall, dass das Flüssigkeitsvolumen vernachlässigbar ist: $v_2 \gg v_1$, und dass das Gasvolumen näherungsweise durch die Idealgasgleichung charakterisiert werden kann: $v_2 = RT/p$ erhält man die exponentiell-wachsende Dampfdruckkurve:

$$\begin{aligned} p(T) &= p_0(T_0)\,\exp\left\{-\frac{q_L}{R}\left[\frac{1}{T}-\frac{1}{T_0}\right]\right\} \\ &= p_0(T_0)\,\exp\left[\frac{q_L}{R}\cdot\frac{T-T_0}{TT_0}\right] \quad . \end{aligned} \tag{4.71}$$

Bei dieser Phasenumandlung spricht man einem Übergang *1. Art*, da das Volumen (die Druckableitung eines td Potenzials $v = \partial G/\partial p$) dabei einen unstetigen Sprung macht (siehe Clausius-Clapeyron die Zweite weiter unten im Zshg. mit thermodynamischen Potenzialen).
Das *van der Waals* Gas enthält aber noch einen weiteren, kontinuierlichen Übergang *2. Ordnung/Art*, dessen Beschreibung nahe dem kritischen Punkt im folgenden Abschnitt behandelt wird.

4.2.7 Kontinuierlicher Phasenübergang - v. d. Waals

Hier wollen wir noch einen kontinuierlichen Übergang nahen dem kritischen Punkt v_k, T_k, p_k des van der Waals Gases behandeln, welcher durch die horizontale Wendetangente definiert ist:

$$\frac{\partial p}{\partial v} = \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = 0 \ , \tag{4.72}$$

was auf folgende kritische Werte führt

$$v_k \;=\; 3b\;;\quad RT_k \;=\; \frac{8}{27}\frac{\alpha}{b}\;;\quad p_k \;=\; \frac{1}{27}\frac{\alpha}{b^2}\quad . \tag{4.73}$$

Mit diesen skalieren wir die td Zustandsgrößen wie folgt: $x = v/v_k$, $t = T/T_k$ und $y(x,t) = p/p_k$ womit man für die skalierte *van der Waals* Gleichung gewinnt

$$y(x,t) \;=\; \frac{8t}{3x-1} - \frac{3}{x^2}\quad . \tag{4.74}$$

Die nun folgende ausführlichere Behandlung des kontinuierlichen Phasenübergangs mittels sogenannten *Ordnungsparameters* $\Delta x(t)$ (Volumenänderung) als Funktion des *Kontrollparameters* $1-t$ (Temperatur) in Form eines Skalengesetzes der Form $\Delta x \propto (1-t)^\beta$, ist der **Universalität** solcher Skalengesetze mit einem **kritischen Exponenten** β bei den unterschiedlichsten Systemen geschuldet. Der Ordnungsparameter verhält sich dabei *stetig*, seine Ableitung hingegen $\partial\Delta x/\partial T$ hingegen macht einen singulären Sprung (als 2. Ableitung von G nach p und T) von $-\infty$ nach 0 bei $t = 1$.
Der *kritische Exponent* β verhält sich bei solchen *kontinuierlichen Übergängen* universell und hängt oft nur von der Raum-Dimension des betrachteten Systems und der Reichweite der Wechselwirkung der Konstituenten desselben ab. Daher ein Exkurs in die Welt der *kritischen Exponenten*, die uns auch bei der statistischen Behandlung der Ferromagnetizität (**Ising Modell**) wieder begegnet.

Um den *Ordnungsparameter* $\Delta x = x_3 - x_1$ zu quantifizieren, entwickeln wir den $y(x,t)$ Übergang von $t \geq 1$ nach $t < 1$ am kritischen Punkt nach dem Volumen x bis zur 3. Ordnung. Die Ableitungen lauten

$$\begin{aligned}
y(1,t) &= 4t-3 \\
y'(1,t) &= -\frac{24t}{(3x-1)^2} + \frac{6}{x^3} = 6(1-t) \\
y''(1,t) &= \frac{144t}{(3x-1)^3} - \frac{18}{x^4} = -18(1-t) \\
y'''(1,t) &= -\frac{1296t}{(3x-1)^4} + \frac{72}{x^5} = -81t+72\quad .
\end{aligned}$$

Damit wird für die Entwicklung

$$\begin{aligned} y(x,t) &= 1 - 4(1-t) + 6(1-t)(x-1) - 9(1-t)(x-1)^2 - \frac{27t-24}{2}(x-1)^3 \\ &= 1 - \eta(1-t) + a(1-t)(x-1) + b(1-t)(x-1)^2 - c(x-1)^3 \quad . \end{aligned} \tag{4.75}$$

Es müssen gelten $\eta > 0$ weil Druck y mit Temperatur t fällt; $c > 0$ weil Druck y sinkt wenn Volumen x wächst. Ausserdem ist $c = (27t-24)/2 \approx 3/2$ der einzige Koeffizient, der sich bei $t \to 1$ nicht „pathologisch“ verhält und nahezu konstant $c = 1,5$ ist. Nun wenden wir Maxwell-Bedingung

$$\int_{x_1}^{x_2} \mathrm{d}x\, y(x,t) \;=\; y_D\,(x_3 - x_1)$$

mit dem konstanten Dampfdruck y_D an, führen neue Volumenabweichung von kristischen Punkt $\xi = x - 1$ ein, setzen Gl. (4.75) in Maxwell-Bedingung ein, integrieren und dividieren dann durch $(\xi_3 - \xi_1)$ und erhalten:

$$y_D \;=\; 1 - \eta(1-t) + \frac{a}{2}(\xi_3 + \xi_1)(1-t) + ... + \;\approx\; 1 - \eta(1-t) \quad . \tag{4.76}$$

Um die 3 Nullstellen ξ_ν unserer vdWaals-Kurve mit y_D zu finden, muss also die Gleichung $y_D = y(x,t)$, die da lautet

$$a(1-t)\xi_\nu + b(1-t)\xi_\nu^2 - c\xi_\nu^3 \;=\; 0 \tag{4.77}$$

gelöst werden! Eine kann man direkt ablesen $\xi_2 = 0$ und die anderen beiden folgen aus verbleibender quadratischer Gleichung

$$\xi_\nu^2 - \frac{b}{c}(1-t)\xi_\nu - \frac{a}{c}(1-t) \;=\; 0 \tag{4.78}$$

deren Lösungen dann in niedrigster Ordnung des Kontrollparameters $(1-t)^\beta$ lauten

$$\xi_{1/3} \;\approx\; \mp\sqrt{\frac{a}{c}(1-t)} \;\propto (1-t)^{1/2} \quad . \tag{4.79}$$

Spannend ist die Tatsache, dass sich der kritische Exponent $\beta \approx 1/2$ für ganz unterschiedliche Systeme praktisch gleich verhält. Er häng i.A. nur von der Raumdimension und den Symmetrien der Wechselwirkungen zwischen den

Konstituenten des Systems ab. Wir werden das anhand des Ferromagnetismus – dort ist in der Beschreibung mittlerer Felder auch $\beta = 1/2$ – in der Statistik engehender behandeln.

4.2.8 Weitere Zustandsleichungen

Festkörper

Die Volumenänderung eines Festkörpers lautet in linearer Näherung

$$V(T,p) = V_0 \left\{1 + \alpha(T - T_0) - \kappa(p - p_0)\right\}$$

mit dem **Ausdehnungskoeffizienten** $\alpha = \frac{1}{V_0}\frac{\partial V}{\partial T}\big|_{p=p_0}$ und der **Kompressibilität** $\kappa = -\frac{1}{V_0}\frac{\partial V}{\partial p}\big|_{T=T_0}$. Die **konstitutionellen Relationen** lauten

$$\begin{aligned} \vec{\vec{\sigma}} &= 2\mu\vec{\vec{\varepsilon}} + \lambda\hat{I}\nabla\cdot\vec{S} - \kappa'\hat{I}(T - T_0) \\ \vec{\vec{\varepsilon}} &= \frac{1}{2}(\nabla\circ\vec{S} + \vec{S}\circ\nabla) \end{aligned} \tag{4.80}$$

mit den Verschiebungen $\vec{S}$ und dem Deformationstensor $\vec{\vec{\varepsilon}}$. Eine strikte Diskussion des td-Verhaltens eines elastischen Festkörpers wird nach Behandlung des 2.HS als eine der verschiedenen Anwendungen in einem späteren Abschnitt vorgestellt.

4.3 Der zweite Hauptsatz (2. HS) der Thermodynamik

- **1) Kelvin & Planck: Es ist unmöglich, ein perpetuum mobile II. Art zu bauen; d.h., es existiert keine Maschine, die nichts**

weiter bewirkt, als das Heben einer Last durch das Abkühlen eines Wärmereservoirs.

- **2) Clausius: Es existiert keine periodisch arbeitende Maschine, die bei fester Temperatur Wärme einem Wärmebad entzieht und dieselbe Wämemenge einem anderen Wärmebad höherer Temperatur zuführt.**
  Bei einem zyklisch ablaufenden Prozess (Kreisprozess) gilt gilt das Clausius Theorem

$$\boxed{\oint \frac{\delta Q}{T} \leq \oint \mathbf{d}S = 0 \quad \textbf{Clausius}}$$

- **3) Sommerfeld: Jedes thermodynamische System besitzt eine Zustandsgröße Entropie S. Sie wird berechnet vom Anfangszustand über eine Reihe von GGW-Zuständen zum neuen Zustand, indem deren zugeführte Wärme (δQ) bestimmt wird, wobei letztere durch die (zu definierende) "absolute" Temperatur $T[K]$ dividiert und der entstandene Quotient aufsummiert (integriert) werden muss.**
  Bei allen irreversiblen, von selbst ablaufenden Zustandsänderungen wird im System Entropie produziert.

2. HS „Sommerfeld" & Integrierender Faktor:

Der integrierende Faktor ist $\frac{1}{T}$, der uns in einer der ersten Vorlesungen im Zusammenhang mit den totalen Differenzialen schon zum mathematischen Ausdruck des 2. HS führte:

$$\mathrm{d}S \geq \frac{\delta Q}{T} = \frac{\mathrm{d}U}{T} + \frac{p}{T}\mathrm{d}V \tag{4.81}$$

wobei die *Sommerfeld*sche Definition der Entropie einging. Allgemeiner für beliebige Arbeitsbeiträg (Festkörper, magnetisierbare o. polarisierbare Medien) lautet der 2. Hauptsatz – die **Gibbsche Fundamentalgleichung** (für

reversible Prozessführung, d.h. Gleichheitszeichen)

$$\mathrm{d}S \geq \frac{\delta Q}{T} = \frac{\mathrm{d}U}{T} - \frac{a_i}{T}\mathrm{d}A_i \quad . \tag{4.82}$$

Nun steht aber immer noch die Frage, ob die Temperaturskale T, die aus dem idealen Gas abgeleitet ist, in der Tat die richtige ist. Man muss sich vor Augen halten, dass zu der Zeit als die Hauptsätze formuliert worden sind, mikroskopische (mechanische & quantenmechanische) Vorstellungen – die uns im Zusammenhang mit dem *zentralen Grenzwertsatz* zur thermischen Zgl. führten – noch kaum verfügbar waren. Hinzu kommt, dass nach den empirischen Formulierungen (Boyle & Mariotte, Gay-Lussac, Dalton & Avogadro) auch klar war, dass in Realität kein Idealgas existiert – bei Gasthermometern vermutete man nur, dass man diesem Ideal bei bestimmten (höheren) Temperaturen relativ nahe kam und so die Temperaturskala $T[K] = \vartheta[^\circ C] + \vartheta_0$ abschätzen konnte. Im Abschnitt 4.3.2 werden wir diese Temperatur aus dem idealen Gas genauer begründen.
Zunächst wollen wir dieser Skala vertrauen, aber fragen, ob die mit dem Idealgas abgeleitete *Gibbsche Fundamentalgleichung* (4.81) auch für reale Gase – konkret für das van der Waals-Gas – gilt. Dazu – und vor allem um die Beziehung $\partial u/\partial v|_T$ abzuleiten – bedienen wir uns der neuen ZG – der Entropie (reversibel) $\mathrm{d}s = \delta q/T$ – und schreiben den 2. HS (spezifisch für ein Mol eines Realgases)

$$\begin{aligned} \mathrm{d}s &= \frac{\mathrm{d}u}{T} + \frac{p}{T}\mathrm{d}v = \frac{1}{T}\left.\frac{\partial u}{\partial T}\right|_v \mathrm{d}T + \frac{1}{T}\left\{\left.\frac{\partial u}{\partial v}\right|_T + p\right\}\mathrm{d}v = \\ &= \left.\frac{\partial s}{\partial T}\right|_v \mathrm{d}T + \left.\frac{\partial s}{\partial v}\right|_T \mathrm{d}v \end{aligned} \tag{4.83}$$

und die Schwarz'sche Relation für die ZG Entropie lautet damit

$$\frac{\partial^2 s}{\partial T \partial v} = \frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{1}{T}\left(\left.\frac{\partial u}{\partial v}\right|_T + p\right)\right] = \frac{\partial}{\partial v}\left[\frac{1}{T}\left.\frac{\partial u}{\partial T}\right|_v\right] \quad . \tag{4.84}$$

Ausdifferenzieren und umordnen ergibt dann:

$$\left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_v = \frac{1}{T}\left\{\left.\frac{\partial u}{\partial v}\right|_T + p\right\} \quad \Leftrightarrow \quad \left.\frac{\partial u}{\partial v}\right|_T = T\left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_v - p \quad , \tag{4.85}$$

womit man schließlich für das van der Waals Gas die Wärmetönung erhält

$$\left.\frac{\partial u}{\partial v}\right|_T = \frac{\tilde{\alpha}}{v^2} \tag{4.86}$$

und damit für den 1. HS in dem v.d. Waals Gas Fall

$$\delta q = c_v \mathrm{d}T + \frac{RT}{v-\tilde{\beta}}\mathrm{d}v \tag{4.87}$$

dem sofort wieder den integrierenden Faktor ansieht und man für die **Gibbsche Fundamentalgleichung** für das van der Waals Gas gewinnt

$$\mathrm{d}s = \frac{c_v}{T}\mathrm{d}T + \frac{R}{v-\tilde{\beta}}\mathrm{d}v \quad . \tag{4.88}$$

Auch hier funktioniert dieser integrierende Faktor – auch für die Virialentwicklung erhält man nichts Anderes, da die eine weitere Entwicklung nach $1/v$ darstellt und damit Ableitungen nach T nicht berühren.

Äquivalenz d. Formulierungen 2.HS

Alle Formulierungen sind äquivalent! Wir beweisen: Kelvin sei FALSCH $\rightarrow$ Clausius FALSCH
Es existiere eine Maschine, die durch Abkühlung Arbeit δA verrichtet. Man nehme diese Arbeit δA und setze sie vollständig in δQ um, welches einem wärmeren Körper zugeführt wird. So hätte man einem **kälteren Körper Wärme entzogen** und einem **wärmeren zugeführt** (ohne Verluste und zusätzliche Arbeit), was Clausius widerspricht.
Alle eingangs gegebenen Formulierungen des 2. Hauptsatzes sind äquivalent. Wir wollen nun Relationen für die Entropie S ableiten, die es gestatten, reversible Prozesse (GGW-Prozesse) von irreversiblen zu unterscheiden. Zu diesem Zweck wollen wir ein kleines Gedankenexperiment bemühen. Für einen reversiblen Prozeß in einem abgeschlossenen System können wir wegen der Konstanz der Entropie (Verharren am Maximum) schreiben

$$\mathrm{d}S = \mathrm{d}Q = 0 \quad .$$

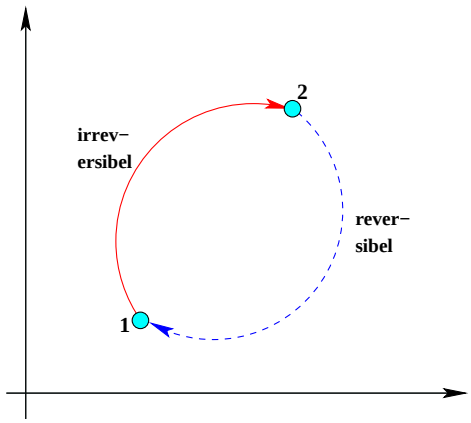


Abbildung 4.11: Fiktiver Kreisprozeß zwischen zwei Zuständen 1 und 2, von denen der eine irreversibel von Zustand 1 nach 2 sein soll und eine reversible Zustandsänderung soll das System wieder an den Ausgangspunkt zurück bringen.

Gemäß dem 2. HS – Formulierung von Sommerfeld o. Clausius – muss die Entropie hingegen für irreversible Prozesse wachsen. Wir denken uns jetzt einen Kreisprozeß aus, der aus zwei Prozessen, einem irreversiblen und einem reversiblen, zwischen 2 Zuständen zusammengesetzt ist, wie die Grafik 4.11 illustrieren soll. Das Clausiussche Theorem

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \;\leq\; 0 \quad , \tag{4.89}$$

auf unseren Kreisprozeß angewandt, führt auf

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_2^1 \mathrm{d}S \;=\; \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + (S(1) - S(2)) \;\leq\; 0 \quad ,$$

was gleichbedeutend mir den Ausdrücken

$$S(2) - S(1) \;\geq\; \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \tag{4.90}$$

$$\mathrm{d}S \;\geq\; \frac{\delta Q}{T} \tag{4.91}$$

ist. Für ein abgeschlossenes System gilt $\delta Q = 0$, woraus unmittelbar folgt

$$\boxed{\mathrm{d}S \;\geq\; 0 \quad , \quad (4.80a)}$$

dass die Entropie in abgeschlossenen Systemen ein Maximum annehmen muss. Das Gleichheitszeichen gilt für reversible, sprich Gleichgewichtsprozesse, die *größer* Relation für irreversible Vorgänge im System.
Zum Clausius Theorem sei noch gesagt, dass man sich die Relation $\delta Q/T < 0$ leicht klar macht, wenn man bedenkt, dass z.B. bei Reibung bei Arbeitsvorrichungen als irreversible Prozesse immer Wärme nach außen (das Wärmebad, die Umgebung etc.) abgegeben wird, was einem negativen Wert $\delta Q < 0$ entspricht. Daher die Relation im Clausius Theorem.

Bemerkung:

Berechnung der Entropie: Simples Beispiel – **Überströmungsexperiment:** Bei diesem Prozess strömt ein nahezu ideales Gas ($T \gg T_c$) aus einem Ausgangsvolumen $V_1 < V$ in ein Vakuumvolumen $V_2 = V - V_1$, wobei das Gesamtvolumen thermisch isoliert ist, d.h. es muss für den ganzen Prozess gelten:

$$\delta Q_{irr} = 0 \quad ; \quad \int_{V_1}^{V} \delta Q_{irr}/T \;=\; 0 \quad . \tag{4.92}$$

Wie der tatsächliche irreversible Vorgang abläuft, ist mit Mitteln der GGW-Thermodynamik nicht quantitativ zu fassen. Dafür brauchen wir das Arsenal der Charakterisierung von NGGW-Prozessen – also hier z.B. die phänomenologischen Grundgleichungen der Thermo-Hydrodynamik: die Bilanzen von Masse (Kontinuitätsgleichung), Impuls (Navier-Stokes Gleichung) und die Energie- sprich Wärmetransportgleichung – inklusive Wärmeleitung u. viskoser Reibungsheizung. Man mag nun einwenden, dass im Falle eines *idealen Gases* die viskose Reibung keine Rolle spielen sollte!? **Diese Vermutung ist falsch!!** Das liegt daran, dass bei einem gedachten Übergang vom Real- zum Idealgas zwar die kinematische Viskosität $\nu \to 0$ verschwindet (wie man richtig erwartet), was allerdings keinen verschwindenden Effekt auf das Realgas-Verhalten hat. Im Gegenteil: ein Maß für die Komplexitätat/Turbulenz einer

Strömung ist die Reynolds-Zahl $\mathcal{R}e = vL/\nu$ (L - charakteristische Längenskala, v - charakteristische Geschwindigkeit), wobei die Strömung um so komplexer verläuft, je größer $\mathcal{R}e > 10^3$ – oder auch je kleiner die „Idealgas"-Viskosität $\nu \to 0$ ist.
Das bedeutet im Umkehrschluss, ein Überströmungsexperiment mit einem „fast" perfekten Idealgas läuft also extrem komplex, sprich turbulent und inhomogen, ab und obige Relation (4.92) liefert kein quantitatives Rezept zur Charakterisierung des Prozesses – obgleich sie zweifelsfrei richtig ist! Was wir über den Vorgang allerdings mutmaßen können, ist dass mit der Zeit (charakteristische Relaxationszeit) dieser turbulente Ausgleichsvorgang zur Ruhe kommt und dabei immer noch Gl. (4.92) und deshalb $\mathrm{d}U = \mathrm{d}T = 0$ gilt! M.a.W. danach liegt ein nahezu ideales Gas bei gleicher Temperatur $T = const.$ und $U = const.$ in Ruhe vor, welches sich auf das größere Volumen V ausgedehnt hat.
Die **Sommerfeld**'schen Formulierung des *2. Hauptsatzes* liefert uns nun allerdings das Rezept zur GGW-Berechnung solcher irreversiblen, komplexen Prozesse: Die mit dem Hauptsatz eingeführte neue Zustandsgröße (ZG), in unserem Fall im abgeschlossenen System $\mathrm{d}S \geq \delta Q_{irr}/T = 0$, eröffnet uns dafür die Möglichkeit. Da bei ZG's nur der Anfangs- u. Endzustand interessiert (Wegunabhängigkeit), der komplexe Übergang in seinem Zeitverlauf also effektiv nicht interessiert, gestatten *reversible Ersatzprozesse* die Berechnung aller ZG's am neuen (Ruhe)-Endzustand. Im konkreten Fall wählen wir also die Isotherme für das Idealgas $\mathrm{d}U = 0$, die die Expansion von V_1 nach V beschreiben soll. Dann gilt nach der *Gibb'schen Fundamentalgleichung* im reversiblen Ersatzweg

$$T\mathrm{d}S = \underbrace{\mathrm{d}U}_{\to 0} + p\mathrm{d}V$$

$$S(V) - S(V_1) = nR \ln\left(\frac{v}{v_1}\right) > 0 \ . \tag{4.93}$$

Zusammenfassend kann man sagen, dass bei der Berechnung irreversibler Prozesse (Mischungen, Wärmeaustausche, Diffusionen) alle relevanten ZG's über reversibel gedachte Ersatzprozesse korrekt berechnet werden können, weil der Zeitverlauf des Weges zwischen den Endzuständen für die GGW-Thermodynamik hier nicht von Relevanz ist – sondern nur der Anfangs- und Endzustand!!

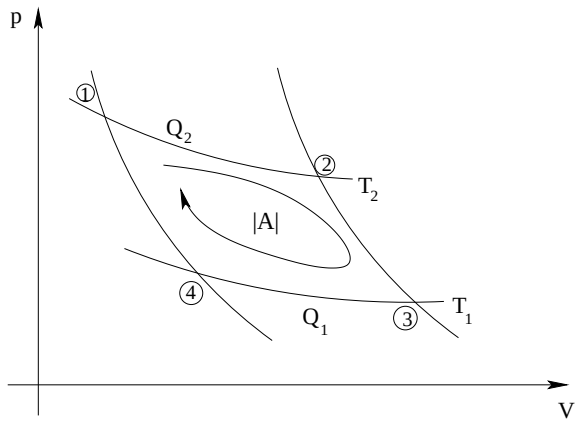


Abbildung 4.12: Zum Carnot'schen Kreisprozeß.

4.3.1 Der Carnot Kreisprozess

Gegeben sei eine Maschine mit beliebigem aber homogenen Arbeitsstoff (Gas). Vier reversibel geführte Zustandsänderungen bilden den Kreisprozeß (siehe Abbildung 4.12)

1. isotherme Expansion bei T_2 $(\mathrm{d}T = \mathrm{d}U = 0)$
2. adiabatische Expansion von $T_2 \Rightarrow T_1$ $(\delta Q = 0)$
3. isotherme Kompression T_1 $(\mathrm{d}T = \mathrm{d}U = 0)$
4. adiabatische Kompression $T_1 \Rightarrow T_2$ $(\delta Q = 0)$

Der Wirkungsgrad der Maschine ist mit dem Verhältnis Arbeitsgewinn zu eingesetzter Energie- sprich Wärmemenge gegeben

$$\eta \;=\; \frac{|A|}{Q_2} \;=\; \frac{Q_2 + Q_1}{Q_2} \;=\; 1 + \frac{Q_1}{Q_2} \;=\; 1 - \frac{|Q_1|}{Q_2}\;, \tag{4.94}$$

(die Wärme Q_1 wird an den Kühler abgegeben – deshalb betraglich negativ), wobei das Verhältnis der Wärmemengen aus der Zustandsgröße innere Energie U folgt:

$$\oint \mathrm{d}U \;=\; 0 \;=\; \oint \delta Q + \oint \delta A \;=\; Q_2 + Q_1 + A \;=\; 0\;. \tag{4.95}$$

Gleiche Eigenschaft für die Etropie S (2. HS) liefert

$$\oint \mathrm{d}S \;=\; \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1} \;=\; 0 \quad \Leftrightarrow \quad \frac{Q_1}{Q_2} \;=\; -\,\frac{T_1}{T_2} \tag{4.96}$$

womit wir schließlich schreiben können

$$\eta \;=\; \frac{T_2 - T_1}{T_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad . \tag{4.97}$$

Für irreversible Prozesse gilt mit Clausius $\oint \delta Q/T \;<\; 0$, womit man einen entsprechend geringeren Wirkungsgrad erhält

$$\eta_{irr} \;<\; 1 - \frac{T_1}{T_2} \;=\; \eta \quad , \tag{4.98}$$

als die Temperaturdifferenz $(T_2 \,-\, T_1)$ theoretisch im reversiblen Fall gestatten würde, weil ein Teil der möglichen Arbeitsleistung als Verlust durch zusätzliche Abwärme dissipiert wird.

Für die Temperatur, mit der die Entropie per definitionem zu bilden ist, wurde hier schon als $\vartheta = T[K]$ gewählt, wie wir es an Hand der thermischen Zgl. des idealen Gases schon plausibel gemacht haben. Eine mathematisch zwingendere Begründung ist im Kapitel 4.3.2 gegeben.

Die Wärmepumpe

Wird der Carnot'sche Kreisprozess in umgekehrter Richtung durchlaufen, d.h. entgegen dem Urzeigersinn, dann wirkt die Maschine als Wärmepumpe. D.h. es wird Arbeit aufgewandt um Wärme zum Wärmebad T_2 zu pumpen. Der Wirkungsgrad ist das Verhältnis der gewonnenen Wärme zu der aufgewandten Arbeit

$$\eta_{WP} \;=\; \frac{Q_2}{|A|} \;=\; \frac{Q_2}{Q_2 \,-\, |Q_1|} \;=\; \frac{T_2}{T_2 - T_1} \;=\; \frac{1}{\eta}. \tag{4.99}$$

Diese Umkehrung des Prozesses eignet sich, den Carnot'schen Wirkungsgrad als den größtmöglichen zu indirekt beweisen. Gäbe es einen größeren für

eine Wärmekraftmaschine gemäß $\eta' > \eta$, dann würde eine Kopplung der super-Carnot Maschine, deren Arbeitsausgang A' der „Input“ einer reversibel arbeitenden Wärmepumpe sein soll, dazu führen, dass die Wärmedifferenz $|Q_1| - |Q_1'| > 0$ ohne Aufwand vom Reservoir niedrigerer Temperatur T_1 in das mit der höheren T_2 transportiert würde, was einem *perpetuum mobile 2. Art* entspräche (Planck's Formulierung).

4.3.2 Die absolute Temperaturskala

Bisher haben wir die absolute Temperaturskala T im Zusammenhang mit dem idealen Gas definiert und den so definierten Wirkungsgrad $\eta = 1 - T_1/T_2$ für eine Wärmekraftmaschine akzeptiert. Das ist in mehrerlei Hinsicht unbefriedigend: *(i)* es gibt keinen solches Arbeitsgas *(ii)* außerdem ist η vom Arbeitsstoff (Gas, Flüssigkeit) unabhängig. Aus der Kombination des 1. HS und dem 2. HS ist nur die Beziehung

$$\eta = 1 - \left|\frac{Q_1(\theta_1)}{Q_2(\theta_2)}\right|$$

als gesichert anzusehen, wobei wir hier mit θ eine willkürliche Skale eingeführt haben. Da reversibel arbeitende Maschinen, die zwischen fixer Temperaturdifferenz $\theta_2 - \theta_1 = T_2 - T_1$ arbeiten, alle den gleichen Wirkungsgrad haben müssen, muss gelten

$$\left|\frac{Q_1}{Q_2}\right| = f(\theta_2, \theta_1) \quad , \tag{4.100}$$

wobei f eine Funktion ist, die nur von θ_1 und θ_2 abhängt. Um den funktionellen Zusammenhang, dieser Funktion zu bestimmen, untersuchen wir die Arbeitsleistung einer Compound-Maschine, die aus 2 Carnot-Maschinen besteht, die zwischen 3 Wärmerservoiren mit den Temperaturen $\theta_2 > \theta_1 > \theta_0$ arbeiten. Die Maschinen seien so gekoppelt, dass die von der Carnotmaschine, die zwischen θ_2 und θ_1 arbeitet, abgegebene Wärme, jene ist, die für die 2. als „Input“ dient. Um mit den zugeführten und abgegebenen Wärmemengen kein Durcheinander mit den Vorzeichen zu erhalten, schreiben wir in diesem Kapitel überall Beträge bei den abgegeben Energien, die wir dann in Abzug bringen (Minus).
Für die abgegebene Arbeit beider Maschinen erhalten wir dann mit Beziehung (4.100)

Maschine 1:

$$|A| = Q_2 - |Q_1| = Q_2 \{1 - f(\theta_2, \theta_1)\} \tag{4.101}$$
$$|Q_1| = Q_1 = Q_2 f(\theta_2, \theta_1) \tag{4.102}$$

wobei hier schon in Rechnung gestellt ist, das Q_1 der Maschine 2 zugeführt (positiv) wird und man schreiben kann:

$$|A'| = Q_1 - |Q_0| = Q_2 f(\theta_2, \theta_1) \{1 - f(\theta_1, \theta_0)\} \quad . \tag{4.103}$$

Insgesamt wurde die Arbeit

$$|A| + |A'| = Q_2 \{1 - f(\theta_1, \theta_0) f(\theta_2, \theta_1)\} \tag{4.104}$$
$$= Q_2 \{1 - f(\theta_2, \theta_0)\} \tag{4.105}$$

verrichtet, wobei der Ausdruck (4.105) den Gesamtwirkungsgrad η der Kombimaschine bezeichnet.
Der Vergleich der Ausdrücke (4.104) & (4.105) liefert

$$f(\theta_2, \theta_0) = f(\theta_1, \theta_0) f(\theta_2, \theta_1) \quad , \tag{4.106}$$

was eine Funktion der Form

$$f(\theta', \theta) = \frac{b(\theta)}{b(\theta')} \tag{4.107}$$

impliziert.
Diese intuitive Herleitung kann durch folgende deduktive Ableitung gestützt werden. Man betrachte

$$\frac{\partial \ln f(\theta_2, \theta_0)}{\partial \theta_2} = \frac{\partial \ln f(\theta_2, \theta_1)}{\partial \theta_2} \quad ,$$

was nahelegt, dass für f gelten muss

$$\ln f(\theta_2, \theta_1) = \ln a(\theta_2) + \ln b(\theta_1)$$
$$= \ln [a(\theta_2) b(\theta_1)] \tag{4.108}$$

womit folgt

$$f(\theta_2, \theta_1) = a(\theta_2) b(\theta_1) \quad . \tag{4.109}$$

Relation (4.109) eingesetzt in Gl. (4.106), erfordert den Zusammenhang

$$a(\theta) \;=\; \frac{1}{b(\theta)} \tag{4.110}$$

und damit erhält man für das Wärmeverhältnis schließlich

$$f(\theta_2, \theta_0) \;=\; \frac{Q_0}{Q_2} \;=\; \frac{b(\theta_0)}{b(\theta_2)} \quad . \tag{4.111}$$

Als richtige Zuordnung wird sich

$$T \;=\; b(\theta) \tag{4.112}$$

erweisen, d.h. diese Gleichung ordnet der θ-Skale die T-Skale zu. Wir werden nun zeigen, warum genau diese Skale die einzig Richtige ist:

Welche Gestalt muss $b(\theta)$ haben und welche Anforderungen muss diese erfüllen.
Zunächst wird das Verhalten von $b(\theta) = (\theta + \theta_0)^\gamma$ in der Nähe des absoluten Nullpunkts untersucht. Letzterer kann nach dem 3. HS nur asymptotisch erreicht werden — und für den Wirkungsgrad erhält man $\eta = (b_2 - b_1)/b_2 \to 1$ bei Annäherung an den Ursprung unserer Skale – also $b_1, b_2 \to 0$. Jenseits dieses Punktes muss der Carnot'sche Wirkungsgrad gelten, der von der Temperaturdifferenz Δb bestimmt ist.

Wir entwickeln $b(\theta)$ um einen Punkt $\theta' > \theta$ der Skale, womit man für den Wirkungsgrad erhält

$$\begin{aligned} \eta \;&=\; 1 - \frac{b(\theta + \theta_0)}{b(\theta' + \theta_0)} \;=\; 1 - \frac{1}{b(\theta' + \theta_0)} \left\{ b(\theta' + \theta_0) \;-\; \left.\frac{\partial b}{\partial \theta}\right|_{\theta'} (\theta' - \theta) \;+\; ... \right\} \\ &=\; \frac{1}{b(\theta' + \theta_0)} \left.\frac{\partial b}{\partial \theta}\right|_{\theta'} (\theta' - \theta) \;=\; C(\theta)\, \mathrm{d}\theta \quad , \end{aligned} \tag{4.113}$$

wobei $C(\theta)$ als Carnot'sche Funktion bezeichnet wird. Wir setzen nun die Funktion $b(\theta) = (\theta + \theta_0)^\gamma$ an, so dass man für den Wirkungsgrad erhält:

$$\begin{aligned} \eta \;&=\; \gamma \frac{(\theta' + \theta_0)^{\gamma - 1}}{(\theta' + \theta_0)^\gamma} (\theta' - \theta) \;=\; \gamma \frac{\theta' - \theta}{\theta' + \theta_0} \\ &=\; \gamma \frac{\theta' + \theta_0 - \theta - \theta_0}{\theta' + \theta_0} \;=\; \gamma \left\{ 1 \;-\; \frac{\theta + \theta_0}{\theta' + \theta_0} \right\} \end{aligned} \tag{4.114}$$

woraus man ablesen kann, dass der korrekte Ausdruck für den Wirkungsgrad nur für den Parameter $\gamma = 1$ gefunden wird. Damit ist klar, dass ein linearer Zusammenhang der Gesuchte ist:

$$b(\theta) \;=\; \theta + \theta_0 \;=\; T \quad . \tag{4.115}$$

Am niemals erreichbaren Nullpunkt muss gelten $\eta \to 1$ für $b(\theta) = T \to 0$. Mit der Erfahrung aus Gasthermometern im Arbeitsbereich nahe dem Idealgas kann man konstatieren $T = \theta[\circ C] + 273,2\text{grd}$.

4.3.3 Einige Konsequenzen aus dem 2. Hauptsatz

Hier arbeiten wir wieder mit den intensivierten Größen pro Mol eines Stoffes: z. B.: $C_V/[mol] \to c_v$ und $V/[mol] \to v$ usw.
Mit der Kenntnis des 2. Hauptsatzes und der mit ihm eingeführten Entropie s können wir die Beziehungen für die Wärmeaustausch

$$\frac{\delta q}{T} \;=\; \mathrm{d}s \;=\; \frac{c_v}{T}\mathrm{d}T + \frac{1}{T}\left[\left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_T + p\right]\mathrm{d}v \tag{4.116}$$

$$\frac{\delta q}{T} \;=\; \mathrm{d}s \;=\; \frac{c_p}{T}\mathrm{d}T + \frac{1}{T}\left[\left.\frac{\partial h}{\partial p}\right|_T - v\right]\mathrm{d}p \tag{4.117}$$

entscheidend vereinfachen. Dazu bedienen wir uns der Schwar'schen Relation für totale Differenziale

$$\frac{\partial}{\partial v}\left[\frac{c_v}{T}\right] \;=\; \frac{\partial}{\partial T}\left[\left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_T + p\right] \tag{4.118}$$

$$\frac{\partial}{\partial p}\left[\frac{c_p}{T}\right] \;=\; \frac{\partial}{\partial T}\left[\left.\frac{\partial h}{\partial p}\right|_T - v\right] \tag{4.119}$$

Anmerkung: Es gilt $\partial U/\partial V = \partial u/\partial v$. Wir erinnern uns an die Definitionen der Wärmekapazitäten $c_v = \partial u/\partial T|_V$ und $c_p = \partial h/\partial T|_p$, die, eingesetzt in Gln. (4.118) - (4.119), letztlich folgende Relationen liefern

$$\left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_T = \left.\frac{\partial u}{\partial v}\right|_T \;=\; T\left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_V - p \tag{4.120}$$

$$\left.\frac{\partial h}{\partial p}\right|_T \;=\; v - T\left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_p \quad . \tag{4.121}$$

Wir haben nun erreicht, dass die Abhängigkeiten der inneren Energie und der Enthalpie nur noch von der thermischen ZG bestimmt sind, die viel leichter experimentell zugänglich ist.
Geht man mit diesen Relationen in Gln. (4.116)-(4.117) erhält man

$$c_p - c_v = p\,v\,T\alpha\,\beta \quad , \tag{4.122}$$

mit dem isobaren Ausdehnungskoeffizienten

$$\alpha = \frac{1}{v}\left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_p \tag{4.123}$$

und dem isochoren Spannungskoeffizienten

$$\beta = \frac{1}{p}\left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_v \quad . \tag{4.124}$$

Nun sind die sonst experimentell schwerer zugänglichen spezifischen Wärmen leicht über die gut meßbaren Koeffizienten α und β bestimmbar, was eine erhebliche Vereinfachung darstellt. Es reicht für eine Bestimmung dieser wichtigen Größen, die thermische Zustandsgleichung des Materials zu kennen, um Aussagen über den Wärmeaustausch dieses Stoffes machen zu können.

4.4 Das thermodynamische Gleichgewicht

Die enorm wichtige Beziehung $\mathrm{d}S \geq 0$ für abgeschlossene System werden wir jetzt auf ein kombiniertes System anwenden, welches aus einem kleinen Untersystem (Entropie S) unseres Interesses und einem Wärmebad (Entropie S_u) besteht. Im Wärmebad sollen nur reversible Prozesse, $\mathrm{d}S_u = 0$, ablaufen können, im System sind auch irreversible Zustandsänderungen gestattet: isolierte man es von der Umgebung, gälte $\mathrm{d}S \geq 0$ – im Kontakt mit der Umgebung hat man $\mathrm{d}S = -\mathrm{d}S_u$ und vor allem $T\mathrm{d}S \geq \delta Q = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V$.
Zusammen ist das Kombi-System abgeschlossenen für das wir schreiben können:

$$\mathrm{d}S_{Ges} = \mathrm{d}S_u + \mathrm{d}S \geq 0 \quad .$$

Das Untersystem kann mit der Umgebung (Wärmebad) Energie, Arbeit usw. austauschen. Z.B. verrichten wir Arbeit δA oder geben Wärme δQ reversibel an die Umgebung ab, d. h. womit gilt $-\delta Q = \delta Q_u$ an die Umgebung reversibel „zugeführte“ – d.h. vom System abgegebene – Wärme. Diese

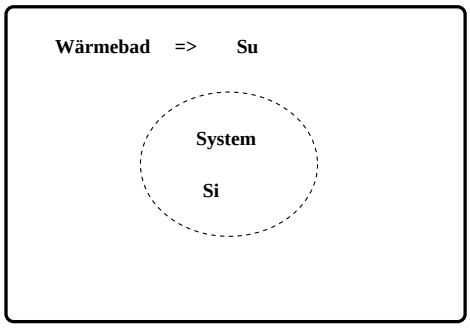


Abbildung 4.13:

Wärmeenergiebetrag führt zur Entropiezunahme in der Umgebung

$$\mathrm{d}S_u = -\frac{\delta Q}{T} \quad .$$

Die Gesamtentropiezunahme gemäß dem 2. HS lautet

$$\mathrm{d}S_{Ges} \;=\; \mathrm{d}S \;+\; \mathrm{d}S_u \;=\; \mathrm{d}S \;-\; \frac{\delta Q}{T} \;\geq\; 0$$

und mit dem 1. Hauptsatz

$$\frac{\delta Q}{T} \;=\; \frac{1}{T}\,\{\mathrm{d}U \;+\; p\,\mathrm{d}V\}$$

folgt letztlich die allgemeine Form der Zustandsänderung das System im Kontakt mit der Umgebung:

$$\mathrm{d}S \;-\; \frac{1}{T}\,\{\mathrm{d}U \;+\; p\mathrm{d}V\} \;\geq\; 0 \quad . \tag{4.125}$$

Bei reversibler Prozeßführung gewinnt man die *Gibbsche Fundamentalgleichung*

$$\mathrm{d}S \;=\; \frac{1}{T}\,\{\mathrm{d}U \;+\; p\mathrm{d}V\} \quad . \tag{4.126}$$

Wir werden in Zukunft noch oft ähnliche Kombi-Systeme mit Erfolg verwenden, wobei meistens das Wärmebad als sehr viel größer – und damit letztlich

unveränderlich (z.B. konstante Temperatur $T_u = T$) – als das betrachtete System angenommen wird.
Ein alternativer Ausdruck der Irreversibilität zu $\delta Q < T\,\mathrm{d}S$ kann nach Clausius für die Arbeitsleistung formuliert werden

$$\delta A_{irr} > \delta A_{rev} \quad . \tag{4.127}$$

Das bedeutet, dass bei irreversiblen Vorgängen ein höherer Arbeitsaufwand betrieben werden muss. Das Motto *„wer gut schmiert, der gut fährt“* meint nichts anderes, als die Minimierung irreversibler/dissipativer Prozesse, so dass nahezu aller Energieaufwand (Wärme, chemische Energie) z.B. in Bewegung statt in Wärme umgewandelt werden kann.
Doch leider heizen wir mit unseren Autos mehr den Planeten, als dass wir den gewünschten Effekt – nämlich die Bewegungsenergie – aus dem energetischen Aufwand (fossile Brennstoffe z.B.) holen. Im Zeichen der Klimaerwärmung und aber auch mit Hinblick auf die **Erhaltung unserer Art** wird die Menschheit diese Energieverschwendung – ja den Raubbau an der Natur – gründlich zu überdenken haben. Und da wird das *Kyoto* Protokoll nicht reichen – fürchte ich!

4.5 Die thermodynamischen (td) Potenziale

4.5.1 Innere Energie U

Aus der allgemeinen Zustandsänderung (4.125) bzw. $\delta Q < T\,\mathrm{d}S$ folgt unmittelbar

$$\mathrm{d}U = \delta Q - p\,\mathrm{d}V \leq T\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V \quad , \tag{4.128}$$

gleichbedeutend mit einem Minimum der inneren Energie $U(S,V)$ für isochore & adiabatische Prozesse $\Leftrightarrow$ $\mathrm{d}U < 0$.
Viele Prozesse sind nicht (!) isochor oder adiabatisch $\Rightarrow$ was es vorteilhaft erscheinen läßt, weitere td-Potentiale zu definieren. Aber zunächst werden wir die relevanten Relationen für die innere Energie $U(S,V)$ formulieren.

a)

Die Definition des vollständigen Differenizials führt auf die Beziehungen die Temperatur

$$T = \left.\frac{\partial U}{\partial S}\right|_V$$

man erinnere sich des 0. Hauptsatzes: $\left.\frac{\partial U}{\partial S}\right|_V = \frac{1}{\left.\frac{\partial S}{\partial U}\right|_V} = T$; und den Druck

b)

$$p = -\left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_S$$

Die **Maxwellschen Relationen** folgen aus der Schwarzscher Bedingung für ein totales Differential:

$$-\frac{\partial p}{\partial S}\Big|_V = \frac{\partial T}{\partial V}\Big|_S$$

Weitere Beziehungen ergeben sich aus Umstellung von Gl. (4.128) zur Gibbs-Fundamentalgleichung (reversibel):

- $\mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}U}{T} + \frac{p}{T}\mathrm{d}V \Rightarrow \left.\frac{\partial S}{\partial U}\right|_V = \frac{1}{T};\ \left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_U = \frac{p}{T}$
- $\mathrm{d}V = -\frac{\mathrm{d}U}{p} + \frac{T}{p}\mathrm{d}S \Rightarrow \left.\frac{\partial V}{\partial U}\right|_S = -\frac{1}{p};\ \left.\frac{\partial V}{\partial S}\right|_U = \frac{T}{p}$

4.5.2 Die Enthalpie H

Über eine Legendre-Transformation

$$\begin{aligned} H &= U + pV \qquad (4.129) \\ \mathrm{d}H &= \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p \leq T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p \end{aligned}$$

so dass folgt:

$$\mathrm{d}H \leq T\,\mathrm{d}S + V\,\mathrm{d}p \quad . \qquad (4.130)$$

Bei adiabatischen & isobaren Zustandsänderungen nimmt H ein Minimum an $\Leftrightarrow$ $\mathrm{d}H < 0$. Beim isobaren Vorgang entspricht die Enthalpie dem Wärmevorrat des Systems ($\mathrm{d}H = \delta Q \leq T\mathrm{d}S$)

Beziehungen im Gleichgewicht

$$T = \left.\frac{\partial H}{\partial S}\right|_p \quad ; \quad V = \left.\frac{\partial H}{\partial p}\right|_S \quad .$$

Maxwell-Relationen (GGW)

$$\left.\frac{\partial T}{\partial p}\right|_S = \left.\frac{\partial V}{\partial S}\right|_p \quad .$$

Auch hier sind durch Umstellen von $\mathrm{d}H \leq T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p$ weitere Beziehungen im GGW ableitbar.

4.5.3 Freie Energie F

Legendre Transformation:

$$F = U - T\,S$$

Damit erhalten wir analog zu obigen Fällen durch Differenzierne, & Verwendung der Gibbschen Fundamentalgleichunginkl. $T\,\mathrm{d}S \geq \delta Q$ das vollständige Differenzial der freien Energie

$$\mathrm{d}F \leq -p\,\mathrm{d}V - S\,\mathrm{d}T \quad , \tag{4.131}$$

womit diese bei isochoren und isothermen Prozessen im GGW ein Minimum annimmt $\Leftrightarrow$ $\mathrm{d}F < 0$. Bei isthermen Prozessen $\mathrm{d}T = 0$ stellt sie die Arbeitsleitung durch das System dar: $\mathrm{d}F \leq -p\,\mathrm{d}V$.

GGW-Beziehungen

$$-p = \left.\frac{\partial F}{\partial V}\right|_T \quad ; \quad -S = \left.\frac{\partial F}{\partial T}\right|_V$$

Maxwell-Relationen (GGW)

$$\left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_V = \left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_T$$

Die freie Energie enspricht bei isothermer Zustandsänderung der vom System verrichteten Arbeit:

$$\mathrm{d}F \;\leq\; -\,p\,\mathrm{d}V \;-\; S\mathrm{d}T \;\Rightarrow\; \mathrm{d}F \;\leq\; \delta A$$

woraus man einem Minimum von F ein Maximum von A der Arbeit zuordnen kann.

4.5.4 Die freie Enthalpie G

Im Hinblick auf die statistische Thermodynamik sind die freie Enthalpie zusammen mit der freien Energie (und Kombinationen daraus wie z.B. das großanonische Potential $\Phi = F - G$) die wesentlichen thermodynamischen Potentiale! Die freie Enthalpie ist durch die Legendre Transformation

$$G = U + pV - TS = H - TS = F + pV$$

definiert. Aus der allgemeinen Zustandsänderung (4.125), der GGW-Bedingung $T\,\mathrm{d}S \;\geq\; \delta Q$ erhalten wir ...und Bildung des totalen Differenzials:

$$\mathrm{d}G = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T \leq T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T$$

erhalten wir das totale Differenzial der freien Enthalpie

$$\mathrm{d}G \;\leq\; V\,\mathrm{d}p \;-\; S\,\mathrm{d}T \quad . \tag{4.132}$$

Für isobare und isotherme Vorgänge hat G ein Minumum $\Leftrightarrow$ $\mathrm{d}G \;<\; 0$. Analog lauten die weiteren Relationen

Beziehungen

$$V \;=\; \left.\frac{\partial G}{\partial p}\right|_T \quad ; \quad -\,S \;=\; \left.\frac{\partial G}{\partial T}\right|_p$$

Maxwell-Relation(en)

$$\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_p \;=\; -\,\left.\frac{\partial S}{\partial p}\right|_T$$

Die δ bedeuten jeweils Variation der Größe und das festgehaltene M steht für die Masse des Systems - die wir erst in folgenden Abschnitten variieren.

Tabelle 4.1: Zusammenfassung: Thermodynamischen Potentiale im Gleichgewicht (für Gase & Flüssigkeiten)

Potential	vollst. Differential	partielle Ableitungen	Maxwell-Relationen
$U(S,V)$	$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$	$\frac{\partial U}{\partial S}\Big\vert_V = T$ $\frac{\partial U}{\partial V}\Big\vert_S = -p$	$\frac{\partial T}{\partial V}\Big\vert_S = -\frac{\partial p}{\partial S}\Big\vert_V$
$H(S,p) = U + pV$	$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p$	$\frac{\partial H}{\partial S}\Big\vert_V = T$ $\frac{\partial H}{\partial V}\Big\vert_S = V$	$\frac{\partial T}{\partial p}\Big\vert_S = \frac{\partial V}{\partial S}\Big\vert_p$
$F(T,V) = U - TS$	$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V$	$\frac{\partial F}{\partial T}\Big\vert_V = -S$ $\frac{\partial F}{\partial V}\Big\vert_T = -p$	$\frac{\partial S}{\partial V}\Big\vert_T = \frac{\partial p}{\partial T}\Big\vert_V$
$G(T,p) = F + pV$	$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p$	$\frac{\partial G}{\partial T}\Big\vert_p = -S$ $\frac{\partial G}{\partial p}\Big\vert_T = V$	$\frac{\partial S}{\partial p}\Big\vert_T = -\frac{\partial V}{\partial T}\Big\vert_p$

Tabelle 4.2: Zusammenfassung der Gleichgewichts-Bedingungen

Variable	notwendig	hinreichend
S,V	$\delta U\big\vert_{S,V,M} = 0$	$\delta^2 U\big\vert_{S,V,M} > 0;\ \mathrm{d}U \leq T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$
S,p	$\delta H\big\vert_{S,p,M} = 0$	$\delta^2 H\big\vert_{S,p,M} > 0;\ \mathrm{d}H \leq T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p$
T,V	$\delta F\big\vert_{T,V,M} = 0$	$\delta^2 F\big\vert_{T,V,M} > 0;\ \mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V$
T,p	$\delta G\big\vert_{T,p,M} = 0$	$\delta^2 G\big\vert_{T,p,M} > 0;\ \mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p$

4.5.5 Bemerkungen zum ungehemmten und gehemmten GGW

Ungehemmtes GGW

Ein völlig ungehemmtes System ist **isotherm** und **isobar**:

WARUM? $\Leftrightarrow$ Die Entropie S nimmt globales Maximum ein – alle am System vorgenommenen virtuellen Änderungen „können nur bergab“ führen $\Leftrightarrow$ $\delta S \leq 0$.
Um zu zeigen, dass $T = konstant$ und $p = konstant$ gelten müssen, betrachten wir Volumen $V = V_1 + V_2$, welches in zwei Teilvolumina V_1 und V_2 aufgeteilt (Zwischenwand) sein möge — es befinde sich im ungehemmten GGW. Wir nehmen virtuelle Zustandsänderungen $\delta U_1 = -\delta U_2$ und $\delta V_1 = -\delta V_2$ vor und berechnen die virtuelle Entropieänderung (Verringerung) über Gibbs

$$\delta S = \delta S_1 + \delta S_2 = \frac{1}{T_1}\left(\delta U_1 + p_1 \delta V_1\right) + \frac{1}{T_2}\left(\delta U_2 + p_2 \delta V_2\right) \tag{4.133}$$

$$= \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right]\delta U_1 + \left[\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2}\right]\delta V_1 \leq 0 \ , \tag{4.134}$$

wobei das GGW auf zweierlei Weise ehergestellt werden kann: (a) $\delta U_1 = 0$ und $\delta V_1 = 0$ $\Leftrightarrow$ **gehemmtes GGW!**
ODER (b) es gelte $T_1 = T_2$ und $p_1 = p_2$ $\Leftrightarrow$ es herrscht ein **ungehemmtes GGW!**

Gehemmtes GGW

Beim gehemmten GGW treten in der Gibbschen Fundamentalgleichung noch innere Bedingungen (weitere kanonisch-konjuierte ZG's – Einstein Summen) hinzu:

$$T\mathrm{d}S \;=\; \mathrm{d}U \,+\, p\mathrm{d}V \,+\, X_i\mathrm{d}x_i \quad . \tag{4.135}$$

Steht das gehemmte System außerdem noch mit einer Umgebung im GGW (siehe Abschnitt 4.4) – gilt also

$$\delta Q \;=\; -\delta Q_u \;=\; \mathrm{d}U \,+\, p\mathrm{d}V$$

muss ja außerdem wegen $\mathrm{d}S + \mathrm{d}S_U \geq 0$ gelten

$$T\mathrm{d}S \;\geq\; \mathrm{d}U \,+\, p\mathrm{d}V \quad .$$

Beides Verglichen ergibt sofort (Einstein Summenschreibweise!)

$$X_i\delta x_i \;=\; \delta S \;\geq\; 0 \tag{4.136}$$

– die Bedingung für das gehemmte GGW.

Beispiel: Wieder sei ein Zylindervolumen $V = V_1 + V_2$ gegeben, welches durch eine festgehaltene Scheidewand getrennt wird und damit nicht im globalen-ungehemmten GGW ist: d. h. z.B. die Drücke seien unterschiedlich $\Rightarrow\; p_1 \neq p_2$. Zur Auswertung ziehen wir wieder Gibbs Fundamental zu Rate:

$$\mathrm{d}S \;=\; \frac{\delta Q}{T} \;=\; \frac{\mathrm{d}U \,-\, \delta A}{T}$$

und ich frage nach der virtuellen Arbeit δA wenn ich die Volumina virtuell ändere $\mathrm{d}V_1 = -\mathrm{d}V_2$

$$\delta A \;=\; -\,p_1\mathrm{d}V_1 \,-\, p_2\mathrm{d}V2 \;=\; -\,p_1\mathrm{d}V_1 \,-\, p_2\,(\mathrm{d}V - \mathrm{d}V_1) \;=\; (p_2 - p_1)\mathrm{d}V_1 \,-\, p_2\mathrm{d}V$$

womit wir eingesetzt in oben die GGW-Bedingung erhalten:

$$\mathrm{d}S \;=\; \frac{1}{T}\,\{\mathrm{d}U \,+\, p_2\mathrm{d}V \,+\, (p_1 - p_2)\mathrm{d}V_1\} \quad . \tag{4.137}$$

Wir sehen zunächst, dass wir in der Tat mehr unabhängige Variable brauchen (hier 3: U, V und V_1) und steht besagtes System mit der Umgebung im GGW: $\mathrm{d}V = 0$ und $\mathrm{d}U = 0$ dann folgt auch sofort eine GGW-Bdingung der Form (4.136)

$$(p_1 - p_2)\mathrm{d}V_1 \;\geq\; 0 \quad . \tag{4.138}$$

Hier haben wir wieder die Wahl, die Hemmung aufrecht zu erhalten $\mathrm{d}V_1 = 0$, wobei die Drücke unterschiedlich bleiben können — oder auch, es kann ein Ausgleich $p_1 = p_2$ stattfinden, in dessen Folge die Entropie wächst, denn wir hatte ja vorher ein gehemmtes GGW vorliegen.

4.5.6 Gleichgewicht – Stabilität verallgemeinerte Suszeptibilitäten

Einige Bemerkungen zu den notwendigen und hinreichenden Bedingungen der GGW-Extrema der thermodynamischen (td) Potenziale, welche aus Sicht der Differenzialrechnung für Funktionen einer unabhängigen Variablen einleuchtend sind. Da gilt offenbar für ein Maximum (Minimum) bei x_0

$$f'(x_0) \;=\; 0 \quad \text{und} \quad f''(x_0) \;<(>)\; 0 \quad . \tag{4.139}$$

In den Tabellen sind aber die in der Thermodynamik üblichen Variationen (die in der Regel als differentiell anzusehen sind) angegeben. Deshalb wollen wir diese Variationen und die Extremalbedingungen (4.139) nochmal ausgehend von der Taylorentwicklung

$$\begin{aligned} f(x+\delta x) &= f(x) \,+\, f'(x)\,\delta x \,+\, \frac{1}{2} f''(x)\,\delta x^2 \ldots \\ &= f(x) \,+\, \delta f(x) \,+\, \frac{1}{2}\delta^2 f(x) \ldots \end{aligned} \tag{4.140}$$

in Relation setzen – was für eine Dimension noch recht trivial anmuten mag – um es dann auf mehrdimensionale Systeme x_i mit $i \in (1,n)$ übertragen. Die Variation erster Ordnung liegt auf der Hand $\delta f(x) = f'(x)\delta x$, aber jene zweiter Ordnung sollte man doch eingehender betrachten:

$$\delta^2 f(x) \;=\; \delta\left\{f'(x)\delta x\right\} \;=\; \delta\left[f'(x)\right]\delta x + f'(x)\delta^2(x) \quad ,$$

wobei wir hier δ wie einen Differenzialoperator verwendet haben, wie es auch bei der Variation sein sollte. Die zweifache Variation der linearen Funktion x ergibt natürlich $\delta^2(x) = \delta(1\delta x) = 0$, womit man erhält

$$\delta^2 f(x) \;=\; \underbrace{\delta\left[f'(x)\right]}_{=f''(x)\delta x}\,\delta x \;=\; f''(x)\,\delta x^2 \tag{4.141}$$

was die Umformung in der Taylorentwicklung (4.140) begründet.
Damit werden auch die hinreichenden Bedingungen für ein Minimum (Maximum) bei $x = x_0$, $\delta^2 f(x) > 0$, ($\delta^2 f(x) < 0$), mit der Taylorentwicklung (4.140) sofort einsichtig.

Nun sollen die Potenziale von n Variablen x_i abhängen, so dass wir für die Entwicklung geschrieben werden kann (Einstein-Summen)

$$f(x_1 + \delta x_1, ..., x_n + \delta x_n) \;=\; f(x_1, ..., x_n) \;+\; \delta\,[f] \;+\; \frac{1}{2}\delta^2 f \ldots \tag{4.142}$$

mit

$$\delta f \;=\; \frac{\partial f}{\partial x_i}\delta x_i$$

und

$$\delta^2 f \;=\; \delta\left[\frac{\partial f}{\partial x_i}\right]\delta x_i \;=\; \frac{\partial^2 f}{\partial x_j \partial x_i}\,\delta x_i\,\delta x_j \quad , \tag{4.143}$$

also:

$$\delta\left[\frac{\partial f}{\partial x_i}\right] \;=\; \frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j}\delta x_j \quad . \tag{4.144}$$

Damit unsere Funktion f ein Maximum (Minimum) ist, muss die quadratische Form (4.143) negativ (positiv) definit sein. Die Faktoren der 2. Ableitungen bilden die Komponenten der Hesse'schen Matrix $\mathcal{H}$ deren Determinante $\det\mathcal{H} > 0$ positiv sein muss, damit ein Extremum vorliegt. Damit die Funktion f ein lokales Maximum (Minimum) hat, müssen die Eigenwerte von $\mathcal{H}$ negativ (positiv) sein, was dann auch negative (positive) Definitheit der quadratischen Form definiert. Alternativ kann formuliert werden, efüllen die Diagonalkomponenten $f_{,x_i x_i} < 0$ ($f_{,x_j x_j} > 0$) so hat die Funktion ein Maximum (Minimum) – praktisch wie für 1 Unabhängige: $f''(x) < (>)0$ – wie gehabt.

Nun zu den td-Stabilitäten — ergo Maximum der Entropie $\delta^2 S \;<\; 0$ oder alternativ Minima der td Potenziale $\delta^2 F$; $\delta^2 G ... \;> 0$.
Für ein System mit Umgebung hatte wir die GGW-Bedingung (4.126), so dass wir für deren Variation schreiben können (Einstein-Summen)

$$\delta S \;=\; \frac{\delta U}{T} \;+\; \frac{p}{T}\delta V \;-\; \frac{\mu_i}{T}\delta N_i$$

und für Variation 2. Ordnung können wir nach dem oben Gesagtem (Gl. (4.143))

$$\delta^2 S \;=\; \delta\left(\frac{1}{T}\right)\delta U \;+\; \delta\left(\frac{p}{T}\right)\delta V \;-\; \delta\left(\frac{\mu_i}{T}\right)\;\delta N_i \tag{4.145}$$

formulieren. Die Ausdrücke in den Klammern hängen natürlich wieder von U, V, N_i ab und die anstehende Aufgabe wird sein, zu bestimmen, unter welche Bedingungen die Klammerausdrücke für $\delta^2 S < 0$ ein negativ definiter Ausdruck entsteht. Der Einfachheit halber werden wir die thermischen $\delta(1/T)$, mechanischen $\delta(p/T)$ und chemischen $\delta(\mu_i/T)$ Stabilitätsbedingungen separat untersuchen – obgleich das gekoppelte Problem der Stabilitäts-Bedingungen weitaus komplexer zu zeigen ist.
Zunächst betrachten wir die thermische Stabilität, wobei die anderen Variablen $\delta V = \delta N_i$ zunächst festgehalten werden. In dem Fall bleibt zu zeigen, unter welchen Umständen

$$\delta^2 S \;=\; \delta\left(\frac{1}{T}\right)\delta U \;<\; 0 \tag{4.146}$$

gilt, wofür wir umformen

$$\delta\left(\frac{1}{T}\right) \;=\; -\frac{\delta T}{T^2} \;\text{ und }\; \delta U \;=\; \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N_i}\delta T \;=\; C_V\,\delta T \tag{4.147}$$

und damit erhalten

$$\delta^2 S \;=\; -\frac{C_V}{T^2}\,\delta T^2 \quad . \tag{4.148}$$

Man kann auch U als Unabhängige wählen, so dass gilt $\delta T = (\partial T/\partial U)_{V,N_i}\delta U = \delta U/C_V$ und aus Gl. (4.148) wird

$$\delta^2 S \;=\; -\frac{C_V}{T^2}\,\delta T^2 \;=\; -\frac{\delta U^2}{C_V\,T^2}. \tag{4.149}$$

Damit aber auch die GGW-Bedingung $\delta^2 S < 0$ erfüllt ist, muss gelten $C_V > 0$.
Mit der Enthalpie können wir schreiben

$$\begin{aligned}\delta S \;&=\; \frac{1}{T}\delta\left[U + pV\right] - \frac{V}{T}\delta p - \frac{\mu_i}{T}\delta N_i \\ &=\; \frac{\delta H}{T} - \frac{V}{T}\delta p - \frac{\mu_i}{T}\delta N_i\end{aligned} \tag{4.150}$$

so dass wir für $\delta p = \delta N_i = 0$ erhalten mit der Wärmekapazität $C_p = (\partial H/\partial T)_{p,N_i}$ analoge Beziehungen:

$$\delta^2 S \;=\; -\frac{C_p}{T^2}\,\delta T^2 \;=\; -\frac{\delta H^2}{C_p\,T^2}. \tag{4.151}$$

Auch hier gilt wieder für die Materialparameter $C_p > 0$, sowie auch $C_V > 0$, damit die GGW-Bedingung für das Maximum der Entropie S erfüllt ist.
Als nächstes beleuchten wir mechanische Zustandsänderungen bei die Teilchenzahlen und Temperatur festhalten: $\delta T = \delta N_i = 0$. In dem Fall ist die Variation 2. Ordnung der Entropie

$$\begin{aligned}
\delta^2 S &= \delta\left(\frac{p}{T}\right)\delta V = \frac{1}{T}\,\delta p\,\delta V \\
&= \frac{1}{T}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,N_i}\delta p^2 = -\frac{V}{T}\,\kappa_T\,\delta p^2 && (4.152)\\
&= \frac{1}{T}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,N_i}\delta V^2 = -\frac{1}{TV\kappa_T}\,\delta V^2 && (4.153)
\end{aligned}$$

mit dem isothermen Kompressionsmodul

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,N_i} > 0 \ . \qquad (4.154)$$

Man kann auch für adiabatische Prozesse, $\delta S = 0$ die Stabilität untersuchen, nur müssen wir da die innere Energie als Potenzial U heranziehen, die ein Minimum annehmen muss: $\delta U = 0$, $\delta^2 U > 0$. Die innere Energie lautet in dem Fall einfach: $\delta U = -p\delta V$, so dass wir gemäß Gl. (4.143) schreiben können:

$$\begin{aligned}
\delta^2 U &= -\delta p\,\delta V \\
&= -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{S,N_i}\delta V^2 = \frac{1}{V\kappa_S}\,\delta V^2 && (4.155)\\
&= -\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{S,N_i}\delta p^2 = V\kappa_S\,\delta p^2 && (4.156)
\end{aligned}$$

wobei wir hier die adiabatische Kompressibilität

$$\kappa_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{S,N_i} > 0 \ . \qquad (4.157)$$

eingeführt haben. Beide Kompressibilitäten müssen also positiv sein, wenn stabiles GGW herrschen soll – man erinnere sich an die Diskussion zum van der Wals Gas, wo in einem Bereich diese Module negativ waren und wir die

Maxwell-Konstruktion bemühen mussten, um das Problem zu beheben.

Auch für die chemischen Reaktionen kann analoge Bedingungen ableiten, die ich hier nur angeben will, weil das Prozedere immer wieder dasselbe ist. Bei verschiedenen Komponenten μ_i, N_i muss für die Stabilität die Matrix $\partial\mu_i/\partial N_j$ positiv definit sein, damit die Stabilitätsbedingungen erfüllt sind.

Ein Beispiel kombinierter Zustandsänderungen wollen wir der Vollständigkeit halber auch noch angeben, um zu zeigen, dass dieses Konzept unter allen Bedingungen physikalisch vernünftige Fakten liefert. Wir nehmen ein thermisch-mechanisches System an ($\delta N_i = 0$), so dass man für die Variation 2. Ordnung für die Entropie schreiben kann

$$\delta^2 S \;=\; \delta\left(\frac{1}{T}\right)\delta U \;+\; \delta\left(\frac{p}{T}\right)\delta V \quad . \tag{4.158}$$

Als unabhängige Variable wählen wir T und V, so dass folgende Variationen benötigt werden:

$$\delta\left(\frac{1}{T}\right) \;=\; -\frac{\delta T}{T^2} \quad , \quad \delta U \;=\; C_V\,\delta T \;+\; \frac{\partial U}{\partial V}\,\delta V$$

$$\delta\left(\frac{p}{T}\right) \;=\; \frac{\delta p}{T} \;-\; \frac{p}{T^2}\,\delta T \quad , \; \delta p = \frac{\partial p}{\partial V}\delta V + \frac{\partial p}{\partial T}\delta T$$

Eingesetzt in Gl. (4.158) erhält man:

$$\begin{aligned}\delta^2 S \;&=\; -\frac{C_V}{T^2}\,\delta T^2 \;-\; \frac{1}{V\kappa_T}\delta V^2 \;+\\ &-\; \frac{1}{T^2}\left\{\frac{\partial U}{\partial V} - T\frac{\partial p}{\partial T} + p\right\}\delta T\delta V \quad .\end{aligned}$$

Aus dem 2. Hauptsatz nach Gl. (4.120) folgt unmittelbar, dass die letzte geschweifte Klammer verschwindet, so dass folgt

$$\delta^2 S \;=\; -\frac{C_V}{T^2}\,\delta T^2 \;-\; \frac{1}{V\kappa_T}\delta V^2 \quad . \tag{4.159}$$

Es ist offensichtlich, dass auch hier für die Stabilität gelten muss $C_V > 0$ und $\kappa_T > 0$, wie schon oben gezeigt.

4.5.7 Gibbs-Helmholtzsche Differentialgleichungen

Problem: die innere Energie $U(S,V)$ sei bekannt, und wir suchen die freie Enthalpie G.

$$G \;=\; U(S,V) + pV - TS \quad .$$

Hierbei handelt es sich noch nicht um ein td Potenzial, es müssen noch die Größen $S(p,T)$ und $V(p,T)$ in den unabhängigen Variablen in p und T ausgedrückt werden.

$$G(S,V) \;=\; U(S,V) - \left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_S V - \left.\frac{\partial U}{\partial S}\right|_V S$$

In dieser Gleichung müssen die Beziehungen $p(s,V) = -\frac{\partial}{\partial V}U(S,V)\big|_S$ und $T(S,V) = \frac{\partial}{\partial S}U(S,V)\big|_V$ nach $S(p,T)$ und $V(p,T)$ (Zustandsgleichung) aufgelöst werden $\Rightarrow$ $G\left(S(p,T),V(p,T)\right)$. Mit den Definitionen $U = F + TS$; $H = G + TS$ und den im Zusammenhang mit den Potenzialen definierten Beziehungen erhalten wir letztlich die Differentialgleichungen von Helmholtz und Gibbs:

$$F \;=\; U + \left.\frac{\partial F}{\partial T}\right|_V T \tag{4.160}$$

$$G \;=\; H + \left.\frac{\partial G}{\partial T}\right|_p T \tag{4.161}$$

die den Schlüssel zur Verbindung zwischen TD und Statistik in sich bergen. Damit kann man $z.B.$ die kalorische Zustandsgleichung so schreiben

$$U(T,V) = F(T,V) - \frac{\partial F}{\partial T}\big|_V T \quad . \tag{4.162}$$

Diese Differentialgleichungen (4.160) - (4.162) haben die Form von Legendre-Transformationen, deren Bedeutung im Folgenden kurz umrissen wird.

4.5.8 Legendre-Transformation (LT)

Gegeben sei eine Funktion $f(x)$

$$\mathrm{d}f = \frac{\partial f}{\partial x}\mathrm{d}x = p(x)\mathrm{d}x$$

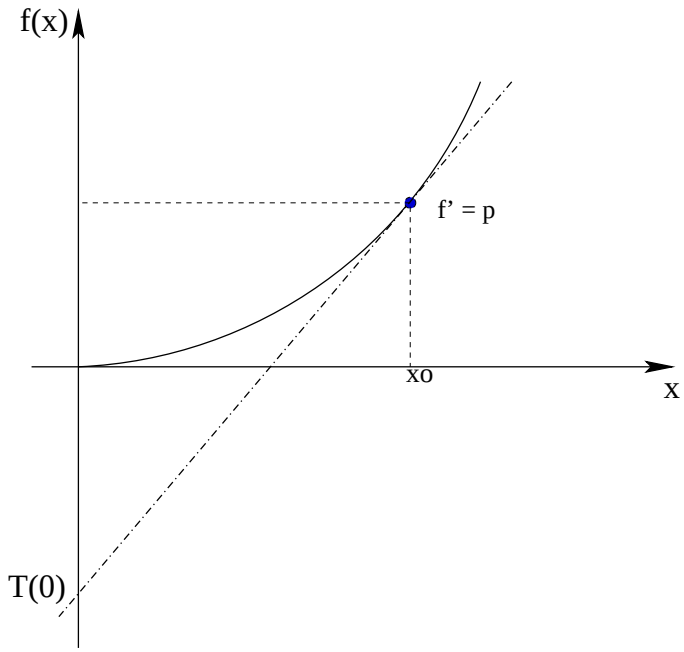


Abbildung 4.14: Zur Legendre Transformation

mit der Steigung $p(x) = f'$ im Punkt x.
Suche nun mit LT Funktionen $g(p) \Leftrightarrow f(x)$ eine eindeutige Zuordnung von $g(p)$ aus $f(x)$ wie folgt. Dazu betrachte ich die Tangentialgleichung als Entwicklung um den Punkt x_0

$$T(x) \;=\; T_0 \,+\, f'(x_0)\cdot(x - x_0) \;=\; f(x_0) \,+\, f'(x_0)\cdot(x - x_0)$$

und erhalte für $x \to 0$

$$T(0) \;=\; f(x_0) \,-\, f'(x_0)\, x_0 \;=\; g(x_0)$$

den Schnittpunkt mit der y-Achse. Man bezeichnet

$$g(x) \;=\; f(x) \;-\; x\,\frac{\partial f}{\partial x} \;=\; f(x) \;-\; x\,p \tag{4.163}$$

als Legendre-Transformierte mit $p \Rightarrow$ als neuer Variable.
Zur *geometrischen* Bedeutung: Es gilt unmittelbar

$$g'(x) \;=\; f'(x) \,-\, p \;=\; 0 \;\text{ da gilt }\; p \;=\; f' \;=\; \frac{\partial f}{\partial x}$$

d.h., $\Rightarrow g(x)$ hat in x ein Extremum. Abbildung 4.14 sowie die Definition impliziert, dass für g gilt

$$\mathrm{d}g \;=\; \left(p - \frac{\partial f}{\partial x}\right)\mathrm{d}x \;-\; x\,\mathrm{d}p \;=\; -\,x\,\mathrm{d}p \quad , \tag{4.164}$$

also eine Funktion der Variable p ist. Sie stellt geometrisch den Schnittpunkt $g(p) = T(0)$ der Tangente mit der y-Achse dar, wie in Abbildung 4.14gezeigt ist. Existiert zur Funktion $p = f'(x)$ die inverse Funktion $x = f'^{(-1)}(p)$, dann lautet die explizite Form der Legendre Transformation

$$g(p) \;=\; f\left\{f'^{(-1)}(p)\right\} \;-\; f'^{(-1)}(p)\,p \quad . \tag{4.165}$$

Das ist natürlich nur der Fall wenn die Ableitung $p = f'$ eine eineindeutige Funktion ist, also jedem Wert von x ist eindeutig nur 1 Wert p zuzuordnen.

4.5.9 Td-Potenziale für das ideale Gas

Für ein ideales Gas konnten wir schreiben

$$pV \;=\; nRT \;=\; NkT \;;\; \mathrm{d}U \;=\; \left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_V \mathrm{d}T \;=\; C_V\,\mathrm{d}T \;;$$

$\Rightarrow U = C_V(T - T_0) + U_0$, mit $C_V = (3/2)Nk$. Mit der Gibbschen-Fundamentalgleichung

$$\mathrm{d}S = \frac{C_V}{T}\mathrm{d}T + \frac{nR}{V}\mathrm{d}V$$

erhält man durch integrieren $\mathrm{d}S$:

$$\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_V \;=\; \frac{C_V}{T} \;\Rightarrow\; C_V \ln\frac{T}{T_0} \;;\quad \left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_T \;=\; \frac{nR}{V} \;\Rightarrow\; Nk\ln\frac{V}{V_0}$$

also:

$$\int \mathrm{d}S = S - S_0 = C_V \ln\frac{T}{T_0} + nR\ln\frac{V}{V_0} \tag{4.166}$$

Nach Auflösen nach T:

$$\Leftrightarrow \frac{1}{C_V}\left(S - S_0 + Nk\ln\frac{V_0}{V}\right) = \ln\frac{T}{T_0} \Rightarrow T = T_0 \exp\left[\frac{S-S_0}{C_V} + \frac{nR}{C_V}\ln\frac{v_0}{V}\right]$$

kann man letztlich die innere Energie $U = (3/2)Nk(T-T_0)+... = (3/2)nR(T-T_0)...$ gewinnen

$$T = T_0 \mathrm{e}^{\left(\frac{S-S_0}{C_V}\right)} \cdot \left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{nR}{C_V}}$$

mit $R = c_p - c_V$. Man beachte, dass extensive Größen durch Relationen wie $C_V = N\tilde{c}_V$ oder auch auf das Mol bezogen, $C_V = nc_V$ (die Tilde in deutet hier auf den Unterschied – Bezug auf's Mol im Vergleich zum Bezug auf das Teilchen/die Teilchen hin).

$$\Leftrightarrow T = T_0 \mathrm{e}^{\left(\frac{S-S_0}{C_V}\right)} \cdot \left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{C_P-C_V}{C_V}} = T_0 \left(\frac{V}{V_0}\right)^{1-\gamma} \cdot \exp\left(\frac{S-S_0}{C_V}\right)$$

womit wir für die innere Energie erhalten

$$U(S,V) = C_V T_0 \left\{\left(\frac{V}{V_0}\right)^{1-\gamma} \mathrm{e}^{\frac{\Delta S}{C_V}} - 1\right\} + U_0$$

weiter: Nach S auflösen: F, H, G bestimmen

4.6 Nernstsches Wärmetheorem: 3. Hauptsatz

Bisher hat uns jeder Hauptsatz eine neue Zustandsvariable beschert (0: T, 1: U, 2: S). Dieser Tradition folgt der dritte nicht! Er legt vielmehr das Verhalten von $S(T)$ bei $T \to 0$ fest.
Nach Vorarbeiten von Nernst formulierte Planck später, dass **unabhängig vom Stoff, Druck, Volumen, Aggregatzustand ... die Entropie S bei der Temperatur $T \to 0$ einen universalen, absoluten Wert S_0 annimmt und der als Null angenommen werden kann.** Somit führt dieser Satz eine universelle Normierung der thermodynamischen Potenziale ein.

Dieser Satz ist vor allem bei Stoffgemischen von wesentlicher Bedeutung, denn dort könnten ja die verschiedenen Komponenten auch unterschiedliche Entropiekonstanten haben, was eine Bestimmung thermodynamischer Potenziale unmöglich machen würde. Da der 1. und 2. Hauptsatz nur die Differenziale $\mathrm{d}S$ enthält, und Integrationen bei der Berechnung der Zustandsfunktionen S, F, G einem immer eine absolute Konstante S_0 beschert, macht der 3. Hauptsatz eine quantitative Behandlung im Grunde erst möglich.

Zur Begründung dieses Satzes gehen wir von den Nernstschen Untersuchungen aus, die danach um die Plancksche Formulierung(en) erweitert wird.

4.6.1 Nernstsche Ableitung d. 3. HS

Wir betrachten ein System mit $\mathrm{d}V = \mathrm{d}T = 0$, indem intern chemische Reaktion ablaufen mögen. Wir untersuchen entsprechend der Bedingungen die freie Energie $F(T, V)$ des Systems, wobei F_1 den Wert vor chemischer Reaktion bezeichnet, und F_2 jenen danach kennzeichnet. Für die Differenz $\Delta F = F_2 - F_1$ können wir nach den Helmholtzschen Gleichungen schreiben

$$\Delta F = \Delta U + T \left.\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right|_V \tag{4.167}$$

Da die isochore Prozessführung keine Arbeitsleistung $\delta A = -p\mathrm{d}V = 0$ gestattet, ist $\Delta U = U_2 - U_1$ auch die Wärmetönung W_V, die nach der chemischen Reaktion am System beobachtet wird. Somit können wir auch für Gl. (4.167)

schreiben

$$\Delta F = W_V + T \left.\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right|_V \tag{4.168}$$

Untersucht man die Grenze $T \to 0$ unter der Vorraussetzung dass $\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \ll \infty$ endlich ist (wir werden später zeigen, dass sogar $\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \to 0$ gilt), erhält man

$$\lim_{T\to 0} \Delta F = \lim_{T\to 0} W_V \quad . \tag{4.169}$$

Differenziation des Ausdrucks (4.168) liefert

$$\begin{aligned}
\left.\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right|_V &= \left.\frac{\partial W_V}{\partial T}\right|_V + \left.\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right|_V + T \left.\frac{\partial^2 \Delta F}{\partial T^2}\right|_V \\
\left.\frac{\partial W_V}{\partial T}\right|_V &= -T \left.\frac{\partial^2 \Delta F}{\partial T^2}\right|
\end{aligned}$$

und Grenzwertbildung ergibt

$$\lim_{T\to 0} \left.\frac{\partial W_v}{\partial T}\right|_V = 0 \quad , \tag{4.170}$$

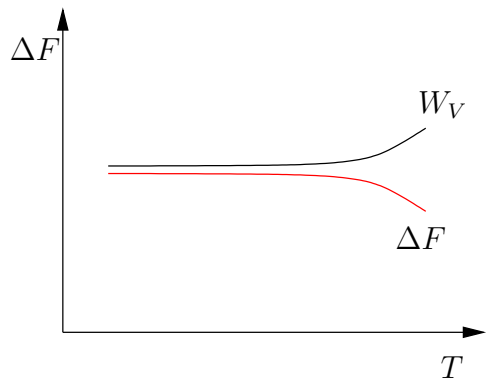
natürlich auch nur wenn $\left.\frac{\partial^2 \Delta F}{\partial T^2}\right|$ endlich ist (was experimentell bestätigt ist). Messungen zeigen, dass nicht nur bei $T \to 0$ sondern auch schon bei unendlichem $T > 0$ folgende Gleichheit gilt

$$\Delta F = W_V \quad , \tag{4.171}$$

(vgl. Gl. (4.169)) – mehr noch, Nernst vermutete, dass das auch für die Tangenten beider Größen gelten sollte:

$$\lim_{T\to 0} \left.\frac{\partial W_V}{\partial T}\right| = \lim_{T\to 0} \left.\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right|_V = 0 \quad , \tag{4.172}$$

eine Gleichung, die sich nicht beweisen lässt, die aber bislang von Experimenten nur Bestätigung fand.



Differenziert man nun die freie Energie $\Delta F = \Delta U - T\Delta S = W_V - T\Delta S$ und bildet den Grenzwert am Nullpunkt der Temperatur, erhält man

$$\lim_{T\to 0} \underbrace{\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V}_{\to 0} = \lim_{T\to 0} \left[\underbrace{\left.\frac{\partial W_V}{\partial T}\right|_V}_{\to 0} - \Delta S - \underbrace{T \left.\frac{\partial \Delta S}{\partial T}\right|_V}_{\to 0} \right] = 0 \tag{4.173}$$

wobei nach Gln. (4.172) für $T \to 0$ und Annahme der Endlichkeit $\frac{\partial \Delta S}{\partial T} > 0$ der Entropiedifferenz nichts übrig bleibt, als

$$\lim_{T\to 0} \Delta S \;=\; 0 \tag{4.174}$$

anzunehmen. Daraus folgt die Formulierung des 3.HS'es:

Planck: Beim absoluten Nullpunkt $T \to 0$ gilt $S \to S_0$, unabhängig von p, V und Aggregatzustand, d.h.

$$\lim_{T\to 0} \Delta S \;=\; 0 \;;\; \Delta S \;=\; S \;-\; S_0 \;;\; \lim_{T\to 0} \frac{\partial S}{\partial X} \;=\; 0 \tag{4.175}$$

wobei X für beliebige Zustandsvariablen steht. Planck legt den Wert von S_0 willkührlich fest auf $S_0 = 0$, der später quantenstatistisch begründet werden wird!

4.6.2 Folgerungen

Dieser Satz hat nicht unerhebliche Konsequenzen, z.B. für das Verschwinden der spezifischen Wärmen am Nullpunkt, die wir hier kurz ableiten wollen.

$$c_v = T \left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_V \; ; \; c_p = T \left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_p \tag{4.176}$$

$$s(T,v) = \int_0^T \frac{c_v}{T'} \mathrm{d}T' + s_1(v) \tag{4.177}$$

$$s(T,p) = \int_0^T \frac{c_p}{T'} \mathrm{d}T' + s_2(p) \quad . \tag{4.178}$$

Bei $T \to 0$ ist die Entropie unabhängig von v und p woraus folgt $s_1(v) = s_2(p) = 0$. daher ist nahe $T = 0$ die Entropie allein aus Messungen der Molwärmen bestimmbar.
Aber: $c_p \to 0$ und $c_v \to 0$ für $T \to 0$ da sonst die Integranden in Gln. (4.177)-(4.178) divergieren. Der funktionale Zusammenhang $c(T) \to 0$ ist aus der Phänomenologie nicht heraus zu holen – das folgt bei der Behandlung der spezifischen Wärmen im Zusammenhang mit der Statistik.
Analoge Konsequenzen lassen sich auch für Koeffizienten $\alpha \to 0$ und $\beta \to$ zeigen. Die Definitionen und Maxwell-Relationen ergeben:

$$\beta = \frac{1}{p} \left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_V \Rightarrow \lim_{T\to 0} \beta = 0$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_p \Rightarrow \lim_{T\to 0} \alpha = 0$$

4.7 Offene Systeme: Thermodynamische Potenziale

Im stofflich offenen System gibt es Probleme der Formulierung des 1.HS. Zum Beispiel ist eine Vergrößerung des Volumens und der inneren Energie durch Änderung der Molzahl $dn \geq 0$ ohne Arbeitsleistung ($\delta A \to 0$) oder Wärmezufuhr möglich, was einen weiteren Term in der Gibbschen Fundamentalgleichung erfordert.
Man stelle sich ein abgeschlossenes System, z.B. ein Gas in einem Behältnis, vor, welches von einer Trennwand in 2 Teilsysteme getrennt ist. Nun kann das Volumen V durch Herausziehen der Trennwand vergrößert werden, wobei auch die innere Energie U anwächst ohne dass Arbeit geleistet o. bzw. Wärme zugeführt wird!
Folgender Ausweg wird beschritten : Extensive Größen, V, U etc., werden pro Menge m, Teilchenzahl N, in unserem Fall pro Mol n ausgedrückt:

$$u = \frac{U}{n} \quad ; \quad v = \frac{V}{n} \tag{4.179}$$

womit für den 1.HS und 2. HS für ein Mol eines Gases folgt

$$\begin{aligned} \mathrm{d}u &= \delta q + \delta a = \delta q - p\,\mathrm{d}v \\ n\mathrm{d}u &= n\,(T\mathrm{d}s - p\mathrm{d}v) \quad , \end{aligned}$$

womit ich den molaren 2. HS nur mit dem Molfaktor n multiplizierte. Damit gilt für die Differenziale

$$\begin{aligned} n\mathrm{d}u &= \mathrm{d}(nu) - u\mathrm{d}n = \mathrm{d}U - u\,\mathrm{d}n \\ n\mathrm{d}s &= \mathrm{d}(ns) - s\mathrm{d}n = \mathrm{d}S - s\mathrm{d}n \\ n\mathrm{d}v &= \mathrm{d}(nv) - v\mathrm{d}n = \mathrm{d}V - v\mathrm{d}n \quad , \end{aligned}$$

womit man schließlich für den 2. Hauptsatz schreiben kann

$$\begin{aligned} \mathrm{d}U - u\mathrm{d}n &= T(\mathrm{d}S - s\mathrm{d}n) - p(\mathrm{d}V - v\mathrm{d}n) \\ \mathrm{d}U &= T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \underbrace{(u - Ts + pv)}_{\equiv g}\mathrm{d}n \\ &= T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + g\,\mathrm{d}n \quad , \end{aligned} \tag{4.180}$$

wobei g die spezifische (auf ein Mol Stoff) bezogene freie Enthalpie bezeichnet. Damit folgt für die Gibbssche-Fundamentalgleichung einer einzigen Stoffkomponente

$$\mathrm{d}S \;=\; \frac{1}{T}\{\mathrm{d}U \,+\, p\mathrm{d}V \,-\, \mu\mathrm{d}n\} \quad \text{mit} \quad g \,=\, \frac{G}{n} \,\equiv\, \mu \quad . \tag{4.181}$$

Damit ergeben sich folgende Beziehungen aus dem totalen Differenzial dU [Gln. (4.180)-(4.181)]

$$\left.\frac{\partial U}{\partial S}\right|_{V,n} \;=\; T \;\;;\;\; \left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_{S,n} \;=\; -\,p \;\;;\;\; \left.\frac{\partial U}{\partial n}\right|_{S,V} \;=\; g \;=\; \mu \;\;, \tag{4.182}$$

und folgende Maxwell-Relationen

$$\left.\frac{\partial T}{\partial V}\right|_{S,n} = -\left.\frac{\partial p}{\partial S}\right|_{V,n} \;;\; \left.\frac{\partial T}{\partial n}\right|_{S,V} = \left.\frac{\partial \mu}{\partial S}\right|_{V,n} \;;\; \left.\frac{\partial p}{\partial n}\right|_{S,V} = -\left.\frac{\partial \mu}{\partial V}\right|_{S,n} \tag{4.183}$$

Hier muss man aber aber beachten, dass die Relation $g \,=\, \mu$ nur für eine Komponente gilt – sind mehrere Stoffe im Spiel, kommt noch die Mischungsentropie hinzu und man erhält: $\mu_i \,=\, g_i + RT\ln(n_i/n)$, also die molare freie Enthalpie und das chemische Potenzial unterscheiden sich im Falle mehrerer Komponenten, wie wir weiter unten zeigen werden.

4.7.1 Mehrkomponentensysteme

Obige Relationen gelten nur für eine Komponente und wir erweitern für mehrere Komponenten entsprechend

$$\left.\frac{\partial U}{\partial n_i}\right|_{S,V,n_k} \;=\; \mu_i \;\;, \tag{4.184}$$

den 2. HS und erhält (Einstein Summen)

$$\begin{aligned} \mathrm{d}U \;&=\; T\mathrm{d}S \,-\, p\mathrm{d}V \,+\, \mu_i\,\mathrm{d}n_i \\ \Rightarrow\; \mu_i(S,V,n_i) \;&=\; \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_k} \quad . \end{aligned} \tag{4.185}$$

Mithin folgt für die anderen td-Potenziale

$$\begin{aligned} \mathrm{d}H &= T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p + \mu_i \mathrm{d}n_i \\ &\Rightarrow \mu_i(S,p,n_i) = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,p,n_k} \qquad (4.186) \\ \mathrm{d}F &= -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V + \mu_i \mathrm{d}n_i \\ &\Rightarrow \mu_i(T,V,n_i) = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_k} \qquad (4.187) \\ \mathrm{d}G &= -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p + \mu_i \mathrm{d}n_i \\ &\Rightarrow \mu_i(T,p,n_i) = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_k} \qquad (4.188) \end{aligned}$$

wobei gelten muss $k \neq i$; d. h. alle Komponenten k werden festgehalten. Zahlreiche Maxwell-Relationen folgen nun aus diesen totalen Differenzialen

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{p,S,n_k} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{S,n_k} \quad ; \quad -\left(\frac{\partial p}{\partial n_i}\right)_{V,T,n_k} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial V}\right)_{T,n_k} \quad ; \ ...$$

Im Folgenden werden wir eine Reihe von Beziehungen ableiten, die bei der

Berechnung von GGW-Relationen hilfreich sind und die von der Extensivität der o.g. Energiegrößen herrühren. Vor allem werden die Beziehungen Auskunft über Abhängigkeit der chemischen Potenziale μ_i von den Zustandsvariablen p, T offenbaren.

Gibbs-Duhem/Duhem-Margulesch-Relationen

In diesem Abschnitt schreiben wir der Übersichtlichkeit halber die Summen (auch wegen der Mehrfachsummen) aus (keine Einsteinsummen).
Die thermodynamischen Potenziale U, S, F, H, G sind als extensive Größen zugleich homogene Funktion 1. Grades (siehe z. B. Gl. (4.179)), für die gilt

$$G(T,p,\lambda n_i) = \lambda\, G(T,p,n_i) \quad .$$

Man differenziere diese Relation nach λ und erhält

$$G(T,p,n_i) \;=\; \sum_i \frac{\partial G}{\partial(\lambda n_i)} \frac{\partial(\lambda n_i)}{\partial \lambda} \;=\; \sum_i \frac{\partial G}{\partial(\lambda n_i)}\, n_i$$

wobei sich nach Grenzwertbildung $\lambda \to 1$ die *Gibbs-Duhem Relation* ergibt

$$G(T,p,n_i) = \sum_j \frac{\partial G}{\partial n_j}\, n_j \;=\; \sum_j \mu_j\, n_j \quad . \tag{4.189}$$

Beachtet man die Definition der freien Enthalpie $G = U - TS + pV$ kann man die *Gibbs-Duhem Relation* umschreiben zu

$$U \;-\; T\,S \;+\; p\,V \;-\; \sum_j \mu_j\, n_j \;=\; 0 \quad . \tag{4.190}$$

Auflösung nach U ergibt die *Euler-Gleichung*

$$U \;=\; T\,S \;-\; p\,V \;+\; \sum_j \mu_j\, n_j \quad , \tag{4.191}$$

man hat also mit *Gibbs-Duhem* das Differenzial $\mathrm{d}U$ direkt integriert, was keineswegs selbstverständlich ist, sondern direkt aus der Eigenschaft der *Homogeneität erster Ordnung* für die td Potenziale folgt.

Bildet man das totale Differenzial der Gleichung (4.190), ergibt sich folgende Beziehung

$$\mathrm{d}U \;-\; T\,\mathrm{d}S \;+\; p\mathrm{d}V \;-\; S\mathrm{d}T \;+\; V\mathrm{d}p \;-\; \sum_j (\mu_j \mathrm{d}n_j \;+\; n_j \mathrm{d}\mu_j) \;=\; 0 \quad ,$$

woraus mit dem 2.HS: $\mathrm{d}U \;-\; T\mathrm{d}S \;+\; p\mathrm{d}V \;-\; \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i \;=\; 0$ gelten muss

$$S\mathrm{d}T \;-\; V\mathrm{d}p \;+\; \sum_j n_j \mathrm{d}\mu_j \;=\; 0 \quad , \tag{4.192}$$

— die *2. Gibbs-Duhem Relation* mit der man die Mol- (Besetzungs)zahlen durch Differenziation der freien Enthalpie bestimmen kann, was in der statistischen Physik noch eine Rolle spielen wird:

$$\Rightarrow \frac{\partial G}{\partial \mu_j} \;=\; n_j \quad . \tag{4.193}$$

Für den Spezialfall $\mathrm{d}T = \mathrm{d}p = 0$ gewinnt man mit

$$\mathrm{d}\mu_i \;=\; \sum_k \left.\frac{\partial \mu_i}{\partial n_k}\right|_{T,p,n_i} \mathrm{d}n_k$$

– Einsetzen in Gl. (4.192)

$$\sum_{jk} \quad n_j \left.\frac{\partial \mu_j}{\partial n_k}\right|_{T,p,n_i} \mathrm{d}n_k \;=\; 0$$

die *Duhem-Margulesche Beziehungen*

$$\sum_{j=1}^{K} n_j \left.\frac{\partial \mu_j}{\partial n_k}\right|_{T,p,n_i} \;=\; 0 \quad , \tag{4.194}$$

da die obigen Beziehungen für $\mathrm{d}n_k \neq 0$ gelten.

Die chemischen Potenziale $\mu_i = \partial G/\partial n_i$ hängen als intensive Größen nicht von der Menge ab, m.a.W. streckt oder staucht man alle Mengen der beteiligten Komponenten n_k mit dem gleichen Faktor, ändert das nichts an den μ_j.
Allerdings spielen die Molbrüche

$$x_k \;=\; \frac{n_k}{\sum\limits_{k=1}^{K} n_k} \;=\; \frac{n_k}{n} \tag{4.195}$$

eine Rolle, die den Anteil der einzelnen K-Komponenten mißt. Für sie gilt die Normierung

$$\sum_{k=1}^{K} x_k \;=\; 1 \quad , \tag{4.196}$$

die aus der Massenerhaltung folgt. Somit sind im Spezialfall $\mathrm{d}T = \mathrm{d}p = 0$ insgesamt $(K-1)$ Beziehungen für die chemischen Potenziale zu erwarten.

4.7.2 Das großkanonische Potenzial

Im Zusammenhang mit den Gibbschen Ensemblen in der statistischen TD ist das großkanonische Potenzial wichtig, weil es – wie wir noch sehen werden – eine Brücke zwischen Statistik und Thermodynamik baut. Gleiches gilt für das Potenzial F im Falle des kanonischen Ensembles. Das großkanonische Potenzial ist (für eine Komponente) wie folgt definiert

$$\Phi \;=\; U \;-\; TS \;-\mu n \;=\; F \;-\; G = -p\,V \quad . \tag{4.197}$$

Wir bilden das totale Differenzial von Gl.(4.197) und erhalten

$$\mathrm{d}\Phi \;=\; \mathrm{d}U \;-\; T\mathrm{d}S \;-\; S\mathrm{d}T \;-\; \mu\mathrm{d}n \;-\; n\mathrm{d}\mu \tag{4.198}$$

und zusammen mit der inneren Energie $\mathrm{d}U - T\mathrm{d}S - \mu\mathrm{d}n \;=\; -p\mathrm{d}V$ erhalten wir schließlich das Differenzial

$$\mathrm{d}\Phi \;=\; -\,p\,\mathrm{d}V \;-\; S\,\mathrm{d}T \;-\; n\,\mathrm{d}\mu \quad . \tag{4.199}$$

Die aus Gl. (4.199) folgenden td-Relationen sind:

$$p \;=\; \left.\frac{\partial\Phi}{\partial V}\right|_{T,\mu} \;;\; S \;=\; -\left.\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right|_{V,\mu} \;;\; n \;=\; -\left.\frac{\partial\Phi}{\partial \mu}\right|_{V,T}$$

4.8 Phasenübergänge

4.8.1 Phasenübergänge 1. Art: Clausius - Clapeyron (#2)

Die molare freie Enthalpie für nur 1 Komponente (!) $g_i = \mu_i$ ist bei Phasenübergängen 1. Art stetig – deren 1. Ableitungen zeigen jedoch Sprünge:

$$\left.\frac{\partial g_1}{\partial p}\right|_T \;=\; v|_{Gas} \;\neq\; \left.\frac{\partial g_2}{\partial p}\right|_T \;=\; v|_{Fluid} \tag{4.200}$$

$$\left.\frac{\partial g_1}{\partial T}\right|_p \;=\; s|_{Gas} \;\neq\; \left.\frac{\partial g_2}{\partial T}\right|_p \;=\; s|_{Fluid} \quad . \tag{4.201}$$

Im Folgenden betrachten wir eine Komponente (z.B. H_2O) in flüssiger und gasförmiger Phase. Die Phasenumwandlung möge bei $\mathrm{d}p = \mathrm{d}T = 0$ ablaufen. Die GGW-Bedingung (siehe Gibbsche Phasenregel) lautet

$$\mu_g \;=\; \mu_{fl} \quad . \tag{4.202}$$

Entlang der gesuchten p-T-Kurve – wie wir bald nach der Gibbschen Phasenregel wissen werden, dass wir nur einen Freiheitsgrad $f = 1$ zur Verfügung haben, d.h. daher eine Kurve – es darf sich die GGW-Bedingung (4.202) auch nicht ändern, wenn man Druck $\mathrm{d}p$ und Temperatur $\mathrm{d}T$ variiert. Das impliziert, dass die Änderungen der chemischen Potenziale beider Phasen gleich sind

$$\mathrm{d}\mu_g \;=\; \mathrm{d}\mu_{fl} \tag{4.203}$$

und mit Gibbs-Duhem 2 (wir haben hier nur eine Komponente wo gilt $\mu = g$)

$$\begin{aligned} \mathrm{d}g \;&=\; \mathrm{d}\mu \;=\; V\,\mathrm{d}p \;-\; S\,\mathrm{d}T \\ V_g\,\mathrm{d}p \;-\; S_g\,\mathrm{d}T \;&=\; V_{fl}\,\mathrm{d}p \;-\; S_{fl}\,\mathrm{d}T \end{aligned} \tag{4.204}$$

woraus man nach Umstellen die Clausius-Clapeyron Formel gewinnt

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} \;=\; \frac{s_g \;-\; s_{fl}}{v_g \;-\; v_{fl}} \;=\; \frac{l}{T\,\Delta v} \quad . \tag{4.205}$$

Die latente Wärme pro Masseneinheit l ist eine Materialkonstante. Nimmt man nun an, dass $|v_g/v_{fl}| \gg 1$ und für das Gasvolumenen die Idealgasgleichung gilt, dann erhält man

$$\frac{1}{T}\,\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} \;=\; \frac{l}{RT^2} \tag{4.206}$$

und nach Integration

$$p(T) \;=\; p_0 \exp\left\{-\frac{l}{RT}\right\} \quad . \tag{4.207}$$

4.8.2 Phasenübergänge 2. Art

Bei diesen Übergängen sind $g(T,p)$ sowie seine Abeitungen $\partial g/\partial T$ stetig, es muss also gelten

$$\left.\frac{\partial g_1}{\partial T}\right|_p = \left.\frac{\partial g_2}{\partial T}\right|_p \Rightarrow s_1 = s_2 \tag{4.208}$$

$$\left.\frac{\partial g_1}{\partial p}\right|_T = \left.\frac{\partial g_1}{\partial p}\right|_T \Rightarrow v_1 = v_2 \ . \tag{4.209}$$

Beispiele sind: Übergang von Normalleitung zu Supraleitung (ohne äußeres Feld) oder auch Phasenänderung zwischen Festkörperzuständen (Kristallgitterstruktur).
Es steht die Aufgabe der Formulierung einer der Clausius-Clapeyron-analogen Beziehungen für Phasenübergänge 2. Art aus den Beziehungen an der übergangskurve

$$\mathrm{d}s_1 = \mathrm{d}s_2 \tag{4.210}$$

$$\mathrm{d}v_1 = \mathrm{d}v_2 \ . \tag{4.211}$$

Bleibt man bei den unabhängigen Variablen p und T ergibt sich aus Gl. (4.210)

$$\left.\frac{\partial s_1}{\partial T}\right|_p \mathrm{d}T + \left.\frac{\partial s_1}{\partial p}\right|_T \mathrm{d}p = \left.\frac{\partial s_2}{\partial T}\right|_p \mathrm{d}T + \left.\frac{\partial s_2}{\partial p}\right|_T \mathrm{d}p \tag{4.212}$$

und mit Rückbesinnung auf die Relationen (Maxwell)

$$\left.\frac{\partial s}{\partial T}\right|_p = \frac{c_p}{T} \quad \text{und} \quad \frac{\partial v}{\partial T} = -\frac{\partial s}{\partial p}$$

gewinnt man

$$\left(c_p^{(1)} - c_p^{(2)}\right)\frac{\mathrm{d}T}{T} = \left(\left.\frac{\partial v_1}{\partial T}\right|_p - \left.\frac{\partial v_2}{\partial T}\right|_p\right)\mathrm{d}p = v\left(\alpha_1 - \alpha_2\right)\mathrm{d}p$$

und schließlich ein der Clausius-Clapeyron-ähnliche Relation – die **1. Ehrenfestsche Gleichung**

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{1}{vT}\frac{\Delta c_p}{\Delta\alpha} \ , \tag{4.213}$$

mit den Differenzen in den Materialparametern spezifische Wärme $\Delta c_p = c_p^{(1)} - c_p^{(2)}$ und isobarer Ausdehnungskoeffzient $\Delta\alpha = \alpha_1 - \alpha_2$. Der isobare Ausdehnungskoeffizient ist definiert als $\alpha = v^{-1} \left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_p$.
Analoge Rechnungen bzgl. der Bedingung $\mathrm{d}v_1 = \mathrm{d}v_2$ führen auf die **2. Ehrenfestsche Gleichung**

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta\alpha}{\Delta\kappa} \quad , \tag{4.214}$$

mit der isothermen Kompressibilität $\kappa = -v^{-1} \left.\frac{\partial v}{\partial p}\right|_T$. *Hinweis: Totale Differenziale von $v_{1/2}(T,p)$ aufschreiben und beachten dass GGW-Bed. $v_1 = v_2$ erfüllt sein muss.*

Aus beiden Ehrenfestschen Relationen läßt sich der Differenzialquotient $\mathrm{d}p/\mathrm{d}T$ eleminieren, womit man erhält

$$\Delta c_p \, \Delta\kappa \; - \; v\,T \, (\Delta\alpha)^2 \; = \; 0 \quad . \tag{4.215}$$

Eine weitere Beziehung für den Phasenübergang 2. Art ergibt sich aus der GGW-Bedingung

$$s_1(T,v) = s_2(T,v) \tag{4.216}$$

– bislang wurde nur $s(T,p)$ betrachtet – womit man erhält

$$\left.\frac{\partial s_1}{\partial T}\right|_v \mathrm{d}T \; + \; \left.\frac{\partial s_1}{\partial v}\right|_T \mathrm{d}v \; = \; \left.\frac{\partial s_2}{\partial T}\right|_v \mathrm{d}T \; + \; \left.\frac{\partial s_2}{\partial v}\right|_T \mathrm{d}v \quad . \tag{4.217}$$

Erinnert man sich folgender Relationen (siehe 2. HS)

$$\frac{c_v}{T} \; = \; \left.\frac{\partial s}{\partial T}\right|_v \qquad \text{und} \qquad \left.\frac{\partial s}{\partial v}\right|_T \; = \; \left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_v$$

gewinnt man die zur 1. Ehrenfestschen Gleichung analoge Relation

$$\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}T} \; = \; -\,\frac{1}{pT}\,\frac{\Delta c_v}{\Delta\beta} \tag{4.218}$$

wobei der isochore Druckkoeffizient mit $\beta = p^{-1} \left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_v$ gegeben ist.

Analog zur Ableitung von Gl. (4.215) fordert man für Druckänderungen $\mathrm{d}p_1 = \mathrm{d}p_2$ ($p_1 = p_2$), also

$$\left.\frac{\partial p_1}{\partial T}\right|_v \mathrm{d}T + \left.\frac{\partial p_1}{\partial v}\right|_T \mathrm{d}v = \left.\frac{\partial p_2}{\partial T}\right|_v \mathrm{d}T + \left.\frac{\partial p_2}{\partial v}\right|_T \mathrm{d}v$$

$$\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}T} = \frac{vp\Delta\beta}{\Delta\,(1/\kappa)} \quad , \tag{4.219}$$

wobei die isotherme Kompressibilität mit $\kappa = -v^{-1} \left.\frac{\partial v}{\partial p}\right|_T$ gegeben ist.
Wieder kann der Differenzialkoeffizient eliminiert werden und man erhält durch Gleichsetzen von Gln. (4.218) und (4.219) die Beziehung

$$\frac{\Delta c_v}{pT} + \frac{pv}{\Delta(1/\kappa)}\,\Delta\beta^2 = 0 \quad , \tag{4.220}$$

die analog zur Gleichung (4.215) ist.

Es soll hier nur angemerkt werden, dass diese Relationen zu den Phasenumwandlungen 1. und 2. Art, die hier allesamt für homogene Mehrkomponenten- und Mehrphasenstoffe abgeleitet wurden, auch für Festkörper, magnetisierte Körper u.ä. formuliert werden können. So hat man bei magnetischen Eigenschaften von Stoffen in allen Relationen folgende Substitutionen vorzunehmen: $p \to -H$ (H – Feldstärke) und $v \to M$ (M – Magnetisierung). Beim elastischen Festkörper wird der Druck durch den Spannungstensor ersetzt: $p \to -\hat{\sigma}$ und für das Volumen steht der Verschiebungstensor: $V \to \hat{\varepsilon}$.

4.8.3 Gibbsche Phasenregel

Wir berücksichtigen ein System mit P Phasen und K Komponenten, wobei die Temperatur und der Druck konstant sind ($P = const.$, $T = const.$). Die freie Enthalpie des Systems

$$G = \sum_{\alpha=1}^{P} G^{(\alpha)}$$

muss unter diesen Bedingungen im GGW ein Minimum annehmen, wobei für die einzelne Phase gilt

$$G^{(\alpha)} = G^{(\alpha)}(p, T, n_i^{(\alpha)}) \quad . \tag{4.221}$$

Die Indizes i und (α) sollen über die Komponenten $i \in (1, K)$ bzw. über die Phasen $\alpha \in (1, P)$ laufen.
Gleichgewichtsbedingung eines Minimums:

$$\begin{aligned} \delta G|_{T,p,n_i} &= \sum_{i=1}^{K}\sum_{\alpha=1}^{P}\left(\frac{\partial G^{(\alpha)}}{\partial n_i^{(\alpha)}}\right)_{p,T,n_i^{(\beta)}} \delta n_i^{(\alpha)} \\ &= \sum_{i=1}^{K}\sum_{\alpha=1}^{P} \mu_i^{(\alpha)}\Big|_{p,T,n_i^{(\beta)}} \delta n_i^{(\alpha)} = 0 \quad , \end{aligned} \tag{4.222}$$

mit dem chemischen Potential $\mu_i^{(\alpha)}$ für die Komonente i und Phase α. Es muss die Massenerhaltung der Komponenten gewährleistet sein

$$\sum_{\alpha=1}^{P} n_i^{(\alpha)} = konst \quad , \tag{4.223}$$

womit für alle Phasenumwandlungen folgt:

$$\sum_{\alpha=1}^{P} \delta n_i^{(\alpha)} = 0 \quad . \tag{4.224}$$

Abzählung der Freiheitsgrade:
Die Relationen (4.222) & (4.223) können mit den Lagrange-Multiplikatoren λ_i variiert werden zu

$$\sum_{i=1}^{K}\left\{\sum_{\alpha=1}^{P}\left[\mu_i^{(\alpha)} - \lambda_i\right] \delta n_i^{(\alpha)}\right\} = 0$$

womit sich letztlich die GGW-Bedingungen für alle möglichen $\delta n_i^{(\alpha)} \neq 0$ ergeben:

$$\mu_i^{(\alpha)} - \lambda_i = 0 \tag{4.225}$$

Das bedeutet, die chemischen Potentiale der verschiedenen Phasen sind in für alle Komponenten

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = ... = \mu_i^{(P)} = \lambda_i \quad , \tag{4.226}$$

und für $\forall\ i \in (1, K)$ im Gleichgewicht gleich.
Diese **K (P - 1)** GGW-Bedingungen reduzieren die Zahl, der Variablen:

- Druck und Temperatur T, $P \Rightarrow$ **2** Variablen;

- Anzahl aller Molbrüche $x_i^{(\alpha)} = \frac{n_i^{(\alpha)}}{\sum n_j^{(\alpha)}}$ für jede Phase: $x_1^{(\alpha)}, x_2^{(\alpha)}, ..., x_K^{(\alpha)} \Rightarrow$ **K** - Komponentenvariablen. Die Massenerhaltung jeder Phase $\sum_i^K x_i^{(\alpha)} = 1$ reduziert die Zahl auf **K - 1** Variablen. Das gilt für alle Phasen $\Rightarrow$ **P (K - 1)**.

Zählt man alles zusammen, gewinnt man mit der Gibbsche Phasenregel die Zahl

$$f = 2 + P(K-1) - K(P-1) = 2 - P + K \tag{4.227}$$

der unabhängigen Variablen (bzw. Freiheitsgrade).
Bemerkung: Laufen R chemische Reaktionen ab, dann entsprechen die dazugehörigen stöchiometrischen Gleichungen weiteren Einschränkungen, die in Abzug zu bringen sind und die Zahl der Freiheitsgrade wird

$$f = 2 - P + K - R \ . \tag{4.228}$$

Beispiele:

a) 1 Komponente, 1 Phase (Wasser): $K = 1$, $P = 1 \Rightarrow f = 2 \Rightarrow$ Zweidimensionale Kurven zur Beschreibung eines Gases (p-V, V-T...)

b) 1 Komponente, 2 Phasen (Wasser, Dampf): $K = 1$, $P = 2 \Rightarrow f = 1 \Rightarrow$ Dampfdruckkurve $\Rightarrow$ Clausius-Clapeyron.

c) 1 Komponente, 3 Phasen (Wasser, Dampf, Eis): $K = 1$, $P = 3 \Rightarrow f = 0$ (keine Freiheitsgrade: Tripelpunkt)

4.8.4 Tröpfchenbildung

Führt man am Dampf eines Stoffe z.B. eine isotherme Kompression aus, kommt es zur Kondensation z.B. am Punkt an dem Punkt, wo die van der Waals Kurve in die Maxwell-Gerade einbiegt. Im GGW ist es praktisch unmöglich weiter der van der Waals Kurve zu folgen, nimmt man aber Fluktuationen sowie Kondensationskeime an, dann verursacht die Oberflächenspannung der entstehenden Tröpfchen, dass es zu einer Übersättigung kommen kann. Ein anderer Fall liegt vor, wenn ich eine Flüssigkeit isotherm dekomprimiere ⇒ es bildet sich Gas und Bläschenbildung setzt ein.

- Unterkühlung,
- Übersättigung

Beide instabilen Zustände – Unterkühlung und Übersättigung – sind von der Oberflächenspannung verursacht.

Der Dampfdruck p_∞ bei Gas-Flüssigkeitskoexistenz im GGW an Halbraumgrenze ($R \to \infty$; R – Radius eines Tropfens Flüssigkeit), d.h. es liegen keine Oberflächenkrümmungen vor, wird durch die Clausius-Clapeyron Gleichung (4.205) beschrieben. Für Flüssigkeitstropfen mit Radius $R \ll \infty$ ist eine Korrektur, die von der Oberflächenspannung σ herrührt, zu berücksichtigen, die wir im Folgenden ausrechnen werden.

Zunächst wollen wir das Problem rein mechanisch untersuchen. Soll das Volumen eines Tropfens, $V = 4\pi R^3/3$, durch Hinzufügen von Flüssigkeit vergrößert werden, muss es die $\delta A = p\mathrm{d}V - \sigma \mathrm{d}F$ verrichten, um gegen den äußeren Druck und die Oberflächenspannung seine Oberfläche $F = 4\pi R^2$ zu vergrößern. Nehmen wir Kugelform des Tropfens mit einem Radius R an, ist ein GGW erreicht, wenn gilt

$$\mathrm{d}R\left(4\pi p R^2 - 8\pi R\sigma\right) = 0 \quad , \tag{4.229}$$

womit man für den GGW Druck gewinnt

$$p = \frac{2\sigma}{R} \quad . \tag{4.230}$$

Man kann sich das auch in einem Gedankenexperiment veranschaulichen: würde man einen Tropfen in der Mitte „durchschneiden“ und die untere Hälfte entfernen, dann müßte ich eine Kraft $p\pi R^2$ nach oben aufwenden, um den

interen Gegendruck zu kompensieren. Des Weiteren muss ich am nun freien Rand mit $-2\pi R\sigma$ nach unten ziehen, um die fehlende Oberflächenspannung zu simulieren. Sind beide Kraftwirkungen gleich, ist GGW gegeben und man erhält Gl. (4.230). Jedoch sind bis jetzt noch keine thermischen Effekte bei dieser Volumenänderung berücksichtig worden. Das soll im Folgenden geschehen.

Thermodynamische Gleichgewichtsbedingungen Der 1. Hauptsatz lautet in diesem Fall

$$\mathrm{d}U \;=\; \delta Q \;-\; p\mathrm{d}V \;+\; \sigma\mathrm{d}F \quad .$$

Nach Integration kann man die innere Energie in Terme aufspalten, die den ungestörten, im Folgendem durch den Index ∞ gekennzeichnet, und den Tröpfchenfall zuzuordnen sind:

$$U(R) \;=\; \frac{4}{3}\pi R^3 u_\infty \;+\; \sigma 4\pi R^2$$

also $\Rightarrow$ Energiedichte * Volumen + Oberflächenspannung*Fläche.
Für die freie Enthalpie G, die hier wegen $\mathrm{d}T = \mathrm{d}p = 0$ das praktischere Potenzial ist, kann man analog für den Tropfen schreiben

$$\begin{aligned} G_{Kugel} \;&=\; V_{Kugel}\,(u_\infty - Ts_\infty + pv_\infty) \;+\; 4\pi R^2\sigma \;= \\ V_{Kugel}\,g_\infty \;+\; 4\pi R^2\sigma \;&=\; n_1\,\mu_1 \;+\; 4\pi R^2\sigma \end{aligned} \tag{4.231}$$

Hierbei ist zu beachten, dass $\mu_1 = g_\infty$ das chemische Potenzial der unendlich ausgedehnten Flüssigkeit ist. Die freie Enthalpie der Dampfphase lautet mit $g_2 = \mu_2$ (nur ein Komponente) $G_{Gas} = \mu_2 n_2$. Zudem haben wir angenommen, dass das Kugelvolumen n_1 Masseinheiten (Masse M, Mol, Teilchen- o. Molekülmassen etc.) der Flüssigkeit enthält. Die gesamte freie Enthalpie ist die Summe beider Phasen $G_{Kugel} + G_{Gas}$, so dass man erhält

$$G \;=\; \mu_1\,n_1 \;+\; \mu_2\,n_2 \;+\; 4\pi R^2\sigma \quad . \tag{4.232}$$

Um den Molekel-Austausch im GGW zu erfassen variieren wir diese Gleichung nach $\delta n_1 = -\delta n_2$ und verlangen ein Minimum von G:

$$\delta G \;=\; \delta n_1 \left(\mu_1 \;-\; \mu_2 \;+\; 8\pi R\sigma\frac{\partial R}{\partial n_1}\right) \;=\; 0 \tag{4.233}$$

und erhalten

$$\mu_1 \; - \; \mu_2 \; + 8\pi\sigma R \frac{\partial R}{\partial n_1} \; = \; 0 \quad . \tag{4.234}$$

Man beachte, dass mit δn_1 der Zuwachs der Teilchen/Moleküle im Tröpfchen – also in der fluiden Phase – bezeichnet ist, d.h. der Index 1 bezieht sich auf die Flüssigkeit.
Die Stoffmenge n_1 wächst mit dem Volumen des Tropfens

$$M n_1 = \frac{4}{3}\pi R^3 \varrho_1 \tag{4.235}$$

(M – Molmasse) und differenziere ich diese Beziehung nach n_1, erhalte ich nach Umstellung

$$\frac{\partial R}{\partial n_1} \; = \; \frac{M}{4\pi R^2 \varrho_1} \tag{4.236}$$

womit ich für meine GGW-Relation erhalte:

$$\mu_1 \; - \; \mu_2 \; + \; \frac{2\sigma M}{R\varrho_1} \; = \; 0 \quad . \tag{4.237}$$

Um geschickt die Maxwell-Relationen zu verwenden, differenziere ich diese Gleichung nach p, womit sich ergibt:

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial p} \; - \; \frac{\partial \mu_2}{\partial p} \; - \; \frac{2\sigma M}{R^2 \varrho_1} \frac{\partial R}{\partial p} \; - \; \frac{2\sigma M}{R \varrho_1^2} \frac{\partial \varrho_1}{\partial p} \; = \; 0 \quad . \tag{4.238}$$

Mit den Maxwell-Relationen:

$$\frac{\partial \mu}{\partial p} \; = \; \frac{\partial V}{\partial n} \; = \; \frac{\partial (vn)}{\partial n} \; = \; \frac{M}{\varrho} \quad ,$$

[sie folgen aus $\mathrm{d}G \; = \; -s\,\mathrm{d}T \; + \; V\mathrm{d}p \; + \; \mu \mathrm{d}n$] lautet die GGW-Bedingung:

$$\frac{M}{\varrho_2} \; - \; \frac{M}{\varrho_1} \; = \; - \; \frac{2\sigma M}{R^2 \varrho_1} \frac{\partial R}{\partial p} \quad , \tag{4.239}$$

wobei der Term mit $\propto \; \varrho_1^{-2}$ vernachlässigt wurde, da für die Massedichten gilt $\varrho_1 \gg \varrho_2$ und sich die Fluiddichte im Vergleich mit dem Gas mit dem Druck praktisch nicht ändert. Die Gasphase wird als ideal voraus gesetzt

(was natürlich eine grobe Näherung darstellt, denn eigentlich müsste man vdW Gase bemühen – ÜBUNG): $\varrho_2 = m n_p$, mit der Teilchenzahldichte $n_p = N/V$ für eine homogene Phase, so dass gilt

$$p = n_p\, k\, T = \varrho_2 \frac{kT}{M} \quad \Rightarrow \quad \frac{M}{\varrho_2} = \frac{kT}{p} \quad .$$

Stellt man noch in Rechnung, dass Quotient $M/\varrho_1 \ll M/\varrho_2 = kT/p$ praktisch vernachlässigbar ist, erhält man aus Gl. (4.239)

$$\frac{kT}{p} \approx -\frac{2\, M\, \sigma}{R^2\, \varrho_1} \frac{\partial R}{\partial p} \quad , \tag{4.240}$$

Mit $\frac{\partial R}{\partial p} = \left(\frac{\partial p}{\partial R}\right)^{-1}$ ergibt sich schließlich:

$$\begin{aligned} \frac{1}{p}\frac{\partial p}{\partial R} &= -\frac{2\, M\, \sigma}{k\, T\, \varrho_1\, R^2} \\ \frac{p(R,T)}{p_\infty} &= \exp\left\{\frac{2M\sigma}{\varrho_1 kT} \cdot \frac{1}{R}\right\} \end{aligned} \tag{4.241}$$

was bedeutet, bei gegebenen thermodynamischen Bedingungen T und p gibt es exakt nur eine Tropfengröße im GGW mit der Gasphase, was an sich eher unwahrscheinlich ist. Wieso?

Qualitative Diskussion:
Durch Fluktuationen wird es immer Teilchen geben, die entweder zu klein, aber auch zu groß sind. Vom GGW-Wert R abweichende Werte sind allerdings instabil. Die folgende Falldiskussion soll das veranschaulichen:

Fall a: Angenommen das Tröpchen ist zu klein, $r < R$, für gegebene Temperatur T, mit der Folge, dass der Druck nach Gl. (4.241) $p(r) > p(R) = p_{Dampf}$ zu groß für die Umgebungsbedingungen zu sein scheint, m.a.W. der tatsächliche Umgebungsdruck ist zu klein. Um diese Tendenz auszugleichen, gibt das Teilchen Moleküle an die Umgebung ab – praktisch um dort den Druck zu erhöhen – was jedoch dazu führt, das die Größe des Tropfens weiter abnimmt. Diese Tröpchen mit $r < R$ verdampfen schließlich schnell gänzlich.

Fall b: Zu große Tropfen ($r > R$) spüren jedoch einen zu großen Gasdruck $p(r) < p(R) = p_{Dampf}$ und suchen diese Tendenz abzuschwächen, indem es Moleküle aus der Umgebung anlagert – d.h. es wächst weiter.

Man hat hier die typische instabile Situation vorliegen, die in beiden Fällen die Abweichung vom GGW-Wert R stetig vergrößert. In Summe führt das dazu, dass die Größenverteilung der Tropfen erstens nicht stationär ist, sich also ständig ändert, und zweitens, dass immer größere Tropfen entstehen, die unter irdischen Bedingungen abregnen.

Übung: $\Rightarrow$ Gleiche Überlegung für Unterkühlung $\Rightarrow$, mit keinen Tröpfchen sondern Bläschen in der Flüssigkeit.
Schlüsselfrage: wie ist die Oberflächenspannung zu behandeln? $\Rightarrow$ Krümmung negativ!

4.9 Spezielle thermodynamische Systeme

4.9.1 Der elastische Festkörper

Vorbemerkungen:

1) Im Vergleich zum Gas Ã$\frac{1}{4}$bernehmen Spannungen die Rolle des Druckes ($p \to \sigma_{ij}$) und der Deformationstensor die des Volumens (z.B. $\varepsilon_{ii} = \frac{\Delta V}{V}\big|_T$; relative Volumenänderung).

2) Alle Größen sind volumenspezifisch: $S \to s$; $U \to u$; $V \to v$

Spannungstensor

$$P_i^{(n)} = \sigma_{ij}\, n_j$$

Schneide ich einen elastischen Körper durch, so muss ich $P_\alpha^{(\vec{n})}$ Druck aufwenden, damit die Gestalt erhalten bleibt. Diese Überlegung folgt der Diskussion der Oberflächenspannung, wo wir das Kräftgleichgewicht analog an einem „zerschnittenen“ Tropfen erörterten.

Arbeitsterm

Die Deformationsarbeit an einem elastischen Festkörpers, der den Volumenbereich B erfüllt, ist

$$\mathrm{d}A = \iiint\limits_B \mathrm{d}V\, \mathrm{d}\hat{\varepsilon} : \hat{\sigma} \;\Rightarrow\; \mathrm{d}a = \hat{\sigma} : \mathrm{d}\hat{\varepsilon} = \sigma_{ij}\mathrm{d}\varepsilon_{ij} \tag{4.242}$$

1. Hauptsatz

$$\mathrm{d}u = \mathrm{d}q + \hat{\sigma} : \mathrm{d}\hat{\varepsilon} \tag{4.243}$$

2. Hauptsatz

$$\mathrm{d}u = T\mathrm{d}s + \hat{\sigma} : \mathrm{d}\hat{\varepsilon} \tag{4.244}$$

freie Energie

$$\mathrm{d}f = -s\mathrm{d}T + \sigma_{ij}\mathrm{d}\varepsilon_{ij} \tag{4.245}$$

und:

$$\sigma_{ij} = \left.\frac{\partial f}{\partial \varepsilon_{ij}}\right|_T \tag{4.246}$$

Für die Charakterisierung des Festkörpers wählen wir die freie Energie als Funktion der Deformation. Da $\varepsilon_{ij} << 1$ gilt, liegt eine Entwicklung nach eben diesen relativen Deformationen nahe. Für einen isotropen Körper:

$$f = f_0 + \underbrace{m_*(T)\varepsilon_{\gamma\gamma}}_{\text{1. Ordnung}} + \underbrace{\frac{\lambda(T)}{2}\varepsilon_{\gamma\gamma}^2 + \mu(T)\varepsilon_{\gamma\delta}\varepsilon_{\gamma\delta}}_{\text{2. Ordnung}} \tag{4.247}$$

Lamésche Konstante/Koeffizienten/Elastizitätsmodulen $\lambda; \mu$ sollen nicht von der Temperatur abhängen (Laborerfahrungen) und wir nehmen einfach an:

$$m_*(T) \;=\; -\, m\,(T - T_0)$$

so dass wir die freie Energie schreiben können:

$$f(T, \varepsilon_{ij}) = f_0 - m\varepsilon_{\gamma\gamma}(T - T_0) + \frac{\lambda}{2}\varepsilon_{\gamma\gamma}^2 + \mu\varepsilon_{\gamma\delta}\varepsilon_{\gamma\delta} \quad . \tag{4.248}$$

Das fÃ$\frac{1}{4}$hrt zu der Zustandsgleichung; Analogie zu Gasen und Flüssigkeiten $p = -\partial_v f$ bei Beachtung dass $v \to \hat{\varepsilon}$ und $\partial \to -\hat{\sigma}$:

$$\sigma_{ij} = \left.\frac{\partial f}{\partial \varepsilon_{ij}}\right|_T = 2\mu\varepsilon_{ij} + \lambda\varepsilon_{\gamma\gamma}\delta_{ij} - m\delta_{ij}(T - T_0) \quad , \tag{4.249}$$

das Hooksche Gesetz. Der spannungsfreier Zustand liegt bei der Temperatur $T \to T_0$ und bei Verschwinden der Deformationen$\varepsilon_{ij} \to 0$ vor; Materialkonstanten $m = m(\alpha)$; $\alpha = \frac{1}{V}\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_p \widehat{=} \left.\frac{\partial \varepsilon_{ii}}{\partial T}\right|_\sigma$. Löst man (4.249 nach $\varepsilon_{\gamma\gamma}$ auf und bildet die Spur: $\sigma_{ii} = 2\mu\varepsilon_{ii} + 3\lambda\varepsilon_{ii} - 3m(T - T_0)$ (im Sinn: $\delta_{jj} = 1+1+1 = 3$); erhält man:

$$\varepsilon_{ii} = \frac{\sigma_{ii}}{2\mu + 3\lambda} + \frac{3m}{2\mu + 3\lambda}(T - T_0) \tag{4.250}$$

$$\alpha = \left.\frac{\partial \varepsilon_{ii}}{\partial T}\right|_\sigma = \frac{3m}{2\mu + 3\lambda}$$

Spezifische Wärmen und kalorische Zustandsgleichung

Wir erinnern uns: $\sigma_{ij} \widehat{=} -p$; $\varepsilon_{ij} \widehat{=} v$.
Gegeben: f, somit: $u = f + Ts = f - T \left.\frac{\partial f}{\partial T}\right|_\varepsilon$
Einsetzen von f aus Entwicklung:

$$u = f_0 - T \left.\frac{\partial f_0}{\partial T}\right|_\sigma + \frac{\lambda}{2}\varepsilon_{ii}^2 + \mu \underbrace{\varepsilon_{\gamma\delta}\varepsilon_{\gamma\delta}}_{\widehat{=}\sum_{ij}\varepsilon_{ij}^2} + m\varepsilon_{\gamma\gamma}T - m\varepsilon_{\gamma\gamma}(T - T_0)$$

Nach einer kleinen KÃ$\frac{1}{4}$rzung haben wir dann also die kalorische Zustandsgleichung:

$$u = f_0 - T \left.\frac{\partial f_0}{\partial T}\right|_\sigma + \frac{\lambda}{2}\varepsilon_{ii}^2 + \mu \underbrace{\varepsilon_{\gamma\delta}\varepsilon_{\gamma\delta}}_{\widehat{=}\sum_{ij}\varepsilon_{ij}^2} + m\varepsilon_{\gamma\gamma}T_0$$

Die spezifischen Wärmen:

$$c_\varepsilon = \left.\frac{\partial u}{\partial T}\right|_\varepsilon$$

aus $u \Rightarrow \frac{\partial c_\varepsilon}{\partial \varepsilon_{ij}} = 0$, weil $c_\varepsilon = -\frac{\partial f_0}{\partial T}$, da $f_0 T$ reine Funktion der Temperatur.

Rückerinnerung an Gase:

$$c_p - c_v = T \left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_v \left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_p ;\ p \to -\sigma;\ v \to \hat{\varepsilon}$$

Hier gilt dann entsprechend:

$$c_\sigma - c_\varepsilon = -T \left.\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial T}\right|_{\varepsilon_{ij}} \left.\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial T}\right|_\sigma$$

(Einsteinsumme!)
thermische Zustandsgleichung:

$$\left.\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial T}\right|_{\varepsilon_{ij}} = -m\delta_{ij} \tag{4.251}$$

$$\left.\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial T}\right|_\sigma = \frac{3m}{2\mu + 3\lambda} \tag{4.252}$$

und folglich gewinnt man für die spezifischen Wärmen

$$c_\sigma - c_\varepsilon = \frac{3m^2}{2\mu + 3\lambda} T$$

weiter

$$c_\sigma - c_\varepsilon = \frac{\alpha^2}{3} (2\mu + 3\lambda) T = \alpha^2 K T$$

mit dem Kompressionsmodul: $K = \frac{1}{3} \left.\frac{\partial \sigma_{ii}}{\partial \varepsilon_{\gamma\gamma}}\right|_T = \frac{2\mu+3\lambda}{3}$

Fazit:

Wir haben wieder c; $\hat{\sigma}(T, \hat{\varepsilon})$ (ZG,th.) sowie f und $u(T, \hat{\varepsilon})$. Daraus können alle anwendbaren (?) td.-Relationen bestimmt werden.

4.9.2 Thermodynamische Systeme mit elektromagnetischen Feldern

Maxwell-Gleichungen

$$\nabla\vec{D} = \rho_Q \quad \nabla\vec{B} = 0 \tag{4.253}$$

$$\nabla\times\vec{E} = -\frac{\partial\vec{B}}{\partial t} \quad \nabla\times\vec{H} = \vec{j} + \dot{\vec{D}} \tag{4.254}$$

mit den Materialrelationen:

$$\vec{D} = \varepsilon_0\vec{E} + \vec{p}_*;\ \vec{B} = \mu_0\vec{H} + \vec{m} \tag{4.255}$$

mit Dichte der Dipolmomente $\vec{p}_*$ und der Dichte der Elementarmagnete $\vec{m}$.

Balancen

1. Ladungserhaltung Aus $\nabla\cdot(\nabla\times\vec{H}) = \nabla\vec{j} + \frac{\partial}{\partial t}\nabla\vec{D} = 0$ folgt die Kontinuitätsgleichung fÃ$\frac{1}{4}$r Ladungen:

$$\frac{\partial\rho_Q}{\partial t} + \nabla\vec{j} = 0 \tag{4.256}$$

2. Energie Wir gehen von Feldgleichungen (4.254)

$$\vec{H}\cdot\nabla\times\vec{E} = -\vec{H}\cdot\frac{\partial\vec{B}}{\partial t}$$

$$\vec{E}\cdot\nabla\times\vec{H} = \vec{E}\cdot\vec{j} + \vec{E}\cdot\frac{\partial\vec{D}}{\partial t}$$

und addieren:

$$\vec{H}\nabla\times\vec{E} - \vec{E}\nabla\times\vec{H} + \vec{H}\frac{\partial\vec{B}}{\partial t} + \vec{E}\cdot\vec{j} + \vec{E}\frac{\partial\vec{D}}{\partial t} = 0$$

ergibt mit dem Poynting-Vektor

$$\vec{H}\nabla\times\vec{E} - \vec{E}\nabla\times\vec{H} = \nabla(\vec{E}\times\vec{H}) = \nabla\vec{S}$$

die Energiebilanz:

$$\underbrace{\frac{\mu_0\mu}{2}\frac{\partial H^2}{\partial t}+\frac{\varepsilon_0\varepsilon}{2}\frac{\partial E^2}{\partial t}}_{\frac{\partial\rho_E}{\partial t}}+\underbrace{\nabla(\vec{E}\times\vec{H})}_{\nabla\vec{S}\to 0\text{ (abgeschl.)}}+\underbrace{\vec{j}\vec{E}}_{\dot{Q}\text{ (Stromwärme)}}=0\quad . \tag{4.257}$$

Der Leistungssatz liefert den Wärmeverlust:

$$\vec{f}_L\cdot\vec{v}=\rho\cdot\vec{v}\cdot(\vec{E}+\vec{v}\times\vec{B})=\vec{j}\cdot\vec{E}$$

und die Gesamtenergiedichte des Körpers lautet

$$u=\rho_E=\frac{\vec{H}\cdot\vec{B}}{2}+\frac{\vec{E}\cdot\vec{D}}{2}=u_{el}+u_{mag}$$

$$\int\delta\rho_E\mathrm{d}V=\int\mathrm{d}v\left[\frac{1}{2}\left(\vec{H}\mathrm{d}\vec{B}+\vec{E}\mathrm{d}\vec{D}\right)\right]\quad .$$

Zur Bezeichnung: $\tilde{H}$ oder $\tilde{\vec{H}}$ meint H im em-Sinn. Mit den Materialgleichungen erhält man schließlich den Arbeitsterm (ohne Wärmeaustausch)

$$\mathrm{d}A\ \Rightarrow\ \mathrm{d}\int\mathrm{d}V\left[\frac{\mu_0H^2}{2}+\frac{\varepsilon_0E^2}{2}\right]+\int\mathrm{d}v\tilde{\vec{H}}\mathrm{d}\vec{m}+\int\mathrm{d}v\vec{E}\mathrm{d}\vec{p}_* \tag{4.258}$$

Der Teil in den eckigen Klammern zu $\mathrm{d}u$ wird als elektromagnetischer Druck oder auch zur inneren Energie gehörig betrachtet. Da wir die äußeren Felder als konstant ansehen $|\vec{H}|$ und $|\vec{E}|$ kostant $\Rightarrow$ spielen sie bei Variation im HS keine Rolle.

Für die innere Energie erhält man damit — **2. Hauptsatz:**

$$\mathrm{d}U\ =\ T\,\mathrm{d}S\ +\ \vec{H}\cdot\mathrm{d}\vec{\mathcal{M}}\ +\ \vec{E}\cdot\mathrm{d}\vec{\mathcal{P}}\quad , \tag{4.259}$$

mit der Analogie: $|\vec{H}|\widehat{=}-p$; $|\vec{M}|\widehat{=}V$. Mit der Magnetisierung und Polarisation

$$\vec{\mathcal{M}}=\int\mathrm{d}^3r\vec{m};\ \vec{\mathcal{P}}=\int\mathrm{d}^3r\vec{p}_*\quad . \tag{4.260}$$

Die innere Energie $\mathrm{d}U$ enthält noch Feldenergien ($\sim E^2$, $\sim H^2$), die oft vernachlässigt werden, wir hier statische oder nur sehr langsam veränderliche Felder betrachten.

Freie Energie magnetisch:

$$\mathrm{d}F \;=\; -\,S\mathrm{d}T \,+\, \tilde{\vec{H}}\cdot\mathrm{d}\vec{\mathcal{M}} \;=\; -\,S\mathrm{d}T \,+\, \tilde{H}\cdot\mathrm{d}\mathcal{M} \quad . \tag{4.261}$$

elektrisch:

$$\mathrm{d}F \;=\; -\,S\mathrm{d}T \,+\, E\cdot\mathrm{d}\mathcal{P} \tag{4.262}$$

Im Folgenden nehmen wir Parallelität zwischen Feldern und Materialeigenschaften an

$$\mathrm{d}F \;=\; -\,T\mathrm{d}S \,+\, \tilde{H}\mathrm{d}\,\mathcal{M} \,+\, E\mathrm{d}\mathcal{P} \tag{4.263}$$

und demzufolge gelten die Beziehungen

$$\tilde{H} \;=\; \left.\frac{\partial F}{\partial \mathcal{M}}\right|_{S,\mathcal{P}} \quad ; \quad E \;=\; \left.\frac{\partial F}{\partial \mathcal{P}}\right|_{S,\mathcal{M}} \quad . \tag{4.264}$$

Im Folgenden beschränken wir uns auf Magnetfelder (analog Beziehungen fÃ$\frac{1}{4}$r $\vec{E}$ - Felder):

$$C_M \;=\; \left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_{\mathcal{M}} \tag{4.265}$$

$$C_{\tilde{H}} - C_{\mathcal{M}} \;=\; -\,T\,\left.\frac{\partial \tilde{H}}{\partial T}\right|_{\mathcal{M}} \cdot \left.\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial T}\right|_{\tilde{H}} \tag{4.266}$$

mit augenscheinlicher Analogie zu Gasen.
Wie dort kann diese Relation mit der Gibbschen Fundamentalgleichung gewonnen werden

$$\begin{aligned} \mathrm{d}U \;&=\; T\mathrm{d}S \,+\, \tilde{H}\mathrm{d}\mathcal{M} \\ \mathrm{d}U \;&=\; \underbrace{\left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_{\mathcal{M}}}_{C_{\mathcal{M}}}\mathrm{d}T \,+\, \left.\frac{\partial U}{\partial \mathcal{M}}\right|_{T}\mathrm{d}\mathcal{M} \end{aligned} \tag{4.267}$$

mit der kalorischen Zustandsgleichung $U(T,\mathcal{M})$ und der thermischen Zustandsgleichung $\mathcal{M}(\tilde{H},T)$. Damit lautet Gibbs

$$\begin{aligned} T\mathrm{d}S \;&=\; \left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_{\mathcal{M}}\mathrm{d}T \,+\, \left(\left.\frac{\partial U}{\partial \mathcal{M}}\right|_{T} - \tilde{H}\right)\mathrm{d}\mathcal{M} \\ \mathrm{d}S \;&=\; \frac{1}{T}\left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_{\mathcal{M}}\mathrm{d}T + \frac{1}{T}\left(\left.\frac{\partial U}{\partial \mathcal{M}}\right|_{T} - \tilde{H}\right)\mathrm{d}\mathcal{M} \quad . \end{aligned} \tag{4.268}$$

Mit der Schwarzschen Regel gewinnt man dann:

$$\begin{aligned}
\tfrac{\partial}{\partial \mathcal{M}}\left(\tfrac{1}{T}\,\tfrac{\partial U}{\partial T}\Big|_{\mathcal{M}}\right) &= \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{M}}\bigg|_T - \tilde{H}\right)\right) \\
\Leftrightarrow \qquad \tfrac{1}{T}\tfrac{\partial^2 U}{\partial \mathcal{M}\partial T} &= -\frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{M}}\bigg|_T - \tilde{H}\right) + \frac{1}{T}\frac{\partial^2 U}{\partial \mathcal{M}\partial T} - \frac{1}{T}\,\frac{\partial \tilde{H}}{\partial T}\bigg|_{\mathcal{M}} \quad \textit{undsomit}
\end{aligned}$$

$$\frac{\partial U}{\partial \mathcal{M}}\bigg|_T - \tilde{H} \;=\; -\,T\,\frac{\partial \tilde{H}}{\partial T}\bigg|_{\mathcal{M}} \quad . \tag{4.269}$$

Man erinnere sich des Falles für Gase $\frac{\partial U}{\partial V}\big|_T + p = T\,\frac{\partial p}{\partial T}\big|_v$ und der Analogie $p \to -\tilde{H}$. Setzt man Gl. (4.269) in die Gibbsche Fundamentalgleichung (4.268) ein und beachtet, dass folgende Relationen gelten

$$\begin{aligned}
C_{\mathcal{M}} &= \frac{\partial U}{\partial T}\bigg|_{\mathcal{M}} \\
C_{\tilde{H}} &= T\,\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}T}\bigg|_p
\end{aligned}$$

erhält man sofort Gleichung (4.266).

Diamagnetismus

Die Moleküle/Atome dieser Materialien besitzen kein eigenes magnetisches Moment. Erst ein äußeres Feld $\tilde{H}$ induziert eines in Innern dieses Materials. Die thermische Zustandsgleichung für diesen Fall lautet

$$\mathcal{M} = \chi\mu_0\tilde{H} \tag{4.270}$$

wobei die Suszeptibilität χ nicht temperaturabhängig, negativ ($\chi < 0$) und sehr klein ($|\chi| \ll 1$) ist. Aus den Gleichungen (4.269) und (4.270) sowie der thermischen ZG von $U(T, \mathcal{M})$ folgt unmittelbar

$$\frac{\partial \tilde{H}}{\partial T}\bigg|_{\mathcal{M}} = 0 \qquad \frac{\partial U}{\partial \mathcal{M}}\bigg|_T = \tilde{H}$$

Wärmekapazität $\left(\mathrm{d}U = \frac{\partial U}{\partial T}\Big|_{\mathcal{M}} \mathrm{d}T + \frac{\partial U}{\partial \mathcal{M}}\Big|_{T} \mathrm{d}\mathcal{M}\right)$:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial C_{\mathcal{M}}}{\partial \mathcal{M}}\Big|_{T} &= \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial \mathcal{M}} = \frac{\partial}{\partial T}\left(\tilde{H} - T\,\frac{\partial \tilde{H}}{\partial T}\bigg|_{\mathcal{M}}\right) \\
&= \frac{\partial \tilde{H}}{\partial T}\bigg|_{\mathcal{M}} - \frac{\partial \tilde{H}}{\partial T}\bigg|_{\mathcal{M}} - T\,\frac{\partial^2 \tilde{H}}{\partial T^2}\bigg|_{\mathcal{M}} \\
&= 0
\end{aligned}$$

Also hängt die spezifische Wärme $C_{\mathcal{M}}$ diamagnetischer Stoffe nur von der Temperatur T ab.

Entropie

$$\begin{aligned}
\mathrm{d}S &= \frac{\mathrm{d}U - \tilde{H}\mathrm{d}\mathcal{M}}{T} = \frac{1}{T}\left[\frac{\partial U}{\partial T}\bigg|_{\mathcal{M}} \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{M}}\bigg|_{T} - \tilde{H}\right)\mathrm{d}\mathcal{M}\right] \\
&= \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\bigg|_{\mathcal{M}} \mathrm{d}T - \underbrace{T\,\frac{\partial \tilde{H}}{\partial T}\bigg|_{\mathcal{M}} \mathrm{d}M}_{\to 0}\right)
\end{aligned}$$

$$\mathrm{d}S = \frac{C_{\mathcal{M}}\,\mathrm{d}T}{T} \tag{4.271}$$

womit Integration für die Entropie ergibt

$$S - S_0 = \int \mathrm{d}T'\,\frac{C_{\mathcal{M}}{}'}{T} \quad . \tag{4.272}$$

Paramagnetismus

Moleküle/Atome dieser Stoffe besitzen ein eigenes magnetisches Moment, allerdings sind diese ohne äußeres Feld $\tilde{H}$ nicht ausgerichtet, womit folgt $\mathcal{M} \to 0$.

Die thermische Zustandsgleichung für diese Materialen lautet

$$\mathcal{M} = \frac{C}{T}\tilde{H} \tag{4.273}$$

$$\mathcal{M} = \tilde{n}_m \Lambda(\alpha) \quad , \quad \Lambda(\alpha) = \coth\alpha - \frac{1}{\alpha} \tag{4.274}$$

– das Curiesche Gesetz wobei obere Gleichung für $\alpha = mB_0/k_BT \ll 1$, also für hohe Temperaturen ($\Lambda(\alpha) \approx \alpha/3$), gilt.
Für hohe Temperaturen erhält man

$$\left.\frac{\partial U}{\partial \mathcal{M}}\right|_T = \tilde{H} - T\left.\frac{\partial \tilde{H}}{\partial T}\right|_{\mathcal{M}} = \tilde{H} - \frac{T\mathcal{M}}{C} = \tilde{H} - \tilde{H} = 0$$

Damit kann man für die Entropieänderung schreiben

$$\mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}U - \tilde{H}\mathrm{d}\mathcal{M}}{T} \tag{4.275}$$

$$= \frac{1}{T}\left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_{\mathcal{M}}\mathrm{d}T + \left(\left.\frac{\partial U}{\partial \mathcal{M}}\right|_T - \tilde{H}\right)\frac{\mathrm{d}\mathcal{M}}{T} \tag{4.276}$$

$$= \frac{C_{\mathcal{M}}}{T}\mathrm{d}T - \frac{\mathcal{M}}{C}\mathrm{d}M \tag{4.277}$$

womit sich nach Integration ergibt:

$$S - S_0 = \int_{T_0}^{T} \frac{C_M(T')}{T'}\,\mathrm{d}T' - \frac{M^2}{2C} \quad . \tag{4.278}$$

Ändert man reversibel und adiabatisch die Magnetisierung $\mathcal{M}$

$$\frac{C_{\mathcal{M}}}{T}\,\mathrm{d}T = \frac{\mathcal{M}}{C}\,\mathrm{d}M \quad , \tag{4.279}$$

so ändert sich linear auch die Temperatur dieses Materials. Das wird als der *magneto-kalorischer Effekt* bezeichnet, mit dem durch adiabatische Entmagnetisierung extrem niedrige Temperaturen erreicht werden können.

Ferromagnetismus

wird über das erweiterte Curiesches Gesetz, bzw. das Curie-Weißsche Gesetz beschrieben

$$\mathcal{M} = \tilde{n}_m \Lambda(\alpha) \underbrace{\rightarrow}_{\alpha=\frac{m\mu_0 \tilde{H}_{eff}}{k_B T} \ll 1} \frac{C}{T}\tilde{H}_{\text{eff}} \tag{4.280}$$

wobei das effektive Feld durch das kollektive Wirken der vielen Elementarmagnete zu vervollständigen ist

$$\tilde{H}_{\text{eff}} = H_0 + \omega\mathcal{M} \tag{4.281}$$

$$\mathcal{M} = \frac{C}{T-\Theta}\tilde{H} \quad . \tag{4.282}$$

Die kritische Temperatur ist mit $\Theta = \omega C$ gegeben und ω setzt sich aus der Zahl der Elementarmagnete pro Volumen $\tilde{n}_m$ und einer Wechselwirkungsstärke zusammen.
Wie in den anderen Fällen kann man nun die Abhängigkeiten der inneren Energie untersuchen und für die Berechnung der Entropie nutzen:

$$\left.\frac{\partial U}{\partial \mathcal{M}}\right|_T = \tilde{H} - T\left.\frac{\partial \tilde{H}}{\partial T}\right|_{\mathcal{M}} = \tilde{H} - \frac{T\mathcal{M}}{C} = \underline{\underline{-\frac{\Theta\mathcal{M}}{C} = \left.\frac{\partial U}{\partial \mathcal{M}}\right|_T}}$$

$$\left.\frac{\partial C_{\mathcal{M}}}{\partial \mathcal{M}}\right|_T = \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial \mathcal{M}} = -\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\Theta\mathcal{M}}{V}\right) = 0 \quad .$$

Bei ferromagnetischen Stoffen hängt also, nicht wie bei para- u. diamagnetischen Stoffen, die innere Energie U von der Magnetisierung ab, was auf die magnetischen Wechselwirkungen zwischen den Elementarmagneten zurückzuführen ist.
Mit diesen Beziehungen lautet die Gibbs Fundamentalgleichung

$$\mathrm{d}S = \frac{C_{\mathcal{M}}}{T}\mathrm{d}T + \left(\left.\frac{\partial U}{\partial \mathcal{M}}\right|_T - \tilde{H}\right)\mathrm{d}\mathcal{M} \tag{4.283}$$

$$= \frac{C_{\mathcal{M}}}{T}\mathrm{d}T - \frac{1}{T}\left.\frac{\partial \tilde{H}}{\partial T}\right|_{\mathcal{M}}\mathrm{d}\mathcal{M} = \frac{C_{\mathcal{M}}}{T}\mathrm{d}T - \frac{\mathcal{M}}{C}\mathrm{d}\mathcal{M} \tag{4.284}$$

und nach Integration folgt für die Entropie

$$S - S_0 = \int_{T_0}^{T} \mathrm{d}T' \, \frac{C_{\mathcal{M}}(T')}{T} \; - \; \frac{\mathcal{M}^2}{2C} \quad . \tag{4.285}$$

Auch ferromagnetische Stoffe zeigen den *magneto-kalorischen* Effekt.

Phasenübergänge: Supraleitung

Die Relationen, die wir im Zusammenhang mit den Hauptsätzen, den td Potenzialen und Mehrstoffsystemen und Phasenübergängen für ein Fluid oder Gas formuliert haben sind problemlos auf andere Systeme übertragbar. Wie oben schon erwähnt, sind je nach Entsprechung des Arbeitsterms, bei der Magnetisierung also $H\mathrm{d}M$, der Druck p und das Volumen V zu ersetzen. Bei der Magnetisierung muss also lauten: $p \to -H$ und $V \to M$. Dementsprechend lautet die Clausius-Clapeyron Gl. beim Übergang von Normal- zu Supraleitung (vorausgesetzt, dass $|H| > 0$ ist):

$$\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}T} \; = \; - \; \frac{\hat{L}_u}{T(M_n - M_s)} \quad . \tag{4.286}$$

Hierbei sind $\hat{L}_u$, M_n und M_s die Umwandlungswärme sowie die Magnetisierungen der normaleitenden und supraleitenden Phase. Der Übergang selbst ist durch ein Verdrängen des Magnetfeldes $\vec{B}$ im Innern des Supraleiters charakterisiert (Meißner-Ochsenfeld Effekt), so dass die Zustands-(Material)gleichung lautet

$$B \; = \; \mu_0 \, \mu \, H \; = \; \mu_0 \, H \; + \; M \; = \; 0 \quad \Rightarrow \quad M_s \; = \; - \; \mu_0 \, H \tag{4.287}$$

wohingegen in der normalleitenden Phase gilt

$$B \; = \; \mu_0 \, \mu \, H \; = \; \mu_0 \, H \; + \; M \quad \Rightarrow \quad M_n \; = \; \mu_0 \; (\mu \; - \; 1) \; H \tag{4.288}$$

Der Übergang selbst findet an der Grenze

$$H_c(T) \; = \; H_0 \left\{ 1 \; - \; \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right\} \tag{4.289}$$

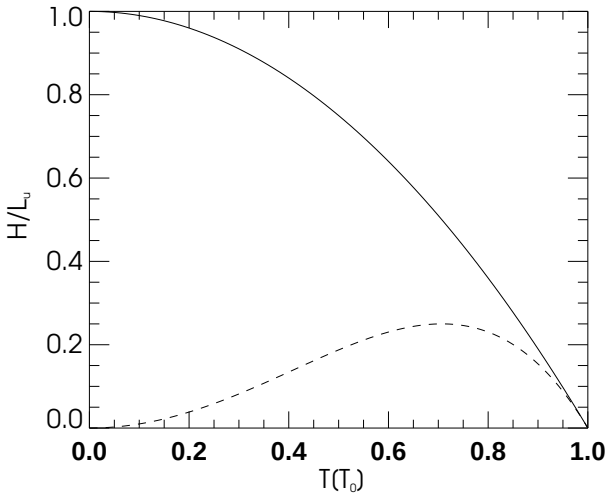


Abbildung 4.15: Die kritische Feldstärke $H_c(T)$ sowie die Umwandlungswärme $\hat{L}_u$ beim Übergang von Supra- zur Normalleitung. Die Temperatur ist gemessen in Einheiten von $T/[T_c]$, das Feld $H/[H_0]$.

statt, wie experimentell bestimmt wurde. Die Konstante $H_0 = H(0)$ ist das Feld am Nullpunkt der Temperatur und die kritische Temperatur T_c markiert das Verschwinden des Feldes $H \to 0$. An dieser Stelle geht die Phasenumwandlung 1. Art in eine 2. Art über, wie wir weiter unten zeigen.
Setzt man Gl. (4.289) in die Clausius-Clapeyron Gleichung (4.286) ein, beachtet dass nach Gln. (4.287) & (4.288) gilt $M_n - M_s = \mu_0 \mu H$ und stellt schließlich nach der Umwandlungswärme $\hat{L}_u$ um, erhält man die Funktion

$$\hat{L}_u(T) \;=\; 2\,\mu_0 \mu\, H_0^2 \left(\frac{T}{T_c}\right)^2 \left\{1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right\} \quad . \tag{4.290}$$

Sowohl $H_c(T)$ als auch $\hat{L}_u(T)$ sind in Abb. 4.15 dargestellt. Bei der kritischen Temperatur T_c verschwindet die Umwandlungswärme $\hat{L}_u \propto s_s - s_n \to 0$ womit unmittelbar eine Bedingung

$$s_n \;=\; -\left.\frac{\partial g_n}{\partial H}\right|_T \;=\; -\left.\frac{\partial g_s}{\partial H}\right|_T \;=\; s_s \tag{4.291}$$

für Phaseübergänge 2. Art folgt. D.h. bei verschwindendem äußeren Feld $H = 0$ liegt ein Übergang 2. Art vor, bei dem eine sprunghafte Änderung der spezifischen Wärmen stattfindet

$$\Delta c|_{H=0} = [c_s - c_n]_{H=0} = -T \left.\frac{\mathrm{d}(\Delta M)}{\mathrm{d}T}\right|_{H=0} \left.\frac{\mathrm{d}H)}{\mathrm{d}T}\right|_{H=0} \tag{4.292}$$

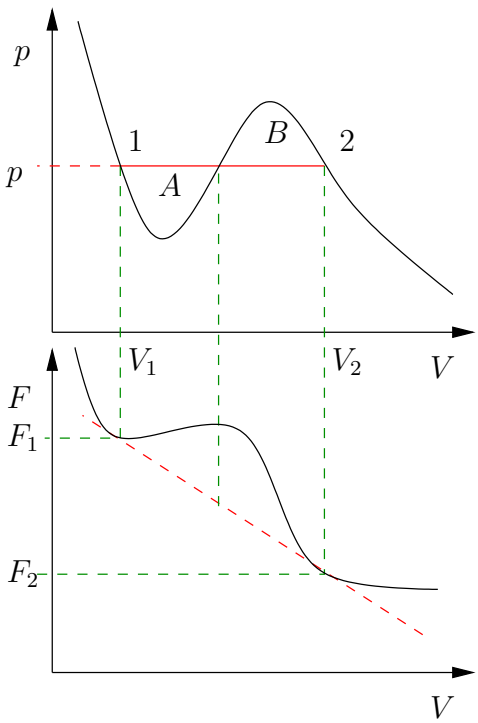
$$\left(\frac{\mathrm{d}H)}{\mathrm{d}T}\right)^2_{H=0} = \left.\frac{c_s - c_n}{\mu_0 T}\right|_{T=T_c} . \tag{4.293}$$

Gleichung (4.293) bezeichnet man als Rutgersche Formel, die mit der Beziehung $\Delta M = M_s - M_n = -\mu_0 H$ aus Gl. (4.292) hervorgeht. Die Rutgersche Formel reproduziert recht gut gemessene Sprünge der spezifischen Wärme am Phasenumwandlungspunkt T_c.

4.9.3 Van der Waals & Maxwell-Gerade

Durch einen simplen Kreisprozess hatten wir die Maxwellsche Gerade begrndet. Nun wollen wir den gleichen Sachverhalt durch freie Energie F bzw. deren Minimierung zeigen, wobei für die Isotherme gilt : $\mathrm{d}T = 0$, so dass wir schreiben können:

$$F(T,V)|_{T=\text{const.}} = -\int\limits_{\text{isotherm}} \mathrm{d}V\, p\ .$$



Bei der Begrndung der Maxwell-Konstruktion nutzen wir aus, dass für die Punkte 1 und 2 gelten muss

$$\frac{\partial F}{\partial V_1} = \frac{\partial F}{\partial V_2} \tag{4.294}$$

$$p_1 = p_2 \tag{4.295}$$

Die freie Energie an der Maxwellgeraden entspräche der Tangente $F_M = -p(V - V_0)$ an die Kurve $F(V)$ and den Punkten 1 und 2, die zur van der Waals Kurve gehört. damit gilt in den Punkten

$$\frac{F_2 - F_1}{V_2 - V_1} = \frac{\partial F}{\partial V_1} \left(= \frac{\partial F}{\partial V_2} \right) \tag{4.296}$$

Beides kombiniert ergibt:

$$\frac{\partial F}{\partial V_1}(V_2 - V_1) = -p(V_2 - V_1) =$$

$$= F_2 - F_1 = -\int p\,\mathrm{d}V$$

$$p\,(V_2 - V_1) = \int \mathrm{d}V\, p \tag{4.297}$$

womit sofort die Gleichheit der Flächen $A = B$ begründet ist.

4.9.4 Osmose

Wir wählen die Osmose als letztes Beispiel, weil sie uns die Überleitung zur Statistik gestattet! Dafür stellen wir uns ein U-Rohr vor, welches auf der einen Seite eine verdünnte Lösung, d.h. n_0 Mol Lösungsmittel und n_1 Mol gelösten Stoff, beherbergt, die durch eine semipermeable Wand (durchlässig für Lösungsmittel) von einem Teil reinen Lösungsmittels getrennt ist.
Auf der Seite mit dem Gemisch wird ein erhöhter Druck, *der osmotische Druck*, beobachtet - die Flüssigkeitsoberflächen zeigen einen Höhenunterschied h, welches der Druckdifferenz $p_1 = \varrho g h$ entspricht. Im Folgenden werden wir zeigen, dass der osmotische Druck exakt dem des idealen Gases des gelösten Stoffes entspricht

$$p_1 = \frac{n_1 R T}{V} \quad , \tag{4.298}$$

was nicht sofort augenscheinlich ist.

Um das zu begründen, nutzen wir die thermodynamische Potenzial $F(V,T)$ (bzw. $G(p,T)$), den 2. Hauptsatz mit deren Hilfe wir die Mischungsentropie $\lambda(x_0, ..., x_r)$ berechnen, womit wir schließlich den *den osmotischen Druck* begründen werden. Die Wahl des Potenzials F wird mit $\mathrm{d}T = 0$ des Gesamtsystems motiviert (Gleiches gilt für G), so dass für die geleistete Arbeit im/am System gilt:

$$\mathrm{d}F \;=\; -\,p\,\mathrm{d}V \;=\; \mathrm{d}A \tag{4.299}$$

also Minimierung der freien Energie bedeutet Maximierung der *abgegebenen* Arbeit $\mathrm{d}W = -\mathrm{d}A$.
Für mehrere gelöste Stoffe gilt, wie im Falle idealer Gase, das van't Hoff'sche Gesetz:

$$p = (n_0 + n_1)\frac{RT}{V} = p_0 + p_1 \quad , \tag{4.300}$$

– praktisch das „Dalton'sche“ Gesetz für verdünnte Lösungen, für die gilt $\frac{n_1}{n_0} \ll 1$. Diese Relation scheint plausible, kann man sie aber auch nach Gesetzen der TD quantifizieren?

Freie Energie der Lösung Nach Definition der freien Energie gilt:

$$F \;=\; U \;-\; T\,S \quad . \tag{4.301}$$

Wir können die innere Energie $U(T,p)$ wegen des hohen Verdünnungsgrades nach $n_1/n_0 \ll 0$ entwickeln:

$$U(T,p,n_0,n_1) \;=\; U(T,p,n_0,0) \;+\; \left.\frac{\partial U}{\partial n_1}\right|_{n_1=0} n_1 \;+\; O\left(\frac{n_1^2}{n_0^2}\right) \quad , \tag{4.302}$$

womit man nach Einführung von molspezifischen Größen, $u = u(T,p)$ bzw. $v = v(T,p)$, einfach schreiben kann:

$$U(T,p,n_0,n_1) \;=\; n_0\,u_0 \;+\; n_1\,u_1 \quad , \tag{4.303}$$

das Gesamtvolumen lautet

$$V(T,p,n_0,n_1) \;=\; n_0\,v_0 \;+\; n_1\,v_1 \quad .$$

Der Kern der Begründung von Gl. (4.298) liegt in der Berechnung der Mischungsentropie, die im Folgenden vorstellen.

Entropie der Lösung, es gilt:

$$\begin{aligned} \mathrm{d}S \;&=\; \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T}\left\{\mathrm{d}U \;+\; p\mathrm{d}V\right\} = \\ &=\; n_0 \left\{ \underbrace{\frac{1}{T}(\mathrm{d}u_0 \;+\; p_0\mathrm{d}v_0)}_{\mathrm{d}s_0} + \frac{n_1}{n_0}\underbrace{\frac{1}{T}(\mathrm{d}u_1 + p_1\mathrm{d}v_1)}_{\mathrm{d}s_1} \right\} \end{aligned} \tag{4.304}$$

wobei der Molenbruch des gelösten Stoffes $x_1 = \frac{n_1}{n} \approx n_1/n_0 \ll 1$ beliebig ist, was molenbruchunabhängige Teilentropien $s_i(T,p)$ impliziert, so dass totale Differenziale benutzt werden können:

$$\begin{aligned} \mathrm{d}s_0 \;&=\; \frac{\mathrm{d}u_0 \;+\; p\,\mathrm{d}v_0}{T} \\ \mathrm{d}s_1 \;&=\; \frac{\mathrm{d}u_1 \;+\; p\,\mathrm{d}v_1}{T} \quad . \end{aligned}$$

Damit können wir schreiben

$$\mathrm{d}S \;=\; n_0\,\mathrm{d}s_0 \;+\; n_1\,\mathrm{d}s_1 \tag{4.305}$$

und so integrieren wir direkt bei gegebenen Molzahlen n_0 und n_1 und erhalten

$$S(p,T,n_0,n_1) \;=\; n_0\,s_0(p,T) \;+\; n_1\,s_1(p,T) \;+\; \lambda(n_0,n_1) \quad . \tag{4.306}$$

Der letzte Term ist die Mischungsentropie $\lambda(n_0,n_1)$, die nur von den Molenbrüchen abhängt, also nicht von p, T. Der gesuchte Osmosedruck wird außerdem nur von λ bestimmt (wie weiter unten klar wird), womit es egal ist, wie wir Druck und Temperatur wählen, z.B. T sehr hoch und p niedrig, was ein vollständiges Verdampfen der Lösung zur Folge hat. Damit stellt die Lösung eine ideale Gasmischung dar womit die Formulierung der Einzelentropien recht einfach wird.

Mischung - ideale Phase ⇒ Entropie/Mol: mit $s(T,p)$ wird das Differenzial gebildet:

$$\mathrm{d}s \;=\; \left.\frac{\partial s}{\partial T}\right|_p \mathrm{d}T \;+\; \left.\frac{\partial s}{\partial p}\right|_T \mathrm{d}p \quad . \tag{4.307}$$

Mit Hilfe der Maxwell-Relation $\left.\frac{\partial s}{\partial p}\right|_T = -\left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_p = -\frac{R}{p}$ erhält man daraus

$$\mathrm{d}s \;=\; \frac{c_p}{T}\,\mathrm{d}T \;-\; \frac{R}{p}\,\mathrm{d}p \tag{4.308}$$

$$s \;=\; c_p \ln T \;-\; R\,\ln p \;+\; K(x) \tag{4.309}$$

die Entropie pro Mol, so dass sich für die Gesamtentropie der idealen Gasmischung nach Integration der Gl. (4.307) (also mit Gl. (4.309)) ergibt

$$S_{ideal} = (n_0 c_{p_0} + n_1 c_{p_1})\ln T - n_0 R \ln p_0 - n_1 R \ln p_1 \quad . \tag{4.310}$$

In Gl. (4.310) drücken wir die einzelnen Partialdrücke nach Dalton aus,

$$p \;=\; p_0 + p_1 \;\text{ und }\; \frac{p_0}{n_0} \;=\; \frac{p_1}{n_1} \;=\; \frac{RT}{v}$$

womit wird

$$p_0 \;=\; \frac{n_0}{n_0+n_1}\,p \approx\; p \;\;;\;\; p_1 \;=\; \frac{n_1}{n_0+n_1}\,p \;\;. \tag{4.311}$$

Diese Beziehungen in Gl. (4.310) eingesetzt, ergibt die Gasentropie:

$$\begin{aligned} S_{ideal} &= (n_0 c_{p_0} + n_1 c_{p_1}) \ln T - n_0 R \ln\left[\frac{n_0}{n_0+n_1} p\right] - n_1 R \ln\left[\frac{n_1}{n_0+n_1} p\right] \\ &\approx \underbrace{(n_0 c_{p_0} + n_1 c_{p_1}) lnT - R(n_0+n_1) lnp}_{n_0 s_0 + n_1 s_1} - \\ &\underbrace{-\; n_1\, R\, \ln\left[\frac{n_1}{n_0}\right]}_{\approx\lambda(n_0,n_1)} \end{aligned} \tag{4.312}$$

In der Formel (4.312) haben wir für $x_1 \approx n_1/n_0 \ll 1$ von der folgender Entwicklung

$$\begin{aligned} \lambda(n_0,n_1) \;&=\; -\underbrace{n_0 R \ln\left[\frac{n_0}{n_0+n_1}\right]}_{\to 0} \;-\; \underbrace{n_1 R \ln\left[\frac{n_1}{n_0+n_1}\right]}_{\ll 1} \\ &\approx\; -n_1\, R\, \ln\left(\frac{n_1}{n_0}\right) \end{aligned} \tag{4.313}$$

Gebrauch gemacht, womit wir die entscheidenden Mischungsentropie $\lambda(n_0,n_1)$ gefunden haben. Mit $f = u - Ts \;\Rightarrow\; F = n_0 f_0 + n_1 f_1 - T\lambda$ erhält man schließlich den Ausdruck (Ähnliches gilt für G)

$$F(p,T,n_0,n_1) \;=\; n_0\, f_0 \;+\; n_1\, f_1 \;+\; \underbrace{n_1\, R T\, \ln\left[\frac{n_1}{n_0}\right]}_{\text{Mischungsentropie}} \;\;. \tag{4.314}$$

Noch mal: Für unsere Betrachtungen sind weder f_0 und f_1 noch K_0 und K_1 von Bedeutung, λ ist entscheidend.
Die freie Energie im gesamten System lautet letztlich

$$F(p,T,n_0,n_1) \;=\; (n_0+n_0')\; f_0 \;+\; n_1 f_1 \;+\; n_1\, R T\, \ln\left[\frac{n_1}{n_0}\right] \;\;, \tag{4.315}$$

wobei n_0' die Hälfte mit dem reinen Lösungsmittel bezeichnet.

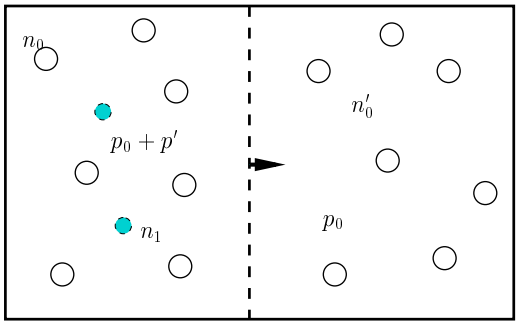


Abbildung 4.16: Zur Ableitung des osmotischen Drucks. Das Lösungsmittel ist durch die größeren Kreise dargestellt (n_0 bzw. n_0'), der gelöste Stoff (n_1) in hoher Verdünnung durch die (zwei) kleineren grauen/blauen. Die Größen n_0, n_1 sind die Molzahlen des Gemisches auf der linken Seite der Kammer, n_0' bezeichnet das reine Lösungsmittel auf der rechten Seite. Der Osmosedruck ist p_1 und p_0 ist der auf beiden Seiten gleiche Lösungsmitteldruck.

Nun verschieben wir die Wand – das Lösungsmittel kann frei die semipermeable Wand passieren, so dass aus der Massenerhaltung $\delta n_0 = -\delta n_0'$, sowie die Relationen

$$n_{Ges} = (n_0 + n_0') = Konst. \Rightarrow \frac{\partial n_{Ges}}{\partial n_0} = 0 \Rightarrow \frac{\partial (n_0 + n_0') f_0}{\partial n_0} = 0$$

folgen. Die damit verbundene Volumenänderung der Lösung auf der Mischungsseite ist

$$v_0 \mathrm{d}n_0 \;=\; \mathrm{d}V_0 \;\approx\; \mathrm{d}V \quad .$$

Die Arbeitsleistung gegen den Osmosedruck p_1 (Drücke p_0 in beiden Kammern gleich — Arbeit wird nur gegen p_1 verrichtet – siehe Abb. 4.16) ist damit

$$\mathrm{d}W \;=\; p_1 \mathrm{d}V_0 \;=\; -\,\mathrm{d}F \tag{4.316}$$

und für die Änderung der freien Energie und damit dem Druck p_1 erhält man (Achtung: isothermer Prozess $\mathrm{d}T = 0!$ $\Rightarrow$ $\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - p_1\mathrm{d}V = -p_1\mathrm{d}V$)

$$\begin{aligned} -\mathrm{d}F \;&=\; -\frac{\partial F}{\partial n_0}\mathrm{d}n_0 \;=\; \frac{n_1}{n_0} R\,T\,\mathrm{d}n_0 \;=\; p_1\, v_0\, \mathrm{d}n_0 \\ p_1 \;&=\; \frac{n_1}{n_0 v_0} R\,T \;=\; n_1\, \frac{R\,T}{V} \quad , \end{aligned} \tag{4.317}$$

was letztlich zu zeigen war.
[Übung → folgendes zeigen]
Weitere Konsequenzen: ⇒ durch den Osmosedruck p' verändert sich auch die Dampfdruckkurve ⇒ Siedepunkterhöhung!!

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{n_1}{n_0}\frac{RT}{l}$$

(l = latente Wärme).

Weg über GGW-Bedingung bietet andere Möglichkeit p_1 zu bestimmen. Sie wurde 1885 von van't Hoff über die TD-Potenziale abgeleitet. Diesen Weg wollen wir hier noch kurz skizzieren.
Die Massenerhaltung $\delta n_0 = -\delta n_0'$, $\delta n_1 = 0$ (der gelöste Stoff kann nicht durch die Wand dringen) und Gibbs-Duhem $G = \mu_0 n_0 + \mu_0' n_0' + \mu_1 n_1$ liefert sofort die GGW-Bedingung

$$\delta G \;=\; 0 \quad \Rightarrow \quad \mu_0(p_0 + p_1, T, n_1/n_0) \;=\; \mu_0'(p_0, T) \tag{4.318}$$

– beachte alle Terme den gelösten Stoff betreffend verschwinden wegen $\delta n_1 = 0$. Die Frage steht nun, welche Relation die molaren freien Enthalpien g_0 des Lösungsmittels (linke und rechte Kammer) mit dessen chemischen Potenzial verknüpfen. Mit den Definitionen der freien Enthalpie eines Gemisches können wir schreiben

$$G \;=\; n_0\mu_0 \;+\; n_1\mu_1 \;=\; n_0 h_0 + n_1 h_1 - T(n_0 s_0 + n_1 s_1) - T\lambda(n_0, n_1) \tag{4.319}$$

Wir hatten die Mischungsentropie $\lambda = -n_1 R \ln x_1$ schon abgeleitet für den Fall $x_1 = n_1/(n_0 + n_1) \approx n_1/n_0 \ll 1$, den wir aber jetzt ganz allgemein formulieren wollen. Dazu bedienen wir uns zunächst der Beziehungen für Idealgasmischungen – wir werden aber wie oben sehen, dass sich die Mischungsentropie unabhängig von T und p ergibt. Wir hatten in der Mischung für ein ideales Gas die Gleichungen (4.308) - (4.310) abgeleitet und dann von der Verdünnung $x_1 = n_1/n_0 \ll 1$ Gebrauch gemacht, die letztlich die Mischungsentropie

$$\lambda \;=\; -\,n_1\,R\,\ln x_1 \tag{4.320}$$

ergab. Das ist auch hier für unseren Fall korrekt — da aber der allgemeine Ausdruck der Mischungsentropie für viele Probleme von Bedeutung ist, wollen wir diesen allgemein ableiten. Mit den Daltonschen Relationen $p_1 = (n_1/n)p$, $p_0 = (n_0/n)p$ und $n = n_0 + n_1$, eingesetzt in Gl. (4.310), erhält man

$$\begin{aligned} S_{Gemisch} &= (n_0 c_{p_0} + n_1 c_{p_1}) \ln T - n_0 R \ln p_0 - n_1 R \ln p_1 \\ &= (n_0 c_{p_0} + n_1 c_{p_1}) \ln T - R\,(n_0 + n_1) \ln p - n_0 \ln \left[\frac{n_0}{n}\right] - n_1 \ln \left[\frac{n_1}{n}\right] \\ &= n_0 s_0^{(0)}(T,p) + n_1 s_1^{(0)}(T,p) + \lambda(n_0, n_1) \end{aligned} \tag{4.321}$$

mit der Mischungsentropie

$$\lambda(n_0, n_1) = -n_0 \ln \left[\frac{n_0}{n}\right] - n_1 \ln \left[\frac{n_1}{n}\right] \quad . \tag{4.322}$$

Wichtig ist wieder, dass Druck- und Temperatur abhängige Terme nicht die Mischungsentropie beeinflussen - d.h. die Berechnung über das Idealgas liefert korrekte Ergebnisse. Die Terme $n_i s_i(T,p)$ gelten dann für beliebige Aggregatzustände, denn sie sind schließlich wieder ganz allgemein formuliert worden.
Für eine Mischung mit k verschiedenen Komponenten lautet die Gesamtentropie

$$S_{Gemisch} = \sum_i n_i\, s_i - \sum_i n_i\, R \ln \left[\frac{n_i}{n}\right] \tag{4.323}$$

und die gesamte freie Enthalpie

$$G_{Gemisch} = \sum_i n_i\, g_i + \sum_i n_i\, RT \ln \left[\frac{n_i}{n}\right] = \sum_i n_i\, \mu_i \quad . \tag{4.324}$$

Aus Koeffizientenvergleich schließt man sofort, dass für die einzelnen Mischungskomponenten gelten muss

$$\mu_i(p, T, n_i) = g_i(T,p) + RT \ln \left[\frac{n_i}{n}\right] \quad . \tag{4.325}$$

Damit gehen wir jetzt in unsere GGW-Bedingung (4.318) für unsere binäre verdünnte Lösung und erhalten

$$\mu_0(p_0 + p_1, T, n_1/n_0) = g_0(T, p_0 + p_1) + RT \ln \left[\frac{n_0}{n}\right] \tag{4.326}$$

$$\mu_0(p_0, T) = g_0(T, p_0) \tag{4.327}$$

die natürlich nach (4.318) gleich sein müssen

$$g_0(T, p_0) \;=\; g_0(T, p_0 + p_1) \;+\; RT \,\ln\left[\frac{n_0}{n}\right] \quad . \tag{4.328}$$

Ich entwickle auf der rechten Seite $g_0(T, p_0 + p_1)$ um p_0 und erhalte

$$g_0(T, p_0) \;=\; g_0(T, p_0) \;+\; \left.\frac{\partial g_0}{\partial p}\right|_{p=p_0} p_1 \;+\; RT \,\ln\left[\frac{n_0}{n}\right] \quad . \tag{4.329}$$

woraus man mit $\partial g_0/\partial p = v_0$ bei Beachtung von $n_1/n_0 \ll 1$ letztlich die gesuchte Relation gewinnt

$$p_1\, v_0 \;=\; RT \,\ln\left[\frac{n_0 + n_1}{n_0}\right] \;\approx\; \frac{n_1}{n_0} RT \quad . \tag{4.330}$$

4.10 Grenzen der phänomenologischen Thermodynamik

Frage 1: Sagt uns die phänomenologische Thermodynamik, was eigentlich die Entropie eines bestimmten Stoffes ist? $\Rightarrow$ Nein: Änderungen anhand ausgetauschter Wärmemengen können gut berechnet werden, aber das ist keine direkte Antwort zur Frage. Der Nernstsche Wärmesatz deutet die Antwort an, aber einige seiner Voraussetzungen bedürfen noch des Beweises.

Frage 2: Übt eine Lösung ganz fein vermalener Silikat(Stein-)-Teilchen, verdünnt gelöst in Wasser, auch einen osmotischen Druck aus? Diese Frage ist vom Standpunkt der thermodynamischen Phänomenologie glatt zu verneinen. Stein bleibt Stein (Pulver), geht keine Dissoziation oder ähnliches mit Lösungsmittel Wasser ein – und kann so kaum mit Relationen idealer Gase in Bezug gesetzt werden, die nötig waren, um den osmotischen Druck zu begründen. Vom Standpunkt der Phänomenologie liegt in diesem Fall ein Mehrkomponenten- und Mehrphasensystem vor (Komponenten: Silikate, Wasser ... Phasen: letzteres flüssig, ersteres fest).

Die mikroskopische Theorie (Brownsche Bewegung) bejaht diese Frage eindeutig – eine Suspension von Silikatstaub ist das Gleiche wie eine von Molekülen oder Atomen $\Rightarrow$ ein osmotischer Druck existiert:

$$p_{1_{makr}} = \frac{N_{makr}\, k\, T}{V_0} \quad \Leftrightarrow \quad p_{1_{Lösung}} = \frac{n_1\, N_A\, k\, T}{V_0} \tag{4.331}$$

ABER: Das Problem ist ein experimentelles - die Zahl der gelösten z.B. Salzmoleküle in Wasser $n_1\, N_A$ übersteigt um Größenordnungen die der Steinmehl-Körner:

$$N_{makr} \ll n_1\, N_A \quad \Leftrightarrow \quad p_{1_{makr}} \ll p_{1_{Lösung}}$$

Die sich daraus ergebenden Druckwerte sind so klein, dass sie kaum meßbar sind.
ABER: <u>Einstein</u> lieferte mit der Brownschen Bewegung eine Lösungsalternative, den Osmosedruck einer Emulsion $\Rightarrow$ Suspension zu messen.

Annahme (Einstein):
Existiere $\exists\, p_1$ Osmosedruck und $\exists\, n(x)$ kontinuierliche Verteilung des Suspensats (ansonsten würde der Stoff nach unten kollabieren), den wir im Folgenden berechnen wollen. Es sei bemerkt, dass die Größe $n(x) = \mathrm{d}N/\mathrm{d}V$ hier nun die Teilchenzahldichte kennzeichnet, also Stoffmenge pro Volumen (Intensivierung der extensiven Größe Stoffmenge N).
Bemerkung: Der hier behandelte Osmosendruck hängt eng zusammen mit Drücken, die in granularer Materie behandelt werden (Forschungsgegenstand i.unserer Gruppe), wo die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen inelastisch sind.
Für die hier betrachte Suspension möge ein Osmosedruck formuliert werden können:

$$p_1(x) \;=\; n_*(x)\, k\, T \quad , \tag{4.332}$$

den wir jetzt mit einem Materiestrom GGW begründen wollen.
Man stelle sich das suspendierte Pulver in einem Reagenzglas vor, welches der Erdgravitation g ausgesetzt ist. Zwei Effekte bestimmen dort das Massen-Gleichgewicht:

1 Diffusionsstrom $\sim -\frac{\partial n}{\partial x}$, der eine Folge der thermische, also statistisch stochastischen Teilchen(Pulver)-Bewegung im td GGW ist

2 Strom, durch $\vec{g}$ verursacht $\sim -m\, g\, n(x) = -\varrho(x)\, g$, reine mechanische Sinkrate.

1. Herleitung: Stochastik/Diffusion

Für das Gleichgewicht sind folgende Masseflüsse entscheidend, der Diffusionsstrom (D – Diffusionskonstante) und die durch die Gravitation g verursachte Drift

$$f_{diff} \;=\; -\, D\, \frac{\partial n}{\partial x} \tag{4.333}$$

$$\ddot{x} \;=\; -\, g \;-\; \frac{\gamma}{m}\, \dot{x} \;=\; 0 \quad , \tag{4.334}$$

die sich das Gleichgewicht halten müssen, soll eine stationäre Verteilung $n(x)$ die Folge sein. Die Diffusionsgleichung haben wir schon bei den mathematischen Hilfsmitteln als Entwicklung einer Master-Gleichung im Konfigurationsraum hergeleitet.

Das Verschwinden $\ddot{x} = 0$ impliziert, dass die suspendierten Teilchen mit konstanter Geschwindigkeit $v(R) = \dot{x}$ im Glas sinken, die vom Radius der Teilchen abhängt. Die Masse eines Teilchens ist mit $m(R)$ bezeichnet.
Nach Berücksichtigung der Reibung (Stokes) $\gamma = 6\pi\eta R$ und der Beweglichkeit $\mu = m/\gamma$

$$v(R) = -\frac{mg}{6\,\pi\,\eta\,R} = -\mu g \tag{4.335}$$

$$f_{sink} = n(x)\,v(R) \quad . \tag{4.336}$$

Damit ist die Beweglichkeit das Verhältnis der Driftgeschwindigkeit zur spezifischen Kraft (= Beschleunigung): $\mu = |v(R)|/g$.
Eine stationäre Gleichgewichtsverteilung ist garantiert, wenn gilt

$$f_{diff} + f_{sink} = 0 \tag{4.337}$$

woraus mit den Gleichungen (4.333) - (4.336) sofort folgt

$$\frac{1}{n}\frac{\partial n}{\partial x} = -\frac{mg}{6\pi\eta RD} \tag{4.338}$$

$$n(x) = n(0)\,\exp\left\{-\frac{mgx}{6\pi\eta RD}\right\} \tag{4.339}$$

Ein Vorgriff auf die Statistik in Gestalt des Boltzmann-Faktors $\exp(-E/kT)$ liefert

$$n \sim \exp\left\{-\frac{E}{kT}\right\} = \exp\left\{-\frac{mgx}{kT}\right\} \tag{4.340}$$

womit aus Vergleich der Argumente in den Gln. (4.339) und (4.340) das berühmte *Fluktuation-Dissipation-Theorem*

$$\gamma\,D = 6\,\pi\,\eta\,R\,D = k\,T \tag{4.341}$$

beziehungsweise die Einstein-Relation :

$$D = \frac{k\,T}{6\,\pi\,\eta\,R} = \frac{k\,T}{\gamma} = \mu\,\frac{k\,T}{m} \tag{4.342}$$

folgen.

2. Plausibilisierung: Osmosedruck

Man stelle sich vor, das suspendierte Steinmehl kann wie ein Fluid behandelt und mit hydrodynamischen Gleichungen beschrieben werden. In der Tat würde die Existenz eines Druckes

$$p_1 \;=\; n(x)\,k\,T \tag{4.343}$$

schon darauf hinweisen und z.B. die Kinetik/Hydrodynamik granularer Stoffe untermauert diese These. Wir betrachten die Bilanz der hydrodynamischen Kraftdichten:

$$0 \;=\; -\,m\,n(x)\,g \;-\; \frac{\partial p_1}{\partial x} \;=\; -\;m\,n(x)\,g \;-\; k\,T\frac{\partial n}{\partial x} \tag{4.344}$$

$$n(x) \;=\; n(0)\,\exp\left\{-\,\frac{mgx}{kT}\right\} \tag{4.345}$$

woraus ebenfalls die Einstein-Relation im Vergleich mit den oben genannten Balancen (4.338) und (4.339) der Materieströme $f_{diff} = -f_{sink}$ folgt

$$D = \frac{k\,T}{6\,\pi\,\eta\,R} \;=\; \frac{k\,T}{\gamma} \quad . \tag{4.346}$$

Hier haben wir den Osmosedruck zum Anlaß genommen, um die Brücke zur statistisch mikroskopischen Beschreibung zu bauen. Mit der reinen Phänomenologie wären wir ohne Annahme einer Zustandsgleichung für das suspendierte Material (z.B. Stein) nie zu einer Ansage gekommen – außer es gibt keinen osmotischen Druck für solche Granulate. Hätte man alternativ zur Herleitung des Osmosedrucks in Lösungen, wo wir auf die Zustandsgleichung des idealen Gases zurückgegriffen haben, z.B. die Zustandsgleichungen des Festkörpers gewählt – es wäre nur Unsinn zu erwarten. So liefert aber eine pre-statistische plausible Betrachtungsweise, nämlich dass die Teilchen in sehr verdünnden Suspensionen nahezu wie die Moleküle eines idealen gases verhalten, erstaunlich exakte Ergebnisse, die gut den Messungen standhalten. Somit liefert erst die mikroskopisch-statistische Einsicht in die Problematik richtige Antworten.

Kapitel 5

Statistische Mechanik

5.1 Rückerinnerung

1) Schärfe statistischer Aussagen:

mit dem Gesetz der großen Zahl hatten wir mehrfach (über Kumulanten und Binomialverteilung) gezeigt, dass die makroskopischen Aussagen über eine System je schärfer werden $\langle \Delta X^2 \rangle \to \mathcal{N}^{-1/2}$, um so größer die Zahl $\mathcal{N}$ der betrachteten Systemkopien (Ensemble) oder auch schlicht Teilchenzahlen N sind.

2) Konstanz des Phasenraumvolumens:

sowie Stationarität der WK-Dichten: klassisch $\rho(\vec{\Gamma})$; bzw. quantenmechanisch $\hat{\rho}(|S\rangle)$ (Γ – Phasenraum-Klassik, $|S\rangle$ – Zustandsvektor eines Quantensystems). Die die Stationarität folgt aus dem Liouville-Satz bzw. Liouville-v.Neumann Theorem. Zusammen mit der Ergodenhypothese: $\bar{f}\big|_{\text{zeit}} = \langle f \rangle_{\text{Ensemble}}$ — **Zeitmittel = Scharmittel** — sowie der Tatsache, dass

3) Gleiche A-priori WK:

für alle mÃ¶glichen Zustände existieren, die einen makroskopischen Zustand repräsentieren, kann man die

4) Folgerung:

aus 1) und 2) kann man ableiten, dass die Zahl der Zustände $W \sim \Gamma$ im Wesentlichen vom Phasenraumvolumen Γ repräsentiert wird. Deshalb kann die

5) Entropie

in der Form

$$S = k \ln W \ \propto \ k \ln \Gamma = -k \langle \ln p \rangle \tag{5.1}$$

geschrieben werden, wobei Γ das dem System zugängliche PR-Volumen ist, welches dem beobachteten Makrozustand entspricht.
Die letzte Gleichheit folgte aus der Herleitung über die*Master-Gleichung* — dem *H - Theorem*, welches uns eine stets wachsende Funktion bescherte auch wenn wir die Zeitrichtung umkehren. Wir werden die Gleichung (5.1) im Zusammenhang mit den *Gibbs'schen Ensemblen* und auch den *kinetischen Gleichungen* genauer begründen.

Zunächst werden wir in den folgenden Abschnitten zeigen, dass es keinen Unterschied macht, ob man beim Anschluss zur Thermodynamik über die Entropie S vom Phasenraumvolumen Γ, der Zustandsdichte

$$\sigma \ = \ \frac{\partial \Gamma}{\partial E} \tag{5.2}$$

oder auch der Zahl der Mikrozustände

$$W \ = \ \frac{\sigma}{\sigma_0} \ = \ \frac{\sigma}{h^{3N}} \tag{5.3}$$

ausgeht. Die Normierung kommt $\sigma_0 \ = \ h^{3N}$ kommt aus der quantenmechanischen Unbestimmtheit $h = \mathrm{d}p_\nu \mathrm{d}q_\nu$ — die schlicht bewirkt, dass der Phasenraum in diese Elementarbereiche mit dem Volumen σ_0 gequantelt ist. Vorerst werden wir aber bei den Phasenraumbetrachtungen von diversen Konstanten absehen – es wird sich erweisen, dass sie für td-Größen in den meisten Fällen (abgesehen von tiefen Temperaturen, wo der Quantencharakter in Erscheinung tritt) kaum bedeutsam sind.

Zentrale Größen der Statistik sind; klassisch: die WK-Dichte $\rho(\vec{\Gamma})$ und quantenmechanisch der Dichteoperator $\hat{\rho}(\hat{H})$. In der Klassik werden in der Regel Phasenraumintegrale auszuwerten sein, z.B. der Mittelwert einer Größe $f(\vec{\Gamma})$ als Funktion der Orte und Impulse $\Gamma = (p_1, ..., p_{3N}, q_1, ..., q_{3N})$ wird $\langle f \rangle = \int \mathrm{d}^{6N}\vec{\Gamma}\rho f$; in der Quantenstatistik geht man in dem meisten Fällen zu den Eigenwerten $\hat{\rho}(\hat{H}) \to p_n(E_n)$ über und gewinnt Summen: z.B. Ensemble-EW eines Operators/Größe $\hat{f}$ mit den Eigenwerten f_i ergibt $\langle f \rangle = \sum_i p_i f_i$. In beiden Fällen gewinnt man abseits vom absoluten Nullpunkt $T \gg 0$ die gleichen Ergebnisse – Probleme nahe desselben werden Gegenstand der Quantenstatistik sein.
Wir werden Beispiele im Wesentlichen klassisch abhandeln, weil m. E. der $6N$-dimensionale Phasenraum immer noch leichter der Vorstellung zugänglich ist, als die unendlich dimensionalen Hilbert-Zustands-Räume (was allerdings letztlich Ansichtssache ist).

5.2 Phasenraumvolumen mikrokanonisches Ensemble

Die Stationarität der WK-Dichten ρ und die gleichen *a priori* Wahrscheinlichkeiten, bedeuten auch, dass die Zahl der mit dem Makrozustand kompatiblen Mikrozustände W proportional dem Phasenraumvolumen $\Delta\Gamma$ ist, die das Ensemble einnehmen kann. Dieses Volumen werde wir jetzt genauer betrachten.

Als Beispiel soll dafür ein abgeschlossenes N-Teilchen System dienen, welches folgende Hamilton-Funktion

$$H(p_1, ..., p_{3N}, q_1, ..., q_{3N}) \;=\; \sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m} + \Phi(\vec{r}_1, ..., \vec{r}_N) \;=\; E \qquad (5.4)$$

haben möge, wobei die durch Gl. (5.4) beschriebene $6N - 1$ dimensionale *Hyperfläche* der Bereich im $6N$ dimensionalen Phasenraum (PR) ist, der dem Teilchen zugänglich ist.
Die Volumenschale um die *Hyperfläche* (5.4), die unserem N-Teilchen-System

zugänglich ist, lautet dann

$$\Delta\Gamma \;=\; \int\limits_{E\leq H\leq E+\Delta E} \mathrm{d}^{3N}\vec{q}\,\mathrm{d}^{3N}\vec{p} \;\; . \tag{5.5}$$

Wir wollen nun die Zahl der Zustände

$$W \;=\; \varrho(\vec{\Gamma})\Delta\Gamma$$

in diesem Volumen berechnen und gehen dabei vom Phasenraumvolumen

$$\Gamma \;=\; \int\limits_{H\leq E} \mathrm{d}^{3N}\vec{q}\,\mathrm{d}^{3N}\vec{p} \tag{5.6}$$

aus. Das Volumen (5.5) der Schale im schmalen Energiebereich δE kann nun auch als Taylor-Entwicklung geschrieben werden

$$\Delta\Gamma \;=\; \frac{\partial\Gamma}{\partial E}\,\Delta E \;=\; \sigma\,\Delta E \;\; , \tag{5.7}$$

wobei hier die Zustandsdichte σ eingeführt wurde.
Um diese Volumina und ihren Zusammenhang mit den Energien E und ΔE zu veranschaulichen, gehen wir von einem Ensemble von N freien Teilchen ($\Phi \to 0$) aus, womit aus dem Hamiltonian (5.4) der Ausdruck

$$R^2 \;=\; 2mE \;=\; \sum_{\nu=1}^{3N} p_\nu^2 \tag{5.8}$$

abgeleitet werden kann. In Analogie zum 3D-Konfigurationsraum haben wir schon R als Radius im Phasenraum eingeführt, denn für das System freier Teilchen, liegt eine $3N$-dimensionale Kugel im Impulsraum vor – die Summe der p_α^2 definiert diesen Radius, analog zum 3D-Ortsraum $R^2 = x^2 + y^2 + z^2$.
Nun werden wir eine interessante Eigenschaft des PR-Volumens betrachten, die mit der Dimensionalität des betrachteten Raumes im Zusammenhang steht. So sind die Radien der 1-dimensionalen, der 2-dimensionalen und 3-

dimensionalen „Kugeln“

$$V_1 = 2R = \int_R^R \mathrm{d}x' \tag{5.9}$$

$$V_2 = \pi R^2 = 2\pi \int_0^R \mathrm{d}r\, r \tag{5.10}$$

$$V_3 = \frac{4\pi}{3} R^3 = 4\pi \int_0^R \mathrm{d}r\, r^2 \quad . \tag{5.11}$$

Wenn wir die Graphen dieser Funktionen $V_i(r)$ zeichnen, erkennen wir eine interessante Eigenschaft — die Kurven scheinen mit wachsender Dimension ν sich immer mehr an den Radius R der „Kugel“-Grenze anzuschmiegen. Wir werden diese Eigenschaft nun für sehr große Zahlen $\nu = O(N)$ mit $N \to \infty$ untersuchen.

Diese Analogien (5.9) - (5.11) berechtigen uns für das Phasenraumvolumen (5.40) anzusetzen:

$$\Gamma_{frei} = C(V^N)\, R^{3N} \ , \tag{5.12}$$

wobei das gewöhnliche Volumen eines Teilchens mit $V = \int_{PR} \mathrm{d}^3\vec{r} = \int_{PR} \mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z$ bezeichnet ist. Davon ausgehend wollen wir das Volumen der $\nu = 3N$ dimensionalen Kugelschale der Dicke $s = \sqrt{2m\Delta E}$ berechnen:

$$\Delta\Gamma_{frei} = \Gamma_{frei}(R) - \Gamma_{frei}(R-s) = C(V^N)\, [R^\nu - (R-s)^\nu] \tag{5.13}$$

Die Kugelschale sei extrem dünn $s \ll R = \sqrt{2mE}$, so dass wir schreiben können

$$\begin{aligned} \Delta\Gamma_{frei} &= \Gamma_{frei}(R) \left\{ 1 - \left[1 - \frac{s}{R} \right]^\nu \right\} \\ &= \Gamma_{frei}(R) \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{s}{R}\nu \right) \right\} \quad , \end{aligned} \tag{5.14}$$

wobei hier die Eulersche Grenzwertformel $(1 \pm y/\nu)^\nu = \exp(\pm y)$ für $\nu \to \infty$ zur Anwendung kam ($y = \nu s/R >>> 1$), dass damit die Exponentialfunktion (wegen des negativen Arguments) in Gl. (5.14) vernachlässigbar ist, so

dass wir mit Recht schreiben dürfen

$$\Delta\Gamma_{frei}(E) \;=\; \Gamma_{frei}(E) \tag{5.15}$$

– unabhängig vom Wert des kleinen Energieintervalls ΔE. Wir werden im Folgenden immer sehen, dass wir ΔE zwar aus Dimensionsgründen verwenden, sie aber keine Rolle bei der Berechnung thermo-dynamischer Größen spielt.
Wir rufen uns noch in Erinnerung, dass $\nu \approx 10^{23}$ und wegen $s/R \ll 1$ auch $y = \nu(s/R) \ll \nu$ gilt – es handelt sich also bei y um eine sehr grosse Zahl die aber trotzdem viel kleiner als die Zahl der Freiheitsgrade $\nu = 3N$ ist.

Gleichung (5.15) bedeutet mit anderen Worten, dass das gesamte Phasenraumvolumen unter der *Hyperfläche* $H = E$ steckt. Das wiederum gestattet sofort folgende Übereinstimmungen niederzulegen (im Folgenden lassen wir den Index *frei* weg), da Relation (5.15) auch für $\Phi \neq 0$ gilt:

$$\Delta\Gamma \;=\; \underbrace{\frac{\partial\Gamma}{\partial E}}_{\sigma}\,\Delta E \;\to\; \Gamma \;\propto\; \frac{\sigma}{\sigma_0} \;=\; W \quad . \tag{5.16}$$

Auch hier wird wieder sichtbar, dass die Zahl der mit dem Makrozustand verträglichen Mikrozustände $W \propto \Gamma$ proportional dem Phasenraumvolumen ist — und nochmal: die Proportionalkonstanten sind unwesentlich.

Für die Zustandsdichte σ kann man unter Verwendung der Heavyside- und Diracschen Delta Funktion schreiben

$$\begin{aligned}\sigma \;&=\; \frac{\partial}{\partial E}\int \mathrm{d}^{3N}\vec{q}\,\mathrm{d}^{3N}\vec{p}\;\;\Theta[E - H(p,q)] \;=\\ &=\; \int \mathrm{d}^{3N}\vec{q}\;\mathrm{d}^{3N}\vec{p}\;\;\delta(H(p,q) - E) \quad ,\end{aligned} \tag{5.17}$$

und werden darin später die Zustandssumme der mikrokanonischen Verteilung erkennen.

5.3 Das mikrokanonischen Ensemble

5.3.1 Der Ensemblebegriff

ist eine gedankliche Konstruktion einer sehr großen Zahl $\mathcal{N}$ identischer Kopien eines Systems. Anders ausgedrückt: Ich denke mir $\mathcal{N}$ N-Teilchensysteme, bei denen höchstwahrscheinlich die Mikrozustände (Ortslagen q_ν & Impulse p_ν) alle verschieden sein werden. Es sei angenommen, die eine noch viel größere Zahl $W \gg \mathcal{N}$ von Mikrozuständen den uns interessierenden Makrozustand repräsentieren – das ist genau die Zahl, an der man in der statistischen Mechanik des GGW interessiert ist.

Eine Maximierung von $W \propto \Delta\Gamma \propto \Gamma \propto \sigma/\sigma_0$, und damit der Entropie $S = k \ln W$, entspricht der GGW-Bedingung für abgeschlossene Systeme und liefert die gesuchte Verteilung $\rho(q,p)$ bzw. den Dichteoperator (-matrix) $\hat{\rho}$ mit den EW's $p(|s\rangle) = p_s$].

Die Dichten ρ, die stationär und damit nur Funktionen der Bewegungsintegrale - $U = E$; $\tilde{L}_{ges}$; $\bar{p}_{ges}$; N; Q; ... - sein können, liefern dann mit der Ergodenhypothese die beobachtbaren Größen als Mittelwerte

$$\bar{f}^{(t)} = \lim_{T\to\infty} \int_0^T \mathrm{d}t\, f(t) = \langle f \rangle_{\text{Ensemble}} = \frac{\int \mathrm{d}\Gamma\, \rho(\Gamma)\, f(\Gamma)}{\int \mathrm{d}\Gamma\, \rho(\Gamma)} \quad . \tag{5.18}$$

Da beim abgeschlossenen System $\rho = p_s = \frac{1}{W} = \rho_0 = \text{const.}$ gilt, spielt nur das Phasenraumvolumen $W \propto \Delta\Gamma = \frac{\partial\Gamma}{\partial E}\Delta E$ eine Rolle; welches es gilt, für einen konkreten Fall zu bestimmen.

Wie am Ende des letzten Abschnittes gezeigt, wird das mikrokanonische Ensemble über die Energieerhaltung definiert, so dass die Verteilung mit der Delta-Funktion (5.17) gegeben ist – also

$$\rho_m = \frac{1}{\sigma}\, \delta\left(H(p_\nu, q_\nu) - E\right) \quad . \tag{5.19}$$

Statt der Delta-Funktion, die schwer handhabbar ist, bemühen wir in den meisten praktischen Fällen das PR-Volumen der extrem dünnen Schale ($s = \sqrt{2m\Delta E} \ll R = \sqrt{2mE}$) um die Fläche

$$H(p_\nu, q_\nu) = E$$

so dass man in dieser Form das mikrokanonischen Ensembles schreibt:

$$\rho_m \;=\; \begin{cases} \rho_0 \;=\; \frac{1}{W} \;\; \forall \;\; E \leq H \leq E + \Delta E \\ \qquad\qquad 0 \quad \text{sonst} \;, \end{cases} \tag{5.20}$$

wobei die Schalendicke $\Delta E \propto \nabla_{\vec{\Gamma}} H(\vec{\Gamma})$ noch völlig beliebig, jedoch hinreichend klein ($\Delta E \ll E$) – bei der Berechnung der Entropie spielt dieser Energiewert keine Rolle.

5.3.2 Die Zustandssumme

muss mit der näherungsweisen Verteilung (5.20) wie folgt formuliert werden

$$Z_m \;=\; \Delta\Gamma \;=\; \sigma\,\Delta E \;=\; W \quad . \tag{5.21}$$

Wenn man in Rechnung stellt, dass die Einheit der Delta-Funktion in Gl. (5.19) $[E]^{-1}$ ist, wird folgender Zusammenhang in den Einheiten zwischen den Darstellungen (5.20) offensichtlich:

- Einheit der Delta-Funktion: $[\delta(H-E)] \;=\; \frac{1}{[\text{Energie}]} \;\Rightarrow\;$ Faktor $\sim \Delta E$;
- mit $W \;=\; \sigma\,\Delta E$ erhält man Gl. (5.20).

Streng genommen, ergaben die letzten Relationen Probleme mit den Einheiten, aber bei der Formulierung der Entropie handelte es sich nur um Konstanten, die bei der Variation in GGW-Bedingen keine Rolle spielen. Derlei Probleme werden mit der quantenmechanischen Abzählmethode vollständig ausgeräumt (siehe unten), m.a.W. Faktoren oder Quotienten (z.B.: $1/\sigma_0$) vor σ bzw. W spielen keine Rolle. Auch z.B. ΔE hängt weder von N, V, E ab und ist willkürlich! Wichtig ist nur, was wir im letzten Abschnitt zeigten: **Das Volumen der Kugelschale kann nicht vom Kugelvolumen unterschieden werden** – siehe Gl.(5.16).
Betrachten im Folgenden im klassischen Fall immer

$$W = \sigma = \Gamma \quad .$$

Mikrokanonische Verteilung

$$\rho_{\mathrm{mk}} = \begin{cases} \frac{1}{W} & ; \ \forall \ E \leq H \leq E + \Delta E \\ 0 \text{ sonst} \end{cases} \tag{5.22}$$

oder

$$\rho_{\mathrm{mk}} = \frac{1}{\sigma}\delta(H - E) \simeq \frac{1}{W}\delta(H - E)$$

(wieder $W = \sigma$ für $N \to \infty$)

Entropie

$$\begin{aligned} S &= \int \mathrm{d}^{6N}\Gamma \rho_{\mathrm{mk}}(-k \ln \rho_{\mathrm{mk}}) = -\langle k \ln \rho_{\mathrm{mk}} \rangle \\ &= \int \mathrm{d}^{6N}\Gamma \frac{1}{W}(-k \ln \frac{1}{W})\Big|_{E \leq H \leq E + \Delta E} \\ &= \frac{k \ln W}{W} \int \mathrm{d}^{6N}\Gamma \Big|_{E \leq H \leq E + \Delta E} \end{aligned}$$

(mit $W = \frac{1}{h^{3N}} \int\limits_{E \leq H \leq E + \delta E} \mathrm{d}^{3N}\vec{p}\,\mathrm{d}^{3N}\vec{r}$) kürzt sich also das W im Nenner heraus und es bleibt für die Entropie die berühmte Boltzmann - Formel:

$$S = -\langle k \ \ln \rho \rangle = k \ \ln W \tag{5.23}$$

Mikrokanonische Verteilung:
Extremalprinzip – Quantenmechanik

Gegeben sei wieder ein Ensemble ($\mathcal{N}$ Kopien) von N-Teilchensystemen. Es ist zu zeigen, dass die einzelnen möglichen Mikrozustände $|s\rangle$ – d. h. all jene,

die verträglich mit dem beobachteten Makrozustand – alle gleichwahrscheinlich $p(|s\rangle) = p_s = 1/W$ sind, bei Forderung einer fixen Energie $E_s = E = U$.

Gegegeben:

(i) Entropie $S = -\langle k \ln p_s \rangle = -k \sum_s p_s \ln p_s \Leftrightarrow$ siehe Diskussion d. Mastergleichung in Abschnitt 3.3.2;

(ii) Normierung $\sum_i p_s = 1$

(iii) GGW-Bed.: $\delta S = 0$; $\delta^2 S < 0$

Die Frage lautet: Was ist die wahrscheinlichste aller Verteilung?
Sie soll durch Variationen von δp_s anhand der GGW-Bedingungen (i) - (iii) mit der Methode d. Lagrangeschen Multiplikatoren (in dem Fall einer: α für die eine NB) bestimmt werden. Das läuft analog der Begründung der *A Priori* - Gleichwahrscheinlichkeiten, die in Abschnitt 3.3.1 präsentiert wurde – das Folgende dient praktisch der Wiederholung der Tatsache, dass die Maximierung der Entropie S (Bedingungen (iii)) den Kern der GGW-TD & Statistik bildet.

Man erhält nach Variation

$$\delta \left\{ S - \alpha \left(\sum_i p_i - 1 \right) \right\} =$$

$$= -\sum_i \left[k \left(\ln p_i + 1 \right) + \alpha \right] \delta p_i = 0 \tag{5.24}$$

$$\delta^2 S = -k \sum_i \delta \left\{ (\ln p_i + 1) \, \delta p_i \right\} = -\sum_i k \frac{[\delta p_i]^2}{p_i} < 0 \tag{5.25}$$

Da die Variation (5.24) für beliebige δp_i gilt, muss der Ausdruck in den eckigen Klammern verschwinden und wir erhalten

$$k \ \ln p_i + 1 + \alpha = 0 \quad \Rightarrow \quad p_i = const. = \frac{1}{W} \quad , \tag{5.26}$$

womit die mikrokanonische Verteilung (5.22) begründet ist.

Entropie eines abgeschlossenen Systems - Die Zweite!

Wir kennen Boltzmanns Gleichung

$$S \;=\; -\langle k\,\ln p_i\rangle \;=\; k\ln W(E)$$

und auch dass die Maximierung der Zahl der Mikrozustände W die wahrscheinlichste Verteilung ergeben. Die extensiven Zustandsvariablen, die den Makrozustand charakterisieren sind

$$U \;=\; \langle E\rangle \;\;;\;\; V \;\;;\;\; N \quad .$$

Wie schon in anderen Fällen wollen wir wieder ein abgeschlossenes Kombi-System betrachten, welchen aus 2 Teilsystemen bestehen soll. Für dessen extensive Größen muss gelten

$$\begin{aligned} U = U_1 + U_2 \;&\Leftrightarrow\; \mathrm{d}U_1 = -\mathrm{d}U_2 \\ V = V_1 + V_2 \;&\Leftrightarrow\; \mathrm{d}V_1 = -\mathrm{d}V_2 \\ N = N_1 + N_2 \;&\Leftrightarrow\; \mathrm{d}N_1 = -\mathrm{d}N_2 \end{aligned}$$

Die Gesamtzahl aller Mikrozustände ergibt sich allerdings aus dem Produkt der einzelnen statistischen Gewichte (Zahl der Mikrozustände) der Untersysteme zu

$$\Gamma_{ges}(U,V,N) \;\propto\; \Gamma_1(U_1,V_1,N_1)\cdot\Gamma_2(U_2,V_2,N_2) \;\approx\; W_1\cdot W_2 \quad . \tag{5.27}$$

Wegen der Konstanz der Phasenraumvolumina und des Prinzips der *a priori* Wahrscheinlichkeiten ist die Zahl der Mikrozustände W_i auch proportional zu dem entsprechenden Phasenraumvolumen Γ_i, was die letzte Relation in (5.27) begründet. Man kann sich den Zusammenhang (5.27) auch statistisch klar machen, indem man annimmt, dass beide System nur im losen Kontakt – also nahezu statistisch unabhängig sind. Dann gilt für die Gesamtverteilung $p \approx p_1\,p_2 = \lim\limits_{W_1\to\infty} W_1/W \lim\limits_{W_2\to\infty} W_2/W \;\propto\; W_1\cdot W_2$ womit man sich den Produktzusammenhang zwischen den Größen W bzw. Γ plausibel machen kann. Eine Maximierung der Zahl der Zustände ist mit der Extremalbedingung

$$\begin{aligned} \mathrm{d}\Gamma \;&=\; \Gamma_2\,\mathrm{d}\Gamma_1 \;+\; \Gamma_1\,\mathrm{d}\Gamma_2 \;\;|\,(:\Gamma) \\ \frac{\mathrm{d}\Gamma}{\Gamma} \;&=\; \frac{\mathrm{d}\Gamma_1}{\Gamma_1} + \frac{\mathrm{d}\Gamma_2}{\Gamma_2} \end{aligned}$$

gegeben, woraus man unmittelbar die Extremalbedingung für die Entropie folgern kann

$$\mathrm{d}S \;=\; \mathrm{d}S_1 + \mathrm{d}S_2 \;=\; k\,(\mathrm{d}\ln\Gamma_1 + \mathrm{d}\ln\Gamma_2) \tag{5.28}$$

womit man wieder auf den Zusammenhang zwischen S und Γ geführt wird. Gleichwertige und häufig verwendete Ausdrücke für die Entropie sind

$$S \;=\; k\,\ln\Gamma \tag{5.29}$$

$$\;=\; k\,\ln W \tag{5.30}$$

$$\;=\; k\,\ln\sigma \;\;;\;\; \text{mit}\;\; \sigma \;=\; \left.\frac{\partial\Gamma}{\partial E}\right|_{H=E} \;. \tag{5.31}$$

Die Äquivalenz dieser Formulierungen folgt aus den Eigenschaften des hochdimensionalen Phasenraums, bei dem das Kugelschalenvolumen und das Volumen der Kugel praktisch identisch sind (siehe Herleitung (**??**)).
Die Größen $W(V,U,N); \Gamma(V,U,N); \sigma(V,U,N)$ sowie die Entropie $S(V,U,N)$ sind Funktionen der extensiven Zustandsvariablen Volumen V, Teilchenzahl N sowie innere Energie U und liefern damit die Verbindung zur phänomenologischen TD über

$$\left.\frac{\partial S}{\partial\langle E\rangle}\right|_{V,N} = \left.\frac{\partial S}{\partial U}\right|_{V,N} \;=\; \frac{1}{T} \;\;;\;\; \left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_{U,N} \;=\; \frac{p}{T} \;\;. \tag{5.32}$$

5.3.3 Verbindung zum 2. HS - TD!

Die folgenden Unterabschnitte schaffen die Verbindung zum 1. und 2. Hauptsatz der TD — und im Zuge dessen wird auch noch einmal die Boltzmanns geniale Definition der Entropie, $S\;k\ln\Gamma$, untermauert.

- Zunächst wird der (adiabatische) Einfluss eines Parameters a untersucht, der sich dann als Arbeits-Parameter erweisen wird (z.B. Volumen V, Magnetisierung M etc.) – der aber erst mal keinerlei Einfluss auf die inneren Freiheitsgrade und somit auf den Wärmezustand des Körpers hat. Die innere Energie $U = E$, jedoch, wird sich verändern.

- Im nächsten Schritt, wird berücksichtigt, dass sich bei adiabatisch-langsamen Prozessen das Phasenraumvolumen $\Gamma(E, N, V, a)$ bei $\delta a \neq 0$ und damit auch die Größe $\ln \Gamma$ **nicht** verändert, was wiederum auf die Entropie $S \propto \ln \Gamma$ deutet.

- In einem letzten Schritt lassen wir solche Veränderungen zu und gelangen zum 2. HS der TD. Damit verlassen wir aber auch schon den Anwendungsbereich des *mikrokanonischen* Ensemble für abgeschlossene Systeme $\Rightarrow$ das baut die Brücke zum *kanonischen* und *großkanonischen* Ensemble.

Es wird also Aufgabe sein, den 2. Hauptsatz mit der Entropie $S = l \ln \Gamma$ zu formulieren, folgende Entsprechung zu zeigen

$$\mathrm{d}\Gamma \;=\; \sigma \mathrm{d}E \,+\, \left.\frac{\partial \Gamma}{\partial a}\right|_E \mathrm{d}a \;\Rightarrow\; T\mathrm{d}S = \mathrm{d}E \,-\, \left\langle \frac{\partial H}{\partial a} \right\rangle \mathrm{d}a \tag{5.33}$$

wobei z.B. a das Volumen und der Mittelwert $\langle \partial H / \partial a \rangle = -p$ der Druck sein könnte.

Innere Energie & Parameter a

Die Hamilton Funktion möge neben den Phasenraumvariablen noch von Parametern $H(p_\nu, q_\nu; a)$ abhängen, wobei wir davon ausgehen, dass a nicht die Dynamik von p_ν und q_ν, also die Hamiltonschen Gleichungen, beeinflusst. Der Parameter a sollen von außen einstellbar sein — z.B. Stempel zur Volumenänderung $\mathrm{d}V$, oder ein äußeres Magnetfeld $\mathrm{d}\vec{B}$.
Da $\dot{a}$ keinen Einfluss auf die Bewegungsgleichungen haben soll – also adiabatisch langsame Prozessführung wie oft üblich in der GGW-Thermodynamik

$$\dot{p}_\nu \;=\; -\frac{\partial H}{\partial q_\nu} \quad , \quad \dot{q}_\nu \;=\; \frac{\partial H}{\partial p_\nu} \quad ,$$

gilt bei Änderung des Parameters $\dot{a}$

$$\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial H}{\partial a}\,\dot{a}$$

und man kann auch (wegen adiabatisch langsam) die in der Phänomenologie übliche Differenzialschreibweise wählen

$$\mathrm{d}H = \frac{\partial H}{\partial a}\,\mathrm{d}a \quad . \tag{5.34}$$

Eine Änderung von $a \;\rightarrow\; a + \mathrm{d}a$ möge in der Zeit τ ablaufen und die Mittelung liefert die Änderung der inneren Energie

$$\mathrm{d}E = \int\limits_t^{t+\tau} \frac{\partial H}{\partial a}\,\dot{a}\,\mathrm{d}\tau' \tag{5.35}$$

in dieser Zeit. Mit der Diskretisierung $\dot{a} \approx \frac{\mathrm{d}a}{\tau}$ und dem zeitlichen Mittel

$$\overline{\frac{\partial H}{\partial a}}^t = \frac{1}{\tau}\int\limits_t^{t+\tau} \frac{\partial H}{\partial a}\mathrm{d}\tau'$$

gewinnt man schließlich

$$\mathrm{d}E \;=\; \overline{\frac{\partial H}{\partial a}}^t\,\mathrm{d}a \quad . \tag{5.36}$$

Dabei sei nochmals daran erinnert, dass der Vorgang *adiabatisch langsam* vonstatten gehen soll: $\mathrm{d}S = \mathrm{d}\Gamma = \mathrm{d}\sigma = 0$, also Phasenraumvolumina seien unverändert.
Mit der Ergodenhypothese können wir für die Änderung der inneren Energie schließlich schreiben

$$\mathrm{d}E \;=\; \left\langle \frac{\partial H}{\partial a} \right\rangle_{\mathrm{mk}} \mathrm{d}a \;=\; \overline{\frac{\partial H}{\partial a}}^t\,\mathrm{d}a \tag{5.37}$$

Für das Volumen als Parameter erhalten wir dann z.B.

$$\mathrm{d}E \;= -p\,\mathrm{d}V \;=\; \mathrm{d}U \;\;\Leftrightarrow\;\; p \;=\; -\left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle \;=\; -\,\frac{\partial E}{\partial V} \tag{5.38}$$

bei isentropischen Verhältnissen: $\mathrm{d}S = 0$. Man könnte z.B. in einer **Übung** die Hamilton-Funktion mit einem Potential-Term für den volumenändernden Kolben aufschreiben und obige Beziehung (5.38) als Beispiel belegen (siehe auch R. Becker, „Theorie der Wärme“, Springer).

Phasenraumvolumen & Parameter a

Der obige Ausdruck für die Änderung der inneren Energie (5.38) gilt nur für adiabatische Prozesse $\mathrm{d}S = 0$. Das bedeutet, eine Änderung des Parameters a kann und darf in dem Fall keine Änderung des Phasenraumvolumens Γ, der Zustandsdichte σ, bzw. der Entropie S bewirken!
Die volle Berücksichtigung der Änderung des Volumens $\Gamma(a)$

$$\mathrm{d}\Gamma \;=\; \left.\frac{\partial\Gamma}{\partial E}\right|_a \delta E \,+\, \left.\frac{\partial\Gamma}{\partial a}\right|_E \delta a \;=\; \sigma\,\delta E \,+\, \frac{\partial\Gamma}{\partial a}\,\delta a \tag{5.39}$$

mit dem Parameter a ist Gegenstand der folgenden Überlegungen die uns schließlich zur Formulierung des 2. Hauptsatzes führen wird.
Dazu muss bemerkt werden, dass wir mit diesem Schritt eigentlich schon den Gültigkeitsbereich des mikrokanonischen Ensembles verlassen ($\mathrm{d}\Gamma \neq 0 \Leftrightarrow \mathrm{d}S \neq 0$, letzteres bedeutet eigentlich, dass das System nicht abgeschlossen ist) und eine Brücke zum kanonischen Ensemble schlagen. Wir wollen trotzdem noch diese Überlegungen im Rahmen des mikrokanonische Ensemble weiterführen. Der Grund, warum wir das machen können, liegt an der Gleichheit der Mittelungen im mikrokanonischem -, kanonischem - & großkanonischem Ensemble bis auf Fluktuation der Ordnung $O(1/\sqrt{N})$.

Dazu bestimmen wir zunächst das Phasenraumvolumen

$$\Gamma(E,a) = \int \mathrm{d}^{6N}\vec{\Gamma}\,\Theta\left[E - H(p,q,a)\right] \tag{5.40}$$

sowie die dazugehörige Zustandsdichte:

$$\sigma = \frac{\partial\Gamma}{\partial E} = \sigma(E,a) \quad , \tag{5.41}$$

womit wir den ersten Term in den Gln. (5.33) & (5.39) für $a = konst.$ bestimmt hätten.
Nun brauchen wir die Volumenänderung von Γ bei Variation von a unter Beibehaltung der Energie $E = U = konstant$:

$$\Gamma(E, a+\delta a) \,-\, \Gamma(E,a) \;=\; \frac{\partial\Gamma}{\partial a}\,\delta a \tag{5.42}$$

und gibt das Volumen im Phasenraum an, welches von Hyperflächen

(I) $H(p_\nu, q_\nu, a) = E$ **(II)** $H(p_\nu, q_\nu, a+\delta a) = E$

begrenzt wird.
Aus der Entwicklung der von (II)

$$H(p_\nu, q_\nu, a + \delta a) = H^*(p_\nu, q_\nu, a) \; + \; \left.\frac{\partial H}{\partial a}\right|_a \delta a \; = \; E$$

erhalten wir

$$H^*(p_\nu, q_\nu, a) \; = \; E \; - \; \left.\frac{\partial H}{\partial a}\right|_a \delta a \quad . \tag{5.43}$$

Der Entwicklungsursprung $H^*(p_\nu, q_\nu, a) \neq H(p_\nu, q_\nu, a)$ liegt auf einem anderen Energiewert $E \pm \delta E$ und das Vorzeichen und der Betrag der Änderung der Hamilton-Funktion ist mit Gl. (5.43) gegeben.
Wir definieren nun das Flächenelement $\mathrm{d}\vec{F}$ auf der Isoenergiefläche

$$H(p_\nu, q_\nu, a) \; = \; E$$

sowie einen Änderungsvektor im Phasenraum $\delta\vec{s} \;\parallel\; \mathrm{d}\vec{F}$, dessen Betrag $|\delta\vec{s}|$ den senkrechten Abstand zwischen Flächen I & II mißt. Mit diesen Definitionen können wir für das gesuchte Volumen auch schreiben

$$\int \delta\vec{s} \cdot \mathrm{d}\vec{F} \; = \; \frac{\partial \Gamma}{\partial a} \delta a \quad . \tag{5.44}$$

Nun gilt es den Vektor $\delta\vec{s}$ näher zu charakterisieren. Da dieser Änderungsvektor senkrecht auf der Isoenergiefläche $H(p_\nu, q_\nu, a) = E$ stehen soll, gilt auch die Parallelität mit dem Gradienten der Hamilton-Funktion: $\delta\vec{s} \,||\, \nabla_\Gamma H$ (*Diese Tatsache in Übung mit Hilfe des Ausdrucks für das totale Differenzial zeigen*). Da wir bei Fortschreiten entlang von $\delta\vec{s}$ eine Verringerung von H gemäß Gl. (5.43) konstatierten, können wir auch schreiben

$$|\nabla_\Gamma H| \; \delta s = - \left.\frac{\partial H}{\partial a}\right|_a \delta a \quad . \tag{5.45}$$

Die Vektorpfeile wurden in Gl. (5.45) wegegelassen, da $\delta\vec{s} \,||\, \nabla_\Gamma H$ gilt. Gleichung (5.45) gestattet nun, den Betrag δs zu eliminieren und in Gleichung (5.46) zu verwenden, so dass man erhält

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial a} \delta a \; = \; - \, \delta a \int \frac{\partial H}{\partial a} \cdot \frac{\mathrm{d}F}{|\nabla_\Gamma H|} \; = \; - \, \delta a \left\langle \frac{\partial H}{\partial a} \right\rangle \sigma \; , \tag{5.46}$$

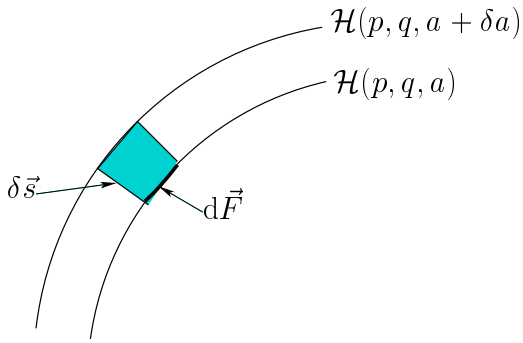


Abbildung 5.1: Zur Bedeutung von $\mathrm{d}\vec{F}$ und $\delta\vec{s}$ für das Phasenraumvolumen zwischen den Hyperflächen (I) und (II).

wobei eine neue Variante des mikrokanonischen Mittels zur Anwendung kommt, die wir jetzt begründen. Aus der Definition

$$\langle f\rangle \;=\; \frac{1}{\underbrace{\Delta E\,\sigma}_{\text{mikrokan. ZS}}} \int\limits_{E\le H\le E+\Delta E} \mathrm{d}^{6N}\vec{\Gamma} f \;=\; \frac{1}{\Delta E\,\sigma}\int\limits_{E=H} \mathrm{d}F\cdot\delta s\cdot f \quad .$$

Die Energieänderung ΔE war aber gegeben durch

$$|\nabla_\Gamma H|\,\delta s = \Delta E$$

womit nach Eliminieren von δs und Herauskürzen von ΔE für den Erwartungswert folgt:

$$\langle f\rangle \simeq \frac{1}{\sigma}\int \frac{\mathrm{d}F}{|\nabla_\Gamma H|}\,f \;=\; \frac{\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}U}\int \mathrm{d}^{6N}\Gamma\, f\,\Theta(E-H)}{\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E}\int \mathrm{d}^{6N}\Gamma\,\Theta(E-H)} \quad ,$$

womit man eine weitere Form des mikrokanonischen Mittels gewonnen hat

$$\langle f\rangle \;=\; \sigma^{-1}\int \frac{\mathrm{d}F}{|\mathrm{grad}_\Gamma H|}\,f \quad . \tag{5.47}$$

Somit ist Gleichung (5.46) begründet, und man kann schreiben

$$\frac{\partial\Gamma}{\partial a} \;=\; -\sigma\left\langle\frac{\partial H}{\partial a}\right\rangle \quad .$$

Im Folgenden wollen wir die gesamte Änderung des PR-Volumens aufschreiben, um schließlich auf die Formulierung des 1. & 2. Hauptsatztes zu kommen:

$$\begin{aligned}
\mathrm{d}\Gamma &= \left.\frac{\partial\Gamma}{\partial U}\right|_a \mathrm{d}U + \left.\frac{\partial\Gamma}{\partial a}\right|_U \mathrm{d}a \\
&= \sigma\left(\mathrm{d}U - \left.\left\langle\frac{\partial H}{\partial a}\right\rangle\right|_U \mathrm{d}a\right) \\
\frac{\mathrm{d}\Gamma}{\frac{\partial\Gamma}{\partial U}} &= \frac{\mathrm{d}\Gamma}{\sigma} = \mathrm{d}U - \left\langle\frac{\partial H}{\partial a}\right\rangle \mathrm{d}a
\end{aligned} \tag{5.48}$$

Zunächst wollen wir noch einmal die adiabatische Änderung beleuchten:

$$\frac{\mathrm{d}\Gamma}{\sigma} = \mathrm{d}U - \left\langle\frac{\partial H}{\partial a}\right\rangle \mathrm{d}a = \left\langle\frac{\partial H}{\partial a}\right\rangle \mathrm{d}a - \left\langle\frac{\partial H}{\partial a}\right\rangle \mathrm{d}a = 0$$

Zur Erinnerung, Gleichung (5.37) belegt das Verschwinden der rechten Seite; es war nämlich $\mathrm{d}U = \langle\partial_a H\rangle\,\mathrm{d}a$ — somit ist Gleichung (5.48) im adiabatischen Fall korrekt.
Ob Gleichung (5.48) jedoch dem 1. und 2. Hauptsatz entspricht, wollen wir im Folgenden untersuchen. Dazu multiplizieren wir Gleichung (5.48) mit $\frac{k}{\Gamma}$ - wenn $\mathrm{d}\Gamma \not\equiv 0$ und erhalten mit $S = k\ln\Gamma$ und $T = \partial U/\partial S$

$$\begin{aligned}
\frac{k}{\Gamma}\frac{\mathrm{d}\Gamma}{\frac{\partial\Gamma}{\partial U}} &= \frac{k}{\Gamma}\left(\mathrm{d}U - \left\langle\frac{\partial H}{\partial a}\right\rangle \mathrm{d}a\right) \\
\mathrm{d}\left(k\ln\Gamma\right) &= \frac{\partial}{\partial U}\left(k\ln\Gamma\right)\cdot\left(\mathrm{d}U - \left\langle\frac{\partial H}{\partial a}\right\rangle \mathrm{d}a\right) \\
\mathrm{d}S &= \left.\frac{\partial S}{\partial U}\right|_V \left(\mathrm{d}U - \left\langle\frac{\partial H}{\partial a}\right\rangle \mathrm{d}a\right)
\end{aligned}$$

die Gibbsche Fundamentalgleichung:

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\left(\mathrm{d}U - \mathrm{d}a\left\langle\frac{\partial H}{\partial a}\right\rangle\right) \tag{5.49}$$

Für Gas & Fluide: $E \to U$ (Clausius) und $p = -\left\langle\frac{\partial H}{\partial a}\right\rangle$ erhält man dann

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\left(\mathrm{d}U + p\mathrm{d}V\right) \quad . \tag{5.50}$$

5.3.4 Anwendung: ideales Gas – klassisch

Im Folgenden wollen wir demonstrieren, dass das statistische Konzept in der Tat beeindruckend aufgeht. Wir werden dazu die Idealgasgleichung $pV = NkT$ aus der mikrokanonischen Verteilung herleiten.

1. Hamiltonian formulieren:

$$H(p_\nu, q_\nu) \;=\; \sum_1^N \frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m} \;=\; \sum_1^\nu \frac{p_\nu^2}{2m} \tag{5.51}$$

2. PR-Volumen bestimmen:

$$\Gamma(V,U,N) \;=\; \frac{1}{h^{3N}} \int\limits_{H\leq U} \mathrm{d}^{3N}\vec{q}\,\mathrm{d}^{3N}\vec{p} \;=\; \frac{V^N}{h^{3N}} \int\limits_{H\leq U} \mathrm{d}^{3N}\vec{p} \tag{5.52}$$

3. Zustandsdichte berechnen:

$$\sigma \;=\; \frac{\partial\Gamma}{\partial U} \;=\; \frac{\partial\Gamma}{\partial\langle E\rangle} \tag{5.53}$$

4. Entropie ausrechnen

$$S \;=\; k\,\ln\sigma \tag{5.54}$$

Zu 2.: Volumenberechnung:

$$\Gamma(V,U,N) \;=\; V^N \int\limits_{H\leq U} \mathrm{d}^{6N}\vec{\Gamma} \quad ,$$

mit dem Radius der Hyperkugel im PR-Raum

$$R^2 \;=\; |2mU| \;\geq\; \sum_{\nu=1}^{3N} p_\nu^2 \quad .$$

Mit diesem Radius gilt es das Kugelvolumen im Impulsraum zu bestimmen ($M = 3N$), bis auf Konstanten

$$\begin{aligned} V_p(R) &= \int\limits_{\sum_i^M x_i^2 \leq R^2} \mathrm{d}x_1 ... \mathrm{d}x_M \;=\; R^M \int\limits_{\sum_i^M \xi_i^2 \leq 1} \mathrm{d}x_1 ... \mathrm{d}x_M \\ V_p(R) &= \mathcal{C}_1 \, R^M \end{aligned} \tag{5.55}$$

mit dem Volumen der Einheitskugel im $3N$ dimensionalen Raum (siehe Übung)

$$\mathcal{C}_1 \;=\; \int\limits_{\sum_i^M \xi_i^2 \leq 1} \mathrm{d}x_1 ... \mathrm{d}x_M \;=\; \frac{2\,\pi^{\frac{3N}{2}}}{3\,N\,\Gamma_f\left(\frac{3N}{2}\right)} \quad ,$$

wobei (**ACHTUNG !!**) mit Γ_f die Eulersche Gammafunktion bezeichnet ist (**nicht** das PR-Volumen). Damit erhalten wir dann insgesamt für die mikrokanonische Zustandssumme (normiertes PR-Volumen)

$$\Gamma \;=\; \mathcal{C}_1 \, \frac{V^N \, (2mU)^{\frac{3N}{2}}}{\sigma_0^N} \;=\; \left(\frac{V}{\sigma_0}\right)^N \frac{(2\pi m U)^{3N/2}}{(3N/2)\Gamma_f(3N/2)} \quad , \tag{5.56}$$

wobei, wie schon öfter angedeutet, $\sigma_0 = h^3$ gilt, wie wir mit dem quantenmechanischen Pendant des idealen Gases unten nachweisen werden.
Zu 3.: Berechnung der Zustandsdichte, die wir formal gesehen brauchen, um die Zahl der Zustände auf der Hyperkugel bei $\delta(H - U)$ zu bestimmen

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{\partial \Gamma}{\partial U} \;=\; 2m \left[\frac{V}{\sigma_0}\right]^N (2mU)^{\frac{3N-2}{2}} \, \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma_f(3N/2)} \\ &= const. \, V^N \, U^{\frac{3N}{2}-1} \propto W \quad . \end{aligned} \tag{5.57}$$

In Anbetracht der Tatsache, dass $N >>> 1$ gilt und man so die 1 im Exponenten von U weggelassen werden kann

$$\sigma \;=\; \left(\frac{V}{\sigma_0}\right)^N \frac{(2\pi m U)^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma_f(3N/2)} \quad . \tag{5.58}$$

Auch werden wir bei der Auswertung von $\ln W$ nicht weitere Konstanten mitnehmen, die für die Dimensionslosigkeit des Arguments des Logarithmus

sorgt.

Zu 4.: Entropie des idealen Gases:

$$\begin{aligned} S &= k \ln W = \\ &= k \left\{ \ln \left[\frac{(2\pi m)^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma_f\left(\frac{3N}{2}\right)} \right] + N \ln \left(\frac{V U^{\frac{3}{2}}}{\sigma_0} \right) + const. \right\} \quad . \end{aligned} \tag{5.59}$$

Wendet man des Weiteren noch die Stirlingsche Formel auf die Gamma-Funktion Γ_f erhält man

$$S(U,V,N) = Nk \left\{ \frac{3}{2} + \ln \left[\frac{V}{\sigma_0} \left(\frac{4\pi m U}{3N} \right)^{\frac{3}{2}} \right] \right\} \quad . \tag{5.60}$$

Mit einer Rückerinnerung an die Phänomenologie erhält man aus Differenziation von Gleichung (5.60)

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{N,V} = Nk \frac{\partial}{\partial U} \left[C_1 + \ln C_2(V,N) + \frac{3}{2} \ln U \right] = \frac{3Nk}{2U} \tag{5.61}$$

womit nach Umstellung sofort die kalorische Zustandsgleichung folgt

$$U = \frac{3}{2} N k T \quad . \tag{5.62}$$

Aus der Gibbsschen Fundamentalgleichung

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T} \mathrm{d}U + \frac{p}{T} \mathrm{d}V \tag{5.63}$$

erhält durch Differenziation

$$\frac{p}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{N,U} = \frac{\partial}{\partial V} \left\{ Nk \left[\ln V + C_3(N,U) \right] \right\}$$

unmittelbar die thermische Zustandsgleichung

$$p V = N k T \quad . \tag{5.64}$$

DAS IST IN DER TAT EIN GRANDIOSES RESULTAT – ABER !!!

5.3.5 Gibbsches Paradoxon!

Um diesen scheinbaren Makel aufzuzeigen, wollen wir die Entropie genauer analysieren

$$\begin{aligned} S(U,V,N) &= N\,k\left\{\frac{3}{2}+\ln\left[\frac{V}{h^{3N}}\left(\frac{4\pi mE}{3N}\right)^{\frac{3}{2}}\right]\right\} \\ &= kN\ln V \;+\text{konstante Terme} \end{aligned} \tag{5.65}$$

wobei wir hier nur die N und V Abhängigkeit brauchen.
Bevor wir mit einem Gedankenexperiment beginnen, noch eine Vorbemerkung: Die Extensivität von S kommt eigentlich schon im Vorfaktor zum Ausdruck. Allerdings ist das Argument der Logarithmusfunktion auch extensiv, denn der Term in den runden Klammern ist intensiv, weil E/N eine intensivierte Energie – nämlich die pro Teilchen – darstellt, so dass letztlich der Faktor $\propto V$ Logarithmusargument zusätzlich extensiven Charakters ist. Damit stellt der gesamte Ausdruck *keine* extensive (additive) Größe dar. Trotz der korrekten Ergebnisse für Gase etc., stimmt etwas mit diesem Ausdruck noch nicht. Der Sachverhalt wird als *Gibbsches Paradoxon* bezeichnet.

Übung: Dieses Paradoxon wollen wir anhand eines Beispiels, welches wir schon bei Mischungen und der Osmose betrachteten (Situation wie in Abb. 4.16 dargestellt), genauer untersuchen. In beiden Kammern des Volumens $V = V_A + V_B$, welches anfänglich durch eine Wand in zwei Bereiche V_A und V_B getrennt ist, sollen sich zunächst unterschiedliche Gase befinden. Dann ziehen wir die Wand heraus, die Gase mischen sich und die Entropieänderung lautet

$$\begin{aligned} &\Delta S = \\ &S(E,V_A+V_B,N_A) \;+\; S(E,V_A+V_B,N_B) \\ &\quad -\; S(E,V_A,N_A) \;-\; S(E,V_B,N_B) \;= \\ &= kN_A\,\ln\left(\frac{V_A+V_B}{V_A}\right) \;+\; kN_B\,\ln\left(\frac{V_A+V_B}{V_B}\right) \;>\; 0 \end{aligned} \tag{5.66}$$

genau wie wir das bei der Osmose schon gezeigt hatten (beachte: $V = Nv_0$ oder $V = nv$).
Nun nehmen wir aber an, dass sich in den Kammern vorher das gleiche Gas befunden haben soll! Dann ändert das Herausziehen der Wand gar nichts und

es muss

$$\Delta S \;=\; 0$$

gelten. Wir erhalten aber

$$\begin{aligned}
&\Delta S = \\
&S(E, V_A + V_B, N_A + N_B) \;-\; S(E, V_A, N_A) \;-\; S(E, V_B, N_B) \;= \\
&= kN_A \ln\left(\frac{V_A + V_B}{V_A}\right) \;+\; kN_B \ln\left(\frac{V_A + V_B}{V_B}\right) \;>\; 0
\end{aligned} \tag{5.67}$$

exakt dasselbe wie in Gleichung (5.66) — was offensichtlich ein Widerspruch ist.

Wir wollen die Ursache für diesen Widerspruch ohne große Umschweife nennen: Sie ist in der quantenmechanischen Ununterscheidbarkeit von gleichartigen Teilchen eines Gases zu suchen, die die Zustandssumme (5.56), die mit klassischen Methoden berechnet wurde (unterscheidbare Teilchen), wesentlich einschränkt – nämlich um den Gibbs-Faktor $1/N!$ um letztlich zum korrigierten Ausdruck

$$\Gamma_{korr} \;=\; \frac{\mathcal{C}_1}{N!}\,\frac{V^N\,(2mU)^{\frac{3N}{2}}}{h^{3N}} \tag{5.68}$$

zu führen. Logarithmieren und mit der Stirlingschen Formel erhalten wir dann schließlich für die Entropie

$$S(E, V, N) \;=\; N\,k\left\{\frac{5}{2} \;+\; \ln\left[\frac{V}{N\sigma_0}\left(\frac{4\pi mE}{3N}\right)^{3/2}\right]\right\} \quad , \tag{5.69}$$

wobei $\sigma_0 = h^3$ ist. Diese Formel, als auch Gl. (5.70) sind über $S = k \ln \Gamma$ (+ Stirling) in den Übungen abzuleiten. In Gleichung (5.69) ist ersichtlich, dass das Problem mit der Extensivität des Arguments des Logarithmus erledigt ist, weil nun V/N statt nur N steht. Auch der Widerspruch beim Fall identischer Gase ist aufgelöst, denn die Entropiedifferenz zwischen den Zuständen vor und nach Herausziehen der Wand, wenn die Gase gleich sind, ist

$$\Delta S \;=\; N\,k \sum_i N_i \ln\left\{\frac{V}{N}\frac{N_i}{V_i}\right\} \;=\; 0 \quad , \tag{5.70}$$

wie man bei identischen Gasen auch erwartet (Gleichung (5.70 in Übung ableiten)).

Das Verschwinden ist mit folgender Relation zu begründen

$$n = \frac{N_A + N_B}{V_A + V_B} = \frac{N_A}{V_A} = \frac{N_B}{V_B} \quad , \tag{5.71}$$

welche die Argumente der Logarithmen zu 1 macht. In Gleichung (5.69) steht im Logarithmus-Argument noch die Konstante σ_0, die wir an anderer Stelle schon als $\sigma_0 = h^3$ „geoutet“ hatten. Die exakte Begründung folgt im Abschnitt „Quantenmechanische Abzählung“.
Handelt es sich um die Mischung unterschiedlicher Gase bleibt es bei der schon berechneten Entropieerhöhung (**Übung**).

Fazit: Stellt man die Ununterschiedbarkeit der Teilchen in Rechnungen, liefert das mikrokanonische Ensemble korrekte Ergebnisse.

Zwischenfazit: mikrokanonischen Verteilung

Wdhlg. - Verteilung:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \delta \left[H\left(p_\nu, q_\nu\right) - U \right] \tag{5.72}$$

mit der Normierung

$$\begin{aligned} Z_m &= \int \mathrm{d}^{6N}\vec{\Gamma}\, \delta \left[H\left(p_\nu, q_\nu\right) - U \right] = \\ &= \frac{\partial}{\partial U} \int \frac{\prod_i \mathrm{d}\vec{p}_i\, \mathrm{d}\vec{r}_i}{h^{3N}} \Theta \left[U - H\left(p_\nu, q_\nu\right) \right] = \sigma \quad , \end{aligned}$$

wobei $\Theta(x)$ die Heavyside Funktion ist.

$$\Theta(x) = \begin{cases} 1 & \forall \quad x \geq 0 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \tag{5.73}$$

Der Anschluss zur phänomenologischen Thermodynamik erfolgt über die Entropie

$$\begin{aligned} S &= k \ln \frac{\sigma}{\sigma_0} = k \ln W \\ \text{mit } \frac{1}{T} &= \left.\frac{\partial S}{\partial U}\right|_{N,V} \quad \text{und } \frac{p}{T} = \left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_{N,U} \quad . \end{aligned}$$

Die Konstante σ_0, die den Logarithmus dimensionslos macht, wird in den folgenden quantenmechanischen Überegungen hergeleitet und sich als $\sigma_0 = h^3$ erweisen.

5.3.6 Quantenmechanische Abzählung

Betrachten ein ideales Gas quantenmechanisch. Es soll in einem Quader mit dem Volumen

$$V = L^3$$

und der Kantenlänge eingeschlossen sein. Unter diesen Voraussetzungen ist die Dynamik eines Teilchens von der Schrödinger-Gleichung (SGL) und den dazugehörigen Randbedingungen (RB) bestimmt:

$$\hat{H}\,\Psi_{\vec{n}} = \varepsilon_{\vec{n}}\,\Psi_{\vec{n}} \quad \text{mit} \quad \hat{H} = \frac{\hat{\vec{p}}^{\,2}}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta \tag{5.74}$$

$$\Psi_{\vec{n}}(0,y,z) = \Psi_{\vec{n}}(L,y,z) = 0 \tag{5.75}$$

wobei RB's (5.75) analog für die Koordinaten y und z gelten und sichern, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Teilchens $\mathrm{d}^3\vec{r}\,\Psi^*_{\vec{n}} \cdot \Psi_{\vec{n}}$ an den Wänden Null wird.
Gleichung (5.272) kann leicht mit einem Separationsansatz gelöst werden (**siehe Übungen**), wir werden hier als Lösungen einfach ebene Wellen ansetzen

$$\Psi_{\vec{n}} = A \exp\left[\imath\,\vec{k}_{\vec{n}} \cdot \vec{r}\right] \quad , \tag{5.76}$$

womit wir die Energieeigenwerte für 1 Teilchen erhalten

$$E^{(1)}_{\vec{n}} = \frac{\hbar^2}{2m}\,\vec{k}^2_{\vec{n}} = \frac{h^2}{8mV^{2/3}}\left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2\right) \quad , \tag{5.77}$$

wobei $V^{2/3} = L^2$ ist. Drei Quantenzahlen n_i bestimmen den Zustand des Teilchens, ein System von N Teilchen hat die Energie

$$E_{n_i} = \frac{h^2}{8mV^{2/3}} \sum_{i=1}^{3N} n_i^2 \quad , \tag{5.78}$$

womit der Zustand durch $3N$ Quantenzahlen bestimmt ist.
Beim Einteilchen-Problem ist also die Zahl der Zustände durch die Zahl der Punkte im positiven Oktanden, $n_i > 0$, gegeben und ebenfalls proportional dem Volumen

$$V_{okt}^{(1)} = \frac{1}{2^3} \frac{4\pi}{3} r_e^3 \tag{5.79}$$

mit dem normierten Radius im Energieraum

$$r_e^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = \frac{8mV^{2/3}}{h^2} \varepsilon_{\vec{n}} \quad . \tag{5.80}$$

Die Einteilchen-Energie $\varepsilon_{\vec{n}}$ hängt dabei von dem Zustandsvektor $\vec{n} = \sum n_i \vec{e}_i$ ab.
Analog erhält man für ein N - Teilchensystem als Radius des Oktanden und damit als Zahl der Mikrozustände

$$W = V_{okt}^{(N)} = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{h^3} \right)^N \left[\frac{(2\pi mE)^{3N/2}}{(3N/2)\Gamma_f(3N/2)} \right] \quad . \tag{5.81}$$

Ableitung dieser Größe nach E und Anwenden der Stirlingschen Formel liefert exakt dasselbe wie in der klassischen Variante, nur dass jetzt die Konstante als $\sigma_0 = h^3$ identifiziert ist.
Damit sind die klassische und quantenmechanische Variante der Zustandssumme bzw. der Entropie bis auf konstante Faktoren (Summanden) identisch und liefern natürliche die gleichen thermodynamischen Relationen.

5.3.7 Der Gleichverteilungssatz

Zunächst vefolgen wir das Ziel, folgende Größen zu berechnen

$$\left\langle q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} \right\rangle = \left\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\rangle \quad , \tag{5.82}$$

Beachte: In diesem Fall (Kapitel) ist keine Einsteinsche Summe gemeint.
Um die Gleichheit in (5.82) zu zeigen, werten wir folgenden Mittelwert (des Virials nach Clausius) aus

$$\left\langle \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(q_i p_i\right)\right\rangle \;=\; \left\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} - q_i \frac{\partial H}{\partial q_i}\right\rangle \;=\; 0$$

und finden mit der Ergoden-Hypothese – *Zeitmittel* = *Scharmittel*, dass dieser Ausdruck verschwindet, weil für eine beschränkte Funktion $f(t) = p_i(t)\, q_i(t)$ gilt:

$$\left\langle \frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}t}\right\rangle \;=\; \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T} \int\limits_0^T \mathrm{d}t\, \frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}t} \;=\; \lim_{T\to\infty} \frac{f(T)}{T} \;=\; 0.$$

Damit ist die Gleichheit (5.82) gezeigt.
Nun müssen noch die Erwartungswerte aus dem *Scharmittel* der mikrokanonischen Verteilung bestimmt werden, d.h.

$$\left\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_i}\right\rangle \;=\; \frac{1}{\sigma}\frac{\partial}{\partial U} \int \mathrm{d}^{6N}\vec{\Gamma}\, \Theta\left(U - H\right) \left(p_i \frac{\partial H}{\partial p_i}\right) \quad . \tag{5.83}$$

Wir untersuchen zunächst eine Komponente i und integrieren partiell:

$$\begin{aligned} \int \mathrm{d}p_i \left\{p_i \frac{\partial H}{\partial p_i}\right\} \;&=\; \int \mathrm{d}p_i\, \frac{\partial}{\partial p_i}\left(p_i H\right) \;-\; \int \mathrm{d}p_i\, H \;= \\ &=\; U\left[p_i^{(I)} - p_i^{(II)}\right] - \int \mathrm{d}p_i\, H\left(p_\nu, q_\nu\right) \end{aligned} \tag{5.84}$$

wobei die Impulse in Abbildung 5.2 erklärt sind. Diese Differenz in die gesamte $6N$ Integration eingebunden ergibt

$$\begin{aligned} &\int \mathrm{d}^{6N}\vec{\Gamma}\, \Theta(H-U) \left\{p_i \frac{\partial H}{\partial p_i}\right\} \;= \\ =\; U &\int \mathrm{d}^{6N-1}\vec{\Gamma}\, \left[p_i^{(I)} - p_i^{(II)}\right] \;-\; \int \mathrm{d}^{6N}\vec{\Gamma}\, H\left(p_\nu, q_\nu\right) \quad . \end{aligned} \tag{5.85}$$

wobei $\mathrm{d}^{6N-1}\vec{\Gamma}\left[p_i^{(I)} - p_i^{(II)}\right]$ als differenzieller Zylinder der Länge $\left[p_i^{(I)} - p_i^{(II)}\right]$ und der Grundfläche $\mathrm{d}^{6N-1}\vec{\Gamma}$ aufgefasst werden kann. Ein Analogon im Ortsraum: $\mathrm{d}x\mathrm{d}y(z_1 - z_2)$ ist eine rechteckige, infinitesimale Säule, die integriert über x und y das Gesamtvolumen des betrachteten Bereiches ist. Aus glei-

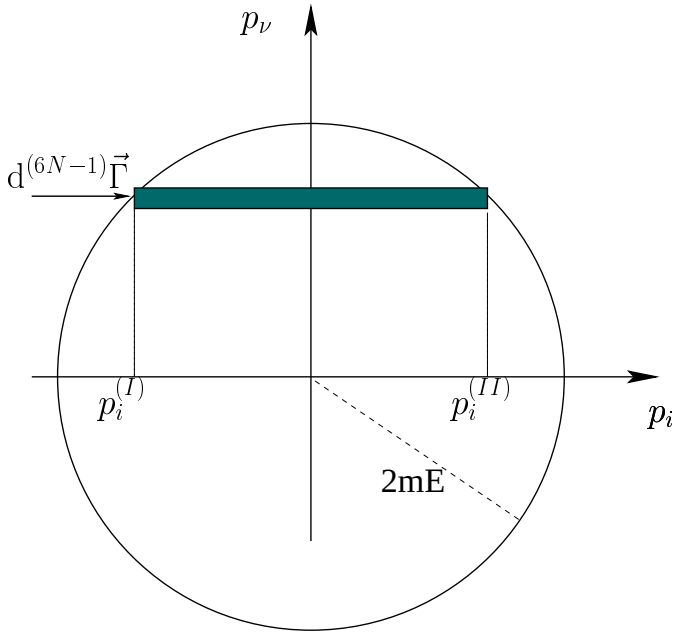


Abbildung 5.2: Die Skizze skizziert die Integration in Gl. (5.84), bei der die Summation über alle Zylinder das gesamte PR-Volumen Γ ergibt.

chem Grund ergibt das erste Integral in (5.85) die Summe aller möglichen Zylinder in der Hyperkugel $\sum p_\nu^2 = 2mU = 2mE$ und damit das gesamte Phasenraumvolumen Γ (siehe Abb. 5.2):

$$U \int \mathrm{d}^{6N-1}\vec{\Gamma} \left[p_i^{(I)} - p_i^{(II)}\right] = U\,\Gamma \quad .$$

Die Ableitung dieses Ausdrucks nach der inneren Energie (gemäß Gl. (5.83) – der Definition des EW's) ergibt

$$\frac{1}{\sigma}\frac{\partial}{\partial U}(U\Gamma) = \frac{\Gamma}{\sigma} + U \quad . \tag{5.86}$$

Für die Ableitung des 2. Integrals kann mit Hilfe der der Definition des mikrokanonischen Erwartungswerts geschrieben werden:

$$\begin{aligned} -\frac{1}{\sigma}\frac{\partial}{\partial U}\int \mathrm{d}^{6N}\vec{\Gamma}\,\Theta(H-U)\,H\,(p_\nu, q_\nu) &= \\ -\frac{1}{\sigma}\int \mathrm{d}^{6N}\vec{\Gamma}\,H\,(p_\nu, q_\nu)\,\delta(H-U) &= \langle H\rangle = -U \end{aligned} \tag{5.87}$$

Zusammen mit Gln. (5.86) (5.87) gewinnt man für den gesamten Erwartungswert

$$\left\langle q_\nu \frac{\partial H}{\partial q_\nu}\right\rangle = \left\langle p_\nu \frac{\partial H}{\partial p_\nu}\right\rangle = \frac{\Gamma}{\sigma} + U - U = \frac{\Gamma}{\sigma} \quad . \tag{5.88}$$

Mit den Definitionen der Entropie $S = k\ln\Gamma$ und der Temperatur $\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T}$ lautet letztlich der Gleichverteilungssatz

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_i}\right\rangle = kT \quad . \tag{5.89}$$

Hierbei steht x_i stellvertretend für alle Phasenraum-Koordinaten. Die Hamilton Funktion hat meistens die Gestalt

$$H(p_\nu, q_\nu) = T(p_\nu) + V(q_\nu)$$

wobei die kinetische Energie T eine quadratische Form der verallgemeinerten Impulse p_ν was auf den Ausdruck was mit Zahl der Freiheitsgrade $f = 3N$ auf eine Form des Gleichverteilungssatzes führt:

$$\sum_\nu p_\nu \frac{\partial H}{\partial p_\nu} = 2T \quad \Rightarrow \quad \langle T\rangle = \langle V\rangle = f\,\frac{kT}{2} \quad . \tag{5.90}$$

Mit anderen Worten, jedem Freiheitsgrad kommt im Gleichgewicht im Mittel die Energie $kT/2$ zu.

Mikrokanonische Verteilung für abgeschlossene Systeme
Reproduziert:

1. thermische & kalorische Zustandsgleichungen
2. Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung
3. Arbeitsleistung / 1. & 2. HS + adiabatische Invarianz $\Gamma = \text{const.}$ für $a \uparrow\downarrow$

Aber: Alle Systeme sind eingebettet in Umgebung; Wärmebad (Skizze) $\Leftrightarrow$ konsequente Berücksichtigung des Wärmeaustausches führt zum *kanonischen Ensemble*:

5.4 Das kanonische Ensemble

5.4.1 Plausible Herleitung

Das Liouville-Theorem belegt, dass die Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho(\Gamma)$ ein Integral der Bewegung und somit wiederum eine Funktion von Bewegungsintegralen sein muss

$$\Rightarrow \rho(\vec{\Gamma}) = f(\text{Integrale der Bewegung}) = f(E, \vec{L}, \vec{p}, N, ...) \quad .$$

Wegen Homogenität und Isotropie des Phasenraumes kommen gerichtete Größen wie Impuls $\vec{p}$ und Drehimpuls $\vec{L}$ nicht in Frage, außerdem lassen wir vorerst keinen Massenaustausch zu: $\mathrm{d}N = 0$. Damit bleibt nur die Energie E bzw. U als Bewegungsintegral. Man stelle sich wieder ein Kombisystem vor, welches aus den Teilsystemen mit den Energien E_1 und E_2 bestehen möge, die untereinander im schwachen Kontakt sein sollen (siehe Abb. 5.3)

$$\rho(\Gamma) = \rho(E) \qquad E = E_1 + E_2 \quad .$$

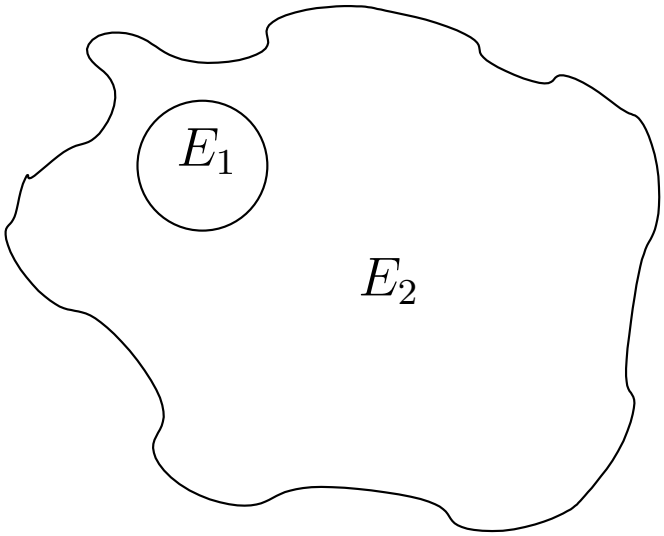


Abbildung 5.3: Zusammengesetztes System zur Ableitung der kanonischen Verteilung.

Die Betonung auf schwachem Kontakt legt eine nahezu Unabhängigkeit beider Teilsysteme nahe

$$\rho(E) = \rho(E_1) \cdot \rho(E_2) \tag{5.91}$$

Um die Additivität der Energie $E = E_1 + E_2$ auch für die WK-Dichten zu erreichen, betrachten wir deren Logarithmen

$$\ln \rho(E) = \ln \rho(E_1) + \ln \rho(E_2) \quad .$$

Wir wählen den Ansatz

$$\ln \rho(E) = \ln \frac{1}{Z} - \beta E \tag{5.92}$$

womit man für die Verteilung (hier Quantenformulierung) schreiben kann:

$$\rho(E_n) \;=\; \frac{1}{Z} \exp\left(-\beta E_n\right) \tag{5.93}$$

wobei die Zustandssumme mit

$$Z \;=\; \sum_n \exp\left(-\beta E_n\right) \tag{5.94}$$

gegeben ist. Im klassischen Fall müssen statt der Summen Integrale geschrieben werden und man erhält

$$\rho(\vec{\Gamma}) \;=\; \frac{1}{Z}\,\exp\left[-\beta H(\vec{\Gamma})\right] \tag{5.95}$$

wobei die Zustandssumme (ZS) mit

$$Z \;=\; \int\limits_{PR} \mathrm{d}^{6N}\vec{\Gamma}\,\exp\left[-\beta H(\vec{\Gamma})\right] \quad , \tag{5.96}$$

wobei bei Berücksichtigung der Phasenraumquantelung und der Ununterscheidbarkeit der Teilchen das Phasenraumelement die Gestalt hat

$$\mathrm{d}^{6N}\vec{\Gamma} \;=\; \frac{1}{h^{3N}N!}\,\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}p_{3N}\cdot\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_{3N} \quad .$$

5.4.2 Verbindung zur Thermodynamik

Zunächst erinnern wir uns der Gibbs-Helmholtz Differenzialgleichung

$$F = E + T\frac{\partial F}{\partial T} \tag{5.97}$$

und werden sehen, dass die kanonische ZS (5.94) und (5.96) den Schlüssel zur Thermodynamik in sich bergen und damit die freie Energie F formuliert werden kann.
Dazu führen wir folgende Differenziationen aus:

$$\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta} = \frac{\partial}{\partial \beta}\ln Z = \underbrace{-\frac{1}{Z}\sum_n E_n \underbrace{e^{-\frac{E_n}{kT}}}_{e^{-\beta E_n}}}_{=-\langle E_n\rangle} = -E \tag{5.98}$$

und

$$\frac{\partial}{\partial T}\ln Z = -\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{1}{kT}\right)E = \frac{E}{kT^2} \quad . \tag{5.99}$$

Andererseits werten wir folgende Ableitung

$$T\partial_T\left[kT\ln Z\right] = Tk\cdot\ln Z + \frac{kT^2E}{kT^2} \tag{5.100}$$

aus und setzen an

$$T\partial_T F = F - E \equiv -T\partial_T \left[kT \ln Z\right] \quad . \tag{5.101}$$

Vergleich mit Gl. (5.97) und Erinnerung an die Relation $\partial_T F = -S$ liefert schließlich die **f**reie Energie:

$$F = E - TS = -kT \ln Z \quad . \tag{5.102}$$

Andere Formulierung der **kanonischen Dichte:**, bei der die ZS durch die freie Energie ersetzt wird. Die Beziehung

$$\begin{aligned} \frac{F}{kT} &= -\ln Z = \ln \frac{1}{Z} \\ \ln \rho &= -\ln Z - \frac{E_n}{kT} = \frac{F - E_n}{kT} \end{aligned}$$

führt direkt zu:

$$\rho(E_n) = e^{\frac{F-E_n}{kT}} \tag{5.103}$$

Das kanonische Ensemble (5.93), (5.95) bzw. (5.103) kann mit Hilfe der mikrokanonische Verteilung eines Kombi-Systems in einer strikteren Weise hergeleitet werden, was im Folgendem gezeigt wird.

5.4.3 Extremal-Herleitung

Wir wollen uns im Folgenden der Quantenmechanik zuwenden – obgleich die Aussagen zur Klassik, außer für extrem niedrige Temperaturen (siehe Quantenstatistik), identisch sind. Gegeben sei der Zustand des Systems mit dem ZS-Vektor $|s\rangle$, dem zugehörigen Dichteoperator $\sum_s |s\rangle\, p_s \,\langle s|$ und der dazugehörigen Energie E_s.
Entsprechend der Kontaktbedingungen mit der Umgebung wird ein System im GGW durch Extrema bestimmter td-Variablen charakterisiert. Zum Beispiel gilt

- abgeschlossenes System: $S \;\Rightarrow\;$ Maximum der *Entropie*

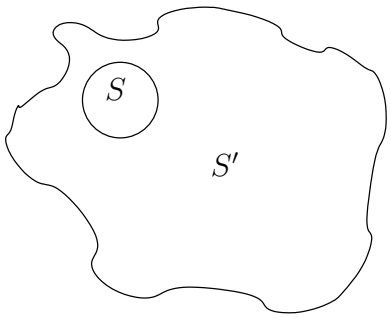


Abbildung 5.4: Skizze des Gesamtsystems aus den zwei Teilen mit den entsprechenden Entropien

- thermisch offenes System: $F \;\Rightarrow\;$ Minimum der *freien Energie*
- thermisch & stofflich offen: $\Phi = F - G = -pV \;\Rightarrow\;$ Minimum des *großkanonischen Potenzials*

Zunächst wollen wir das Minimum von F für thermisch offene Systeme kurz (in Wiederholung) begründen.

Rückerinnerung: td.-Potentiale

Gegeben sei ein Kombi-System

$$S_0 \;=\; S' + S \;=\; S'(U') + S(U,x) \tag{5.104}$$

wobei x eine interne extensive Variable des Systems unseres Interesses ist. Die anderen Variablen, wie z.B. N und V sind zunächst nicht von Interesse (keine Arbeits- und Materieaustausch) und werden nicht mitgeschrieben.
Beide Teil-Systeme S & S' sollen sich im Gleichgewicht befinden – es gilt demnach

$$\frac{\partial S'}{\partial E'} = \frac{\partial S'}{\partial U'} = \frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} = \frac{\partial S}{\partial E} \quad .$$

Das Gesamtsystem S & S' sei abgeschlossen $\Rightarrow \delta S_0 \geq 0$, das Ungleichheitszeichen gilt, wenn interne Zustandsänderungen ablaufen.

$$\begin{aligned} \delta S_0 &= \frac{\partial S'}{\partial U'}\delta U' + \frac{\partial S}{\partial U}\delta U + \frac{\partial S}{\partial x}\delta x \\ &= \frac{1}{T}\underbrace{(\delta U' + \delta U)}_{\delta U_0 = 0} + \frac{\partial S}{\partial x}\delta x = \frac{\partial S}{\partial x}\delta x \end{aligned} \tag{5.105}$$

Das Umgebungssystem wirke als Thermostat – Wärme- und auch Energieausstausch zwischen den Teilsystemen gewährleistet GGW und es soll $T = konst.$ gelten.
Für die Änderung der freien Energie $F = U - TS$ unseres Teilsystems gilt dann:

$$\begin{aligned} \delta F &= \delta U - T\left(\frac{\partial S}{\partial U}\delta U + \frac{\partial S}{\partial x}\delta x\right) \\ &= \delta U - \frac{T}{T}\delta U - T\frac{\partial S}{\partial x}\delta x \\ \Leftrightarrow \delta F &= -T\frac{\partial S}{\partial x}\delta x \;\leq\; 0 \quad . \end{aligned} \tag{5.106}$$

Da wir ein Anwachsen der Entropie vorauszusetzen ist

$$\frac{\partial S}{\partial x}\delta x \;>\; 0 \quad ,$$

muss die freie Energie bei diesem Prozess abnehmen — im GGW nimmt F also ein Minimum an.

Zurück zur Statistik (Quanten-Herleitung)

Unter dieser Voraussetzung und mit der Definition der inneren Energie $U = \sum E(s)\,p(s)$, der Entropie $S = -k\sum p(s)\,\ln p(s)$ lautet die freie Energie

$$F = U - TS = \sum_s p(s)\,[E(s) + kT\ln p(s)]$$

wobei die Normierung als Nebenbedingung beachtet werden muss

$$\sum_s p(s) - 1 = 0 \quad . \tag{5.107}$$

Zu variieren sind nun die Besetzungszahlen $p(s)$ – die Eigenwerte des statistischen Operators bzgl. eines reinen (!) Zustandes $|s\rangle$ für $\hat{\rho}(|s\rangle$, hier mit dem Index s gekennzeichnet. Damit erhält man inkl. dem Lagrange Multiplikator α und Nebenbedingung die Variation

$$\delta F - \delta\left(\alpha\left[\sum_s p(s) - 1\right]\right) = \sum_s (E(s) + kT\ln p(s) + kT - \alpha)\,\delta p(s) = 0 \tag{5.108}$$

Da diese Relation für alle $\delta p(s)$-Variationen gelten muss, ergibt sich

$$E(s) + kT \ln p(s) + kT - \alpha = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \ln p(s) + 1 = \frac{\alpha - E(s)}{kT} \tag{5.109}$$

Womit unmittelbar die kanonische Verteilung folgt:

$$\begin{aligned} p(s) &= \exp\left(\frac{\alpha}{kT} - 1 - \frac{E(s)}{kT}\right) \\ &= \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E(s)}{kT}\right) \qquad (5.110) \\ Z &= \sum_s e^{-\frac{E(s)}{kT}} \qquad (5.111) \end{aligned}$$

die natürlich die plausible Herleitung bestätigt.

5.4.4 Herleitung aus mikrokanonischem Ensemble

Wir betrachten wieder eine Systemkomposition S & S' (Entropien); $E_0 = E + E'$ (Energien) – und bezeichnen hier beide Teilsysteme mit Σ und Σ'. Das System unseres Interesses soll sehr klein gegenüber dem Wärmebad Σ' sein, woraus folgt

$$\frac{E}{E_0} = 1 - \frac{E'}{E_0} \approx 0 \ll 1 \quad .$$

Beide Teilsysteme sind im thermischen Kontakt: $T_1 = T_1 = T$ und im GGW, E_i kann fluktuieren — Bedingungen, wie wir sie auch bei der vorigen Herleitung verwandt haben. Nun wissen wir, dass man Verteilungen reduzieren kann, indem man über Freiheitsgrade, die nicht von Interesse sind (hier die des Wärmebades Σ'), integriert. Dementsprechend lautet für die Energieverteilung unseres Systems

$$\begin{aligned} p(E)\,\mathrm{d}E &\sim \mathrm{d}\Gamma(E) \int \mathrm{d}\Gamma'(E')\delta(H - E' - E) \simeq \\ &\simeq \mathrm{d}E \int \mathrm{d}E'\,\delta(E_0 - E' - E)\,\sigma'(E')\,\sigma(E(s)) \quad . \qquad (5.112) \end{aligned}$$

Nach Integration erhält man

$$p(E)\,\mathrm{d}E \;\propto\; \mathrm{d}E\,\sigma'\underbrace{(E_0-E)}_{E'}\,\sigma(E) \tag{5.113}$$

$$\Rightarrow p(E) \;\simeq\; \sigma'(E_0-E) \tag{5.114}$$

Der rechte Ausdruck ist gerechtfertigt, da $\sigma(E) \propto E^{3N/2}$ eine rapide wachsende Funktion von E ist und für die Argumente gilt: $E/E' \ll 1$, womit der Faktor $\sigma(E)$ kaum ins Gewicht fällt.
Nun entwickeln wir den Logarithmus $\ln p(E)$ und erhalten:

$$\begin{aligned} k\,\ln\sigma(E_0-E) &= k\ln\sigma_0 - k\left.\frac{\partial\ln\sigma(E')}{\partial E'}\right|_{E_0} E + ... \\ \ln\sigma(E_0-E) &= \text{const.} - \frac{E}{kT}\quad, \end{aligned}$$

womit man schließlich nach exponenzieren schreiben kann (qm-Formulierung)

$$p = \frac{1}{Z}\exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \tag{5.115}$$

$$Z = \sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)\quad. \tag{5.116}$$

Obige Formulierung repräsentiert den quantenmechanischen Fall. Für die Klassik – inklusive Gibbs-Faktor – gilt analog

$$\rho(\Gamma) = \frac{1}{Z}\exp\left[-\frac{H(q,p)}{kT}\right] \tag{5.117}$$

$$Z = \frac{1}{h^{3N}N!}\int \mathrm{d}^{6N}\Gamma\exp\left[-\frac{H(q,p)}{kT}\right] \tag{5.118}$$

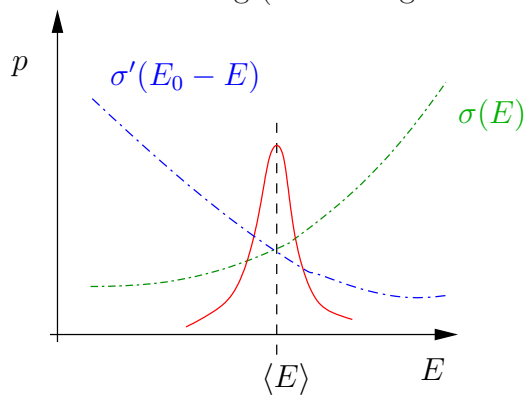
oder mit $F = -kT\ln Z$

$$\rho(\Gamma) = \exp\left[\frac{F-H(p,q)}{kT}\right]\quad. \tag{5.119}$$

Korrekturterm: $p(E) \sim \sigma(E)\sigma'(E_0-E)$

$$\begin{aligned} k\ln\sigma' &= k\ln\sigma_0 - \frac{E(s)}{T} \\ \Rightarrow \sigma' &= \tilde{C}e^{-\frac{E(s)}{kT}} \\ \Rightarrow p(E) &\sim \sigma(E)e^{-\frac{E}{kT}} \end{aligned}$$

Abbildung 5.5: Skizze der Verteilung (Herleitung kanonisches Ensemble)



NR: $k \ln \sigma = S \Leftrightarrow \sigma = e^{\frac{S}{k}}$

$$p(E) \simeq e^{\frac{S}{k}} e^{-\frac{E}{kT}} \tag{5.120}$$

Siehe dazu die Skizze in Abb. (5.4.4).

5.4.5 4. Methode: Boltzmann-Planck / Abzählmethode

Hier wird die Gibbsche Ensemble-Theorie aufgegriffen, d.h. es seien $\mathcal{N}$ gleichartige N-Teilchensysteme gegeben, die sich auf Zustandsbereiche im Phasenraum bzw. im Energiespektrum E_i verteilen mÃ¶gen. Die Teilchenzahl N aller Systemkopien seien gleich.

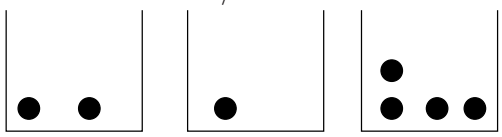
Frage: Welches ist die wahrscheinlichste Verteilung der $p_i = \frac{n_i}{\mathcal{N}}$?

Methode der Beantwortung:

$$S = k \ln W \Rightarrow \text{ Maximum + Nebenbedingungen} \tag{5.121}$$

Nebenbemerkung: Wir werden der Methode auch bei der Erarbeitung der Quantensysteme den Vorzug geben. Alternativ bleibt die Minimierung von td.-Potentialen $F, G, F - G, ...$ für thermisch offene, thermisch offene mit Arbeitsterm bzw. für thermisch und stofflich offene Systeme in Verbindung mit

Abbildung 5.6: Vorstellungshilfe für die Verteilung der identischen Systeme (Punkte) auf die Zustandsbereiche / Boxen



E_1 $n_1 = 2$ E_2 $n_2 = 1$ E_3 $n_3 = 4$

den Nebenbedingungen für mittlere Energie, Teilchenzahl sowie Normierung der Verteilung.
Kombinatorik:

$$W(n_1, n_2, ...) = \frac{\mathcal{N}!}{\prod_i n_i!} \quad ; \quad W_G = \sum_{n_1, n_2, ...} W(n_1, n_2, ...) \tag{5.122}$$

Folgende Nebenbedingungen müssen erfüllt sein:

$$\sum_i n_i = \mathcal{N} \quad \Rightarrow \quad \sum_i p_i = 1 \tag{5.123}$$

$$\sum_i n_i E_i = \mathcal{N} U \quad \Rightarrow \quad \sum_i p_i E_i = U = \langle E \rangle \tag{5.124}$$

$W_g =$ Zahl aller Mikrozustände des Ensembles die mit dem td-Makrozustand verträglich sind. IM GGW hat $S = l \ln W_G \Rightarrow$ ein Maximum. Die Maximierung von

$$k \ln W(n_1, n_2, ...)$$

inklusive der Nebenbedingungen ist allerding äquivalent dazu.
Wir vereinfachen die Fakultäten mit der Stirling-Formel:

$$\begin{aligned} \ln W(n_1, n_2, ...) &= \ln \prod_i \frac{\mathcal{N}!}{n_i!} = \ln \mathcal{N}! - \sum_i \ln n_i! \\ &\simeq \mathcal{N} \ln \mathcal{N} - \mathcal{N} - \sum_i (n_i \ln n_i - n_i) \\ &= \underbrace{\mathcal{N} \ln \mathcal{N}}_{\text{const.}} - \mathcal{N} + \mathcal{N} - \sum_i n_i \ln n_i \end{aligned}$$

wobei nur die Terme mit n_i wesentlich sind:

$$\ln W \sim - \sum_i n_i \ln n_i \quad . \tag{5.125}$$

Die Variation von n_i liefert

$$\delta\left(\sum_i n_i E_i\right) = \delta\left(\sum_i n_i\right) = 0 \Rightarrow \delta(\ln W)...-\sum_i \delta n_i \left(\ln n_i + 1 - \beta E_i - \gamma\right) = 0 \ .$$

Wir haben Variation inklusive der Nebenbedingungen mit Lagrangemultiplikatoren durchgeführt und erhalten schließlich

$$\begin{aligned} \delta\left(\ln W + \beta \sum_i n_i E_i - \gamma \sum_i n_i\right) &= 0 \\ \Rightarrow \ln n_i + 1 + \beta E_i - \Gamma &= 0 \\ \Rightarrow n_1 \sim p_i &= \text{const.} e^{-\beta E_i} \ . \end{aligned} \tag{5.126}$$

Mit der Zustandssumme Z lautet die Verteilung

$$p_i = \frac{1}{Z} \exp\left(-\beta E_i\right) \tag{5.127}$$

$$Z = \sum_i \exp -\beta E_i \tag{5.128}$$

wie auch schon die anderen Herleitungen ergaben.

5.4.6 Nochmal: Verbindung zur TD

Die Minimierung der freien Energie inklusive der mit Lagrange-Multiplikatoren β erweiterten Nebenbedingen ergab

$$p_s = Z^{-1} e^{-\beta E_s} \ .$$

Wofür steht der Multiplikator β?
Wir wissen (hoffentlich):

$$\begin{aligned} S &= -k \left\langle \ln p_s \right\rangle = -k \sum_s p_s \ln p_s \\ &= -k \sum_s p_s \left(-\ln Z - \beta E_s\right) = k\beta U + k \ln Z \end{aligned} \tag{5.129}$$

Die letzte Relation, verglichen mit $S = (U - F)/T$, legt schon nahe, dass $\beta = 1/kT$ und die freie Einergie $F = -kT \ln Z$ lauten müssen. Die definitve Antwort gibt aber die Temperaturdefinition:

$$\begin{aligned}
\Rightarrow \frac{\partial S}{\partial U} &=: \frac{1}{T} = k\beta + kU\frac{\partial \beta}{\partial U} + \frac{k}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta}\frac{\partial \beta}{\partial U} \\
&= k\beta + kU\frac{\partial \beta}{\partial U} - kU\frac{\partial \beta}{\partial U} = \frac{1}{T} \\
\Leftrightarrow \beta &= \frac{1}{kT}
\end{aligned}$$

Dies ist in völliger Übereinstimmung mit den anderen Ableitungen des kanonischen Ensembles:

$$\begin{aligned}
p_s &\sim \Gamma(E_0 - E_s) \Rightarrow k \ln \Gamma(E_0 - E_s) \\
&= S_0 - \left.\frac{\partial S}{\partial E}\right|_0 E_s \pm ...\mathcal{O}(\frac{1}{N}) \\
\Rightarrow k \ln p_s &\sim S_0 - \frac{1}{T}E_s ... \\
\Rightarrow p_s &\sim e^{\frac{S}{k}} e^{-\frac{E_s}{kT}} \Rightarrow \beta = \frac{1}{kT}
\end{aligned}$$

Thermodynamische Relationen: sind uns wie folgt aus der Phänomenologie geläufig:

1. $S = -\frac{\partial F}{\partial T}$
2. $S = \frac{U-F}{T} \quad \Leftrightarrow \quad F = U - TS$.

Um die Brücke zwischen dem kanonischen Ensemble und der Phänomenologie zu schlagen, bilden wir formal die Ableitung:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial T}(kT \ln Z) &= k \ln Z + kT \cdot \underbrace{\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta}}_{=-\langle E \rangle = -U} \cdot \underbrace{\frac{\partial \beta}{\partial T}}_{=-\frac{1}{kT^2}} \\
&= k \ln Z + \frac{kT}{kT^2}U = \frac{kT \ln Z + U}{T}
\end{aligned}$$

Wenn wir $F = -kT \ln Z$ als freie Energie identifizieren, erhalten wir

$$S = \partial_T \left(kT \ln Z \right) = \frac{\langle E \rangle - F}{T}$$

womit man durch Umstellen in der Tat Legendre Transformation für die freie Energie wieder erkennt

$$F \;=\; \langle E \rangle \;-\; TS \;=\; U \;-\; TS \quad , \tag{5.130}$$

wie es schließlich auch sein muss.

5.4.7 Zusammenhang kanonisch - mikrokanonisch

Das Kanonische Ensemble liefert gleiche Ergebnisse, wie das mikrokanonische. Ursache:
Wahrscheinlichkeit für Mikrozustand - kanonisch (ohne Gibbs Faktor $1/N!$):

$$\mathrm{d}p = \frac{1}{h^{3N} Z} \exp\left[-\beta H(q,p)\right] \mathrm{d}^{6N}\Gamma$$

Grundpostulat der Statistik: Ausdruck $\mathrm{d}p$ ist konstant für $H(q,p) = E =$ const. eine fixierte Energie.
Frage: Wahrscheinlichkeit das System im Intervall $[E, E + \Delta E]$ zu finden:

$$\mathrm{d}p(E) \;=\; \frac{1}{Z h^{3N}} \exp\left[-\beta E\right] \int\limits_{E \leq H \leq E + \mathrm{d}E} \mathrm{d}^{6N}\vec{\Gamma}$$

In dieser Gleichung drücken wir das Volumen der Schale im Phasenraum (Integral rechts)

$$\Rightarrow \mathrm{d}p(E) \;=\; \frac{1}{Z} \exp\left[-\beta E\right] \underbrace{\sigma(E)}_{\frac{\partial \Gamma}{\partial E}} \mathrm{d}E$$

Die Normierung

$$\int\limits_0^\infty \mathrm{d}E \, p(E) \;=\; 1 \tag{5.131}$$

ergibt schließlich die Zustandssumme in der Energieabhängigkeit:

$$Z = \frac{1}{h^{3N}} \int \mathrm{d}^{6N}\Gamma \, \exp\left[-\beta H(p,q)\right] = \frac{1}{h^{3N}} \int \mathrm{d}E \, \sigma(E) \, exp\left[-\beta E\right] \quad (5.132)$$

mit der ebenfalls die freie Energie $F = -kT \ln Z$ und die anderen thermodynamischen ZG's ausgerechnet werden können!
Mit diesen Manipulationen und der Zustandssumme (5.132) ergibt sich schließlich die WK-Dichte bzgl. der Energien

$$p(E) = \frac{\sigma(E)}{Z} \exp\left(-\beta E\right) \quad (5.133)$$

die direkt auf die Quantenmechanik übertragbar ist – vorausgesetzt die Zustandssumme (5.132) enthält nun den Gibbs-Faktor: $\frac{1}{h^{3N}} \rightarrow \frac{1}{h^{3N}\,N!}$

5.4.8 Fluktuationen im kanonischen Ensemble

Wahrscheinlichkeitsdichte für System mit Temperatur $T = \text{const.}$ ist gegeben mit:

$$p(E) = \frac{\sigma(E)}{Z} \exp(-\beta E) \quad (5.134)$$

und mittels Kurvendiskussion gewinnen wir einen Ausdruck für das Maximum:

$$\frac{\partial p}{\partial E} = \frac{1}{Z} \underbrace{\left(\frac{\partial \sigma}{\partial E} - \sigma\beta\right)}_{=0} e^{-\beta E} = 0$$

$$\Rightarrow \frac{1}{\sigma} \left.\frac{\partial \sigma}{\partial E}\right|_{E_*} = \beta = \frac{1}{kT} \Leftrightarrow S = k \ln \sigma \quad (5.135)$$

$$\text{oder anders} \Rightarrow \left.\frac{\partial S}{\partial E}\right|_{E_*} = \frac{k}{\sigma} \left.\frac{\partial \sigma}{\partial E}\right|_{E_*} = k\beta = \frac{1}{T} \quad (5.136)$$

wie es sein muss – und somit ist E_* ist das Maximum der Verteilung mit $E_* = \langle E \rangle$

$$\Rightarrow \langle E \rangle = U = \frac{1}{Z} \int_0^\infty \mathrm{d}E \cdot E \cdot \sigma(E) e^{-\beta E} = -\frac{\partial}{\partial \beta}(\ln Z)$$

mit $\beta = \frac{1}{kT}$ und $F = -kT \ln Z$

$$\begin{aligned}
\Rightarrow -\frac{\partial}{\partial\beta}(\ln Z) &= \frac{\partial}{\partial\beta}\left(\frac{F}{kT}\right) = \frac{\partial T}{\partial\beta}\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{kT}\right) = \frac{\partial}{\partial\beta}\left(\frac{1}{k\beta}\right) \\
&= -\frac{1}{k\beta^2}\frac{\partial}{\partial T}\frac{F}{kT} = -\frac{kT^2}{k}\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{kT}\right) \\
&= F - T\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{1}{Z}\sum_i E_i p_i = \langle E\rangle = U
\end{aligned}$$

Beruhigenderweise ist dies auch so, wie es sein soll: $E_0 = U = F + TS$ wobei E_0 die freie mikrokanonische Energie ist.

Breite der kanonischen Verteilung

$$\left\langle \Delta E^2 \right\rangle = \left\langle E^2 \right\rangle - \langle E\rangle^2$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial U}{\partial\beta} &= -\frac{\partial^2}{\partial\beta^2}(\ln Z) \\
&= \frac{\partial}{\partial\beta}\frac{1}{Z}\int_0^\infty \mathrm{d}E \cdot E \cdot \sigma(E) e^{-\beta E} = \frac{\partial}{\partial\beta}U \\
&= -\frac{1}{Z}\int_0^\infty \mathrm{d}E \cdot E^2 \cdot \sigma(E) e^{-\beta E} - \frac{1}{Z^2}\frac{\partial Z}{\partial\beta}\int_0^\infty \mathrm{d}E \cdot E \cdot \sigma(E) e^{-\beta E} \\
&= -\left\langle E^2\right\rangle + \frac{1}{Z^2}\left(\int_0^\infty \mathrm{d}E \cdot E \cdot \sigma(E) e^{-\beta E}\right)^2 \\
&= -\left\langle E^2\right\rangle + \langle E\rangle^2
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Leftrightarrow \left\langle \Delta E^2\right\rangle = -\frac{\partial U}{\partial\beta} \\
&= -\frac{\partial T}{\partial\beta}\frac{\partial U}{\partial T} = \frac{1}{k\beta^2}\frac{\partial U}{\partial T} \\
&= kT^2 \left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_{V,N} \\
\Rightarrow \frac{\sqrt{\langle \Delta E^2\rangle}}{\langle E\rangle} &= \frac{\sqrt{kT^2 C_V}}{U};\ C_V \sim N;\ U \sim N
\end{aligned}$$

$$\frac{\sqrt{\langle \Delta E^2 \rangle}}{\langle E \rangle} \sim \mathcal{O}(\frac{1}{\sqrt{N}}) \tag{5.137}$$

So ist über die kanonische Verteilung

$$p(E) \;=\; \frac{\sigma(E)}{Z} \exp\left(-\beta E\right) \tag{5.138}$$

wieder der zentrale Grenzwertsatz im GGW gezeigt worden, wie wir es schon am Anfang der Vorlesung über die Gauß'sche Verteilung zeigen konnten.

Mit der kanonischen Verteilung

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{1}{Z} e^{-\frac{H(p,q)}{kT}} \\ Z &= \frac{1}{h^{3N} N!} \int \mathrm{d}^{6N}\Gamma e^{-\frac{H(p,q)}{kT}} \end{aligned}$$

kann man ebenso Zustandsgleichung des idealen Gases über $F = -kT \ln Z;\; p = -\frac{\partial F}{\partial V}$ herleiten. Gleiches gilt für den Gleichverteilungssatz womit man wieder erhält:

$$pV = NkT;\; U = \frac{3}{2} NkT;\; \left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_i} \right\rangle = kT$$

Zugang zur Thermodynamik ... wieder Mittelwerte:

$$\langle A \rangle = \sum_i A_i p_i = \frac{\sum_i A_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}};\; \beta = \frac{1}{kT} \tag{5.139}$$

oder klassisch:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Z h^{3N} N!} \int \mathrm{d}^{6N}\Gamma A(p,q) e^{-\frac{H(p,q)}{kT}} \tag{5.140}$$

höhere Momente:

$$\langle A^n \rangle = \sum_i A^n p_i \tag{5.141}$$

Soviel nochmal zur Wiederholung!

Nachtrag zur Herleitung der kanonischen Verteilung

Frage: Warum gilt $\rho(E) \sim \sigma'(E_0 - E)$? Das ist ja die Zustandsdichte (Phasenraumvolumen) für das Wärmebad.

Antwort: Wir bezeichnen die Teilsysteme des Kombisystems mit Indizes 1 & 2; $E_0 = E_1 + E_2$
Suche $\rho(1)$; Mittelwert:

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \frac{\int \mathrm{d}\vec{\Gamma}_1 \mathrm{d}\Gamma_2 \rho(1,2) A(1)}{\int \mathrm{d}\vec{\Gamma}_1 \mathrm{d}\Gamma_2 \rho(1,2)} \\ &= \frac{\int \mathrm{d}\vec{\Gamma}_1 \rho(1) A(1)}{\int \mathrm{d}\vec{\Gamma}_1 \rho(1)} \end{aligned}$$

weil $\rho(1) = \int \mathrm{d}\vec{\Gamma}_2 \rho(1,2)$
Gesamtsystem (1,2):

$$\rho(1,2) = \begin{cases} \frac{1}{W_0} & ; E - \delta E \leq H \leq E \\ 0 & ; \text{sonst} \end{cases}$$

Für die Gesamtenergie gilt $E - \delta E \leq \underbrace{E_1 + E_2}_{E_0} \leq E$ und man betrachte E_1 fix: $\rho(1)$ stationär; $\rho(1) = \rho(E_1)$

$$\begin{aligned} \rho(E_1) &= \int \mathrm{d}\vec{\Gamma}_2 \rho(1,2) = \frac{1}{W_0} \int_{E_2 = H = E_0 - E_1 - \delta E}^{H = E_0 - E_1} \mathrm{d}\vec{\Gamma}_2 \\ &= \frac{1}{W_0} \left(\Gamma_2(E - E_1) - \Gamma_2(E - E_1 - \delta E) \right) \end{aligned}$$

$\rho(E_1) \sim$ Differenz der Phasenraumvolumina (Wärmebad) mit den Argumenten $(E_0 - E_1)$ & $(E_0 - E_1 - \delta E)$
Aber: Wärmebad (2) ist durch viel höhere Freiheitsgrade charakterisiert und damit können wir entsprechend dem vieldimensionalen Kugelvolumen schreiben

$$\Gamma_2(E_0 - E_1) >>> \Gamma_2(E - E_1 - \delta E)$$

und damit

$$\rho(E_1) = \frac{1}{W_0} \Gamma_2(E_0 - E_1) \tag{5.142}$$

womit klar wird, warum die WK-Dichte der Systeme bzw. deren Besetzungszahlen durch das statistische Gewicht $\Gamma_2(E_0 - E_1)$ des Wärmebads charakterisiert werden:

$$\rho(E_s) =\sim \Gamma'(E_0 - E_s) \sim \sigma'(E_0 - E_s) \tag{5.143}$$

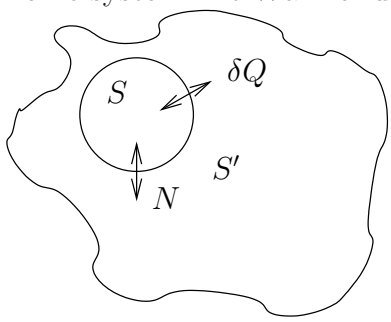
5.5 Großkanonisches Ensemble

Wir betrachten wieder ein abgeschlossenes Kombisystem, bestehend aus Wärmebad & betrachtetes System, zwischen denen Wärme & Teilchen ausgetauscht werden können. Wieder sei das betrachtete Untersystem viel „kleiner“ als das Wärmebad bzw. das Gesamtsystem:

$$\begin{aligned} N_0 \;=\; N + N' \;;\; E_0 \;=\; E + E' \\ \text{mit } \frac{N}{N_0}; \frac{E}{E_0} \ll 1 \end{aligned} \tag{5.144}$$

was impliziert, dass gilt $N_0 \approx N'$ und $E_0 \approx E'$.

Abbildung 5.7: Das Kombisystem mit Wärme- und Teilchenaustausch



Genau wie bei der Herleitung des kanonischen Ensembles erhält man die Wahrscheinlichkeiten (Dichten) durch Reduktion der Dichte ($\delta(H - E' - E)$) des Gesamtsystems

$$\rho(E, N) \;\sim\; \Gamma'(E_0 - E, N - N) \;\simeq\; \sigma'(E_0 - E, N - N) \tag{5.145}$$

die nur durch das Phasenraumvolumen des Wärmebades bestimmt ist (siehe Abschnitt 5.4.8).

$$\begin{aligned} S(E_0 - E, N_0 - N) &= k \ln \sigma'(E_0 - E, N_0 - N) \\ &\overset{\text{Entwickl.}}{=} S_0 - \frac{E}{T} - \left.\frac{\partial S}{\partial N}\right|_0 N \\ &= S_0 - \frac{E}{T} + \frac{\mu_0}{T} N \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} k \ln p(E, N) &\sim k \ln \sigma' \Rightarrow p \sim \exp\left(\frac{\mu N - E}{kT}\right) \\ &= \exp\{-\beta(E - \mu N)\} \quad , \end{aligned}$$

womit wir im QM Fall bei gegebenem Spektrum E_i für die **Großkanonischen Verteilung** schreiben können:

$$p(E_i, N) = \frac{1}{Y} \exp\left\{-\beta(E_i - \mu N_)\right\} = p_{i,N} \tag{5.146}$$

Hierbei ist Y die große Zustandssumme die aus der Normierung

$$\sum_{i,N} p_i = 1 \tag{5.147}$$

folgt:

$$\begin{aligned} Y &= \sum_{i,N} \exp\{-\beta(E_i - \mu N)\} \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \exp\{\mu\beta N\} \cdot Z = \sum_{l=0}^{\infty} \lambda^l \cdot Z \end{aligned} \tag{5.148}$$

Die Summe l läuft über die Teilchenzahl ... $\lambda = e^{\mu\beta}$ ist die **Fugazität**.

Für die klassische Variante der **Großkanonischen Verteilung** folgt analog:

$$\rho(\vec{\Gamma}, N) = \frac{1}{Y} \exp\left\{-\beta\left[H(\vec{\Gamma}) - \mu N\right]\right\} \tag{5.149}$$

$$Y = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N} N!} \int \mathrm{d}^{6N}\vec{\Gamma} \exp\left\{-\beta\left[H(\vec{\Gamma}) - \mu N\right]\right\} \quad . \tag{5.150}$$

Beispiel: N ununterscheidbare unabhängige Teilchen: Die Hamilton-Funktion ist als Summe darstellbar:

$$H(p_\nu, q_\nu) \;=\; \sum_\nu H_\nu \;=\; \frac{1}{2m} \sum_\nu p_\nu^2$$

womit die Exponentialfunktionen in $Z(N)$ faktorisieren – und der Fugazitätsterm $\lambda^N = e^{\beta\mu N}$ erscheint sowieso schon als Faktor und man kann deshalb schreiben

$$\begin{aligned} Y &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\lambda \cdot Z_1\right)^N \\ &= e^{\lambda Z_1} \quad , \end{aligned} \tag{5.151}$$

eine Relation, von der wir im Folgenden noch des Öfteren Gebrauch machen werden.

5.5.1 Großkanonische Verteilung und die Thermodynamik

Ausgehend vom großkanonischen Ensemble (quantenmechanische Formulierung)

$$p_{i,N} \;=\; Y^{-1} \exp\left\{-\beta E_i + \alpha N\right\} \tag{5.152}$$

– bei der wir hier mal die Lagrange Multiplikatoren noch als unbestimmte Parameter α und β belassen (hier zeigen wir, dass $\alpha = \mu/(kT)$ und $\beta = 1/(kT)$ ist) – ist die Entropie wieder formulierbar

$$S \;=\; -\,k\,\langle \ln p_{i,N} \rangle = -k \sum_{i,N} p_{i,N}\, \ln p_{i,N}$$

womit man erhält

$$\begin{aligned} S(\alpha, \beta, V) &= -k \sum_{i,N} p_{i,N} \left(\alpha N - \beta E_i - \ln Y\right) \\ &= -k\alpha \,\langle N \rangle \,+\, k\beta \,\langle E \rangle \,+\, k\, \ln Y(\alpha, \beta, V) \end{aligned}$$

a) Mit dem von $\langle E \rangle = U$ unabhängigen α kann durch Differenziation die Temperatur gewonnen werden:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \frac{\partial S}{\partial U} = \frac{\partial \beta}{\partial U} kU + k \underbrace{\frac{1}{Y}\frac{\partial Y}{\partial \beta}}_{-U} \frac{\partial \beta}{\partial U} + k\beta \\ &= k \frac{\partial \beta}{\partial U}(U - U) + k\beta = \frac{1}{T} \end{aligned}$$

womit wir den Ausdruck für β wieder bestätigen

$$\beta = \frac{1}{kT} \quad . \tag{5.153}$$

wie es sein muss.

b) Zum Multiplikator α:

$$\begin{aligned} -\frac{\mu}{T} &:= \frac{\partial S}{\partial \langle N \rangle} = -k\alpha - k\langle N \rangle \frac{\partial \alpha}{\partial \langle N \rangle} + \frac{\partial \alpha}{\partial \langle N \rangle} \frac{k}{Y} \frac{\partial Y}{\partial \alpha} \\ &= -k\alpha - k \frac{\partial \alpha}{\partial \langle N \rangle} (\langle N \rangle - \langle N \rangle) = -\frac{\mu}{T} \quad . \end{aligned}$$

So wären die beiden Multiplikatoren thermodynamisch begründet:

$$\alpha = \frac{\mu}{kT} \quad ; \quad \beta = \frac{1}{kT} = \frac{\alpha}{\mu} \tag{5.154}$$

Wir setzen nun α und β in $S(\alpha, \beta, V)$ ein und behalten Gibbs-Duhem im Blick:

$$\begin{aligned} S(T, V, \langle N \rangle) &= -\frac{\mu}{T}\langle N \rangle + \frac{U}{T} + k \ln Y \\ \Leftrightarrow -kT \ln Y &= U - TS - \mu \langle N \rangle = \Phi \end{aligned}$$

Somit haben wir das **g**roßkanonische Potential Φ definiert, mit der passenden Zustandssumme:

$$\Phi = F - G = -kT \ln Y \; (\; = -pV) \tag{5.155}$$

$$Y = e^{-\frac{\Phi}{kT}} = e^{-\frac{F-G}{kT}} \tag{5.156}$$

Die **großkanonische Verteilung** lautet damit letztlich:

$$p_{iN} = e^{\frac{\Phi - E_i + \mu N}{kT}}; \quad \text{(diskret)} \tag{5.157}$$

$$\rho(p,q,N) = e^{\frac{\Phi - H(p,q,N) + \mu N}{kT}}; \quad \text{(klassisch)} \quad . \tag{5.158}$$

Phänomenologie — großkanonisches Potenzial

Wir hatten selbiges definiert als:

$$\Phi = U - TS - \mu N = F - G \tag{5.159}$$

oder in differenzieller Form:

$$\begin{aligned} \mathrm{d}\Phi &= \mathrm{d}U - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T - \mu\mathrm{d}N - N\mathrm{d}\mu \\ &= -p\mathrm{d}V - S\mathrm{d}T - N\mathrm{d}\mu \end{aligned}$$

womit man folgende Relationen formulieren kann:

$$p = -\frac{\partial \Phi}{\partial V}; \; S = -\frac{\partial \Phi}{\partial T}; \; N = -\frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \tag{5.160}$$

5.6 Einfache Anwendungen der Verteilungen

5.6.1 Gleichverteilungssatz – Die Zweite

$\left\langle x_\nu \frac{\partial H}{\partial x_\nu} \right\rangle = kT$ zu zeigen mit $\left\langle q_\nu \frac{\partial H}{\partial q_\nu} \right\rangle = \left\langle p_\nu \frac{\partial H}{\partial p}{}_\nu \right\rangle$

kanonische Verteilung (z.B. für $H = \sum\limits_\nu \frac{p_\nu^2}{2m}$):

Tabelle 5.1: Zusammenstellung der Ensembles

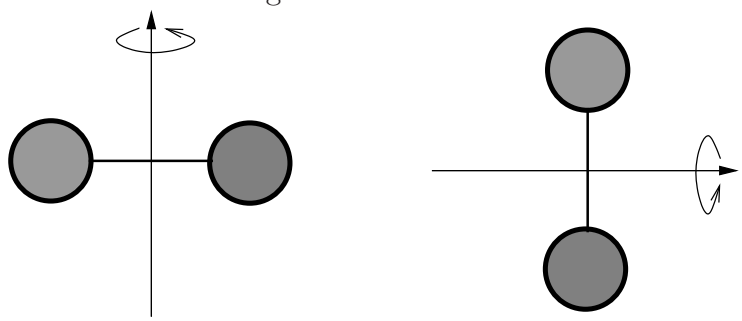
Ensemble	Verteilung	Potential & Zustandssumme	Relationen
abgeschlossen $H = E = E_0$ mikrokanonisch	$\rho(p,q) = p(E)$ $= \begin{cases} \frac{1}{W} & ; E \leq H \leq E + \Delta E \\ 0 & ; sonst \end{cases}$ $\simeq \frac{\delta(H-E)}{\sigma}$	Entropie $S = k \ln W = k \ln \sigma - k \langle \ln p_i \rangle$ $\delta S \geq 0;\ \delta S^2 \leq 0$ $Z \sim \sigma = \int \mathrm{d}^{6N}\Gamma \delta(H-E)$	
thermisch offen kanonisch	$p_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i} = e^{\frac{F-E_i}{kT}}$	freie Energie $F = -kT \ln Z$ $\left(U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z\right)$ $Z = \sum_i e^{-\beta E_i}$	$-p = \frac{\partial F}{\partial V};\ -S = \frac{\partial F}{\partial T}$ $U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$
mech.& therm. offen kanonisch erweitert	$p_i = \frac{1}{\tilde{Y}} e^{-\frac{E_i + pV}{kT}}$	freie Enthalpie $G = -kT \ln \tilde{Y}$ $\tilde{Y} = \int_0^\infty \mathrm{d}V e^{-\beta(E_i + pV)} = \int_0^\infty e^{-\beta p V} Z(\beta)$	$V = \frac{\partial G}{\partial p};\ S = -\frac{\partial G}{\partial T}$
thermisch & materiell offen großkanonisch	$p_i(N) = \frac{1}{Y} e^{-\beta(E_i - \mu N)}$	großkan. Potenzial $\Phi = -kT \ln Y$ $\Phi = U - TS - \mu \langle N \rangle = F - G = -pV$ $Y = \sum_{i,N} e^{-\beta(E_i - \mu N)}$	$\langle N \rangle = -\frac{\partial \Phi}{\partial \mu}$ $p = -\frac{\partial \Phi}{\partial V}$ $S = -\frac{\partial \Phi}{\partial T}$

$$
\begin{aligned}
\left\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\rangle &= \frac{1}{Zh^{3N}N!} \int \mathrm{d}^{3N} q_\nu \int \mathrm{d}^{3N} p_\nu \; p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} e^{-\beta H} \\
&= -\frac{1}{h^{3N}N!Z\beta} \int \mathrm{d}^{3N} q_\nu \underbrace{\int \mathrm{d}^{3N} p_\nu \, p_i \, \frac{\partial}{\partial p_i} \left(e^{-\beta H} \right)}_{\text{partielle Integration } \mathrm{d}p_i} \\
&= -\frac{1}{h^{3N}N!Z\beta} \int \mathrm{d}^{3N} q_\nu \int \underbrace{\left[p_i e^{-\beta H} \right]_0^\infty}_{\to 0;\ \text{Impulsraum}} \mathrm{d}^{3N-1} p_\nu \\
&\quad + \frac{1}{Z\beta} \int \mathrm{d}^{6N} \Gamma e^{-\beta H} = \frac{1}{Z\beta} \cdot Z \\
&= \frac{1}{\beta} = kT
\end{aligned}
$$

In einer (simplen) Übung soll man zeigen, dass das Gleiche auch für $\langle q_i \partial_i H \rangle$ gilt. Damit erhält man wie in der Mikrokanonik:

$$
\left\langle x_\nu \frac{\partial H}{\partial x_\nu} \right\rangle = kT \tag{5.161}
$$

Abbildung 5.8: Das Hantelmolekül



5.6.2 Wärmekapazität/spezifische Wärme Ideales Gas – Zweiatomige Moleküle

Wir betrachten im Folgenden ideale Gase bestehend aus Molekülen mit inneren Freiheitsgraden $f \geq 3$

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + ...$$

wobei nach dem Gleichverteilungssatz jedem Freiheitsgrad f die fixe kinetische Energie:

$$\left\langle \frac{p_i^2}{2m} \right\rangle = \frac{kT}{2}$$

zukommt.

Zweiatomiges Gas - klassisch

Der Gleichverteilungssatz der Energie gebietet uns, nach der Zahl der Freiheitsgrade f zu suchen, um Aussagen für Wärmekapazität in bestimmten Teperaturbereichen zu machen:

a) Schwerpunkttranslation: 3 Freiheitsgrade ($f = 3$)

b) Rotation um ϑ und ϕ ($f = 2$)

c) Vibrationen des Moleküls (bezogen auf Schwerpunkt: $f = 3$)

Vibrationsfreiheitsgrade sind äquivalent zur Theorie der spezifischen Wärmen der Festkörper, die im nächsten Abschnitt folgen und wird deshalb hier weggelassen. Die Lagrange-Funktion lautet in dem Fall

$$\mathcal{L}(q_\nu, \dot{q}_\nu) \;=\; T - U \;=\; T \;=\; T_{trans} + T_{rot} + T_{vib}$$

wobei die kanonisch konjugierten Impulse lauten:

$$p_\nu \;=\; \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_\nu} \tag{5.162}$$

womit man dann die Hamiltonfunktion (Einstein-Summe)

$$H(p_\nu, q_\nu) \;=\; p_\nu \dot{q}_\nu - \mathcal{L}(q_\nu, \dot{q}_\nu) \tag{5.163}$$

Wir betrachten hier die Anteile der Translation und Rotation in der Lagrange-Funktion $\mathcal{L}$. Mit dem Trägheitsmoment der Hantel (jede Masse misst $m_1 = m_2 = m/2$) $\Theta = m\,R_0^2$ (oder auch: $\Theta = m_{\text{eff}} D^2$ mit der Effektivmasse $m_{\text{eff}} = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$, Hantelabstand: $D = 2R_0$) lautet der Rotationsanteil der Lagrange-Funktion:

$$\mathcal{L}_{\text{rot}} \;=\; \frac{\Theta}{2}\left(\omega_\phi^2 + \omega_\vartheta^2\right) \;=\; \frac{\Theta}{2}\left(\dot{\vartheta}^2 + \sin^2\vartheta \cdot \dot{\phi}^2\right) \quad , \tag{5.164}$$

und damit die gesamte Lagrange-Fkt.:

$$\mathcal{L} \;=\; \frac{m}{2}\sum_i \dot{x}_i^2 + \frac{\Theta}{2}\left(\dot{\vartheta}^2 + \sin^2\vartheta \cdot \dot{\phi}^2\right) \tag{5.165}$$

Die kanonisch konjugierten Impulse lauten:

$$p_{x_i} \;=\; \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{x}_i} \;=\; m\dot{x}_i \;;\; p_\vartheta \;=\; \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\vartheta}} \;=\; \Theta \cdot \dot{\vartheta} \;;\; p_\phi \;=\; \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\phi}} \;=\; \Theta \sin^2\vartheta \cdot \dot{\phi} \quad ,$$

womit für die Hamilton-Funktion geschrieben werden kann:

$$H \;=\; \sum_{i=1}^{3} \frac{p_i^2}{2m} + \frac{p_\vartheta^2}{2\Theta} + \frac{p_\phi^2}{2\Theta \sin^2\vartheta} \;=\; U_{trans} + U_{rot} \tag{5.166}$$

und man identifiziert wieder 5 Freiheitsgrade à je $\frac{1}{2}kT$ pro Molekül, für genügend hohe Temperaturen und die innere Energie pro Molekül (Hamiltonian) setzt sich zusammen aus

- Translation $f = 3 : \Rightarrow \; U_{trans} \; = \; \frac{3}{2}kT$
- Rotation $f = 2 : \Rightarrow \; U_{trans} + U_{rot} \; = \; \frac{5}{2}kT$
- Vibration $f = 2 : \Rightarrow \; U_{trans} + U_{rot} + U_{vib} = \frac{7}{2}kT$

jeweils für 1 Teilchen. Insgesamt folgt dann mit der Gl. (5.151) für N Teilchen die

Wärmekapazität:

$$C_V \; = \; \frac{\partial U}{\partial T} \; = \; \frac{f}{2} Nk \;\; \text{für} \;\; T \gg 0 \;\; , \tag{5.167}$$

Spezifische Wärme:

$$c_V \; = \; \frac{1}{N} \frac{\partial U}{\partial T} \; = \; \frac{f}{2} k \;\; \text{ebenso für} \;\; T \gg 0 \;\; . \tag{5.168}$$

Änderungen von C mit T

Im Fall des Hantelmoleküls wäre es nun nur folgerichtig, zu fragen, welche Wärmekapazität $\partial_T U = C_V$ gilt den nun: $C_V/(NkT) = 3/2$; $5/2$ oder $7/2$? Die Antwort lautet, das hängt von der Temperatur T ab, denn quantenmechanisch sind Abstände zwischen benachbarten Energieniveaus vom Typ der Bewegung abhängig: Translation ($T \approx 1K$); Rotation ($T \approx 10...10^2$ K); Vibration ($T \approx 10^3$ K). Im Folgenden werden wir die Übergänge zwischen den jeweiligen Bereichen zu berechnen suchen und die Übergangs-Temperaturen abschätzen. Wir werden das Problem zunächst quantenmechanisch formulieren, aber feststellen, dass für Temperaturen $T \gg 1$K die Translation im Prinzip immer klassisch behandelt werden darf.

Der Hamilton-Operator für ein Hantelteilchen lautet

$$\begin{aligned} \hat{h} \; &= \; \hat{h}_{\text{trans}} + \hat{h}_{\text{rot}} \\ &= \; \sum_i \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + \frac{\hat{p}_\vartheta^2}{2\Theta} + \frac{\hat{p}_\phi^2}{2\Theta \sin^2 \vartheta} \end{aligned} \tag{5.169}$$

mit den kanonischen Impuls-Operatoren $p_i \to \imath\hbar\frac{\partial}{\partial x_i}$ womit das Einteilchen-EWP für die Energie geschrieben werden kann:

1-Teilchen: Translation

$$\hat{h}_{\text{trans}}\varphi_n = \mathcal{E}_n\varphi_n \tag{5.170}$$

separabel in einzelne Koord.: $\varphi_t = y_1 y_2 y_3$ dann:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}y_i = \mathcal{E}_{y_i}y_i \tag{5.171}$$

$$y_i'' + \frac{2m\mathcal{E}_{y_i}}{\hbar^2}y_i = 0 \tag{5.172}$$

Lösungen: ebene Wellen; Eigenwerte:

$$\mathcal{E}_{n_i}^{(1)} = \frac{\pi\hbar^2}{2mL_b^2}n_i^2 \tag{5.173}$$

(L_b: Box-System Länge). Das führt auf die quantenmechanische Abzählung, die die Idealgasgleichungen (wie klassisch) ergeben: $pV = NkT$ und $U = (3/2)NkT$.
Alternativ kann natürlich wieder die kanonische qm Zustandssumme gebildet werden, $\sum_{\vec{n}}$, wobei man aber bei den extrem dicht liegenden Niveaus von der Summe zum Integral übergehen kann: $\sum_{\vec{n}} \Rightarrow (V/h^3)\int \mathrm{d}^3\vec{n}... = \int \mathrm{d}^3\vec{p}...$ indem die Quantenzahlen durch die Impulse augdrückt wurden.

1-Teilchen: Rotationsanteil: ist in Korrespondenz zu Gl. (5.166) durch

$$\hat{h}_{\text{rot}} = \frac{\hat{\vec{L}}^2}{2mR_0^2} = -\Delta_{\phi\vartheta} \tag{5.174}$$

die Winkelanteile des Laplace-Operators gegeben (siehe Quanten I). Die Eigenfunktionen des Operators $\hat{\vec{L}}^2$ lauten

$$Y_{lm} \;=\; e^{\imath m\phi} P_l^m \quad , \tag{5.175}$$

mit den Eigenwerten:

$$\mathcal{E}_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2\Theta} l(l+1) \tag{5.176}$$

Die fehlende Quantenzahl m in der Rotationsenergie (z - Komponente des Drehimpulses) führt auf eine Entartung der Rotationszustände, d.h.: Entartungsgewicht $g(l) \;=\; (2l+1)$ Zustände.

Bemerkung zu Quanten vs klassisch:

Um einschätzen zu können, wann man die Quantenmechanik und wann man die Klassik bemühen muss, bzw. oder warum man die Translation weitgehend klassisch behandeln kann, betrachten wir die kleinstmögliche Energieskalen bzw. Abstände zwischen einzelnen, dicht liegenden Niveaus der Translation ($\mathcal{E}_{n+1} - \mathcal{E}_n \;\propto\; L^{-2}$) und vergleichen diese mit der der Rotation. Für die Tanslation erhalten wir die kleinsten Energieniveauabstände für $\Delta n_i \;\to\; 1$ und somit können wir eine Temperatur definieren

$$\frac{\hbar^2 \vec{k}_{min}^2}{2m} \;=\; \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL_b^2} \;=\; k\,T_{trans} \tag{5.177}$$

und für die Rotation $l(l+1) \;\to\; O(1) \;\Rightarrow$ in Erinnerung an Quanten I sind die Erwartungswerte für den $\hat{L}^2$ Operator $L^2 = l(l+1)\hbar^2$, so dass man für die Rotationstemperatur erhält

$$\frac{L^2}{\Theta} \;=\; \frac{\hbar^2}{mR_0^2} \;=\; k\,T_{rot} \quad . \tag{5.178}$$

Setzt man beide Temperaturen ins Verhältnis, erhält man $T_{trans}/T_{rot} \;\approx\; (R_0/L)^2 \;\ll\; 1$, denn bei R_0 handelt es sich um molekulare Abstände und bei $L \propto V^{1/3}$ um dieAbmessungen des Raumes, in dem sich das Gas befindet — also gilt: $L >>> R_0$.

Translation kann also weitgehend klassisch – mikrokanonisch, kanonisch o. großkanonisch – behandelt werden!

1-Teilchen: komplett Die Energie-Eigenwerte für ein Teilchen inklusive aller Freiheitsgrade:

$$\mathcal{E}_1 = \frac{\pi\hbar^2}{2mL^2}\sum_{i=1}^{3} n_i^2 + \frac{\hbar^2}{2\Theta} l(l+1) \tag{5.179}$$

N-Teilchen: Bisher alles für ein Teilchen ⇒ wie hängt ZS für ein Teilchen mit der für N Teilchen zusammen?
Der Hamilton-Operator lautet

$$\hat{H}(\hat{q}_1, ..., \hat{q}_{3N}, \hat{p}_1, ...\hat{p}_{3N}) = \sum_{i=1}^{N} \hat{h}_i(\hat{p}_i, \hat{q}_i) \tag{5.180}$$

und für die Zustandssumme für N *unabhängige* Quantenteilchen (Integration dann gerechtfertigt wenn Niveaus genügend dicht liegen) haben wir also nochmal in aller Klarheit:

$$Z(N) = \frac{1}{N!}\left[Z(1)\right]^N \tag{5.181}$$

mit der Einteilchenzustandssumme

$$Z_1 = \begin{cases} \frac{1}{h^3}\int \mathrm{d}^6\mu \exp(-\beta h) \\ \mathrm{Sp}\left[\exp\left(-\beta\hat{h}\right)\right] = \sum\limits_i \exp\left(-\beta\mathcal{E}_i\right) \end{cases} \tag{5.182}$$

Aufgeschlüsselt auf die einzelnen Molekülfreiheitsgrade lautet das:

$$Z(N) = \frac{1}{N!} Z_{1,\mathrm{trans}}^N Z_{1,\mathrm{rot}}^N Z_{1,\mathrm{vibr}}^N \quad . \tag{5.183}$$

Quanten oder klassisch?

$$\begin{aligned} Z^{(1)}_{\text{trans}} &= \text{Sp}\left\{\exp\left(-\beta\,\hat{h}_{trans}\right)\right\} \\ &= \sum_{n_1,n_2,n_3} e^{-\beta\mathcal{E}_{1,\text{trans}}} \end{aligned}$$

$$= \sum_{n_1,n_2,n_3} \exp\left[-\beta\frac{\pi\hbar^2}{2mL^2}\left(n_1^2+n_2^2+n_3^2\right)\right] \tag{5.184}$$

$$\Rightarrow F = -kT\ln Z(N) \tag{5.185}$$

liefert, wie schon erwähnt, die quantenmechanische Abzählung oder auch klassisch die bekannten Idealgasgesetze für $f = 3$.

Aber: Für die Rotation gilt aber wie oben gezeigt $T_{rot} = \hbar^2/(2k\Theta) >> T_{trans} \Rightarrow$ quantenmechanische Behandlung für Rotationsfreiheitsgrade.
Also: Translation klassisch (siehe mikrokanonisch), was aber auch identisch ist mit der quantemechanischen Abzählung und man gewinnt:

$$Z(N)_{\text{trans}} = \frac{V^N}{h^{3N}N!}\left(2m\pi kT\right)^{\frac{3N}{2}} \tag{5.186}$$

und

$$p_{\text{trans}}V = NkT\ ;\ U_{\text{trans}} = \frac{3}{2}NkT\ ;\ C_V^{(trans)} = \frac{3}{2}Nk \tag{5.187}$$

wie gehabt und wie es auch sein muss.

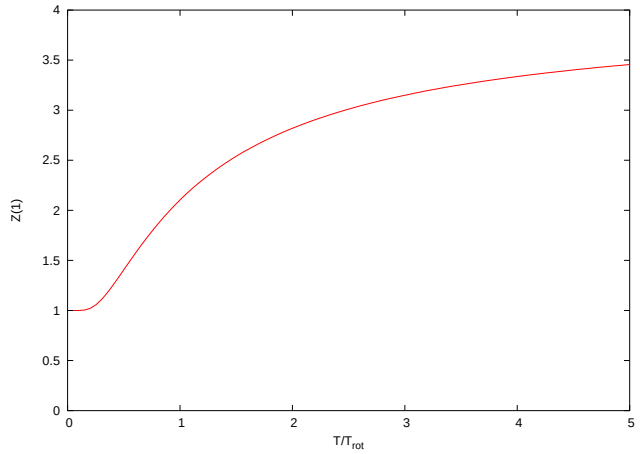
Rotation:

Nimmt man die Rotationsfreiheitsgrade als unabhängig an, dann kann für die Zustandssumme geschrieben werden

$$Z(N)_{\text{rot}} = \left[Z(1)_{\text{rot}}\right]^N \tag{5.188}$$

$$\begin{aligned} Z(1)_{\text{rot}} &= \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l}\exp\left(-\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\Theta kT}\right) \\ &= \sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\exp\left(-\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\Theta kT}\right) \end{aligned} \tag{5.189}$$

Abbildung 5.9: Zweiatomiges Gas: Verlauf der Einteilchenzustandssumme



Die Summe über m trägt der Entartung dieses Energieniveaus Rechnung, es gibt $(2l+1)$ Zustände mit verschiedenen m die alle zur gleichen Energie gehören – was die Ersetzung der Summe durch den Entartungsfaktor $(2l+1)$ in Gl. (5.189) begründet. Nach dem Gleichverteilungssatz haben wir für die Rotatonsanteile die kleinste Energie ($l = 1 \;\Rightarrow\; l(l+1)\hbar^2/(2\Theta) \;\Rightarrow\;$):

$$\frac{\hbar^2}{\Theta} = kT_{\text{rot}}$$

und somit können wir schreiben:

$$Z(1)_{\text{rot}} = \sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\exp\left(-\frac{l(l+1)}{2}\cdot\frac{T_{\text{rot}}}{T}\right) \quad . \tag{5.190}$$

Fallunterscheidung:

Tiefe Temperaturen: $T << T_{rot}$ gilt $l \neq 0 \;\Rightarrow\; \exp\left(-l(l+1)\frac{T_{\text{rot}}}{2T}\right) \to 0$ da der Betrag des Arguments der Exponentialfunktion sehr groß ist $T_{rot}/T >> 1$. Folglich nehmen wir nur ersten beiden Glieder $(l = 0, 1)$ der Summe mit und erhalten

$$Z(1) \approx 1 + 3\exp\left(-\frac{T_{rot}}{T}\right) \quad . \tag{5.191}$$

Hohe Temperaturen:

$T >> T_{rot}$ – hier ist der Betrag des Arguments der Exponentialfunktion sehr klein, so dass man sehr hohe Werte für l bemühen muss, um überhaupt Werte zu erhalten:

$$Z(1) = \sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\exp\left(-l(l+1)\frac{T_{rot}}{2T}\right) \tag{5.192}$$

so dass eine Annäherung der Summe durch ein Integral gerechtfertigt ist (**Ausrechnen i.d. Übung**):

$$Z(1) \approx \int_0^{\infty} \mathrm{d}l(2l+1)\exp\left(-l(l+1)\frac{T_{rot}}{2T}\right) = \frac{2T}{T_{rot}} \quad . \tag{5.193}$$

Des Weiteren gilt nach wie vor $Z(N) = [Z(1)]^N$...

$$\begin{aligned} U &= \langle E\rangle = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z \\ &= -\frac{\partial T}{\partial\beta}\frac{\partial}{\partial T}\ln Z = NkT^2\frac{\partial}{\partial T}\ln\left(\frac{2T}{T_{rot}}\right) \\ &= NkT^2\cdot\frac{T_{rot}}{2T}\cdot\frac{2}{T_{rot}} \;=\; NkT \end{aligned} \tag{5.194}$$

für hohe Tempreaturen $T \gg T_{rot}$.

Zusammenfassung

Für $T \ll T_{rot}$

$$Z(1) = 1 + 3\exp\left(-\frac{T_{rot}}{T}\right) \tag{5.195}$$

und somit wird für N unabhängige Teilchen die ZS

$$Z(N) = \left[1 + 3\exp\left(-\frac{T_{rot}}{T}\right)\right]^N \tag{5.196}$$

$$\begin{aligned} U = \langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z &= NkT^2\,\frac{\partial}{\partial T}\left[\ln\left(1 + 3\cdot\exp\left(-\frac{T_{rot}}{T}\right)\right)\right] \\ &= \frac{3NkT^2\exp\left(-\frac{T_{rot}}{T}\right)\cdot T_{rot}}{\left(1 + 3\cdot\exp\left(-\frac{T_{rot}}{T}\right)\right)T^2} \\ &\approx 3NkT_{rot}\exp\left(-\frac{T_{rot}}{T}\right) \quad . \end{aligned} \tag{5.197}$$

So gilt für die innere Energie:

$$U = \begin{cases} 3NkT_{rot}\exp\left(-\frac{T_{rot}}{T}\right) & ;\ T << T_{rot} \\ NkT & ;\ T >> T_{rot} \end{cases} \tag{5.198}$$

Und desweiteren:

$$C_V = \left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_V = \begin{cases} 3Nk\left(\frac{T_{rot}}{T}\right)^2\exp\left(-\frac{T_{rot}}{T}\right) & ;\ T << T_{rot} \\ Nk & ;\ T >> T_{rot} \end{cases} \tag{5.199}$$

Vibrationen haben wir nicht berechnet, da analoge Ausdrücke bei der spezifischen Wärme der Festkörper auftauchen.

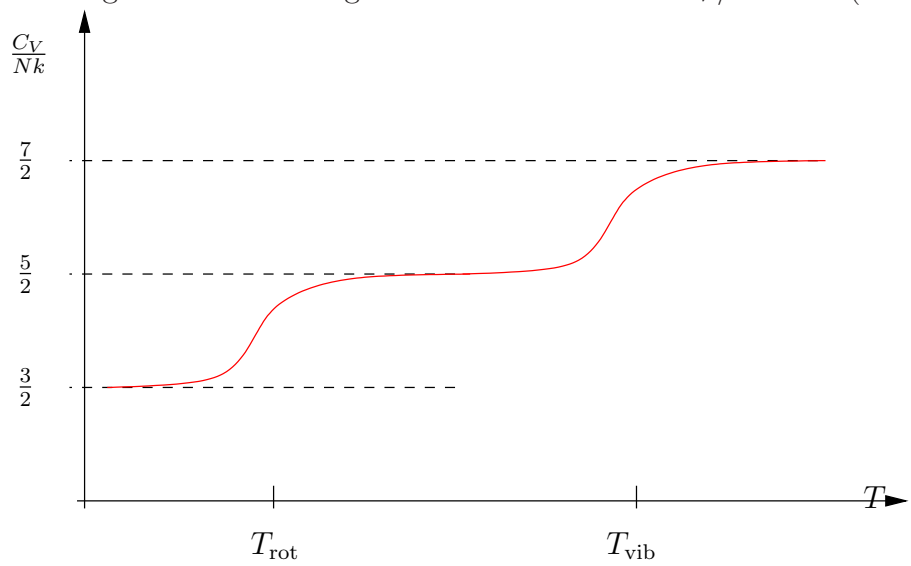
5.6.3 Spezifische Wärme Festkörper / Kristalle

Wir nehmen an, dass der Festkörper aus N harmonischen Oszillatoren mit $3N$ Freiheitsgraden besteht, d.h. 3 Schwingungsrichtungen für jeden Schwinger:

1. Zustandssumme & **Ununterscheidbarkeit!**

$$Z = \frac{1}{N!}Z_1^N \tag{5.200}$$

Abbildung 5.10: Zweiatomiges Gas: Gesamtverlauf $C_V/Nk - T$ (Skizze)



2.

$$\langle E \rangle = U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \tag{5.201}$$

3.

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T}; \; c_v = \frac{\partial \frac{U}{N}}{\partial T} = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \tag{5.202}$$

Quanten-Harmonischer Oszillator, 1 Teilchen

Es sei $\hat{h}$ der Hamiltonian für 1 Teilchen und einen Freiheitsgrad:

$$\begin{aligned} \hat{h} &= \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{K}{2}x^2 &= -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 \\ \hat{h}\phi_n &= \mathcal{E}_n \phi_n \end{aligned} \tag{5.203}$$

Dies entspricht auch dem Vibrationsterm auch beim 2-atomigen Gas!! Eigenfunktionen sind hermitesche Polynome mit den Eigenwerten:

$$\mathcal{E}_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad , \tag{5.204}$$

womit man für einen Freiheitsgrad schreiben kann

$$\begin{aligned} Z_1 &= \mathrm{Sp}\left[\exp\left(-\beta\,\hat{h}\right)\right] \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left[-\frac{\hbar\omega}{kT}\left(n+\frac{1}{2}\right)\right] = e^{-\frac{\hbar\omega}{2kT}} \sum_{n=0}^{\infty} \left(e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}\right)^n \quad . \end{aligned} \tag{5.205}$$

Die Reihe hat die Summe

$$Z_1 = \frac{e^{-\frac{\hbar\omega}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}} \tag{5.206}$$

und daraus läßt sich die innere Energie pro Freiheitsgrad ableiten

$$\langle \mathcal{E} \rangle = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z_1 = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z_1 \tag{5.207}$$

$$= \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \quad . \tag{5.208}$$

N - Teilchen

Man erhält für die innere Energie von N dreidimensionalen harmonischen Oszillatoren durch Multiplizieren mit $3N$, da ja jeder Freiheitsgrad mit $\langle \mathcal{E} \rangle$ zur Gesamtenergie beiträgt:

$$U = \langle E \rangle = 3N \langle \mathcal{E} \rangle = 3N\hbar\omega \left[\frac{1}{2} + \left(e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1\right)^{-1}\right] \tag{5.209}$$

für eine feste Frequenz ω. Allerdings ist das Modell unabhängige Oszillatoren eine sehr vereinfachtes für ein Kristall, bei dem Korrelationen zwischen den Molekülen erwartet werden können. In diesem Fall muss man von einer Frequenzverteilung $g(\omega)$ ausgehen.

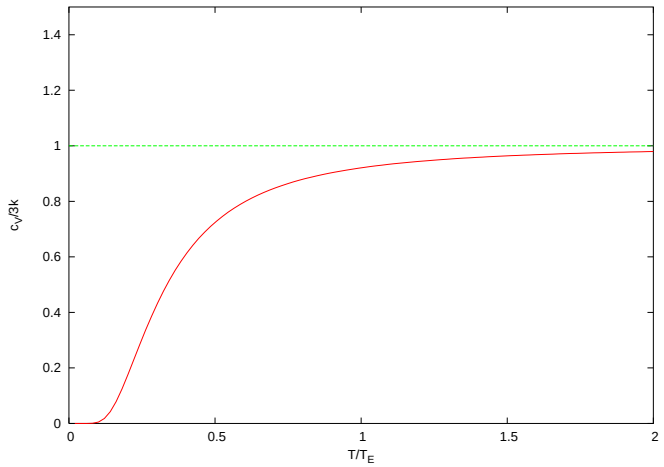


Abbildung 5.11: Verlauf von c_V fürr Festkörper im Einsteinmodell

Einstein nahm das einfachste Modell für die spezifische Wärme an: $\Leftrightarrow \omega_E$ — feste Frequenz.
Damit erhalten wir für die spezifische Wärme:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{N}\frac{\partial}{\partial T}\langle E\rangle &= \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{3\hbar\omega_E}{e^{\frac{\hbar\omega_E}{kT}}-1}\right) \\
&= \frac{3ke^{\frac{\hbar\omega_E}{kT}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega_E}{kT}}-1\right)^2}\cdot\left(\frac{\hbar\omega_E}{kT}\right)^2 \\
c_v &= \frac{3k\,e^{\frac{T_E}{T}}}{\left[e^{\frac{T_E}{T}}-1\right]^2}\left(\frac{T_E}{T}\right)^2 = 3k\,\mathcal{E}\left(\frac{T_E}{T}\right) \qquad (5.210)
\end{aligned}$$

wobei mit

$$\mathcal{E}(x) = \frac{\exp(x)}{\exp(x)-1}\cdot x^2 \qquad (5.211)$$

die Einsteinfunktion bezeichnet ist. Man sieht, dass $\lim_{T\to\infty} c_v = 3k$ – hingegen war beim Idelagas $c_v^{(G)} \to \frac{3}{2}k$. Warum?
Nochmal:

$$\hat{h}\widehat{=}h = \frac{\vec{p}^2}{2m} + \underbrace{\frac{m}{2}\omega^2\vec{x}^2}_{V(\vec{x})} \qquad (5.212)$$

Ursache: Teilchen bewegen sich im Potenzial womit nach dem Gleichverteilungssatz gelten muss

$$\langle \mathcal{E} \rangle = \left\langle E_{\text{kin}}^{(1)} \right\rangle + \left\langle V^{(1)} \right\rangle = \frac{3}{2}kT + \frac{3}{2}kT = 3kT \ ,$$

mit dem Resultat doppelt sovieler Freiheitsgrade verglichen mit dem idealen monoatomaren Gas. Die Konsequenz wird als **Dulong-Petit-Gesetz** bezeichnet:

$$c_v = 3k \quad \text{für} \quad T >> T_E \tag{5.213}$$

Argumente gegen Einstein-Modell sind: Für $T \ll T_E$ nähert sich $c_v(T)$ exponentiell gegen 0. Messung hingegen zeigen kubisches Verhalten ($\sim \frac{T^3}{T_D^3}$). Die **Lösung:** Spektraldarstellung von ω der Form

$$g(\omega) \ \propto \ \omega^2 \quad \text{für} \ \ \omega \ < \ \omega_c \tag{5.214}$$

$$\int_0^{\omega_c} \mathrm{d}\omega \, g(\omega) \ = \ const. \tag{5.215}$$

Diese quadratische Dichte hat seine Ursache im Phononen-Spektrum von Kristallen zu suchen! Kurz gefasst, die Zahl der Moden (pro Polarisation) in einem (Kristall)-Festkörper mit dem Volumen $V = L^3$ ist gegeben mit

$$N(k) \ = \ \frac{4}{3}\pi \left(\frac{k}{k_{min}} \right)^3 \ = \ V \frac{k^3}{6\pi^2}$$

wobei $k_{min} = 2\pi/L$ als kleinste (Impuls) Wellenzahlen-Einheit verwendet wurde. Aus dieser Modenzahl kann man die spektrale Dichte durch Differenziation nach der Frequenz ω gewinnen:

$$g(\omega) \ = \ \frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}\omega} \ = \ \frac{V}{2\pi^2} k^2 \frac{\mathrm{d}k}{\mathrm{d}\omega} \ \propto \frac{k^2}{v_g} \tag{5.216}$$

wobei die Gruppengeschwindigkeit $v_g = \mathrm{d}\omega/\mathrm{d}k$ ist.
Für eine lineare harmonische Atomkette (identische Atome) erhält man (für den akustischen Ast) die Dispersionsrelation

$$\omega(k) \ \propto \ \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \ \approx \ k \tag{5.217}$$

mit der Gitterkonstante a — wobei letzterer Ausdruck für $ka \ll 1$, also für größe Wellenlängen gilt. Die Gruppengeschwindigkeit

$$v_g = \frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}k} \approx \frac{\omega}{k} = v_g \approx \text{konstant}, \tag{5.218}$$

ist für größe Wellenlängen gleich der Phasengeschwindigkeit – und vor allem, es gilt $\omega \approx k$ und damit wird für die Zustandsdichte $g(\omega) \propto \omega^2 \Rightarrow$ die Essenz des Debye-Modells.

Debeye-Modell:

Mit dem Debye-Spektrum erhält man für die innere Energie

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{E} \rangle &= \int \mathrm{d}\omega\, \mathcal{E}(\omega)\, g(\omega) \\ &= C_N\, \hbar \int_0^{\omega_c} \mathrm{d}\omega\, \omega^3 \left\{ \frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1} \right\} \end{aligned} \tag{5.219}$$

und die spezifische Wärme (pro Teilchen)

$$\begin{aligned} c_v &= \frac{1}{N} \frac{\partial}{\partial T} \langle \mathcal{E} \rangle \\ &= \frac{9}{\omega_c^3} \frac{\hbar^2}{kT^2} \int_0^{\omega_c} \mathrm{d}\omega\, \frac{\omega^4 \exp(\beta\omega\hbar)}{[\exp(\beta\omega\hbar) - 1]^2} \\ &= 3\, k\, \mathcal{D}(x_c) \quad . \end{aligned} \tag{5.220}$$

In Anlehnung an das Einsteinmodell ist Debye-Funktion als

$$\mathcal{D}(x_c) = \frac{1}{x_c^3} \int_0^{x_c} \mathrm{d}x\, x^4 \frac{\exp x}{(\exp x - 1)^2} \tag{5.221}$$

definiert.

5.6.4 Spezifische Wärme - Zusammenfassung

1. ZS: Z_1 harm. Oszis: $\langle \mathcal{E} \rangle_\omega = 3\hbar\omega \left[\frac{1}{2} + \left(\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1 \right)^{-1} \right]$

2. $\langle \mathcal{E} \rangle = \int \mathrm{d}\omega\, g(\omega)\, \langle \mathcal{E} \rangle_\omega$

   Einstein: $g(\omega) \propto \delta(\omega - \omega_E)$
   $\Rightarrow$ spezifische Wärme nach Einstein:

$$\frac{1}{N}\frac{\partial}{\partial T}\langle E \rangle = c_v = \frac{3ke^{\frac{T_E}{T}}}{\left[e^{\frac{T_E}{T}} - 1\right]^2} \cdot \left(\frac{T_E}{T}\right)^2$$

   Abschätzung $f(x) = \frac{e^x \cdot x^2}{(e^x - 1)^2}$; $x \to \infty$; $T \to 0$ mit L'Hôpital: $\lim_{x\to\infty} = 0$, so:

$$\lim_{T\to 0} c_v = 0$$

   Das andere Ende:

$$\lim_{T\to\infty} = 3k$$

   Debeye: $g(\omega) \sim \omega^2$ reproduziert die Messergebnisse besser für $T \to 0$ mit

$$c_v \sim \left(\frac{T}{T_D}\right)^3$$

5.6.5 Realgasentwicklung – simpel & klassisch

Hier wählen wir simple Näherungen, die auf das *van der Waals Gas* führen. In der Vorlesung wird ein etwas anderer verwandter Weg beschritten – die „Cluster"-Entwicklung – so dass das hier Gebotene zur Festigung geeignet sein sollte. Die wichtigsten drei Näherungen, die zum *v. d. Waals* Gas führen, sind:

- nur 1 binäre WW wird gleichzeitig zugelassen (Anzahl: $\approx N^2/2$) – d.h. es ist nicht möglich, dass mehrere Paare gleichzeitig kollidieren außer ein Paar – erst recht keine Dreierstöße $\Rightarrow$ ideales Gas = extreme Verdünnung;

- es werden hohe Temperaturen angenommen, so dass zusammen mit der extremen Verdünnung für das WW-Potenzial gilt $\beta\Phi_{ij} \ll 1$;
- kugelsymmetrisches Potenzial: $\Rightarrow$ Sutherland/ Lennard-Jones.

Es seien N gleichartige Teilchen gegeben, die nur paarweise miteinander wechselwirken können. Im Klassischen lautet dafür die Hamilton-Funktion:

$$\begin{aligned} H &= H_0(\vec{p}) + H_{\mathrm{WW}}(\vec{q}) \\ &= \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + U_0(|\vec{r}_i - \vec{r}_{wall}) + \sum_{i<j} \Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \quad , \end{aligned} \tag{5.222}$$

wobei H_0 der Idealgas-Hamiltonian (das Potenzial U steht für eine harte Wand steht, z.B. Box Länge L) und H_{WW}: Wechselwirkungs-Hamiltonian ist.

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{h^{3N}N!} \int \mathrm{d}^{6N}\Gamma \cdot e^{-\beta[H_0(\vec{p})+H_{\mathrm{WW}}(\vec{q})]} \\ &= \underbrace{\frac{V^N}{h^{3N}N!} \int \mathrm{d}^{3N}p \cdot e^{-\beta H_0(\vec{p})}}_{=Z_0} \times \underbrace{\frac{1}{V^N} \int \mathrm{d}^{3N}q \cdot e^{-\frac{H_{\mathrm{WW}}(\vec{q})}{kT}}}_{=\frac{Z_{\mathrm{WW}}}{V^N}} \\ &= Z_0 \frac{Z_{\mathrm{WW}}}{V^N} \end{aligned} \tag{5.223}$$

Die Berechnung von Z_0 ist exakt der des idealen Gases (siehe mikrokanonische, kanonische & großkanonische ZS) und in bekannter Weise faktorisieren die Integrale:

$$\begin{aligned} Z_0 &= \frac{V^N}{h^{3N}N!} \left[\underbrace{\int \mathrm{d}p \cdot e^{-\frac{p^2}{2mkT}}}_{(2\pi mkT)^{\frac{1}{2}}} \right]^{3N} \\ &= \frac{V^N}{h^{3N}N!} (2\pi mkT)^{\frac{3N}{2}} \quad . \end{aligned} \tag{5.224}$$

Die Berechnung von Z_{WW} ist etwas trickreicher und im allgemeinsten Fall führt sie über die sogenannte „Cluster“ Entwicklung, die es auch gestattet

WW's vieler Teilchenpaare gleichzeitig zu berücksichtigen. Wir demonstrieren hier nur den einfachsten Fall, bei dem angenommen wird, dass jeweils nur 1 Paar zu einem Zeitpunkt wechselwirken darf

$$\begin{aligned} Z_{\mathrm{WW}} &= \int \mathrm{d}^{3N}q\, e^{-\frac{1}{kT}\sum\limits_{i<j}\Phi_{ij}} = \int \mathrm{d}^{3N}q \cdot \prod_{i<j} e^{-\frac{\Phi_{ij}}{kT}} \\ &= \prod_{ij} \int \mathrm{d}^3r_1 ... \mathrm{d}^3r_N \cdot C(V) e^{-\frac{\Phi_{ij}}{kT}} \\ &= \left[\int \mathrm{d}^3r_1 ... \mathrm{d}^3r_N \cdot C(V) e^{-\frac{\Phi_{ij}}{kT}}\right]^{\frac{N^2}{2}} \quad , \end{aligned} \tag{5.225}$$

was durch das Herausziehen des Produktes aus dem Integral zum Ausdruck kommt.

Nun - korrekter Weise haben wir hier $N!/\left[2!(N-2)!\right] \approx N^2/2$ vorliegen und wir haben gleich die Näherung für die Potenz verwendet.

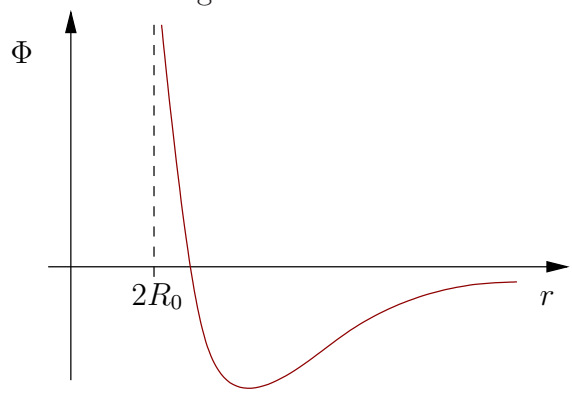
Wir haben hier einen Normierungsfaktor $C(V)$ eingefügt, der sichert dass für $\Phi_{ij} \to 0$ der ideale Grenzfall $Z = Z_0$ gilt, was bedeutet

$$\frac{Z_{\mathrm{WW}}}{V^N} \overset{\Phi_{ij}\to 0}{\to} 1 \quad . \tag{5.226}$$

Ausführlich liefert das die gesuchte Funktion $C(V)$ über die Umformungen:

$$\begin{aligned} \frac{1}{V^N}\left[\int \mathrm{d}^3r_1 ... \mathrm{d}^3r_N \cdot C(V) \cdot 1\right]^{\frac{N^2}{2}} &= 1 \\ \left[\int \mathrm{d}^3r_1 ... \mathrm{d}^3r_N \cdot C(V)\right]^{\frac{N^2}{2}} &= V^N \\ \left[V^N \cdot C(V)\right]^{\frac{N^2}{2}} &= V^N \quad \Leftrightarrow \quad V^N \cdot C(V) = V^{\frac{2}{N}} \\ \Leftrightarrow C(V) &= \frac{V^{\frac{2}{N}}}{V^N} \approx \frac{1}{V^N} \ . \end{aligned}$$

Abbildung 5.12: Skizze des angenommenen WW-Potentials für das Realgas



Damit können wir also schreiben:

$$Z_{\mathrm{WW}} = \left[\int \mathrm{d}^3r_1...\mathrm{d}^3r_N \cdot \frac{1}{V^N} e^{-\frac{\Phi_{ij}}{kT}}\right]^{\frac{N^2}{2}} \tag{5.227}$$

$$= \left[\int \mathrm{d}^3r_i\mathrm{d}^3r_j \cdot \frac{V^{N-2}}{V^N} e^{-\frac{\Phi_{ij}}{kT}}\right]^{\frac{N^2}{2}} \tag{5.228}$$

$$= \left[\int \mathrm{d}^3r_i\mathrm{d}^3r_j \cdot \frac{e^{-\frac{\Phi_{ij}}{kT}}}{V^2}\right]^{\frac{N^2}{2}} \tag{5.229}$$

und somit wird für die komplette ZS näherhungsweise für nur 1 gleichzeitige Paarwechselwirkung:

$$Z = \frac{1}{h^{3N}N!}(2\pi mkT)^{\frac{3N}{2}} \cdot \left[\int \mathrm{d}^3r_i\mathrm{d}^3r_j \cdot \frac{e^{-\frac{\Phi_{ij}}{kT}}}{V^2}\right]^{\frac{N^2}{2}} . \tag{5.230}$$

Eine konkrete Weiterbehandlung verlangt Annahmen für das Paarwechselwirkungspotenzial Φ_{12} $\Leftrightarrow$ es möge vernünftiger Weise nur vom Abstand $\vec{r} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ beider Teilchen abhängen:

$$\Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) = \Phi(r) \tag{5.231}$$

womit wir schreiben können

$$Z_{\mathrm{WW}} = \left(\int \mathrm{d}^3\vec{r}_c\mathrm{d}^3\vec{r} \cdot \frac{e^{-\beta\Phi(r)}}{V^2}\right)^{\frac{N^2}{2}} = \left(\int \mathrm{d}^3\vec{r} \cdot \frac{e^{-\beta\Phi(r)}}{V}\right)^{\frac{N^2}{2}} \tag{5.232}$$

– wobei die Intergration über die Schwerpunktkoordinate $\vec{r}_c$ – es ist hier die Trafo $\mathrm{d}^3\vec{r}_1\mathrm{d}^3\vec{r}_2 = \mathrm{d}^3\vec{r}_c\mathrm{d}^3\vec{r}$ ausgeführt worden – einmal mehr das Gesamtvolumen V im Zähler bringt.
Untersuchen wir als nächstes den gesamten Ausdruck, der für die WW der Molekel steht, um ihn mit dem, in Vorlesung präsentierten der Cluster-Entwicklung zu vergleichen:

$$\frac{Z_{\mathrm{WW}}}{V^N} = \frac{1}{V^N V^{\frac{N^2}{2}}}\left(\int \mathrm{d}^3\vec{r}\, e^{-\beta\Phi}\right)^{\frac{N^2}{2}} \approx \frac{1}{V^{\frac{N^2}{2}}}\left(\int \mathrm{d}^3\vec{r}\, e^{-\beta\Phi}\right)^{\frac{N^2}{2}} . \quad (5.233)$$

Um mit der Cluster-Entwicklung vergleichen zu können, sei der dort eingeführten Entwicklungsparameter $1 + g(r) = e^{-\beta\Phi}$ in Gleichung (5.233) eingesetzt:

$$\begin{aligned}\frac{Z_{\mathrm{WW}}}{V^N} &= \left[\frac{\int \mathrm{d}^3\vec{r}\,(g(r)+1)}{V}\right]^{\frac{N^2}{2}} = \left[\frac{\int \mathrm{d}^3\vec{r}}{V} + \frac{\int \mathrm{d}^3\vec{r}\, g(r)}{V}\right]^{\frac{N^2}{2}} \\ &= \left[1 + \frac{\int \mathrm{d}^3\vec{r}\, g(r)}{V}\right]^{\frac{N^2}{2}} \approx 1 + \frac{N^2}{2}\frac{\int \mathrm{d}^3\vec{r}\, g(r)}{V} . \qquad (5.234)\end{aligned}$$

Der letzte Term entsteht aus der Binomialentwicklung und ist identisch mit dem Ausdruck der niedrigsten Ordnung der Cluster-Entwicklung für Z_{WW}/V^N. Damit erhält man natürlich dasselbe – die *van der Waals-Zustandsgleichung*, wie in der Vorlesung gezeigt. Unten vollenden wir das für diesen Weg zur Festigung.

Der Logarithmus von Gl. (5.232) (ab jetzt $\mathrm{d}V = \mathrm{d}^3\vec{r}$) ergibt:

$$\ln Z_{\mathrm{WW}} = \frac{N^2}{2}\ln \underbrace{\int \mathrm{d}V \cdot \frac{e^{-\beta\Phi(r)}}{V}}_{Z_*} . \qquad (5.235)$$

Im Falle, dass die WW verschwindet $\Rightarrow \Phi(r) \to 0$, muss gelten (was es auch tut, wie man sieht)

$$\Rightarrow \int \mathrm{d}V \frac{1}{V} = 1 = Z_*$$

Wir entwickeln Logarthmus (5.235) um 1, berücksichtigen nur den linearer Term und erhalten

$$\ln Z_* = (Z_* - 1) \pm ... \tag{5.236}$$

Z_* eingesetzt ergibt (beachte $\mathrm{d}V_i = \mathrm{d}^3\vec{r}_i$)

$$\begin{aligned} \ln Z_{\mathrm{WW}} &= \frac{N^2}{2}\left(\int \mathrm{d}V \frac{e^{-\beta\Phi(r)}}{V} - 1\right) && (5.237) \\ &= \frac{N^2}{2}\int \frac{\mathrm{d}V}{V}\left(e^{-\beta\Phi(r)} - 1\right) && (5.238) \end{aligned}$$

Letzlich schreiben wir $\mathrm{d}V$ wegen der angenommenen Kugelsymmetrie von $\Phi(r)$ in Kugelkoordinaten und erhalten schließlich

$$\begin{aligned} \ln Z_{\mathrm{WW}} &= \frac{N^2}{2V}\int \mathrm{d}V \underbrace{\left(e^{-\beta\Phi(r)} - 1\right)}_{\text{entwickeln; } \frac{\Phi}{kT} << 1} \\ &= -\frac{\beta N^2}{2V}\int_{r_0}^{\infty} \mathrm{d}r \cdot r^2 \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\phi \int_0^{\pi} \mathrm{d}\vartheta \, \sin\vartheta \, \Phi(r) - \frac{N^2}{2V} 4\pi \int_0^{r_0} \mathrm{d}r \, r^2 \\ &= -\frac{4\pi N^2}{2VkT}\int_{2R_0}^{\infty} \mathrm{d}r \cdot r^2 \, \Phi(r) - \frac{N^2}{2V} 8 v_0 \quad . && (5.239) \end{aligned}$$

mit dem Molekülvolumen $v_0 = \frac{4}{3}\pi R_0^3$, ($R_0$: Molekülradius).
Mit all dem und der freien Energie $F = -kT\left(\ln Z_0 + \ln Z_{\mathrm{WW}}\right)$; $p = -\frac{\partial F}{\partial V} \Rightarrow$ kann die Van-der-Waals-Gleichung aus thermodynamischen Relationen abgeleitet werden (Übungsaufgabe: Rechnung ausführen und die Terme interpretieren).

- Terme mit $\Phi(r)$ repräsentieren den Realgas-Druck $(p + \frac{\alpha}{v^2}) \sim \alpha$
- Terme in $v_0 \sim \beta$: Eigenvolumen $(v - \beta)$ in VdW

So viel zu den Anwendungen der kanonischen Verteilung. Anwendungen der großkanonischen Verteilung kommen in der Quantenstatistik zum Tragen.

5.7 Quantenstatistik

5.7.1 Symmetrien/Fermionen & Bosonen

Zu Beginn der Vorlesung sind wir schon auf Grundzüge der Quantenstatistik & -mechanik eingegangen, haben die Konstanz des Dichteoperators $\hat{\varrho}$ bzw. der Ensemblemittelwerte diskutiert und vor allem die *A PRIORI Gleichwahrscheinlichkeiten* für Mikrozustände motiviert.
Außer dem Ersetzen der Integrale durch Summen ergab klassische - & Quantenstatistik praktisch identische Resultate. Dabei blieb der wichtigste Unterschied zwischen klassischer Statistik und Quantenstatistik von Gibbs-Ensembles allerdings im Verborgenen. Diese liegen im Wesentlichen in

- der **Ununterscheidbarkeit** bzw. dem **Symmetriecharakter** der Wellenfunktionen (WK-Amplituden) für QM-Systeme

begründet.

Zunächst wollen wir kurz die WK-Amplitude (Ortdarstellung) eines N–Teilchensystems noch einmal in Erinnerung rufen:

$$\Psi\left(\vec{r}_1, ..., \vec{r}_N, t\right) \;=\; \langle \vec{r}_1, ..., \vec{r}_N | s \rangle \;=\; \langle \vec{r}_1, ..., \vec{r}_N | n_1, ..., n_N \rangle, \tag{5.240}$$

wobei die $\vec{r}_i$ die Ortskoordinaten (Ortsoperatoren) der einzelnen Teilchen und die n_i die Besetzungszahlen der Zustände sind. Der Zustand in dem sich das Teilchensystem befindet ist mit Dirac als $|s\rangle$ bezeichnet. Wir wählen hier die Ortsdarstellung reiner Systeme.
Bei freien Teilchen separieren die verschiedenen Teilchenanteile (und auch deren Komponenten) infolge der Summation der Einteilchen-Hamilton-Operatoren:

$$\hat{H}(\hat{\vec{p}}_\alpha, \hat{\vec{r}}_\alpha) \;=\; \sum_\alpha \hat{h}(\hat{\vec{p}}_\alpha) \;=\; \sum_\alpha \frac{\hat{\vec{p}}_\alpha^{\,2}}{2m} \;, \tag{5.241}$$

wobei die Impulsoperatoren mit

$$\hat{\vec{p}}_\alpha \;=\; \frac{\hbar}{\imath} \frac{\partial}{\partial \vec{r}_\alpha} \tag{5.242}$$

gegeben sind.

Die Symmetrieeigenschaften werden mit Hilfe des Vertauschungsoperators beschrieben, dessen Wirkung die Vertauschung der Rollen (Satz von Quantenzahlen oder Ortskoordinaten) zweier Teilchen in der gesamten Wellenfunktion gemäß

$$\hat{P}_{ij}\,\Psi\left(...,\vec{r}_i,...,\vec{r}_j,...\right) \;=\; \Psi\left(...,\vec{r}_j,...,\vec{r}_i,...\right) \quad . \tag{5.243}$$

ist. Die Ununterscheidbarkeit von Quantenteilchen fordert allerdings, dass diese Situation/Operation denselben Zustand charakterisiert, d.h. dass das Betragsquadrat der Wellenfunktion unverändert bleiben muss. Diese Tatsache führt auf einen Phasenfaktor als Resultat der Anwendung von $\hat{P}_{ij}$

$$\hat{P}_{ij}\,\Psi \;=\; \mathrm{e}^{i\,\chi}\,\Psi \quad ; \;\; \text{mit} \;\; \chi \;\Leftrightarrow\; \textit{reell} \quad ,$$

der für *Bosonen* und *Fermionen* lautet: $\mathrm{e}^{i\,\chi} \;=\; \pm\,1$. Damit wird man unmittelbar auf

$$\hat{P}_{ij}\,\Psi \;=\; \tilde{\lambda}\,\Psi \quad ; \;\; \text{mit} \;\; \tilde{\lambda} \;=\; \pm\,1 \tag{5.244}$$

geführt.
In der Natur treten entweder symmetrische ($\tilde{\lambda} \;=\; 1$, Bosonen) oder antisymmetrische Wellenfunktionen ($\tilde{\lambda} \;=\; -1$, Fermionen) auf. Aus letzterer Symmetrie kann man sofort das Pauli-Prinzip ableiten: seien Teilchenargumente (Quantenzahlen, Koordinaten) zweier Teilchen gleich, $\vec{r}_i = \vec{r}_j$ oder $k_i = k_j$, muss wegen der Ununterscheidbarkeit die Situation bei Vertauschung unverändert bleiben

$$\Psi\left(...,\vec{r}_i,...,\vec{r}_j,...\right) \;=\; \Psi\left(...,\vec{r}_j,...,\vec{r}_i,...\right)$$

aber andererseits muss wegen des Symmetriecharakters für Fermionen ($\tilde{\lambda} \;=\; -1$) gelten

$$\Psi\left(...,\vec{r}_i,...,\vec{r}_j,...\right) \;=\; -\;\Psi\left(...,\vec{r}_j,...,\vec{r}_i,...\right)$$

was zwangsläufig auf

$$\Psi\left(...,\vec{r}_i,...,\vec{r}_j,...\right) \;=\; 0 \tag{5.245}$$

führen muss. Mit anderen Worten – in Einteilchenzustände übersetzt heißt das, in einem System von Fermionen können **nicht** zwei Teilchen mit dem gleichen Satz Quantenzahlen auftreten – oder – jeder Einteilchenzustand

kann nur von einem Teilchen besetzt sein.

Zurück zu den Einteilchen-Beschreibungen nicht-wechselwirkender Teilchen – deren gesamte Wellenfunktion kann man schreiben als

$$\Psi \propto \prod_i^N \Phi_{k_i}(\vec{r}_i)$$

das Produkt der N Einteilchen-Wellenfunktionen. Allerdings müssen noch alle möglichen Permutationen $\hat{P}_n$ der Anordnungen der Teilchen $(\vec{r}_i)$ auf die Zustände k_i berücksichtigt werden womit die allgemeine Lösung lautet

$$\Psi^{(B)} = \sqrt{\frac{1}{N!\prod_k n_k!}} \sum_n \hat{P}_n \prod_i^N \Phi_{k_i}(\vec{r}_i) \tag{5.246}$$

$$\Psi^{(F)} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_n \hat{P}_n (-1)^n \prod_i^N \Phi_{k_i}(\vec{r}_i) \quad . \tag{5.247}$$

Die allgemeine Wellenfunktion der Fermionen (5.247) kann auch mit der *Slater*-Determinante

$$\Psi^{(F)}(\vec{r}_1, ..., \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Phi_{k_1}(\vec{r}_1) & \cdots & \Phi_{k_1}(\vec{r}_N) \\ \vdots & & \vdots \\ \Phi_{k_N}(\vec{r}_1) & \cdots & \Phi_{k_N}(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \tag{5.248}$$

beschrieben werden, womit klar wird, dass auch die verschwinden muss, wenn 2 Spalten identisch – sprich 2 Teilchen im selben Zustand sind.

5.7.2 Großkanonische Beschreibung - Quantengase

Wir sind hier an der Verteilung der Besetzungszahlen n_i von Systemen unabhängiger Teilchen interessiert (i - Index d. Einteilchenzustände). Der Zustandsvektor der Besetzungszahlen lautet

$$|s\rangle = |n_1, n_2, ..., n_i, ...\rangle \tag{5.249}$$

mit der dem Zustand zugeordneten Energie E_s bei gegebener Teilchenzahl $N = \sum n_i$.
Die Beschreibung ununterscheidbarer Quantenobjekte reduziert sich auf den Besetzungzahlvektor (zustand). Wie soeben gesehen, kann man für Fermionen Einteilchen-Zustände konstatieren, dass die Besetzungszahlen ausschließlich die Werte $n_i = 0, 1$ annehmen – wohingegen beliebig viele Bosonen jeden Einteilchenzustand bevölkern können, d. h. $n_i = 0, 1, 2, ..., N$.
Sind die Zahlen genügend groß, kann man diese Besetzungen auch als Eigenwerte des statistischen Dichteoperators für reine Einteilchenzustände verstehen: $n_i/N \to p_i$. Folgende Nebenbedingungen für die Teilchenzahl N und die Systemenergie $U = \langle E \rangle$ müssen beachtet werden

$$N \;=\; \sum_i n_i \quad ; \quad E_{s(N)} = U = \sum_i n_i \, \varepsilon_i \;=\; N \sum_i p_i \, \varepsilon_i \;=\; N \langle \varepsilon_i \rangle \tag{5.250}$$

Damit lautet die großkanonische Verteilung

$$p\left(\{n_i\}\right) \;=\; \frac{1}{Y} \exp\left\{ -\beta \sum_i^{\infty} n_i \left(\varepsilon_i - \mu\right) \right\} \tag{5.251}$$

wobei die Bezeichnung $\{n_i\}$ wieder den Besetzungszustand, also $n_i/N \to p_i$, meint.
Der Einfachheit halber werden wir nur Zustände unabhängiger Einzelteilchen berücksichtigen, für die die großkanonische Gesamtzustandssumme die Form hat

$$Y \;=\; \prod_i Y_i \tag{5.252}$$

mit den Einteilchenzustandssummen über die relative Besetzung der Einteilchenniveaus ϵ_k

$$Y_k \;=\; \sum_{n_k} \exp\left[-\beta n_k \left(\varepsilon_k - \mu\right)\right] \tag{5.253}$$

und dem chemischen Potential μ.
Nach dem oben Gesagten können die Einteilchensummen sofort ausgewertet werden. Für Fermionen haben wir:

$$Y_i^{(F)} \;=\; 1 \;+\; \exp\left[-\beta \left(\varepsilon_i - \mu\right)\right] \tag{5.254}$$

wohingegen die Bosonen die Summe einer geometrischen Reihe ergeben

$$Y_i^{(B)} = \sum_{n_i=0}^{\infty} \exp\left[-\beta n_i \left(\varepsilon_i - \mu\right)\right] = \frac{1}{1 - \exp\left[-\beta\left(\varepsilon_i - \mu\right)\right]} \quad . \tag{5.255}$$

Damit haben wir die grundlegenden Ausdrücke für *Fermi-Dirac-* und die *Bose-Einstein* Verteilung gefunden, denn die mittleren Besetzunggszahlen können dann durch

$$\langle n_i \rangle_{F/B} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Y_i^{(B/F)}}{\partial \mu} = \frac{1}{\lambda_F^{-1} \mathrm{e}^{\beta \varepsilon_i} \pm 1} \tag{5.256}$$

berechnet werden wobei die Fugazität mit $\lambda_F = \exp\left(\beta\mu\right)$ definiert ist.

Einige Bemerkungen sollten doch noch gemacht werden: Allen Überlegungen liegt hier zugrunde, dass $N \to \infty$ gilt und damit praktisch auch scharf definiert ist, d.h. als fix betrachtet wird. Denn genau genommen, muss die großkanonische ZS Y mit einer Summe über N einhergehen. Man kann aber argumentieren, dass das hier vorgeführte für jeden einzelnen Summanden, also für jedes N (jede wirklich Realisierung) gilt. Wir werden dieses „Unbehagen“ mit der Abzählmethode in Verbindung der konsequenten Anwendung des *Gibbschen Ensemblegedankens* beseitigen.
Wegen ihrer großen Bedeutung für die Quantenstatistik wollen wir diese Ausdrücke (5.254) - (5.255) im nächsten Abschnitt noch auf eine andere Weise ableiten – mit der kombinatorischen Abzählmethode nach Planck und Boltzmann.

5.7.3 Herleitung mit der Abzählmethode

Wir betrachten vorerst den einfachsten aller Fälle - freie Teilchen ohne Spin. Zur allgemeinen Zustandssumme können leicht die $g = 2s + 1$ Spinentartungen als Faktor mit berücksichtigt werden. Wir gehen von Energieeigenwerten eines einzelnen Teilchens aus, die mit

$$\varepsilon_{\vec{p}} = \frac{\vec{p}^2}{2m} \tag{5.257}$$

gegeben sind und die ein Vielfaches der kleinsten Impulseinheit $\Delta p = h/L$ (L – Größe des Systems, $V = L^3$ – Volumen) gemäß

$$\vec{p} = \frac{2\pi\hbar}{L}\vec{n} \;\; ; \text{ mit Vektor } ; \;\; \vec{n} = \left(n_x, n_y, n_z\right)^T \tag{5.258}$$

sind. Ist das System groß genug, kann man die Summationen (wie später in der klassischen Näherung genau gezeigt wird) über Integrale ausdrücken

$$\sum_{\vec{p}} \quad \rightarrow \quad \frac{V}{h^3} \int \mathrm{d}^3\vec{p}$$

wobei die Planck Konstante mit $h = 2\pi\hbar$ definiert ist. Auch hier gelten wieder die Nebenbedingungen

$$E \;=\; \sum_{\vec{p}} \varepsilon_{\vec{p}} n_{\vec{p}} \;\text{ und }\; N \;=\; \sum_{\vec{p}} n_{\vec{p}} \tag{5.259}$$

wobei $\{n_{\vec{p}}\}$ der Vektor der Besetzungszahlen aller Einzelzustände ist. Gemäß der oben gemachten Symmetriebetrachtungen lauten die Besetzungsmöglichkeiten für Fermionen und Bosonen

$$n_{\vec{p}} \;=\; \begin{cases} 0,1 & \text{für Fermionen} \\ 0,1,2,3,...,N & \text{für Bosonen} \end{cases} \tag{5.260}$$

Da das Spektrum eines makroskopischen Systems „fast“ kontinuierlich ist und z.B. einzelne Niveaus von Fermionen nur von einem Teilchen (also eine geringe Anzahl) besetzt ist (sein kann), greifen wir zu einem Trick – wir definieren eine Partitionierung der Einzelenergieniveaus in denen sich dann immer noch eine große Anzahl von Teilchen befinden kann und wir vor allem später die Stirling Formel verwenden können. Das ganze Spektrum wird in $i \in (1, K)$ Zellen eingeteilt, von denen jede g_i Zustände beherbergt. Die Besetzungszahl einer Zelle ist mit

$$n_i \;=\; \sum_{\vec{p}}^{(i)} n_{\vec{p}}$$

gegeben. Mit $W(n_i)$ sei die Zahl der Zustände, die zu dem Vektor der Besetzungszahlen (n_i) gehören, so dass das totale statistische Gewicht/Zahl der Zustände des Systems die Summe

$$\Gamma(E) \;=\; \sum_{(n_i)} W(n_i) \tag{5.261}$$

ist, die auch folgenden Nebenbedingungen genügt

$$E \;=\; \sum_i \varepsilon_i n_i \;\text{ und }\; N \;=\; \sum_i n_i \quad . \tag{5.262}$$

Nun gilt es die Zahl $W(n_i) = \prod_j w_j$ zu berechnen, wobei die w_j die Zahl der Möglichkeiten ist, die n_i Teilchen auf die g_i Zustände in der Zelle i zu verteilen. Es ist deswegen das einfache Produkt, da man die w_i der Zellen beliebig vertauschen kann, ohne an der Gesamtzahl der $W(n_i)$ etwas zu ändern – auch wenn die (mittleren) Energieniveaus ε_i für verschiedene Zellen auch verschieden sein müssen – die Energien gehen in die Abzählung nicht mit ein. Die Kombinatorik liefert wieder die verschiedenen Zahlen für Bosonen, Fermionen und das klassische (quasi-quantenmechanische) Maxwell-Boltzmann Gas:

Bosonen:

$$w_i = \frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i!\,(g_i - 1)!} \tag{5.263}$$

$$W(n_i) = \prod_i w_i = \prod_i \frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i!\,(g_i - 1)!} \tag{5.264}$$

Fermionen:

$$w_i = \binom{g_i}{n_i} = \frac{g_i!}{n_i!\,(g_i - n_i)!} \tag{5.265}$$

$$W(n_i) = \prod_i w_i = \prod_i \frac{g_i!}{n_i!\,(g_i - n_i)!} \tag{5.266}$$

Maxwell-Boltzmann & Gibbs Faktor

$$W(n_i) = \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} \tag{5.267}$$

Wie schon bei anderen Gelegenheiten, bestimmen wir das Maximum der Entropie mit den Nebenbedingungen (5.262) (Lagrange Multiplikatoren) als

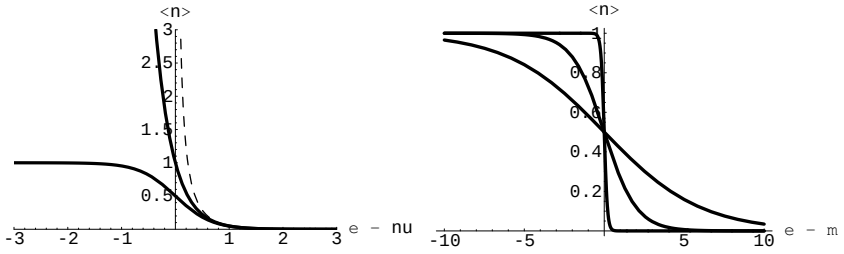


Abbildung 5.13: *Links:* Die Fermi-Dirac (FD)-, die Maxwell-Boltzmann (MB)- und die Bose-Einstein (BE) Statistik (gestrichelte Linie). Für genügend große Energien $\varepsilon \gg \mu$ gehen alle drei Verteilungen ineinander über. *Rechts:* Die FD-Statistik für 3 verschiedene Temperaturen – geht $T \to 0$, dann erhält man ein Stufenfunktion $\Rightarrow$ alle Zustände ($\varepsilon \geq \mu$) sind einfach besetzt, die anderen nicht. Höhere Temperaturen weichen diesen abrupten Übergang auf.

GGW-Bedingung durch Variation der δn_i um

$$\delta S \;=\; \delta \left\{ \ln W\left(n_i\right) \,+\, \beta \sum_i n_i\, \varepsilon_i \,+\, \alpha \sum_i n_i \right\} \;=\; 0 \quad . \tag{5.268}$$

Unter der Annahme, dass die Zahlen g_i und n_i groß sind und die Stirlingsche Formel verwendet werden darf (hier liegt der Grund für die Partitionierung) erhält man (wie gehabt: $\delta n_i \quad \Rightarrow \quad$ Klammerausdruck muss verschwinden) für die Besetzungszahlen in den Zellen

$$\bar{n}_i \;=\; \begin{cases} \frac{g_i}{\lambda_F^{-1} \exp \beta\varepsilon_i \mp 1} & \text{(Bose \& Fermi)} \\ g_i\, \lambda_F\, \exp -\beta\varepsilon_i & \text{(Maxwell-Boltzmann)} \end{cases} \tag{5.269}$$

und damit für die Einteilchenzustände

$$\bar{n}_{\vec{p}} \;=\; \begin{cases} \frac{1}{\lambda_F^{-1} \exp \beta\varepsilon_i \mp 1} & \text{(Bose \& Fermi)} \\ \lambda_F\, \exp -\beta\varepsilon_i & \text{(Maxwell-Boltzmann)} \end{cases} \tag{5.270}$$

wobei $\lambda_F = \exp(\beta\mu)$ die Fugazität ist. Das ist perfekter Übereinstimmung mit der Herleitung über die großkanonische Zustandssumme (siehe letzter Abschnitt).

Die Graphen der FD und MB Statistik sind in Abb. 5.13 dargstellt. Der Definitionsbereich der Bose-Einstein Besetzungszahlen umfasst $\varepsilon > \mu$, nähert sich aber sonst recht schnell der MB, bzw. FD Statistik an.

Wichtig: Obige extra Partitionierung folgt einigen Monographien (z.B. Huang) – bei konsequenter Anwendung des *Gibbs*'schen Ensemble-Gedankens sind solche Klimmzüge nicht nötig, gemäß dem $\mathcal{N}$ Kopien eines N-Teilchen-Systems vorliegen. Alle Verrenkungen bzgl. Anwendung Stirling Formel oder Ununterscheidbarkeit werden unnötig $\Rightarrow$ wunderschön nachlesbar bei *E. Schrödinger*.

5.7.4 Freie Quantengase

Beispiel: Für freie Quantenteilchen folgen die Eigenfunktionen

$$\phi_{\vec{p}} \;\propto\; \exp\left(\frac{i\vec{p}}{\hbar}\cdot\vec{r}\right) \tag{5.271}$$

aus dem Energie-Eigenwert Problem — der stationären SGL

$$\hat{h}\left(\hat{\vec{p}},\hat{\vec{x}}\right)\phi_{\vec{p}} \;=\; \varepsilon_{\vec{p}}\,\phi_{\vec{p}} \;\;. \tag{5.272}$$

Die Impuls-Eigenwerte lauten

$$\vec{p} \;=\; \Delta\vec{p}\,\vec{n} \;=\; \frac{2\pi\hbar}{L}\,\vec{n} \;\;;\;\; \vec{n} = (n_x, n_y, n_z)^T \tag{5.273}$$

womit die Energie-Eigenwerte als

$$\varepsilon_{\vec{p}} \;=\; \frac{\vec{p}^2}{2m}$$

geschrieben werden können. In makroskopischen Systemen, in denen die de Broglie Wellenlänge $\lambda = h/\sqrt{2\pi mkT}$ viel kleiner als die Systemabmessung ist; $\lambda \ll L$; liegen die Energieniveaus beliebig dicht – also praktisch kontinuierlich. Aus diesem Grund macht es Sinn, alle Summationen durch Integrationen auszudrücken

$$\sum n_x, n_y, n_z \;\;\rightarrow\;\; \int \mathrm{d}^3\vec{n} \;\;\rightarrow\;\; \frac{1}{\Delta p^3}\int \mathrm{d}^3\vec{p} \;\;. \tag{5.274}$$

wobei für das kleinste Impulsvolumen gilt

$$(\Delta p)^3 \;=\; \left(\frac{L}{h}\right)^3 \;=\; \frac{V}{h^3} \;.$$

Somit wird aus der großkanonischen Zustandssumme $Y = \prod_i Y_i$ und dem großkanonischen Potenzial (also der Summe $\ln Y = \sum_{\vec{p}_i} \ln Y_i$) das Integral

$$\Phi \;=\; -\,\frac{4\pi g V}{\xi\beta h^3} \int\limits_0^\infty \mathrm{d}p\, p^2 \,\ln\left\{1 \,+\, \xi\,\lambda_F\,\exp\left(-\frac{\beta\vec{p}^2}{2m}\right)\right\} \tag{5.275}$$

mit den Vereinbarungen

$$\xi \;=\; \begin{cases} +1 & \text{FD} \\ 0 & \text{MB} \\ -1 & \text{BE} \end{cases} \;,$$

der Wahl von Kugelkoordinaten inklusive Isotropie

$$\Rightarrow \quad \mathrm{d}^3\vec{p} \to 4\pi \mathrm{d}p\, p^2 \;,$$

sowie der Spinentartung $g = 2s + 1$ (Zahl der Spinzustände), dem Volumen $V = L^3$ und der Fugazität

$$\lambda_F \;=\; \exp\left(\beta\mu\right) \quad . \tag{5.276}$$

Partielle Integration ($u' = p^2$; $v = \ln\{\ \}$) ergibt schließlich für das Potenzial/die Zustandssumme

$$\Phi \;=\; -\,\frac{2}{3}\cdot\frac{4\pi g V}{h^3} \int\limits_0^\infty \mathrm{d}p\, p^2\, \frac{[p^2/(2m)]}{\exp\left\{\beta\left[p^2/(2m) - \mu\right]\right\} \,+\, \xi} \quad . \tag{5.277}$$

In analoger Weise kann man die Summe der inneren Energie

$$U \;=\; \langle E\rangle \;=\; \sum_\nu \langle n_\nu\rangle\, \varepsilon_\nu \;=\; \sum_\nu \frac{\varepsilon_\nu}{\exp\left[\beta\left(\varepsilon_\nu - \mu\right)\right]}$$

für $\lambda \ll L$ als Integral schreiben, um zu erhalten

$$U \;=\; \cdot\,\frac{4\pi g V}{h^3} \int\limits_0^\infty \mathrm{d}p\, p^2\, \frac{[p^2/(2m)]}{\exp\left\{\beta\left[p^2/(2m) - \mu\right]\right\} \,+\, \xi} \tag{5.278}$$

wobei unmittelbar auffällt, dass folgende Relationen (die Integrale in den Gln. (5.277) & (5.278) sind gleich) gelten:

$$p\,V \;=\; -\,\Phi \;=\; \frac{2}{3}U \;=\; N\,k\,T \tag{5.279}$$

wobei wir uns im Falle des rechten Gleichheitszeichens der Relation $U = (3/2)\,N\,k\,T$ erinnert haben. Natürlich muss letztlich bei der Näherung für verdünnte Gase die Idealgasgleichung herauskommen.

5.7.5 Die Klassische Näherung

und deren erste Korrekturen wollen wir als nächstes genauer beleuchten:
Annahmen: $\exp\left[\beta\,(\varepsilon_i - \mu)\right] \;\gg\; 1$ was bei verdünnten Gasen auch mit $\lambda_F^{-1} = \exp(-\beta\mu) \;\gg\; 1$ ausgedrückt werden kann. Ein paar Worte dazu – das impliziert sofort, dass in diesen Fällen für das chemische Potential gilt $\mu \ll 0$, was auf den ersten Blick merkwürdig anmuten mag. Aber mit den Gibbs-Duhem Relationen wissen wir, dass die intensiven Variablen nicht frei wählbar sind. *Bose-Gas:* der niedrigste Energiezustand, der bei tiefen Temperaturen sogar von sehr vielen Teichen des Gases besetzt ist (siehe Bose-Einstein Kondensation, übernächster Abschnitt), hat die Energie $\varepsilon_0 = \vec{p}_0^{\,2}/2m = 0$. Wenn die Besetzungszahl selbst bei höheren Temperaturen nicht Null ist $\langle n_0 \rangle = \lambda_F/(1-\lambda_F) > 0$ (Besetzung d. Grundzustands), dann muss wegen Gl. (5.270) $\mu \leq 0$ gelten. Für höhere Temperaturen und Verdünnungen verchiebt sich das chemische Potential gemäß $\mu \to -\infty$ weiter ins negative. Für verdünnte Gase gilt also diese Annahme und die Entwicklung der Verteilungen (5.270) ergibt in nullter Ordnung sofort

$$\langle n_i \rangle \;=\; const.\; e^{-\varepsilon_i/(kT)} \tag{5.280}$$

die Maxwell-Boltzmann Verteilung, wie nicht anders zu erwarten war.

Nächstes Ziel: $\Rightarrow$ *Quantenvirial-Koeffizienten 1. Ordnung.* Dazu gehen wir von der Zustandssumme (5.277) aus und entwickeln den Integranden in

$$\frac{\varepsilon(\vec{p})}{\exp\left\{\beta\left[\varepsilon(\vec{p}) - \mu\right]\right\} + \xi} \;=\; \lambda_F\,\varepsilon\,\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon}\left[1 \,-\, \xi\,\lambda_F\,\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon}\right] \quad ,$$

wobei nur der 1. Term der geometrischen Reihe mitgenommen wurde. Der erste Term (nullte Ordnung) führt bis auf Konstanten auf ein Gaußsches

Integral:

$$\Phi^{(0)} \;=\; \int\limits_0^\infty \mathrm{d}p\, \frac{p^4}{2m}\, \exp\left(-\frac{\beta p^2}{2m}\right)$$

was ausgewertet

$$\Phi^{(0)} \;=\; -\,p^{(0)}\,V \;=\; -\,\frac{g\lambda_F V}{\lambda^3}\,k\,T \tag{5.281}$$

ergibt, wobei wir die thermische de Broglie Wellenlänge

$$\lambda \;=\; \frac{h}{\sqrt{2\pi m k T}} \tag{5.282}$$

verwendet haben (nicht verwechseln mit der Fugazität λ_F!).
Auch hier ist wieder Zustandsgleichung des idealen Gases zielführend! Wenn man zusätzlich fordert, dass gilt

$$\begin{aligned} \frac{g\,\lambda_F\,V}{\lambda^3} \;&=\; N \quad \text{oder äquivalent} \\ \exp(\beta\mu) \;&=\; g^{-1}\,\frac{\lambda^3}{V/N} \quad , \end{aligned} \tag{5.283}$$

wird man mit Gl. (5.281) direkt auf die Idealgasgleichung geführt.
Da für die klassische Entwicklung die Funktion sehr klein sein muss ($e^{\beta\mu} \ll 1$) bedeutet das gleichzeitig, dass die de Broglie Wellenlänge klein gegen die freie Weglänge eines Teilchens ist: also $\lambda \;\ll\; L/N$ – (oder das spezifische Volumen genügt der Relation $V/N \gg \lambda^3$). Relation (5.283) folgt nicht nur aus der Forderung, damit die Idealgasgleichung zu reproduzieren, sondern sie ergibt sich zwanglos aus der thermodynamischen-Relation

$$\left\langle N^{(0)} \right\rangle \;=\; \frac{1}{\beta}\,\frac{\partial \ln Y^{(0)}}{\partial\mu} \;=\; \frac{1}{\beta}\,\frac{\partial}{\partial\mu}\left[\mathrm{e}^{\beta\mu}\frac{gV}{\lambda^3}\right] \;=\; \ln Y^{(0)} \;=\; \frac{p^{(0)}V}{kT}$$

unter Beachtung dass $\Phi^{(0)} \;=\; -kT\,\ln Y^{(0)}$ für das großkanonische Potenzial gilt.
Die nächste Ordnung führt zu einem weiteren Term

$$\Phi^{(1)} \;=\; \xi\,g\,\lambda_F^2\,\frac{8\pi}{3}\,\frac{V}{h^3}\int\limits_0^\infty \mathrm{d}p\,\frac{p^4}{2m}\,\exp\left[-\frac{\beta p^2}{m}\right] \quad ,$$

welches wieder ein Gaußsches Integral ist, womit man für die Korrektur des Potenzials bzw. der Zustandssumme erhält

$$\ln Y \;=\; \ln Y^{(0)} + \ln Y^{(1)} \;=\; \frac{gV}{\lambda^3}\left(\mathrm{e}^{\beta\mu} \;\mp\; \frac{1}{2^{5/2}}\mathrm{e}^{2\beta\mu}\right) \tag{5.284}$$

was die Teilchenzahl

$$N = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\mu}\ln Y \;=\; \frac{gV}{\lambda^3}\left(\mathrm{e}^{\beta\mu} \;\mp\; \frac{1}{2^{3/2}}\mathrm{e}^{2\beta\mu}\right) \tag{5.285}$$

ergibt. Drücke ich die Zustandssumme (5.284) durch N aus und berücksichtige die Beziehung (5.283) für die Fugazität, erhalte ich schließlich

$$\frac{pV}{kT} \;=\; N\left\{1 + \frac{B_{qm}(T)}{\tilde{v}}\right\} \tag{5.286}$$

$$B_{qm}(T) \;=\; \pm\frac{\lambda^3}{2^{5/2}g} \;\rightarrow\; \begin{cases} (+) \text{ für Fermionen} \\ (-) \text{ für Bosonen} \end{cases} . \tag{5.287}$$

Mit anderen Worten, die Quantenkorrekturen führen zu einem erhöhten Fermidruck (Pauli-Abstoßung) wohingegen der Druck eines Bosonengases schwächer ausfällt als der des idealen Gases.

5.7.6 Entartetes Fermi-Gas: Theorie kompakter Sterne

Werfen wir einen genaueren Blick auf die Abb. 5.13, dann fällt auf, dass im Falle der Fermi-Verteilung ($\xi = +1$) bei Energien

$$\varepsilon_i \;<\; \mu - kT \;<\; \mu = \varepsilon_F$$

alle Zustände besetzt sind – bei Elektronen z.B. je zwei pro Energieniveau ε_i. Hier ist mit $\varepsilon_F \;=\; \mu(T=0)$ die Fermi-Energie bezeichnet, die das chemische Potenzial am absoluten Nullpunkt mißt, und es ist durch die Fermi-Kugel definiert:

$$\varepsilon_F \;=\; \frac{\vec{p}_F^{\,2}}{2m_e} \;=\; \left(\frac{6\pi^2}{g(s)v}\right)^{2/3}\cdot\frac{\hbar^2}{2m_e} \tag{5.288}$$

$$\text{mit Fermi-Impuls} \quad p_F \;=\; \hbar\sqrt[3]{\frac{3\pi^2}{v}}$$

wobei das Teilchen-spezifische Volumen (oder spezifische Dichte $\tilde{n} \propto 1/v = N/V$) und obiger Fermi-Impuls aus der Teilchenzahlnormierung $N = \sum \langle n_p \rangle$ folgt:

$$N = \sum_{p<p_F} \langle n_p \rangle = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^{p_F} \mathrm{d}p\, p^2 = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3} \frac{p_F^3}{3} \quad . \tag{5.289}$$

Man beachte, dass der Fermi-Impuls $p_F \propto \tilde{n}^{1/3}$ und somit die Energie ε_F nicht von der Temperatur, sondern nur vom Volumen V und der Teilchenzahl N – und damit von der Dichte $\tilde{n} = N/V$ abhängen.
Selbst bei relativ hohen Temperaturen $\varepsilon_i = kT$, mit $T \approx (10^6 ... 10^7)$K, können fast alle Zustände innerhalb der Fermikugel besetzt sein, sofern gilt $\varepsilon_F \gg kT$ und damit $\varepsilon_i \ll \varepsilon_F - kT$; es muss nur das spezifische Volumen v genügend klein bzw. die Teilchenzahldichte $\tilde{n} = 1/v$ genügend groß sein. In diesen Fällen ist trotz der scheinbar hohen Temperaturen die Annahme entarteter Fermigase ($T = 0$) hinreichend genau.

Das exakt sind die Verhältnisse, die man in einem „weißen Zwerg“ oder einem Neutronenstern (aber auch in Metallen) antrifft, bei denen der durch die Gravitation verursachte Kollaps durch den Fermi-Druck des entarteten Elektronen- („weißen Zwerg“) bzw. Neutronengases (Neutronensterne).
Doch bevor wir damit beginnen, wollen wir zunächst, ausgehend von den Relationen (5.275) für das großkanonische Potenzial $\Phi = -pV$ sowie der Teilchenzahl N (bzw. spez. Volumen $v = V/N$)

$$\frac{p}{kT} = 4\pi \frac{g(s)}{h^3} \int_0^\infty \mathrm{d}p\, p^2 \ln\left[1 + \lambda_F \mathrm{e}^{(-\beta\varepsilon_p)}\right] \tag{5.290}$$

$$\frac{1}{v} = 4\pi \frac{g(s)}{h^3} \int_0^\infty \mathrm{d}p\, p^2 \left\{\lambda_F^{-1} \mathrm{e}^{\beta\varepsilon_p} + 1\right\}^{-1} \quad , \tag{5.291}$$

Formulierungen finden, die es gestatten, die verschiedenen Extremfälle voneinander zu unterscheiden. Zu diesem Zweck werden wir die Integrale (5.290) & ((5.291) transformieren

$$y^2 = \frac{\beta p^2}{2m} = \beta\, \varepsilon_p \tag{5.292}$$

und

$$\mathrm{d}p\, p^2 \;=\; (2mkT)^{3/2}\, \mathrm{d}y\, y^2 \quad ,$$

so dass man für die Gln. (5.290) - (5.291) erhält

$$\lambda^3 \frac{p}{kT} \;=\; f_{5/2}(\lambda_F) \tag{5.293}$$

$$\frac{\lambda^3}{v} \;=\; f_{3/2}(\lambda_F) \quad , \tag{5.294}$$

mit den Integralfunktionen

$$f_{5/2}(z) \;=\; \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int\limits_0^\infty \mathrm{d}y\, y^2 \ln\left[1 \,+\, z\mathrm{e}^{-y^2}\right] \tag{5.295}$$

$$f_{3/2}(z) \;=\; \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int\limits_0^\infty \mathrm{d}y\, \frac{y^2}{z^{-1}\mathrm{e}^{y^2} \,+\, 1} \quad . \tag{5.296}$$

Die Funktion $f_{3/2}(\lambda_F) = \lambda^3/v$, die defacto die Dichte des Quantensystems angibt, wächst monoton mit der Fugazität $\lambda_F = \mathrm{e}^{\beta\mu}$. Wie schon angedeutet, müssen Quanteneffekte berücksichtig werden, wenn $\lambda^3/v \approx O(1)$ gilt – also der Platzbedarf eines Quantenobjekts $l \approx \sqrt[3]{v}$ in der Größenordnung der de Broglie Wellenlänge $\lambda \propto T^{-1/2}$ liegt. Mit wachsender Temperatur T verringert sich die Dichte $\tilde{n} \propto 1/v$ mit der Wellenlänge $\lambda \;\Rightarrow\;$ und ebenso wird der Parameter $f_{3/2}(\lambda_F) = \lambda^3/v \ll 1$ kleiner womit die klassische Beschreibung immer besser wird.

Die verschiedenen Anwendungen und Untersuchungen von Quanteneffekten läuft praktisch immer auf die Integrale der rechten Seiten von Gln. (5.293) - (5.294) hinaus – das Gleiche gilt für Bosonengase, bei denen die analogen Funktionen etwas andere Formen haben und dort als $g_{3/2}(\lambda_F)$ und $g_{5/2}(\lambda_F)$ bezeichnet werden.

Radius „Weißer Zwerge“

Hier werden wir uns auf den Fall $f_{3/2}(\lambda_F) = \lambda^3/v \gg 1$ konzentrieren – vollständige Entartung des Quantengases (Elektronen und Neutronen) in

kompakten Objekten – „weiße Zwerge“ und Neutronensterne. Beides sind praktisch Endstadien des Lebens eines Sternes – praktisch „Stern-Pensionäre“ – nachdem sie all ihren Brennstoff (H und He) verbrannt haben und dann gravitative kollabiert sind. Die unvorstellbar großen Energiemengen, die dabei frei werden, und die extreme Verdichtung der Materie verursacht trotz der hohen Temperaturen ($T > 10^7$K) die Entartung des Gases. Die extrem hohe Dichte und Temperatur fordert außerdem – **Achtung !!** – eine relativistische Behandlung des Problems, d. h. die Energie eines Fermions lautet in diesem Fall

$$\varepsilon_p \;=\; \sqrt{(pc)^2 \,+\, (m_e c^2)^2} \;\approx\; m_e c^2 \,+\, \frac{p^2}{2m_e} \,+\, ... \,+ \quad , \tag{5.297}$$

was auch bedeutet, dass Variablentransformationen der Art $x^2 = \beta p^2/(2m_e)$ [Gln. (5.292) & (5.339)] hier nichts nützen und man andere Wege der Lösung des Problems gehen muss.
Wir werden das am Beispiel der „weiße Zwerge“ demonstrieren: die aus den Beobachtungen resultierenden Parameter dieser Sterne sind: $T \approx 10^7$ K; Dichte $\varrho \approx 10^{10}$ kg m^{-3} $\approx$ $10^7 \varrho_\odot$, Masse $M \approx 10^{30}$ kg $\approx M_\odot \approx 2Nm_p$, d. h. die Zahl der Elektronen N entsprechen auch jenen der Protonen und Neutronen $m_p \approx m_n$ - letztere machen die Masse des Sterns aus. Aus der Massendichte ϱ, der Sternmasse M kann man direkt den Sternradius R, aus $M \approx 2Nm_p$ und der Protonenmasse m_p die Elektronenzahl N – und aus alldem schließlich die Elektronendichte $v^{-1} = N/V(R) = \tilde{n} \approx$ abschätzen, womit man schließlich die Fermi-Energie (5.288) als

$$\varepsilon_F \;\approx\; 20\text{MeV} \qquad \text{und} \qquad T_F \approx 10^{11}\text{K} \tag{5.298}$$

abschätzt. Diese Energie ε_F ist um Größenordnungen höher als kT, so dass praktisch die Rechteckfunktion für die Fermi-Besetzungszahlen $\langle n_p \rangle$ angenommen werden darf

$$\langle n_p \rangle \;=\; \left[\lambda_F^{-1} \mathrm{e}^{\beta\varepsilon_p} \,+\, 1\right]^{-1} \;=\; \begin{cases} 1 & \text{für} \quad \varepsilon < \varepsilon_F \\ 0 & \text{für} \quad \varepsilon > \varepsilon_F \end{cases} \tag{5.299}$$

Hier werden wir die innere Energie $U = \langle E \rangle = \sum_p \langle n_p \rangle \varepsilon_p$ berechnen

$$U \;=\; \frac{8\pi V}{h^3} \int\limits_0^{p_F} \mathrm{d}p\, p^2 \sqrt{(pc)^2 \,+\, (m_e c^2)^2} \tag{5.300}$$

auf deren Grundlage wir dann mit der bekannten thermodynamischen Beziehung

$$P \;=\; -\left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_S$$

den gesuchten Druck P ausrechnen kann. Die Druckarbeit $p\mathrm{d}V$ um z.B. den Stern zu vergrößern muss dann der Verringerung der gravitativen Bindungsenergie des Sterns die Waage halten:

$$P(R)\,4\pi R^2\,\mathrm{d}R \;=\; \mathrm{d}\left\{\Phi_G\right\} \;=\; -\frac{\partial}{\partial R}\left\{\frac{3GM^2}{5R}\right\}\mathrm{d}R \quad , \tag{5.301}$$

also – ausdifferenziert und zusammengefasst:

$$\left\{P(R) \;-\; \frac{3}{20\pi}\cdot\frac{GM^2}{R^4}\right\}\mathrm{d}R \;=\; 0 \tag{5.302}$$

womit man schließlich für den GGW-Druck erhält:

$$P(R,M) \;=\; \frac{3}{20\pi}\cdot\frac{GM^2}{R^4} \quad . \tag{5.303}$$

Um nun aber einen Radius des Sterns angeben zu können, brauchen wir eine Zustandsgleichung, die die Abhängigkeit $p(R,M)$ liefert – **Beachte:** die Temperatur taucht in p nicht auf, weil wir trotz der scheinbar hohen T die FD-Verteilung (5.299) annehmen durften ($T \to 0$).
Um diesen Druck zu bekommen transformieren wir $x = p/(m_e c)$ und erhalten für die innere Energie:

$$\frac{U}{N} \;=\; u \;=\; v\,\frac{m_e^4 c^5}{\pi^2\hbar^3}\,f(x_F) \tag{5.304}$$

mit der Funktion

$$f(x_F) \;=\; \int\limits_0^{x_F} \mathrm{d}x\,x^2\,\sqrt{1\,+\,x^2} \;=\; \begin{cases} \frac{x_f^3}{3}\left[1+\frac{3}{10}x_f^2+...\right] & \text{für} \quad x_f \ll 1 \\ \frac{x_f^4}{4}\left[1+\frac{1}{x_F^2}+...\right] & \text{für} \quad x_f \gg 1 \end{cases} \tag{5.305}$$

Drei Fälle können nun für P angenommen werden:

(a) Fall: $kT \gg \varepsilon_F$; also hohe T und geringe Dichten $\tilde{n} = 1/v \;\Rightarrow\; \lambda^3/v \ll 1 \;\Rightarrow$ Maxwell-Boltzmann:

$$P = \frac{MkT}{2m_pV} = \frac{3}{20\pi m_p} \cdot \frac{GM}{R^3}$$

$$R = \frac{2}{5} M \frac{m_pG}{kT} \tag{5.306}$$

(b) Fall: nicht mehr Maxwell-Boltzmann nächste Näherung, aber noch nicht-relativistisch $\Leftrightarrow x_F \ll 1$ in Gl. (5.305):

$$\bar{R} = \frac{4K}{5K'} \cdot \frac{1}{\bar{M}^{1/3}} \tag{5.307}$$

(c) Fall: $x_F \gg 1$, relativistisch

$$\bar{R} = \bar{M}^{2/3} \sqrt{1 - \left(\frac{\bar{M}}{\bar{M}_0}\right)^{2/3}} \tag{5.308}$$

Hier haben wir numerische Konstanten eingeführt, die sich aus der Rechnung ergeben:

$$\bar{M} = \frac{9\pi}{8} \cdot \frac{M}{m_p} \tag{5.309}$$

$$\bar{R} = \frac{R}{\hbar/m_ec} \tag{5.310}$$

$$K = \frac{m_ec^2}{12\pi^2} \left(\frac{m_ec}{\hbar}\right)^3 \tag{5.311}$$

$$K' = \frac{3G}{20\pi} \left(\frac{8m_p}{9\pi}\right)^2 \left(\frac{m_ec}{\hbar}\right)^4 \tag{5.312}$$

$$\bar{M}_0 = \left(\frac{K}{K'}\right)^{3/2} \tag{5.313}$$

Hier ist zu bemerken, dass der Radius des Sterns nur im Fall (a) wächst, danach wird für den dichteren und den dichten + relativistischen Fall mit der Masse M kleiner und verschwindet für die *Chandrasekhar- Grenze*

$$M_0 = 1,4\, M_\odot \quad . \tag{5.314}$$

5.7.7 Freie Bosonen: Das Photonengas & Phononen

Ein Gas aus freien Photonen kann als Ensemble quantisierter Schwingungsmoden betrachtet werden, die aus den Maxwellgleichungen – sprich der dazugehörigen Wellengleichung

$$\left\{\Delta \; - \; \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\right\} u \; = \; 0 \quad , \tag{5.315}$$

mit den Wellenlösungen:

$$u\,(\vec{r},t) \;\; = \;\; u_{\vec{k}}(t)\,\exp\left(i\vec{k}\cdot\vec{r}\right) \tag{5.316}$$

hervorgehen. Lösungen (5.316) in die Wellengleichung eingesetzt, führen auf die Amplitudengleichungen

$$\ddot{u}_{\vec{k}} \; + \; \omega^2(\vec{k})\,u \; = \; 0 \tag{5.317}$$

von der Form eines **harmonischen Oszillators** – mit den periodischen Randbedingungen für die Wellenvektoren

$$\vec{k} \; = \; \frac{2\pi}{L}\,\vec{n} \quad ; \quad \text{wobei} \;\; \vec{n} \; = \; (n_1, n_2, n_3) \quad ,$$

mit den ganzen Zahlen n_i. Letztlich führt die Lösung des Problems auf Superposition von ebenen Wellen

$$u \; = \; \sum_{\vec{k}} u_{\vec{k}}\,\exp\left\{i\left[\vec{k}\cdot\vec{r} \; - \; \omega t\right]\right\} \tag{5.318}$$

mit der Dispersionsrelation

$$\omega^2(\vec{k}) \; = \; c^2\,\vec{k}^2 \quad . \tag{5.319}$$

Wir sind schon einem analogen Problem begegnet, die freien Quanten-Teilchen in einer Box in klassischer Näherung, bei der wir die Zustandssumme über die Bosonenstatisitik mit Integralen näherten.
Das quantenmechanische Entsprechung sind die Energie-Eigenwerte des harmonischen Oszillators

$$E\left(\vec{k}\right) \; = \; \hbar\,\omega(\vec{k})\left(n_{\vec{k}} \; + \; \frac{1}{2}\right) \quad ; \; n_{\vec{k}} \; = \; 0, 1, 2, ..., \tag{5.320}$$

Interpretation: $n_{\vec{k}}$ Photonen im Zustand $\vec{k}$.

Neben der harmonischen Form (5.317) der Wellenamplituden, geht die Analogie zum harmonischen Oszillator doch wesentlich tiefer: Man stelle sich einen Vakuum-Hohlraum in einem Körper (fest) vor, dann steht die Strahlung im Hohlraum im energetischen Gleichgewicht mit den Moleküloszillatoren des umgebenden Körpers, indem vom Körper stets Photonen absorbiert aber auch emittiert werden, so dass Energieaufnahme und -abgabe in Quanten $\hbar\omega$ (Max Planck) sich stets die Waage halten. Da der Hohlraum als System nur Energie mit der Umgebung (Wärmebad, Festkörper etc.) austauscht, ist das geeignete Potenzial die freie Energie F, wobei die Zahl N der Photonen im Vakuum-Hohlraum durch das Minimum der freien Energie

$$\frac{\partial F}{\partial N} = \mu = 0 \tag{5.321}$$

definiert ist. Das bedeutet gleichzeitig das Verschwinden des chemischen Potenzials μ – was auch mit der verschwindenden Ruhemasse eines Photons plausibel gemacht werden kann.
Damit gilt für das Einzelphoton mit der Disperionsrelation (5.319):

$$\varepsilon(\vec{k}) = \hbar\,\omega(\vec{k}) = \hbar\,c\,k = c\,p \tag{5.322}$$

$$\vec{p}_{\vec{k}} = \frac{\varepsilon}{c}\frac{\vec{k}}{k} \quad . \tag{5.323}$$

Nach all dem fassen wir Photonen als Bosonen (s - ganzzahlig) mit dem chemischen Potenzial $\mu = 0$ auf, so dass auch jeder Zustand mit beliebig vielen Photonen besetzt sein kann. Damit folgen die Photonen der Bose-Einstein Statistik

$$\langle n_{\vec{k}} \rangle = \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega_{\vec{k}}} - 1} \tag{5.324}$$

mit $s = 1$ und $g = 2$.
Wie schon in den vergangenen Abschnitten schreiben wir die Summe als Integral, so dass für die Gesamtteilchenzahl und die Energie schreiben kann:

$$N = 4\pi\,g\,\frac{V}{h^3}\int_0^\infty \mathrm{d}p\,p^2\,\left\{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega_{\vec{k}}} - 1\right\}^{-1} \tag{5.325}$$

$$E = 4\pi\,g\,\frac{V}{h^3}\int_0^\infty \mathrm{d}p\,p^2\,\frac{cp}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega_{\vec{k}}} - 1} \quad . \tag{5.326}$$

In letzter Gleichung ersetzen wir $p = \hbar\omega_{\vec{k}}/c$ und $\mathrm{d}p = (\hbar/c)\,\mathrm{d}\omega$ womit man erhält

$$\mathrm{d}N_\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\mathrm{d}\omega\,\omega^2}{\left\{\exp\left(\frac{\hbar\omega_{\vec{k}}}{kT}\right) - 1\right\}}$$

$$N = \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \mathrm{d}\omega \frac{\omega^2}{\left\{\exp\left(\frac{\hbar\omega_{\vec{k}}}{kT}\right) - 1\right\}} \tag{5.327}$$

und

$$\mathrm{d}E_\omega = \frac{V\,\hbar}{\pi^2\,c^3} \frac{\omega^3\,\mathrm{d}\omega}{\left\{\exp\left(\frac{\hbar\omega_{\vec{k}}}{kT}\right) - 1\right\}}$$

$$E = \frac{V\,\hbar}{\pi^2\,c^3} \int_0^\infty \mathrm{d}\omega \frac{\omega^3}{\left\{\exp\left(\frac{\hbar\omega_{\vec{k}}}{kT}\right) - 1\right\}} \tag{5.328}$$

– **Das Plancksche Strahlungsgesetz!** wobei die Strahlungsdichte mit $\partial E/\partial\omega$ ihr Maximum bei

$$\hbar\omega_{max} = 2,82\,k\,T \tag{5.329}$$

annimmt.
Die Integration von Gl. (5.328) mit Hilfe der Transformation $x = \hbar\omega_{\vec{k}}/(kT)$ liefert

$$\frac{U}{V} = u = \frac{\pi^2}{15}\frac{(kT)^4}{(\hbar c)^3} \tag{5.330}$$

Die freie Energie des Photonengases hängt wegen $\mu = 0$ direkt mit der großkanonischen Zustandssumme Y zusammen, womit folgt

$$F = -kT\,\ln Y = \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \mathrm{d}\omega\,\omega^2\,\ln\left\{1 - \exp\left(\frac{\hbar\omega_{\vec{k}}}{kT}\right)\right\} \quad . \tag{5.331}$$

Mit obiger Transformation $\omega \to x$ und partieller Integration erhalten wir das Stefan-Boltzmannsche Strahlungsgesetz

$$F = -V\frac{\pi^2\,k^4}{45(\hbar c)^3}\,T^4 = -\frac{4\sigma}{3c}\,V\,T^4 \quad . \tag{5.332}$$

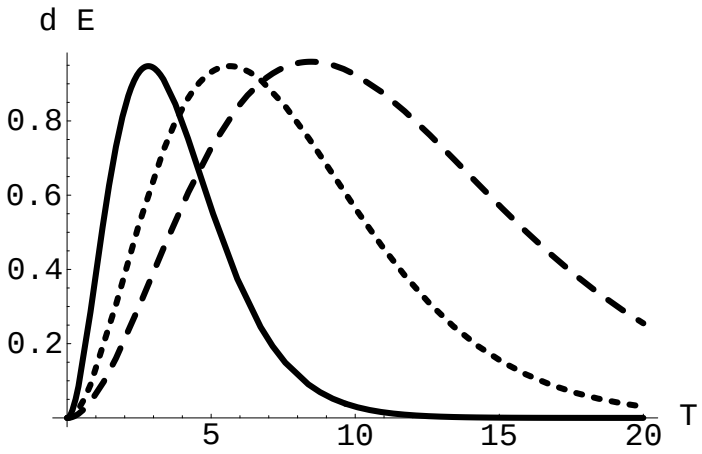


Abbildung 5.14: Die spektrale Energiedichte dE als Funktion der Frequenz ω für drei verschieden Temperaturen. Das Maximum $\langle\omega\rangle$ verschiebt sich zu höheren Frequenzen mit wachsender Temperatur des Photonen-Systems [Wiensches Verschiebungsgesetz (5.329)].

mit dessen Hilfe man sofort die thermische Zustandsgleichung über die td-Relation

$$PV \;=\; -\,V\,\frac{\partial F}{\partial V} \;=\; V\,\frac{\pi^2}{45}\frac{(kT)^4}{(\hbar c)^3} \tag{5.333}$$

und die Gleichung

$$P\,V \;=\; \frac{1}{3}U \tag{5.334}$$

gewinnt.
Sofort wird erkennbar, dass in den Zustandsgleichungen der kompakten Sterne – „weiße Zwerge“ & Neutronensterne – die Temperatur nicht auftaucht, weil dort das Fermionengas bis hin Fermigrenze entartet ist. Gleichung (5.333) quantifiziert nun den Druck der das Gleichgewicht in „normalen“ Sternen (Hauptreihensterne, z.B. Sonne) bestimmt und zu dem 1,5 Millionen Kilometer Durchmesser unseres Zentralsterns führt.

Die Bose-Einstein Verteilung (5.324) ist auch relevant für Phononen – die quantisierten Gitterschwingungen in Kristallen und führt damit zu den gleichen Ausdrücken für die innere Energie U, die freie Energie F etc. Dort spielt

natürlich noch das Kapitel der Wärmekapazität $C = \partial U/\partial T$ bzw. spezifische Wärme $c = \partial u/\partial T$ von Festkörpern eine entscheidende Rolle, welches wir allerdings schon ausführlich im Zusammenhang mit der Einstein'schen und Debye-Theorie der Wärmekapazität (Kapitel 5.6.3) behandelten.

Zum Wienschen Verschiebungsgesetz: Abbildung 5.14 zeigt die Energiedichte des Planckschen Strahlungsgesetzes ($\mathrm{d}E/\mathrm{d}\omega$) als Funktion der Strahlungsfrequenz ω für 3 verschiedene Temperaturen. Deutlich kann man das im Wienschen Verschiebungsgesetz – d.h. die Drift des Maximums für höhere Temperaturen erkennen. M.a.W. – je heißer ein Körper desto höher ist seine mittlere Strahlungsfrequenz $\langle\omega\rangle$ bzw. desto geringer ist die Wellenlänge der Strahlung. Ein sehr heißer Stahl strahlt weiß, wohingegen ein moderat „angewärmtes“ Eisen dunkelrot glüht.

5.7.8 Bose-Einstein-Kondensation

Zustände können von beliebig vielen Bosonen besetzt werden – z.B. ist zu erwarten, dass die Besetzungszahl

$$\langle n_{\vec{p}}\rangle \;=\; \left\{\lambda_F^{-1}\,\exp\left(\frac{\beta p^2}{2m}\right) - 1\right\}^{-1} \tag{5.335}$$

für den Zustand $\varepsilon_0 = \vec{p}^2/(2m) = 0$ mit abnehmender Temperatur zunimmt. Bei $T = 0$ sollten sich sich theoretisch alle Bosonen in diesem Zustand befinden. Der Übergang nach $T \to 0$ verläuft allerdings nicht glatt, sondern zeigt Züge eines Phasenübergangs – *Die Bose-Einstein Konsation* – die wir im Folgenden näher beleuchten wollen.

Zunächst werden wir für freie Bosonengase sehr niedriger Temperaturen, die mittlere Besetzungszahl und das großkanonische Potenzial bestimmen, um thermische, kalorische Zustandsgleichungen und damit spezifische Wärmen als Funktion von T zu gewinnen. Daraus wird der Phasenübergangscharakter ersichtlich.

Die mittlere Teilchenzahl ist mit

$$N \;=\; \langle N \rangle \;=\; \sum_{\vec{p}} \langle n_{\vec{p}} \rangle \;=\; \sum_{\vec{p}} \left\{ \lambda_F^{-1} \exp\left(\frac{\beta p^2}{2m}\right) - 1 \right\}^{-1} \tag{5.336}$$

definiert. Auch hier nehmen wir wieder an, dass die Zustände beliebig dicht liegen, womit wieder der Übergang

$$\sum_{\vec{p}} \;\to\; 4\,\pi\,\frac{V}{h^3} \int \mathrm{d}p\, p^2$$

gerechtfertigt ist. Allerdings setzt diese Umschreibung voraus, dass der Intergrand glatt, differenzierbar und vor allem stetig sei. Das steht z.B. dann in Frage, wenn alle Bosonen im Zustand $\langle n_0 \rangle$ bei der Temperatur $T \to 0$ sind. Deshalb klammern wir diesen Zustand für $\vec{p}^2/2m = \varepsilon_0 = 0$

$$\langle n_0 \rangle \;=\; \left(\lambda_F^{-1} - 1\right)^{-1} \;=\; \frac{\lambda_F}{1-\lambda_F} \tag{5.337}$$

aus der Integration aus womit man erhält

$$N \;=\; \frac{\lambda_F}{1-\lambda_F} + 4\,\pi\,\frac{V}{h^3} \int \mathrm{d}p\, p^2 \left\{ \lambda_F^{-1} \exp\left(\frac{\beta p^2}{2m}\right) - 1 \right\}^{-1} \quad . \tag{5.338}$$

Der Fehler, den man augenscheinlich macht, wenn man das Integral von 0 beginnen läßt, ist unerheblich, da gilt $p^2 \langle n_{\vec{p}} \rangle \to 0$ für $p \to 0$. Allerdings ist bemerkenswert, dass die Dichtegröße $\langle n_0 \rangle$ in einer Gleichung mit extensiven Größen erscheint — d.h., die Besetzungszahl muss auch makroskopische, extensive Züge haben.

Wir formen das Integral in Gl. (5.338) mit der Transformation

$$x \;=\; \frac{\beta p^2}{2m} \qquad \Rightarrow \qquad \mathrm{d}x \;=\; \frac{\beta p}{m}\,\mathrm{d}p \tag{5.339}$$

weiter um, womit man nach anschließender Taylorentwicklung nach der Fu-

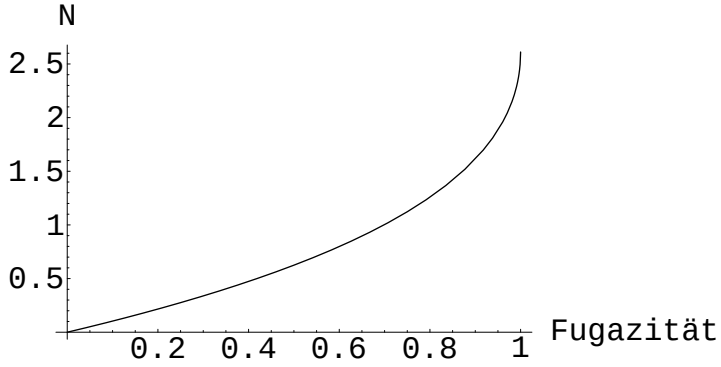


Abbildung 5.15: Der Verlauf der Funktion $g_{3/2}(\lambda_F)$ als Funktion der Fugazität. Obgleich $g_{3/2}$ bei $\lambda_F = 1$ endlich ist, divergiert seine Ableitung.

gazität λ_F letztlich erhält

$$\begin{aligned} N - \langle n_0 \rangle &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{V}{\lambda^3} \int_0^\infty \mathrm{d}x \sqrt{x} \left(\lambda_F^{-1} \exp(x) - 1 \right)^{-1} \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{V}{\lambda^3} \Gamma_f \left(\frac{3}{2} \right) \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\lambda_F^k}{k^{3/2}} \\ &= \frac{V}{\lambda(T)^3} g_{\frac{3}{2}}(\lambda_F) \quad , \end{aligned} \tag{5.340}$$

wobei wir für die Eulersche Gamma-Funktion $\Gamma_f(3/2) = \sqrt{\pi}/2$ eingesetzt und folgende Funktionen definiert haben

$$g_\alpha(x) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{x^k}{k^\alpha} \quad . \tag{5.341}$$

Abbildung 5.15 zeigt den Verlauf der Funktion $g_{3/2}$ in Abhängigkeit von der Fugazität λ_F, mit dem Grenzwert $g_{3/2} \to \zeta(3/2) \approx 2,612..$ (ζ – Riemannsche Zeta Funktion) an der Stelle $\lambda_F \to 1$, an der die Ableitung von $g_{3/2}$ divergiert.

In völlig analoger Weise (Abspaltung des Grundzustands & Auswertung des Integrals in Gl.(5.277)) kann man die Formel

$$\Phi = \frac{1}{\beta} \ln(1-\lambda_F) - \frac{V}{\beta\lambda^3} g_{5/2}(\lambda_F) \tag{5.342}$$

für die großkanonische Zustandssumme ableiten. Mit $\Phi = -pV$ sowie dem teilchenspezifischen Volumen $v = V/N$ kann man zusammenfassend für die spezifische Teilchendichte sowie die Zustandsgleichung schreiben

$$\frac{N}{V} = \frac{1}{v} = \frac{\lambda_F}{V(1-\lambda_F)} + \frac{1}{\lambda(T)^3} g_{\frac{3}{2}}(\lambda_F) \tag{5.343}$$

$$\frac{p\,v}{kT} = -\frac{1}{N} \ln(1-\lambda_F) + \frac{v}{\lambda^3} g_{5/2}(\lambda_F) \tag{5.344}$$

Zwei Fälle sind zu unterscheiden $\Rightarrow$

1. *Der Normalzustand*
2. *Das Kondensat.*

Bevor wir die Abhängigkeit der Fugazität λ_F von der Temperatur T (thermischen de-Broglie Wellenlänge $\lambda(T)$) diskutieren, die keineswegs sofort plausibel ist, werden wir die Gleichungen (5.343) & (5.344) formal analysieren. Sowohl für die Besetzungszahlen als auch für die Zustandssumme verschwindet der Grundzustandsterm (der erste) im Normalzustand, d.h. im thermodynamischen Limes, d.h. für $N, V \to \infty$, vorausgesetzt für Grundzustandsterme gilt

$$\begin{aligned} \frac{\lambda_F}{1-\lambda_F} &< \infty \\ \left|\ln(1-\lambda_F)^{-1}\right| &< \infty \quad . \end{aligned}$$

<u>Normalzustand:</u>

Für die spezifische Dichte (5.343) erhalten wir, nach eben begründeter Vernachlässigung der Grundzustandsbesetzung, die Relation

$$\frac{\lambda(T)^3}{v} = g_{3/2}(\lambda_F) \tag{5.345}$$

die für $\frac{\lambda(T)^3}{v} < g_{3/2}(1) = \zeta(3/2)$ stets eine Lösung bzgl. der Fugazität hat. Mit der Definition der thermischen de Broglie Wellenlänge (5.282)

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}$$

ergibt sich aus (5.345)

$$\frac{h^3}{(2\pi mkT)^{3/2}} \frac{1}{v} = g_{3/2}(\lambda_F) \quad . \tag{5.346}$$

Aus dieser Beziehung folgt, dass die Funktion $g_{3/2} \to 0$ und damit auch $\lambda_F \to 0$ wenn die Temperatur divergiert $T \to \infty$. Das ist nicht unbedingt augenfällig, wenn man beachtet dass für Bosonen $\mu < 0$ gilt und die Fugazität als $\lambda_F = \exp[\mu/(kT)]$ definiert war. Das bedeutet, dass das chemische Potenzial schneller divergieren muss ($\mu \to -\infty$), als die Temperatur $T \to \infty$, damit die Fugazität verschwindet und nicht gegen 1 strebt.
Die Grenzbedingungen zwischen *Normalzustand* und *Kondensat* ist somit durch

$$\frac{\lambda(T)^3}{v} = g_{3/2}(1) = \zeta(3/2) = 2,612... \tag{5.347}$$

definiert. Die Riemannsche Zeta-Funktion ist mit ζ bezeichnet und hat die Gestalt

$$\zeta(\alpha) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^\alpha} \quad . \tag{5.348}$$

<u>Das Kondensat:</u>

Ersetzt man das Gleichheitszeichen in Gl. (5.347) durch $>$, dann kann natürlich Gl. (5.345) keine Lösung mehr haben, sondern die ursprüngliche Relation (5.343) muss zugrunde gelegt werden. Diese hat aber im td-Limes $V \to \infty$ nur dann einen nichtverschwindenden Grundzustand, wenn gilt

$$V(1 - \lambda_f) < \infty \quad ; \text{für} \quad V, N \to \infty \quad .$$

Damit das erfüllt ist, muss die Fugazität folgende Tendenz an der Grenze $\lambda_F \to 1$ zeigen

$$\lambda_F \;=\; 1 - O(1/V) \quad \text{bzw.} \quad \lambda_F \;=\; 1 - O(1/N) \quad .$$

Ist das sicher gestellt, kann man für den Grundzustand schreiben

$$\frac{\langle n_0 \rangle}{N} \;=\; \frac{\lambda_F}{N\,(1 - \lambda_F)} \;=\; 1 - \frac{v}{\lambda^3}\,\zeta\,(3/2) \quad . \tag{5.349}$$

Da im Kondensatzustand $\frac{\lambda^3}{v} > \zeta\,(3/2) = g_{3/2}(1)$ gelten muss, ist die rechte Seite von Gl. (5.349) stets positive. Der Grundzustand ist mit Bosonen besetzt — im Gegensatz zum Normalzustand, wo dieser Zustand praktisch nicht aufgesucht wird.
Aus der Grenzbedingung können mit der Definition der thermischen de Broglie Wellenlänge (5.282) kritische Werte für Temperatur und Volumen

$$T_c \;=\; \frac{h^2}{2\pi mk\,[\zeta(3/2)v]^{2/3}} \quad \text{für} \;\; v \;=\; const. \tag{5.350}$$

$$v_c \;=\; \frac{h^3}{\zeta(3/2)(2\pi mkT)^{3/2}} \quad \text{für} \;\; T \;=\; const. \tag{5.351}$$

ableitet werden. Diese Beziehungen teilen die T - v Ebene in zwei Bereiche. Um allerdings z.B.
Setzt man diese Werte in die Beziehung für den Grundzustand (5.349) ein, erhält man

$$\frac{\langle n_0 \rangle}{N} \;=\; 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \quad \text{für} \;\; v \;=\; const. \tag{5.352}$$

$$\;=\; 1 - \frac{v}{v_c} \quad \text{für} \;\; T \;=\; const. \quad . \tag{5.353}$$

Die Abbildung 5.16 zeigt den Verlauf der kritischen Kurve, d.h. die Besetzungszahl $\langle n_0 \rangle / N$ als Funktion der Temperatur T.

Zustandsgleichung

Ausgangspunkt für die Zustandsgleichung sind die Ausdrücke für das Potenzial $\Phi = -pV$ in Gleichung (5.344) $\Rightarrow$

$$\frac{p\,v}{kT} \;=\; -\,\frac{\ln\,(1 - \lambda_F)}{N} \;+\; \frac{v}{\lambda^3}\,g_{5/2}\,(\lambda_F) \quad .$$

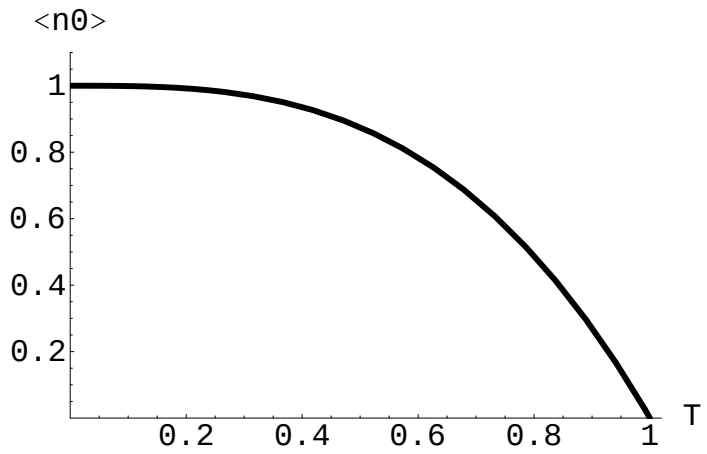


Abbildung 5.16: Die Abhängigkeit der Bestzungszahl des Grundzustandes $\langle n_0 \rangle / N$ von der Temperatur (Einheiten von T_c) gemäß Gl. (5.353). Der Grundzustand ist praktisch jenseits $T \geq T_c$ nicht mehr besetzt.

Für makroskopische Zustände erhält man für den *Normalzustand* **(N)**

$$\lim_{N\to\infty} \frac{1}{N} \ln(1-\lambda_F) \;=\; 0$$

und das *Kondensat* **(K)**

$$\frac{1}{N} \ln(1-\lambda_F) \;=\; \frac{1}{N} \ln \mathcal{O}(1/N) \;=\; -\frac{1}{N} \ln \mathcal{O}(N) \;\to\; 0$$

was bedeutet, dass in **beiden Fällen der Grundzustand nicht zum Druck beiträgt**.
Mit $\lambda = h/\sqrt{2\pi mkT}$ erhält man für Gl. (5.344)

$$\beta\, p \;=\; \begin{cases} [\lambda(T)]^{-3}\; g_{5/2}(\lambda_F) & \text{für} \quad \textbf{(N)} \\ [\lambda(T)]^{-3}\; \zeta(5/2) & \text{für} \quad \textbf{(K)} \end{cases} \tag{5.354}$$

Für das *Kondensat* **(K)** bedeutet das sofort – der Druck p hängt nicht mehr vom spezifischen Volumen v ab, da diese Abhängigkeit implizit in der Funktion $g_\alpha(\lambda_F)$ verborgen ist – die sich für **(K)** auf einen fixen Wert $g_{5/2}(1) = \zeta(5/2)$ reduziert. Das impliziert wiederum eine unendlich große

Kompressibilität $\kappa \to \infty$, da ja offenbar gilt $\partial_v p = 0$ mit

$$\kappa \;=\; -\,\frac{1}{v}\,\frac{\partial v}{\partial p} \;\to\; \infty \quad . \tag{5.355}$$

Für den *Normalzustand* **(N)** findet man man für hohe Temperaturen $T/T_c \gg 1$ (oder auch $\lambda_F \to 0$) und mit der Relation der Besetzungszahlen

$$\frac{\lambda^3}{v} \;=\; g_{3/2}(\lambda_F)$$

schließlich die Idealgasgleichung

$$\frac{p}{kT} \;=\; \frac{1}{v}\,\frac{g_{5/2}(\lambda_F)}{g_{3/2}(\lambda_F)} \;\to\; \frac{N}{V} \quad , \tag{5.356}$$

(Man beachte, dass gilt $g_\alpha(x) = x + O(x^2)$).

Wärmekapazität:

Aus der Beziehung (5.279) $\quad U \;=\; 3\,N\,k\,T/2 \quad$ folgt für die beiden Fälle

$$U \;=\; \frac{3}{2}\,p\,V \;=\; \frac{3}{2}\,N\,k\,\left(\frac{2\pi mk}{h^2}\right)^{3/2} v\,T^{5/2}\,\begin{cases} g_{5/2}\,(\lambda_F) & , \text{ für } \mathbf{(N)} \\ g_{5/2}(1) & , \text{ für } \mathbf{(K)} \end{cases} \tag{5.357}$$

wobei für den Normalzustand noch die Temperaturabhängigkeit von $g_{5/2}\,(\lambda_F(T))$ aus Gleichung (5.345) zu berücksichtigen ist.
Im Fall des Kondensats ist die Wärmekapazität

$$C_V \;=\; \left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_{V,N} \;=\; \frac{15}{4}\,N\,k\,\left(\frac{2\pi mk}{h^2}\right)^{3/2} v\,T^{3/2}\,\zeta(3/2) \tag{5.358}$$

direkt aus Gl. (5.357) ablesbar, während für den Normalzustand noch die Temperaturabhängigkeit von $g_{5/2}\,(\lambda_F(T))$ beachtet werden muss, was letztlich auf

$$C_V \;=\; N\,k\,\left\{\frac{15}{4}\,\left(\frac{2\pi mk}{h^2}\right)^{3/2} v\,T^{3/2}\,g_{5/2}\,(\lambda_F(T)) \;-\; \frac{9}{4}\cdot\frac{g_{3/2}\,(\lambda_F(T))}{g_{1/2}\,(\lambda_F(T))}\right\} \tag{5.359}$$

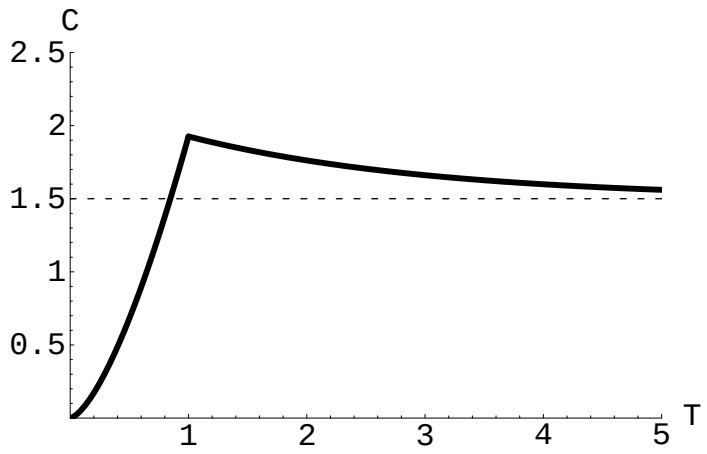


Abbildung 5.17: Die Wärmekapazität C_V als Funktion der Temperatur T für ein freies Bosonengas. Deutlich erkennbar: Der einem Phasenübergang ähnliche Sprung in der Ableitung $\partial_T C_V$ bei der kritischen Temperatur T_c (der Wert 1 auf der T-Achse).

führt. Auf diese Gleichung kommt man natürlich durch Anwendung der Produktregel, in der dann die Ableitung

$$\frac{\partial g_{5/2}}{\partial \lambda_F} \cdot \frac{\partial \lambda_F}{\partial T} \;=\; \frac{g_{3/2}}{\lambda_f} \cdot \frac{\partial \lambda_F}{\partial T}$$

berücksichtigt werden muss. Die Ableitung der Fugazität nach T gewinnt man aus Differentiation von gl. (5.345), was letztlich in $\partial U/\partial T$ eingesetzt Gleichung (5.359) ergibt.
Der Verlauf der Funktion $C_V(T)$ diesseits und jensseits der kritischen Temperatur ist in Abbildung 5.17 dargestellt.
Wie es sein muss, strebt $C_V \to 3Nk/2$ für $T \to \infty$, wie es für verdünnte (ideale) Gase auch sein muss. Das sieht man schnell, wenn man den äquivalenten Grenzübergang $\lambda_F \to 0$ in Gl. (5.359) vollzieht

$$g_\alpha(x) \;=\; \sum_{k=1}^{\infty} \frac{x^k}{k^\alpha} \;\to\; x \quad \text{für} \;\; x \to 0$$

und in Rechnung stellt, das nach Gl. (5.346); $g_{3/2}(\lambda_F) = h^3/[v(2\pi mkT)^{3/2}]$

— Gleichung (5.359) wie folgt umgeformt werden kann

$$\begin{aligned} C_V &= N\,k\left[\frac{15}{4}\frac{g_{5/2}\left(\lambda_F(T)\right)}{g_{3/2}\left(\lambda_F(T)\right)} - \frac{9}{4}\frac{g_{3/2}\left(\lambda_F(T)\right)}{g_{1/2}\left(\lambda_F(T)\right)}\right] \\ &= N\,k\left[\frac{15}{4} - \frac{9}{4}\right] \;=\; \frac{3}{2}\,N\,k \quad . \end{aligned}$$

5.8 Kinetische Theorie – verdünnte Systeme

- L. Boltzmann, "Vorlesungen über Gasdynamik / Teil II", Barth, Leipzig, 1898.
- S. Chapman & T.G. Cowling, "The mathematical theory of non-uniform gases", Cambridge at the university press, 1960.
- K. Huang, "Statistical mechanics", Wiley & Sons, New York ..., 1963.
- G. Kluge, G. Neugebauer, "Grundlagen der Thermodynamik", Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1976.
- P. Resibois & M. De Leener, "Classical theory of fluids", Wiley & Sons, New York, 1977.
- S.R. deGroot, P. Mazur, "Non-equilibrium thermodynamics", Dover-Publ., New York, 1984.
- G. Röpke, "Statistische Thermodynamik für das Nichtgleichgewicht, Deutscher Verlag d. Wissenschaften, 1987.
- D. Zubarev, V. Marozov, G. Röpke, "Statistical Mechanics of Nonequilibrium Processes",Vol. 1 & 2, Akademie Verlag, Berlin, 1996.

5.8.1 Liouville-Gleichung/BBGKY Hierarchie

Um ein N-Teilchensystem vollständig zu beschreiben, „genügt" es , eine Lösung der Newtonschen Bewegungsgleichungen:

$$\begin{aligned} \frac{d\vec{p}_\alpha}{dt} &= m_\alpha \ddot{\vec{r}}_\alpha = \vec{F}_\alpha \left(m_\beta, \vec{r}_\beta, \vec{p}_\beta, \vec{l}_{\alpha,\beta}, M_p, M_{S_k}, \vec{B}(\vec{r}_\alpha), \vec{E}(\vec{r}_\alpha) ... \right) \\ \frac{d\vec{l}_\alpha}{dt} &= \hat{I}_\alpha \cdot \dot{\vec{\omega}}_\alpha = \vec{M}_\alpha \left(R_{\alpha;\beta}, \hat{I}_\beta, m_{\alpha;\beta}, \vec{\omega}_\beta ... \right) \quad . \end{aligned} \tag{5.360}$$

zu finden.
Für konservative Systeme sind das die Hamiltonschen Gleichungen:

$$\dot{p}_\nu = -\frac{\partial H}{\partial q_\nu} \; ; \; \dot{q}_\nu = \frac{\partial H}{\partial p_\nu} \tag{5.361}$$

Ein **anderes Konzept** ist uns schon in der Einleitung zur Statistik begegnet: Wahrscheinlichkeit das System von N-Teilchen in einem bestimmten Phasenraumelement $d\Gamma = d\vec{X}_1 ... \vec{X}_N = dq_\nu dp_\nu$ zu finden:

$$\propto F\left(\vec{X}_1, ..., \vec{X}_N\right) d\vec{X}_1 ... \vec{X}_N \tag{5.362}$$

Für die Evolution dieser Größe fanden wir die **Liouville-Gleichung (konservativ):**

$$\boxed{\partial_t F + \nabla_\Gamma \cdot \left\{\dot{\vec{\Gamma}} \cdot F\right\} = \partial_t F + \dot{\vec{\Gamma}} \cdot \nabla_\Gamma F = \partial_t F + \{F, H\} = 0}$$

$$\Downarrow$$

Liouville Theorem

$$\boxed{\frac{dF}{dt} = \nabla_{\vec{\Gamma}} \cdot \dot{\vec{\Gamma}} = 0}$$

Liouville – dissipativ:

$$\boxed{\partial_t F + \{\dot{q}_i \, \partial_{q_i} F + \dot{p}_i \, \partial_{p_i} F\} = -D < 0}$$

<u>BBGKY - Hierarchie</u>

Um das Problem zu vereinfachen, führen wir reduzierte Einteilchen-Verteilungen ein

$$f^{(1)}\left(\vec{X}_1, t\right) = \int F\left(\vec{X}_1, ..., \vec{X}_N, t\right) d^6\vec{X}_2 ... d^6\vec{X}_N \quad . \tag{5.363}$$

$$f^{(2)}\left(\vec{X}_1, t\right) = \int F\left(\vec{X}_1, ..., \vec{X}_N, t\right) d^6\vec{X}_3 ... d^6\vec{X}_N$$

$$\vdots$$

$$\boxed{\frac{\partial f^{(1)}}{\partial t} + \frac{\vec{p}}{m}\nabla f^{(1)} = -\int d^6\vec{X}_2 ... d^6\vec{X}_N \; \vec{f}_1(\vec{r}, ..., \vec{r}_N) \cdot \frac{\partial F}{\partial \vec{p}_1}}$$

1.Annahme: $\vec{f}_1 = \vec{f}_A(\vec{r}) + \sum_{\alpha=2}^{N} \vec{f}_1(\vec{r}, \vec{r}_\alpha) = \vec{f}_A(\vec{r}) + \sum_{\alpha=2}^{N} \vec{f}_{1\alpha}$

$$\boxed{\frac{\partial f^{(1)}}{\partial t} + \frac{\vec{p}}{m}\nabla f^{(1)} + \vec{f}_A \cdot \frac{\partial f^{(1)}}{\partial \vec{p}} = -(N-1)\int d^6\vec{X}_2 \;\; \vec{f}_{12} \cdot \frac{\partial f^{(2)}}{\partial \vec{p}_1}}$$

$$\vdots$$

weitere Gleichungen für die Verteilungen $f^{(n)}$ $n \geq 2$!!
Übergang zu Boltzmann:

- $f = N f^{(1)}$
- $f^{(2)} = f^{(1)}(\vec{X}_1, t)\, f^{(1)}(\vec{X}_2, t) \; + \; corr(\vec{X}_1, \vec{X}_2, t)$

$$\Downarrow$$

$$\boxed{\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\vec{p}}{m}\nabla f + \vec{f}_A \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} \;=\; \left(\frac{N-1}{N}\right)\nabla\Phi_D \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} \;-\; N(N-1)\int d^6\vec{X}_2 \vec{f}_{12} \frac{\partial (corr)}{\partial \vec{p}}}$$

5.8.2 Boltzmann–Kinetik

Plausibles Argument für die Kinetik:

- Würfel / Kantelänge a
- N Teilchen homogen im Ort verteilt $\Rightarrow$ Teilchendichte: $n = N/a^3 = N/V$
- Geschwindigkeitsverteilung $f(v) = \delta(v - c)$; isotrop

$$\Downarrow$$

$$\boxed{p = \frac{n}{3} m \langle \vec{v}^2 \rangle = n k_B T}$$

$$\Updownarrow$$

folgt aus Vergleich mit phänomenologische TD

<u>**Beweisskizze:**</u>

- Virialsatz

$$\boxed{\left\langle q_\nu \frac{\partial H}{\partial q_\nu} \right\rangle = \left\langle p_\nu \frac{\partial H}{\partial p_\nu} \right\rangle = \left\langle X_l \frac{\partial H}{\partial X_l} \right\rangle}$$

- Mittelwerte mit kanonischer Verteilung $\Rightarrow$

$$\boxed{\left\langle X_l \frac{\partial H}{\partial X_l} \right\rangle = k_B T}$$

$$\Updownarrow$$

Die Aufgabe der Kinetik ist, die Entwicklung der Verteilungsfunktion $f(\vec{v}, t)$ hin zum Gleichgewicht zu bestimmen!!

5.8.3 Die Boltzmanngleichung

Zahl der Teilchen im 1-Teilchen-Phasenraumvolumenelement $d\vec{r}\, d\vec{v}$:

$$dN = f(\vec{r}, \vec{v}, t)\, d\vec{r} d\vec{v}$$

Voraussetzungen:

1. verdünnte Gase $\Leftrightarrow$ f = Einteilchenverteilung; Berücksichtigung binärer WW's $\Leftrightarrow$ Stoß (Vernachlässigung höherer Vielteilchenkorrelationen, $N \geq 3$)!

2. Annahme molekularen Chaos'

3. $d\vec{r}\, d\vec{v}$ muß noch eine sehr große Zahl von Teilchen beherbergen!

- Normierung $\Leftrightarrow$ Gesamtteilchenzahl:

$$N = \int_{\mu} d\vec{r}\, d\vec{v}\, f\left(\vec{r}, \vec{v}, t\right)$$

- Teilchenzahldichte:

$$n\left(\vec{r}, t\right) = \int d\vec{v} f\left(\vec{r}, \vec{v}, t\right)$$

- mittlere Geschwindigkeit:

$$\vec{u} = \frac{1}{n(\vec{r}, t)} \int d\vec{v}\, \vec{v}\, f\left(\vec{r}, \vec{v}, t\right)$$

- Drucktensor:

$$\hat{\mathbf{P}} = \int d\vec{v}\, \left(\vec{v} - \vec{u}\right) \circ \left(\vec{v} - \vec{u}\right)\, f\left(\vec{r}, \vec{v}, t\right)$$

- Mittelwert einer Größe $A(\vec{r}, \vec{v}, t)$:

$$\langle A \rangle = \int d\vec{v}\, A(\vec{r}, \vec{v})\, f\left(\vec{r}, \vec{v}, t\right)$$

Boltzmann-Gleichung $\Leftrightarrow$ Kontinuitätsgleichung im μ-Raum

$$\boxed{\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla f + \frac{\vec{F}}{m} \cdot \nabla_{\vec{v}} f = \left\langle \frac{\partial f}{\partial t} \right\rangle_{WW}}$$

5.8.4 Das Stoßintegral

Der Stoßzahlansatz

$$\left\langle \frac{\partial f}{\partial t} \right\rangle_{WW} = \frac{\delta N_{in} - \delta N_{out}}{\delta t \, \delta^6 \mu}$$

1. verdünnte Systeme – nur binäre Stöße treten auf
2. Annahme des "molekularen Chaos" — Teilchen beeinflussen sich nicht gegenseitig

Zuwachs:

$$\delta N_{in} = \delta t \delta^3 \vec{v} \, \delta^3 \vec{r} \int\int\int d^3\vec{v}_1 d^3\vec{v}' d^3\vec{v}_1' w(\vec{v}', \vec{v}_1'; \vec{v}, \vec{v}_1) \, f^{(2)}(\vec{v}', \vec{v}_1')$$

Verlust:

$$\delta N_{out} = \delta t \delta^6 \mu \int\int\int d^3\vec{v}_1 d^3\vec{v}' d^3\vec{v}_1' w(\vec{v}, \vec{v}_1; \vec{v}', \vec{v}_1') \, f^{(2)}(\vec{v}, \vec{v}_1)$$

$$\Downarrow$$

$$\left\langle \frac{\partial f}{\partial t} \right\rangle_{WW} = \int\int\int d^3\vec{v}_1 d^3\vec{v}' d^3\vec{v}_1' \; \left[w' \, f'^{(2)} \; - \; w \, f^{(2)} \right]$$

- Konservative WW $\Leftrightarrow$ Grundgleichungen d. Mechanik (Hamilton) bzw. Quantenmechanik (Schrödinger) sind symmetrisch bzgl. $t \to t'$; $\Rightarrow$ Streuprozess u. sein inverser Prozess sind äquivalent und damit:

  $w(\vec{v}', \vec{v}_1'; \vec{v}, \vec{v}_1) = w(\vec{v}, \vec{v}_1; \vec{v}', \vec{v}_1')$!!!

- Annahme 2) $\Rightarrow$ $f^{(2)} \approx f(\vec{v}) f(\vec{v}_1)$

Stoßintegral:

$$\boxed{\left\langle \frac{\partial f}{\partial t} \right\rangle_{WW} = \int\int\int d^3\vec{v}_1 d^3\vec{v}' d^3\vec{v}_1'\, w\,(f' f_1' - f f_1)}$$

Andere Formulierungen:

- Impuls (Schwerpunkterhaltung):
- Energieerhaltung

$$\Downarrow$$

$$w(\vec{v}, \vec{v}_1; \vec{v}', \vec{v}_1') = Y\, \delta(\vec{v}_m - \vec{v}_m')\, \delta\left(\frac{\vec{g}^2}{2} - \frac{\vec{g}'^2}{2}\right)$$

$$\Downarrow$$

$$\left\langle \frac{\partial f}{\partial t} \right\rangle_{WW} = \int\int d^3\vec{v}_1 d^2\vec{\Omega}\, g^2\, Y\, (f' f_1' - f f_1)$$

Ludwig Boltzmann:

Zuwachs-und Verlustterm = Integration über

*Projektilstrom * Targetzahl * Wirkungsquerschnitt *$d^2\vec{\Omega}$*

Wirkungsquerschnitt:
Zahl dN der in ein bestimmtes Raumwinkelelement $d^2\vec{\Omega} = \sin\chi\, d\chi\, d\varphi$ gestreuten Teilchen bei vorgegeben einfallenden homogenen Teilchenfluß $I_0 = n\, g_0$ (Teilchenzahl pro Zeiteinheit und Fläche)

$$\begin{aligned} dN &= I_0\, \sigma(\chi, g_0)\, d^2\vec{\Omega}\, dt \\ dN &= I_0\, b(\chi)\, db(\chi) d\varphi\, dt \\ dN &= I_0\, S'(\theta_0, g_0) \sin\theta_0\, d\theta_0\, d\varphi\, dt \end{aligned}$$

$$\Downarrow$$

$$\boxed{\left\langle \frac{\partial f}{\partial t} \right\rangle_{WW} = \int\int d^3\vec{v}_1 d^2\vec{\Omega}\, g\, \sigma\, (f' f_1' - f f_1)}$$

$$\Downarrow$$

$$\boxed{w\,(\vec{v}, \vec{v}_1; \vec{v}'; \vec{v}_1') = \frac{\sigma}{g}\, \delta\,(\vec{v}_m - \vec{v}_m')\, \delta\left(\frac{\vec{g}^2}{2} - \frac{g'^2}{2}\right)}$$

$$\boxed{\left\langle \frac{\partial f}{\partial t} \right\rangle_{WW} = 4 \int\int d^3\vec{v}_1 d^2\vec{k}\, \left(\vec{g}\cdot\vec{k}\right)\, \sigma\, (f' f_1' - f f_1)}$$