

Skript Theoretische Physik IV (Ralf Metzler)

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	1
0. Einleitung	5
Statistische Physik	8
1. Mikrozustand, Phasenraum und Liouville-Gleichung	9
Die Liouvillegleichung	10
Interpretation im Phasenraum	11
Liouville-Theorem:	11
1.1 Erwartungswerte und Ergodentheorem	13
Ergodentheorem:	13
Poincaréscher Wiederkehrreinwand	14
Poincarésche Wiederkehrzeit für ideales Gas	14
1.2 Quantensysteme	16
Eigenschaften des Dichteoperators	17
Eigenschaften von ρ :	18
Erwartungswerte:	18
Zustandsraum:	19
Von-Neumann-Gleichung:	20
2. Mikrokanonisches Ensemble	21
Gibbs Paradox:	23
2.1 Die Entropie	24
Shannon Informationsentropie:	24
Maximale Informationsentropie	26
Entropie des klassischen Ensembles	27
Entropie des klassischen mikrokanonischen Ensembles	28
Entropie des klassischen 2 -Zustandssystems	29
Entropie des quantenmechanischen Ensemble	30
Entropie des Quantenmechanischen Ensembles	31
2.2 Makrozustände und Thermodynamik	31
Makrozustand und Zustandsvariablen	31
Subsysteme und Schwankungen	31
Additivität der Entropie:	33
Thermodynamisches Gleichgewicht	34
Thermodynamische Gleichgewichtsbedingungen	34
Thermodynamischer Prozess	35
Infinitesimale Zustandsänderungen:	36
Thermodynamische Entropie nach Clausius	37
Temperatenausgleich	39
Thermodynamische Ungleichung	39
2.3 Anwendung des mikrokanonischen Ensembles	40
Zweizustandssystem	40
Klassisches ideales Gas	41

Gleichverteilungssatz	42
Virialsatz:	44
Exkurs: Das van-der-Waals-Gas:	46
Maxwellkonstruktion.....	48
Thermodynamik des idealen Festkörpers	49
Einsteinscher Festkörper	51
3. Kanonisches Ensemble	52
3.1 Thermodynamische Zustandsgrößen im kanonischen Ensemble	54
3.2 Anschluss an das mikrokanonische Ensemble: Äquivalenz der Entropie	55
3.3 Totales Differential der Freien Energie	55
Wärmekapazität	56
3.4 Subsysteme	56
3.5 Ideales Gas.....	57
Mischungsentropie	59
Chemisches Potential zweikomponentiger Mischungen	60
3.6 Ideales zweiatomiges Gas.....	61
Hohe Temperaturen	62
Tiefe Temperaturen	64
Schwingungsanteil:.....	65
Gas diatomarer Moleküle: alle Beiträge	66
3.7 Zwei Zustandsystem:	66
4. Das Großkanonische Ensemble	68
Großkanonische Normierung:	69
Unabhängige Teilchen:.....	69
Transformation zwischen verschiedenen Ensembles	70
Gibbsches Ensemble.....	70
4.1 Extensive und intensive Größen	70
Totales Differential.....	72
4.2 Teilchenzahlfluktuationen	73
4.3 Klassisches ideales Gas	74
M -Komponentiges ideales Gas	74
4.4 Ideale Quantengase.....	76
Bosonen und Fermionen.....	76
Kriterium für Quantenmechanische Behandlung von Teilchen	77
Großkanonische Zustandssumme	78
Maxwell-Boltzmann-Statistik.....	79
Mittlere Besetzungszahl	80
Maxwell-Boltzmann (unterscheidbare Teilchen):	81
Zustandsgleichungen:	81
4.5 Das ideale Bosegas	81
Eigenschaften der Polylogarithmischen Funktion ω_{nz}	84
Eigenschaften des Bosegases	86
Besetzung des Grundzustandes	87
Thermische Zustandsgleichung:	88
Druck, Dichte, Temperatur.....	88

Kalorische Zustandsgleichung.....	90
4.6 Das ideale Fermigas	91
Eigenschaften von σ_{nz}	92
Thermische Zustandsgleichung	95
Wärmekapazität des Fermigases	96
5. Thermodynamik	98
5.1 Beweis der Äquivalenz der Entropien	98
5.2 Hauptsätze der Thermodynamik.....	102
Nullter Hauptsatz: Transitivität der Temperatur	102
Existenz einer Temperatur:.....	102
Erster Hauptsatz: Energieerhaltung	103
Differentielle Form des ersten Hauptsatzes:.....	104
Ander Form des ersten Hauptsatzes	104
Wärmekapazität C :	105
Zweiter Hauptsatz: Nichtexistenz von idealen Wärmekraft- oder Kältemaschinen	105
Reversibler Prozess:	106
Kelvinsche Form des zweiten Hauptsatzes:	106
Clausiusche Formen:.....	106
Äquivalenz der Formulierung.....	106
Carnomotoren:	107
Carnotscher Satz:	108
Wirkungsgrad und Absolute Temperaturskala	108
Entropie:	109
Clausiuscher Satz:	109
Perpetum mobile zweiter Art.....	111
Dritter Hauptsatz (Absoluter Temperaturnullpunkt):.....	111
Thermodynamische Konsequenzen:.....	111
Restentropie	112
5.3 Thermodynamische Potentiale	113
Innere Energie:	113
Enthalpie:.....	114
Spezifische Wärmekapazität:	114
Freie Energie:	115
Freie Enthalpie:	115
Großes Potential	115
Thermodynamisches Viereck:	115
Maxwell-Relation:	116
Isotherme Druckabhängigkeit der inneren Energie:.....	117
Verschiedene Phasen und Komponenten	117
Gibbsche Phasenregel:.....	118
Einkomponentensysteme:.....	118
Clausius-Clapeyron-Gleichung:	119
5.4 Phasenübergänge	120
Van der Waals-Gas:.....	120
Charakterisierung der Phasenübergängen	122

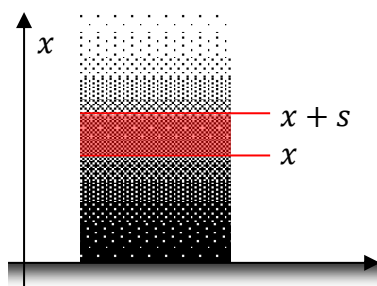
Kritischer Punkt und Skalenverhalten:	123
Landautheorie:	124
Nichtgleichgewicht und Eta(H)-Theorem:	125
Die Boltzmann-Gleichung:	126
Zentraler Grenzwertsatz:	130
Verallgemeinerter zentraler Grenzwertsatz (nach Lévy 1915):	131
Skalenfreiheit in der Praxis:	131
Zufallskräfte und Maxwell-Verteilung:	132
Übersicht.....	135
Mathematische Hilfsmittel	135
Funktionen	135
Integration.....	135
Kosinus Transformationen	135
Übersicht Grundlagen.....	135
Guggenheim-Quadrat	135

Literatur:

1. P. Reineker, M. Schulz, B.M Schulz Theoretische Physik
2. M. Kardar, Statistical Physics of Particles
3. K. Huang, Statistical Mechanics/ Statistische Mechanik
4. R. Becker, Theorie der Wärme/ Theory of Heat
5. W. Brenig, Statistische Theorie der Wärme
6. F. Schwabl, Statistische Mechanik
7. M. Plischke und B. Bergsen, Equilibrium Statistical Mechanics
8. W. Weidlich, Thermodynamische und Statistische Mechanik
9. D. A. McQuarry, Statistical Mechanics
10. T. Fliesbach, Statistische Physik

0. Einleitung

Die barometrische Höhenformel: Betrachte eine Luftsäule mit 1cm^2 Querschnitt. Auf der ganze Säule herrsche dieselbe Temperatur T . Die Schwerkraft auf Schicht der Dicke s . Man schreibe



$$\rho \cdot g \cdot s$$

Wobei

ρ : Massendichte des Gases

g : Die Erdbeschleunigung

s : Dicke der Schicht

$$[\rho \cdot g \cdot s] = \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \cdot \frac{\text{cm}}{\text{s}^2} \cdot \text{cm} = \frac{\text{g}}{\text{cm} \cdot \text{s}^2} = \frac{\frac{\text{g} \cdot \text{cm}}{\text{s}^2}}{\text{cm}^2} = \left[\frac{F}{A} \right]$$

Welches die Druckeinheit (Einheitsquerschnitt) beschreibt.

Die Schicht wird getragen von der Nachbarschichten \Rightarrow Druckdifferenz zwischen x und $x + s$ entspricht der Schwerkraft/Querschnitt der Schicht

$$p(x) - p(x + s) = \rho \cdot g \cdot s$$

$$\Rightarrow \text{im Kontinuitätslimites } s \rightarrow 0: \quad \frac{d}{dx} p(x) = -\rho \cdot g$$

Alternative Formulierung: Druck an der Stelle x der Luftsäule ist:

$$p(x) = \int_x^{\infty} g \cdot \rho(x) dx \quad \Leftrightarrow \quad \frac{d}{dx} p(x) = -\rho(x) \cdot g$$

Ideales Gasgesetz: $pV = NRT$ oder $p = \rho \cdot \frac{R \cdot T}{M}$

Mit M ist Molekulargewicht

$$\text{Aus } \frac{dp}{dx} = -\frac{M \cdot g}{RT} \cdot p \Rightarrow \frac{d}{dx} \ln(p(x)) = -\frac{Mg}{RT}$$

$$\Rightarrow p(x) = p_0 \cdot \exp\left(-\frac{Mg}{RT} \cdot x\right) \Leftrightarrow \rho(x) = \rho_0 \cdot \exp\left(-\frac{mg}{k_B T} \cdot x\right)$$

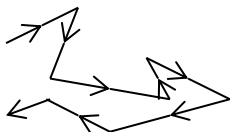
p_0 sei der Druck am Boden

Beispiel: Für Luft ist der Wert ist die halbiert in einer Höhe von $8,7\text{km}$. In der barometrischen Höhenformel sehen wir einen Wettbewerb zwischen potentieller Energie $E_{pot} = M \cdot g \cdot x$ und thermische Energie $E_T = R \cdot T$. Mit der Avogadrozahl N_A können wir auch schreiben

$$\frac{Mg}{RT} \cdot x = \frac{mg \cdot N_A}{k_B T \cdot N_A} x = \frac{mg}{k_B T} x$$

wobei $k_B \cdot T$ die molekulare thermische Energie darstellt.

Molekulares Bild:



Luftteilchen stoßen ständig gegeneinander und führen dabei sogenannte Brownsche Bewegung aus. Betrachte ein Volumen V der Schicht s . Der Teilchenstrom durch die Oberfläche S hängt mit der Konzentration $C(x, t)$ zusammen:

Laut Gausschen Divergenztheorem

$$\frac{d}{dt} \iiint_V C(x, t) dV = - \iint_S j(x, t) dS \stackrel{\downarrow}{=} - \iiint_V \frac{\partial}{\partial x} j(x, t) dV$$

$$\Rightarrow \text{Kontinuitätsgleichung: } \frac{\partial}{\partial t} C(x, t) + \frac{\partial}{\partial x} j(x, t) = 0$$

Der Teilchenstrom $j(x, t)$ hat zwei Beiträge:

- (i) Driftterm aufgrund einer äußeren Kraft $F_{ext}(x) = -V'(x)$, hier Schwerkraft:

$j_{drift} = C \cdot v$, wobei v die lokale Geschwindigkeit des Teilchens ist

Im überdämpften Fall: $\gamma v = F_{ext} = -\frac{d}{dx} V(x)$, wobei γ die Reibung sei.

$$\Rightarrow j_{drift}(x, t) = -\frac{C(x, t)}{\gamma} \cdot \frac{d}{dx} V(x)$$

Teilchen bewegen sich in Richtung von F .

- (ii) Thermisch angeregte Zufallsbewegung führt zu einem Konzentrationsausgleich

$$\Rightarrow j_{\text{drift}}(x, t) = -K \cdot \frac{\partial}{\partial x} C(x, t)$$

Das heißt, dass aus einem Volumen mit höherer Konzentration strömen mehr Teilchen aus als ein. K sei die Diffusionskonstante.

Alle Terme zusammen ergeben die Fokker-Planck-Smoluchowskigleichung:

$$\underline{\underline{\frac{\partial}{\partial t} C(x, t) = -\frac{\partial}{\partial x} J(x, t) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{V(x)}{\gamma} + K \cdot \frac{\partial}{\partial x} \right) C(x, t)}}$$

Schwerkraft: $V(x) = -mgx$; $\gamma = m\eta$, wobei η die Viskosität sei

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial t} C(x, t) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{g}{\eta} + K \cdot \frac{\partial}{\partial x} \right) C(x, t)$$

$$\text{Stationär: } \frac{\partial}{\partial t} C(x, t) = 0$$

$$\Rightarrow \frac{g}{\eta} \cdot C_{\text{st}}(x) = -K \cdot \frac{d}{dx} C_{\text{st}}(x)$$

$$\Rightarrow C_{\text{st}}(x) = \mathcal{N} \cdot \exp\left(-\frac{gx}{K\eta}\right)$$

Mit der Einsteinrelation

$$K = \frac{k_B T}{m \cdot \eta}$$

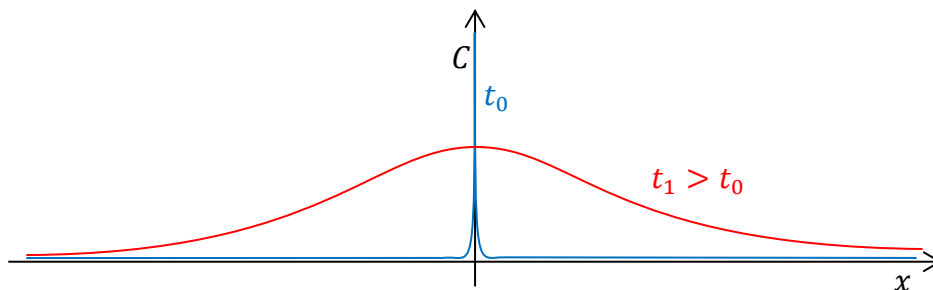
Folgt genau die barometrische Höhenformel

$$C_{\text{st}}(x) = C_0 \cdot \exp\left(-\frac{mg}{C \cdot k_B \cdot T} \cdot x\right)$$

In der Luftsäule mit Einheitsquerschnitt, da $\rho(x) \sim C_{\text{st}}(x)$. In der Realität ist die Temperatur eine Funktion von x .

Was ist die Lösung der Fokker-Planck-Smoluchowskigleichung für konstante Potential und $C_0(x) = C_0 \cdot \delta(x)$?

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} C(x, t) &= K \cdot \frac{\partial^2}{\partial x^2} C(x, t) \\ \mathcal{L}: \quad u \cdot \tilde{C}(x, u) &= K \cdot \frac{\partial^2}{\partial x^2} \tilde{C}(x, u) + C_0 \cdot \delta(x) && \left\{ \begin{array}{l} \text{nach Laplace-} \\ \text{transformation} \end{array} \right. \\ \mathcal{F}: \quad u \cdot \tilde{C}^*(k, u) &= -Kk^2 \cdot \tilde{C}^*(k, u) + C_0 && \left\{ \begin{array}{l} \text{nach Fourier-} \\ \text{transformation} \end{array} \right. \\ \Rightarrow \quad \tilde{C}^*(k, u) &= \frac{C_0}{u + Kk^2} && |\mathcal{L}^{-1}(\dots)| \\ \Rightarrow \quad C^*(k, t) &= C_0 \cdot e^{-Kk^2 \cdot t} && |\mathcal{F}^{-1}(\dots)| \\ \Rightarrow \quad C(x, t) &= \frac{C_0}{\sqrt{4\pi \cdot kt}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4kt}\right) && \leftarrow \text{Gaussfunktion} \end{aligned}$$



Die barometrische Höhenformel ist ein Beispiel für eine Gibbs-Boltzmann Verteilung im Gleichgewicht. Wie wir gesehen haben, entsteht sie aus einem Nichtgleichgewicht durch die mikroskopische Dynamik des Gases.

Gleichgewicht heißt, dass sich in einem Experiment die Systemgrößen (Druck, Konzentration, etc.) zeitlich nicht ändern. Im Beispiel der Fokker-Planck-Smoluchowskigleichung heißt Gleichgewicht mathematisch die Betrachtung des Limes $t \rightarrow \infty$ beziehungsweise $t \gg (Kk^2)^{-1}$, wobei k dann die Inverse einer typischen Längenskala ist. Praktisch heißt das, dass Gleichgewicht dann erreicht ist, wenn sich das System langsamer verändert, als die Dauer des Experiments. Eine dimensionslose Zahl ist die Deborah-Zahl

$$\tau = \frac{\text{Typische Relaxationszeit des Systems}}{\text{Zeitskala des Experiments}}$$

Hier bedeutet Relaxation das Wiedererreichen des Ruhezustands nach einer Störung. Beispiel: Pitch-Drop-Experiment: Ein tropfen fällt zirka alle 10 Jahre.

Statistische Physik

Hier betrachten wir System, die in der Regel von der Größenordnung 10^{23} Teilchen enthalten. Wir werden für solche Systeme allgemeingültige Gesetze herleiten, obwohl wir den Zustand jedes einzelnen Teilchens nicht kennen. In der klassischen Mechanik kennen wir auch Aussagen für beliebig viele Teilchen, zum Beispiel den Impulssatz eines Systems von Massepunkten.

Hingegen sind exakte Lösungen bereits für ein Dreikörperproblem im Allgemeinen nicht möglich. Die statische Physik beruht auf mathematisch-physikalischen Prinzipien und enthält die Aussage der Thermodynamik, welche selbst eine axiomatische Struktur hat, welche aus experimentellen Beobachtungen heraus aufgestellt wurden.

Die klassische Mechanik ist vollständig reversibel. Dies widerspricht aber unserer Intuition thermodynamische/makroskopischer Systeme. Auch dafür liefert die Statistische Physik Begründungen.

1. Mikrozustand, Phasenraum und Liouville-Gleichung

Aus der klassischen Mechanik wissen wir, dass ein System mit f Freiheitsgraden einen $2f$ -dimensionalen Phasenraum aufspannt. Die generalisierten Koordinaten und Impulse sind dabei im Allgemeinen eine Funktion der Zerlegung. Der Phasenraumvektor $\vec{\Gamma} = (q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f)$ zu einem bestimmten Zeitpunkt bezeichnet einen Mikrozustand des Systems, in denen als die p_i (Impuls) und q_i (Ort) aller Teilchen bestimmt sind. Der Makrozustand eines Systems hingegen wird durch wenige thermodynamische Zustandsgrößen (Druck p , Teilchenzahl N , Temperatur T , etc) definiert. In der Regel entsprechen viele verschiedene Mikrozustände einen gegebenen Makrozustand. Ein Ensemble von Mikrozuständen ist ein kollektiv von Systemen, die alle einen gegebenen Makrozustand entsprechen, die mikroskopisch jedoch verschieden sein können.

Ein Ensemble kann im Phasenraum durch die Dichte seiner Mikrozustände beschrieben werden: daher teilen wir den Phasenraum in kleine, endliche Volumchen

$$\Delta\Gamma = \prod_{i=1}^f [\Delta q_i, \Delta p_i]$$

Auf. Jede Zelle wird durch einen Vektor $\vec{\Gamma}_n$ beschrieben. p_n ist die Wahrscheinlichkeit, einen bestehenden Mikrozustand im Volumen $\vec{\Gamma}_n$ zu finden. Es gilt, dass normiert $\sum_n p_n = 1$ ist.

Im Kontinuum: $\Delta\Gamma \rightarrow d\Gamma$, $\vec{\Gamma}_n \rightarrow \vec{\Gamma}$, $p_n \rightarrow dp(\vec{\Gamma})$

Wahrscheinlichkeitsdichte des Ausgangszustands sei dann definiert

$$\rho_0(\vec{\Gamma}) = \frac{d}{d\Gamma} p(\Gamma) \Leftrightarrow \int_{\Gamma_1 \dots \Gamma_f} \rho_0(\vec{\Gamma}) d\Gamma = 1$$

In der klassischen Mechanik kennen wir den Zustand eines Systems genau, das heißt es sei $\rho_0 = \delta(\vec{\Gamma} - \vec{\Gamma}_0)$, wobei $\vec{\Gamma}_0$ der komplett definierte Mikrozustand ist.

Die Liouvillegleichung

Der Ausgangszustand $\rho_0(\vec{\Gamma})$ wird sich mit der Zeit verändern. Was ist die Bewegungsgleichung für den Zustand $\rho(\vec{\Gamma}, t)$ mit dem Ausgangszustand $\rho(\vec{\Gamma}, t_0) = \rho_0(\vec{\Gamma})$? Mikrozustände verändern sich zwar, sie können aber weder verrückt noch erzeugt werden und erfüllen somit die Kontinuitätsgleichung:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\vec{\Gamma}, t) + \vec{\nabla}_{\Gamma} \cdot \vec{v}(\vec{\Gamma}) \cdot \rho(\vec{\Gamma}, t) = 0$$

Wobei

$\vec{\nabla}_{\Gamma} \cdot (\dots) = \left\langle \frac{\partial}{\partial q_1}, \dots, \frac{\partial}{\partial q_f}, \frac{\partial}{\partial p_1}, \dots, \frac{\partial}{\partial p_f}; (\dots) \right\rangle$ sei die Divergenz

$\vec{v}(\vec{\Gamma}) = (\dot{q}_1, \dots, \dot{q}_f, \dot{p}_1, \dots, \dot{p}_f)$ sei der Geschwindigkeitsvektor

Die Dynamik wird durch die kanonische (Hamilton) Gleichung definiert:

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad ; \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}$$

$\vec{v}(\vec{\Gamma}) \cdot \rho(\vec{\Gamma}, t)$ ist die lokale Stromdichte (Wahrscheinlichkeitsstrom)

In Komponenten:
$$0 = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^f \left(\frac{\partial}{\partial q_i} (\rho \cdot \dot{q}_i) + \frac{\partial}{\partial p_i} (\rho \cdot \dot{p}_i) \right)$$

Mit
$$\frac{\partial}{\partial q_i} (\rho \cdot \dot{q}_i) = \frac{\partial}{\partial q_i} \left(\rho \cdot \frac{\partial H}{\partial p_i} \right) = \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \cdot \frac{\partial H}{\partial p_i} + \rho \cdot \frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i}$$

und
$$\frac{\partial}{\partial p_i} (\rho \cdot \dot{p}_i) = \frac{\partial}{\partial p_i} \left(-\rho \cdot \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) = -\frac{\partial \rho}{\partial p_i} \cdot \frac{\partial H}{\partial q_i} - \rho \cdot \frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i}$$

Man setze ein
$$0 = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^f \left(\frac{\partial}{\partial q_i} (\rho \cdot \dot{q}_i) + \frac{\partial}{\partial p_i} (\rho \cdot \dot{p}_i) \right)$$

$$= \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^f \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \cdot \frac{\partial H}{\partial p_i} + \rho \cdot \frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} \right)$$

$$- \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \cdot \frac{\partial H}{\partial q_i} - \rho \cdot \frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i}$$

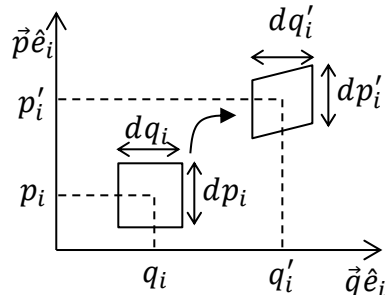
$$= \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^f \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \cdot \frac{\partial H}{\partial p_i} + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \cdot \frac{\partial H}{\partial q_i} \right)$$

$$= \frac{\partial \rho}{\partial t} + \underbrace{\{\rho, H\}}_{\text{Poissonklammern}}$$

Wodurch die Liouvillegleichung hergeleitet wurde

$$\underline{\underline{\frac{\partial \rho}{\partial t} = \{H, \rho\}}}$$

Interpretation im Phasenraum



Das infinitesimale Phasenraumvolumen $d\Gamma$ bewege sich in einem kleinen Zeitintervall δt . Dabei wird es deformiert und es ist danach am Punkt

$$q'_i = q_i + \dot{q}_i \delta t + \mathcal{O}(\delta t^2)$$

$$p'_i = p_i + \dot{p}_i \delta t + \mathcal{O}(\delta t^2)$$

gelegen.

Die auf q_i, p_i projizierte Kantenlängen des neuen Volumens sind

$$dq'_i = dq_i + \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} \cdot dq_i \delta t + \mathcal{O}(\delta t^2)$$

$$dp'_i = dp_i + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \cdot dp_i \delta t + \mathcal{O}(\delta t^2)$$

In erster Ordnung wird somit

$$\begin{aligned} d\Gamma' &= \prod_{i=1}^f dp'_i dq'_i \\ &= \prod_{i=1}^f dp_i dq_i \left(1 + \underbrace{\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} \delta t}_{=\frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i}} + \underbrace{\frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \delta t}_{=-\frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i}} + \mathcal{O}(\delta t^2) \right) \\ &= \prod_{i=1}^f dp_i dq_i \left(1 + \cancel{\frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i}} - \cancel{\frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i}} + \mathcal{O}(\delta t^2) \right) \\ &= \prod_{i=1}^f dp_i dq_i (1 + \mathcal{O}(\delta t^2)) \\ &\cong \prod_{i=1}^f dp_i dq_i = d\Gamma \end{aligned}$$

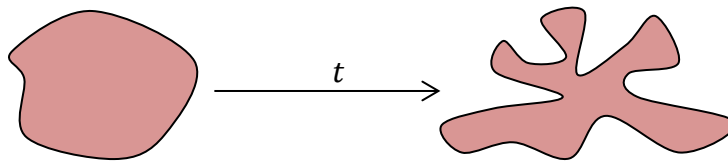
Wodurch der Phasenraumvolumen lokal immer erhalten bleibt. Daraus folgt das

Liouville-Theorem:

Die Phasenraumdicke $\rho(\Gamma, t)$ verhält sich wie eine inkompressible Flüssigkeit. Nebenbemerkung:

$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \{H, \rho\}$ kann auch als $\frac{d\rho}{dt} = 0$ geschrieben werden
 $\frac{d}{dt}$ ist die totale- oder Materialableitung.

Bemerkung 1: Im Gegensatz zum infinitesimalen Element $d\Gamma$ kann ein endliches Phasenraumvolumen große Änderungen erfahren ein zusammenhängendes Volumen wird aber aufgrund der Kontinuität der Bewegungsgleichungen immer zusammenhängend bleiben



Bemerkung 2: Das Ensemblemittel

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \int_{\Gamma} \mathcal{O}(p_i, q_i) \cdot \rho(p_i, q_i, t) d\Gamma$$

Einer physikalischen Observablen \mathcal{O} erfüllt die Bewegungsgleichung

$$\frac{d}{dt} \langle \mathcal{O} \rangle = \langle \{ \mathcal{O}, H \} \rangle$$

Denn

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \mathcal{O} \rangle &= \int_{\Gamma} \frac{\partial \rho}{\partial t} \cdot \mathcal{O}(q_i, p_i) d\Gamma \\ &= \sum_{i=1}^f \int_{\Gamma} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} - \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} \right) \cdot \mathcal{O}(q_i, p_i) d\Gamma \quad \left| \int f_1 f_2' = - \int f_2 f_1' \right. \\ &= \sum_{i=1}^f \int_{\Gamma} \left(\frac{\partial \mathcal{O}}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} - \frac{\partial \mathcal{O}}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} \right) d\Gamma \\ &= - \int \rho \cdot \{H, \rho\} d\Gamma = \langle \{ \mathcal{O}, H \} \rangle \end{aligned}$$

Bemerkung 3: Ein Gleichgewichtszustand eines Ensemble entspricht der Bedingung

$$\frac{\partial \rho_{eq}}{\partial t} = 0$$

Diese ist aber erfüllt, wenn

$$\rho_{eq}(q_i, p_i) = \rho(H(q_i, p_i)) \Rightarrow \{ \rho_{eq}(H), H \} = 0$$

Ist konstant auf Oberflächen konstanter Energie H .

1.1 Erwartungswerte und Ergodentheorem

Beispiele für Observablen sind

$$\mathcal{O} = \mathcal{O}(p_i, q_i) = \mathcal{O}(\vec{\Gamma}) = \sum_{i=1}^f \frac{p_i^2}{2m_i}$$

Die kinetische Energie oder

$$\mathcal{O} = \rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^f \delta(\vec{r} - \vec{q}_i)$$

Die Dichte im Raum vom Punktteilchen. Neben solchen Ensemblewerte (Scharmittel) können wir auch Zeitmittelwerte definieren

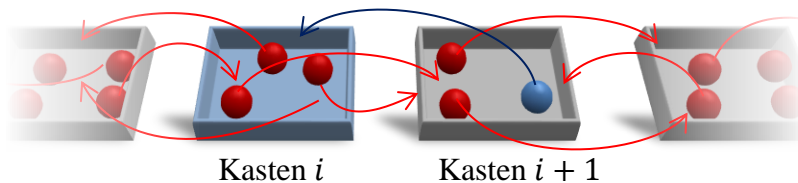
$$\bar{\mathcal{O}}(t, t_M) = \frac{1}{t_M - t} \int_t^{t+t_M} \mathcal{O}(\vec{\Gamma}) d\tau$$

Diese Größe fluktuiert von Messung zu Messung. Man erwartet, dass diese Fluktuationen abnehmen, wenn die Messzeit t_M wächst. Dann konvergiert das Zeitmittel zum Wert

$$\bar{\mathcal{O}}_\infty = \lim_{t_M \rightarrow \infty} \frac{1}{t_M} \int_t^{t+t_M} \mathcal{O}(\vec{\Gamma}) d\tau$$

Das Ensemblemittel bei $\langle \mathcal{O} \rangle$ wird dann durch das Zeitmittel immer besser angenähert. Voraussetzung ist aber, dass der Prozess selbstmittelnd ist. Das heißt, dass in der immer länger werdenden Messzeit, der gesamte Phasenraum explodiert wird und so alle Mikrozustände ersetzbar sind. Dies ist nicht immer der Fall, wie wir unten sehen werden.

Ergodentheorem:



Betrachte folgendes System: Verteile N identische Kugeln zufällig in die Kästen i . Die Ensemblewahrscheinlichkeit eine bestimmte Kugel im Kasten i zu finden sei $\langle p_i \rangle = \frac{N_i}{N}$. Alternativ betrachte eine einzige Kugel, die zufällig nach links und rechts springt. Die Zeigmittelte Wahrscheinlichkeit die Kugel im Kasten i zu finden, wird $\bar{p}_i = \frac{t_i}{t}$. Wir erwarten, dass

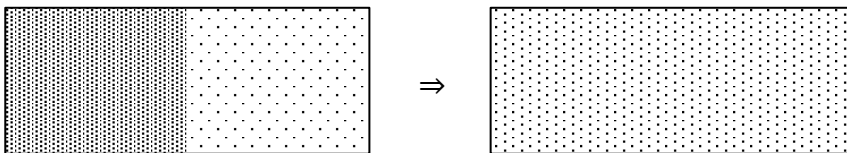
$$\lim_{N \rightarrow \infty} \langle p_i \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \bar{p}_i$$

Kommt die Phasentrajektorie eines Systems jedem Punkt des zugänglichen Phasenraums des Ensembles beliebig nahe, so ist das System ergodisch, und wir haben für eine allgemeine Observable, dass

$$\lim_{t_M \rightarrow \infty} \int_t^{t+t_M} \mathcal{O}(\vec{\Gamma}) d\tau = \int_{\Gamma} \mathcal{O}(q_i, p_i) \cdot \rho(q_i, p_i, t) d\vec{\Gamma}$$

Sei das Ergodentheorem. Ein Mathematische Beweis ist nur für ausgesuchte Systeme möglich.

Irreversibilität: Jedes Hamiltonische System ist invariant unter Zeitumkehr, es ist reversibel. Makroskopische Systeme hingegen sind aufgrund unserer Erfahrung nicht reversibel. Ein makroskopischer Gleichgewichtszustand stellt sich meist relativ unabhängig von genauen Anfangszustand $\rho_0(\vec{\Gamma})$ mit den gleichen Werten ein.



Ein expandiertes Gas wird zum Beispiel nicht wieder in den komprimierten Zustand zurückkommen.

- (1.) Theoretisch könnten wir alle Teilchen durch Umkehr aller Impulse zu einem Zeitpunkt nach $\rho_0(\vec{\Gamma})$ zurückführen. Praktisch ist das nicht präzise genug möglich
 \Rightarrow praktische Irreversibilität
- (2.) Praktisch ist das System nie frei von Wechselwirkung mit seiner Umgebung
 \Rightarrow Isolationsbedingung verletzt somit auch Reversibilität.
 \Rightarrow Konstant zunehmendes Informationsdefizit über das System.

Poincaréscher Wiederkehrwand

Für jedes ergodische System kann man Poincaréschen Satz beweisen: Ein ergodisches System erreicht nach hinreichend langer Zeit wieder einen Punkt im Phasenraum, der sich in einer beliebig kleinen Entfernung zu seinem Ausgangszustand befindet.

Die Rückkehrzeit ist aber oft extrem lang. Praktische Bedeutung hat der Poincarésche Satz nur bedingt, wegen des konstant zunehmenden Informationsverlusts aufgrund der Nichtisolation des Systems.

Poincarésche Wiederkehrzeit für ideales Gas

N nicht-wechselwirkende Gasteilchen im Volumen V . Energieerhaltung sei

$$\Rightarrow E = \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m}$$

Auf der Oberfläche einer $3N$ -dimensionalen Kugel vom Radius $R = \sqrt{2mE}$.

$$\text{Kugeloberfläche: } A = \frac{2\pi^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma^{\frac{3N}{2}}} R^{3N-1} = \frac{2\pi^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma^{\frac{3N}{2}}} \cdot (2mE)^{\frac{3N-1}{2}}$$

Ohne Reflexion von Gasteilchen an den Wänden ist die Bahngeschwindigkeit des Systems

$$|\vec{v}|^2 = \frac{1}{m^2} \cdot \sum_i \vec{p}_i^2 = \frac{2E}{m}$$

Wir stellen uns einen Schlauch um die Phasenbahntrajektorie vor. Der Schlauch hat den Querschnitt $(\Delta \times \Delta p)^{3N-1}$, wobei $\Delta x \approx a_0$, der Teilchenradius und $\Delta x \Delta p \approx \hbar$ aufgrund der $(\Delta x \Delta p \geq 0,5\hbar)$ Heisenbergschen Unschärfelation. Daraus folgt, dass der Schlauch das Phasenraumvolumen überstreckt

$$\delta V(t) \approx |\vec{V}| \cdot t \cdot (\Delta x \Delta p)^{3N-1} = |\vec{V}| \cdot t \cdot \hbar^{3N-1}$$

Somit sei dieser Schlauch ein Zylinder mit Grundfläche einer $(3N - 1)$ -dimensionalen Kugel im Impuls- und Ortsraum mit höhe $|\vec{V}| \cdot t$. Rückkehr zum Grundzustand, wenn gesamter Phasenraum überstrichen: Rekurrenzzeit τ sei definiert durch

$$\begin{aligned} |\vec{V}| \cdot \tau \cdot \hbar^{3N-1} &\approx V^N \cdot \frac{2\pi^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma^{\frac{3N}{2}}} \cdot (2mE)^{\frac{3N-1}{2}} \\ \Rightarrow \tau &= \frac{2 \cdot \sqrt{\pi m} \cdot \sqrt[3]{V}}{\sqrt{2} \cdot E \cdot \Gamma^{\frac{3N}{2}}} \cdot \left(\frac{\sqrt[3]{V} \cdot \sqrt{2\pi m E}}{2\pi \hbar} \right)^{3N-1} \\ &= \frac{\sqrt{2\pi m} \cdot \sqrt[3]{V}}{E} \cdot \frac{1}{\Gamma^{\frac{3N}{2}}} \cdot \left(\frac{\sqrt{2\pi m} \cdot \sqrt[3]{V}}{E} \cdot \frac{\sqrt{E^3}}{2\pi \hbar} \right)^{3N-1} \end{aligned}$$

Wobei V^N das reduzierte Phasenraumvolumen der konstanten Energie E sei. Die Zeitskala sei

$$\frac{\sqrt{2\pi m} \cdot \sqrt[3]{V}}{E}$$

Wir nehmen an, dass es 1 Sekunde beträgt. Wir nehmen an, dass

$$\Gamma(x) \approx x^x e^{-x} \quad , \quad E = N\varepsilon \quad , \quad V = \frac{4\pi}{3} \cdot N \cdot a_0^3 \cdot \phi^{-1}$$

Wobei

ε die mittlere Energie pro Teilchen und

ϕ der Volumenanteil der Gasteilchen am Gesamtvolumen

$$\begin{aligned} \Rightarrow \tau &\approx \left(\frac{3N}{2}\right)^{-\frac{3N}{2}} \cdot e^{\frac{3N}{2}} \cdot \left(\frac{\sqrt[3]{\frac{4\pi}{3}} \cdot N a_0^3 \cdot \phi^{-1} \cdot \sqrt{2\pi N m \mathcal{E}}}{2\pi\hbar}\right)^{3N-1} \\ &\approx N^N \cdot e^{\frac{3N}{2}} \cdot \left(\frac{\sqrt[3]{\frac{4\pi}{3}} \cdot a_0^3 \cdot \phi^{-1} \cdot \sqrt{\pi m \mathcal{E}}}{3\pi\hbar}\right)^{3N} \end{aligned}$$

Es ist aber egal, ob Teilchen A wieder am Ursprungsplatz von Teilchen A ist Oder sich die Teilchenplätze vertauschen (Nichtunterscheidbarkeit des Teilchens) \Rightarrow Teilen durch $N!$

$$\Rightarrow \tau \approx e^{\frac{5N}{2}} \cdot \left(\frac{\sqrt[3]{\frac{4\pi}{3}} \cdot a_0^3 \cdot \phi^{-1} \cdot \sqrt{\pi m \mathcal{E}}}{3\pi\hbar}\right)^{3N}$$

Für ein Mol Helium unter Normalbedingungen findet sich $\tau \approx 10^{10^{24}}$ sek

1.2 Quantensysteme

Zeitliche Entwicklung eines Systems wird durch den Quantenmechanischen Zustand $|\psi\rangle$ bestimmt. Im Ortsraum dementsprechend durch die Wellenfunktion ψ .

Mit Ortsvektor aller Koordinaten $\vec{Q}(t) = \begin{pmatrix} q_1(t) \\ \vdots \\ q_f(t) \end{pmatrix}$ ist $\psi = \psi(\vec{Q}, t)$. Quan-

tenmechanische Messgrößen sind Eigenwerte einer Observablen \hat{A} :

$\hat{A}|n\rangle = A_n|n\rangle$ wenn $|n\rangle$ Eigenzustand von \hat{A} ist mit Eigenwert A_n . Für einen allgemeinen Zustand $|\psi\rangle$ wird A_n mit der Wahrscheinlichkeit w_n gemessen:

$$w_n = |\langle n|\psi\rangle|^2 = \langle n|\psi\rangle \cdot \langle\psi|n\rangle$$

Es gilt die Normierung $\sum_n w_n = 1$.

Was ist die Wahrscheinlichkeit w in einem beliebigen System des Ensembles dem Eigenwert A_n zu messen?

$$\begin{aligned}
 P_n^{(i)} &= w_n^{(i)} p^{(i)} = \langle n | \psi^{(i)} \rangle \cdot p^{(i)} \cdot \langle \psi^{(i)} | n \rangle \\
 \Rightarrow w_n &= \sum_i \langle n | \psi^{(i)} \rangle \cdot p^{(i)} \cdot \langle \psi^{(i)} | n \rangle \\
 &= \langle \psi | \cdot \left(\sum_i |\psi^{(i)}\rangle \cdot p^{(i)} \cdot \langle \psi^{(i)}| \right) \cdot |n\rangle \quad (*)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Normierung: } \sum_n w_n &= \sum_{i,n} w_n^{(i)} p^{(i)} = \sum_i \underbrace{\left(\sum_n w_n^{(i)} \right)}_{=1} \cdot p^{(i)} \\
 &= \sum_i p^{(i)} = 1
 \end{aligned}$$

Wobei

w_n eine bedingte Wahrscheinlichkeit sei und

$p^{(i)}$ die Wahrscheinlichkeit sei, ein bestimmtes System des Ensembles im Zustand $\psi^{(i)}$ zu finden. Dabei wird der Ausdruck

$$\hat{\rho} = \sum_i |\psi^{(i)}\rangle \cdot p^{(i)} \cdot \langle \psi^{(i)}|$$

als Dichteoperator bezeichnet. Er ist analog zur klassischen Wahrscheinlichkeitsdichte und charakterisiert das System vollständig.

Eigenschaften des Dichteoperators

Für die Normierung aus (*) folgt

$$\begin{aligned}
 \sum_n w_n &= \sum_n \langle n | \hat{\rho} | n \rangle = 1 \\
 \Rightarrow \text{Tr}(p\hat{\rho}) &= 1
 \end{aligned}$$

Die Spur $\text{Tr}(\dots)$ ist aber unabhängig von der Wahl des Basissystems $\{|n\rangle\}$, die Normierung ist also allgemein erfüllt.

Mit dem Projektionsoperator $\hat{P}_\psi = |\psi\rangle\langle\psi|$ lässt sich der Dichteoperator umschreiben zu

$$\hat{\rho} = \sum_i p^{(i)} \hat{P}_{\psi^{(i)}}$$

Ist $\hat{\rho} = \hat{P}_{\psi^{(j)}}$ reiner Zustand, sonst ist er ein gemischter Zustand. Im reinen Zustand haben wir die maximal mögliche Information über das System ($p^{(j)} = 1$). Allgemein

$$\begin{aligned}
 \text{Tr}(\hat{P}_{\psi^{(i)}}) &= \sum_n \langle n | \psi^{(i)} \rangle \cdot \langle \psi^{(i)} | n \rangle \\
 &= \sum_n \langle \psi^{(i)} | n \rangle \cdot \langle n | \psi^{(i)} \rangle \\
 &= \langle \psi^{(i)} | \psi^{(i)} \rangle = 1
 \end{aligned}$$

Aufgrund der Vollständigkeit der Basis. Damit wird auch wieder die Norm

$$\text{Tr}(\hat{\rho}) = \sum_i p^{(i)} \cdot \text{Tr}(\hat{P}_{\psi^{(i)}}) = \sum_i p^{(i)} = 1$$

Da $\hat{P}_{\psi^{(i)}}^2 = \hat{P}_{\psi^{(i)}}$ haben wir einen reinen Zustand, wenn

$$\underline{\underline{\hat{\rho}^2 = \hat{\rho}, \text{ also } \text{Tr}(\hat{\rho}^2) = 1}}$$

Im gemischten Zustand

$$\begin{aligned} \hat{\rho}^2 &= \sum_i \sum_j p^{(i)} p^{(j)} \hat{P}_{\psi^{(i)}} \hat{P}_{\psi^{(j)}} \neq \hat{\rho} \\ \Rightarrow \text{Tr}(\hat{\rho}^2) &= \sum_n \sum_{i,j} p^{(i)} p^{(j)} \cdot \langle n | \psi^{(i)} \rangle \cdot \langle \psi^{(i)} | \psi^{(j)} \rangle \cdot \langle \psi^{(j)} | n \rangle \\ &= \sum_{i,j} p^{(i)} p^{(j)} \cdot \langle \psi^{(i)} | \psi^{(j)} \rangle \cdot \left(\sum_n \langle \psi^{(j)} | n \rangle \cdot \langle n | \psi^{(i)} \rangle \right) \\ &= \sum_{i,j} p^{(i)} p^{(j)} \cdot \langle \psi^{(i)} | \psi^{(j)} \rangle \cdot \langle \psi^{(j)} | \psi^{(i)} \rangle \\ &= \sum_{i,j} p^{(i)} p^{(j)} \cdot \underbrace{|\langle \psi^{(i)} | \psi^{(j)} \rangle|^2}_{<1 \text{ f\"ur } i \neq j} \\ \Rightarrow \text{Tr}(\hat{\rho}^2) &< \sum_{i,j} p^{(i)} p^{(j)} = 1 \\ \Rightarrow &\underline{\underline{\text{im gemischten Zustand } \text{Tr}(\hat{\rho}^2) < \text{Tr}(\hat{\rho}) = 1}} \end{aligned}$$

Eigenschaften von $\hat{\rho}$:

- $\hat{\rho}^\dagger = \hat{\rho}$ aufgrund der Definition von $\hat{\rho}$
- $\text{Tr}(\hat{\rho}) = 1$ normiert $\text{Tr}(\hat{\rho}^2) = 1$ im reinen, $\text{Tr}(\hat{\rho}^2) < 1$ im gemischten Zustand
- $\hat{\rho}$ ist positiv definit, also $\langle \psi | \hat{\rho} | \psi \rangle \geq 0 \quad \forall \quad | \psi \rangle$.

Erwartungswerte:

Betrachte Operator \hat{A} und Basis $\{|n\rangle\}$ bestehend aus Eigenfunktion von \hat{A} .
Messung vom Eigenwert A_n geschieht mit Wahrscheinlichkeit

$$w_n = \sum_i \langle n | \psi^{(i)} \rangle \cdot p^{(i)} \cdot \langle \psi^{(i)} | n \rangle = \langle n | \hat{\rho} | n \rangle$$

Der Ensemble-Erwartungswert von \hat{A} wird dann $\bar{A} = \sum_n A_n w_n$, das heißt

$$\bar{A} = \sum_n A_n \cdot \langle n | \hat{\rho} | n \rangle = \sum_n \langle n | \hat{\rho} A_n | n \rangle = \sum_n \langle n | \hat{\rho} \hat{A} | n \rangle$$

oder $\bar{A} = \text{Tr}(\hat{\rho} \hat{A})$. In einer anderen Basis

$$A_{nm} = \langle n | \hat{A} | m \rangle \quad \text{und} \quad \rho_{nm} = \langle n | \hat{\rho} | m \rangle$$

$$\Rightarrow \hat{A} = \sum_{n,m} A_{n,m} \cdot \rho_{n,m} = \sum_{n,m} A_{n,m} \cdot \rho_{n,m}^*$$

Zustandsraum:

Bewegung des Quantenmechanischen Systems erfolgt im Hilbertraum (Zustandsraum), das Quantenmechanische Äquivalent des klassischen Phasenraums. Dynamik des Systems wird beschrieben durch die Schrödingergleichung

$$i\hbar \cdot \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle \quad \text{mit} \quad |\psi(t=0)\rangle = \text{Anfangsbedingung}$$

Für Basis $\{|n\rangle\}$ wird $|\psi(t)\rangle$ durch die Amplituden $c_n(t) = \langle n | \psi(t) \rangle$ beschrieben.

$$\begin{aligned} \Rightarrow i\hbar \cdot \frac{\partial}{\partial t} c_n(t) &= \sum_m \langle n | \hat{H} | m \rangle \cdot \langle m | \psi(t) \rangle \\ &= \sum_m \langle n | \hat{H} | m \rangle \cdot c_m(t) \\ &= \sum_m H_{n,m} \cdot c_m(t) \end{aligned}$$

Welches ein lineares Gleichungssystem von praktisch unendlicher Dimension sei. Ist die gewählte Basis aus Eigenzustände von \hat{H} aufgebaut, dann gilt

$$\begin{aligned} i\hbar \cdot \frac{d}{dt} c_n(t) &= E_n \cdot c_n(t) && \left| \cdot \left(-\frac{i}{\hbar} \right) \right. \\ \Leftrightarrow \frac{d}{dt} c_n(t) &= -\frac{i}{\hbar} E_n \cdot c_n(t) && \left| \cdot \frac{dt}{c_n(t)} \right. \\ \Leftrightarrow \frac{1}{c_n(t)} dc_n(t) &= -\frac{i}{\hbar} E_n dt && \left| \int (\dots) \right. \\ \Leftrightarrow \int \frac{1}{c_n(t)} dc_n(t) &= -\frac{i}{\hbar} E_n \int dt \\ \Rightarrow \ln(c_n(t)) &= -\frac{i}{\hbar} E_n t + C_{const} && \left| \exp(\dots) \right. \\ \Leftrightarrow c_n(t) &= e^{C_{const}} \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} && \left| e^{C_{const}} \rightarrow c_n(t=0) \right. \\ \Rightarrow c_n(t) &= c_n(t=0) \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \\ &= e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \cdot \langle n | \psi(t=0) \rangle \end{aligned}$$

Woraus eine periodische Bewegung im Phasenraum folgt. Im Allgemeinen sind die Energieeigenwerte nicht kommensurabel, es entsteht eine chaotische Bewegung.

Von-Neumann-Gleichung:

Was ist die Bewegungsgleichung von $\hat{\rho}$?

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho} &= \frac{\partial}{\partial t} \sum_i |\psi^{(i)}\rangle \cdot p^{(i)} \cdot \langle \psi^{(i)}| \\ &= \sum_i \left(\left(\frac{\partial}{\partial t} |\psi^{(i)}\rangle \right) \cdot p^{(i)} \cdot \langle \psi^{(i)}| + |\psi^{(i)}\rangle \cdot p^{(i)} \cdot \frac{\partial}{\partial t} \langle \psi^{(i)}| \right) \\ &= \sum_i \left(\frac{1}{i\hbar} \cdot \hat{H} |\psi^{(i)}\rangle \cdot p^{(i)} \cdot \langle \psi^{(i)}| - |\psi^{(i)}\rangle \cdot p^{(i)} \cdot \frac{1}{i\hbar} \cdot \langle \psi^{(i)}| \hat{H} \right) \\ &= \frac{i}{\hbar} \hat{\rho} \hat{H} - \frac{i}{\hbar} \hat{H} \hat{\rho} \\ \Rightarrow \quad \underline{\underline{i\hbar \cdot \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho} = [\hat{H}, \hat{\rho}]}}\end{aligned}$$

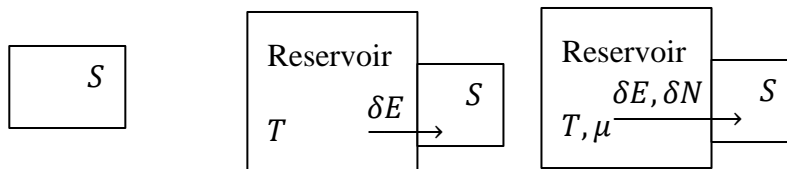
Welches der Stationäre Fall sei, wenn der Kommutator verschwindet. Also $\hat{\rho} = \hat{\rho}(\hat{H})$, analog zum klassischen Fall.

2. Mikrokanonisches Ensemble

Wir definieren einen Makrozustand M durch Angabe der thermischen Größen (Energie E oder Temperatur T) und der verallgemeinerten Arbeit, welche wir aus den infinitesimalen Beträgen $J_i dx_i$ erhalten. Zum Beispiel

Kraft	Auslenkung
p Druck	V Volumen
μ Chemisches Potential	N Teilchenzahl
F Spannung	L Länge
H magnetische Feldstärke	M Magnetisierung

Im Folgenden betrachten wir drei Klassen von Systemen



Mikrokanonisches System:	Kanonisches System:	Großkanonisches System:
Mechanisch und adiabatisch isoliert: Energie E und Auslenkung x_i sind festgelegt:	System S im thermischen Kontakt mit großem Reservoir R , welches eine Temperatur T vergibt. E wird zwischen R und S ausgetauscht	Energie und Teilchen können mit dem Reservoir ausgetauscht werden. Chemisches Potential und Temperatur sind durch Reservoir vorgegeben.
$M \equiv (E, \vec{x})$	$M \equiv (T, \vec{x})$	$M \equiv (T, \mu, \vec{x})$

Im mikrokanonischen System ist also die Energie (innere Energie) des Systems vorgegeben. Das dem Makrozustand $M = (E, \vec{x})$ entsprechende Ensemble bewegt sich also auf einer Hyperfläche konstanter Energie im Phasenraum. Nehmen wir an, dass sich das System in einem stationären oder Gleichgewichtszustand befindet, so wird die Wahrscheinlichkeitsdichte („statistische Verteilungsfunktion“)

$$\tilde{\rho}(\vec{\Gamma}) = \frac{1}{\tilde{Z}_{\text{mikro}}} \cdot \delta(H(\vec{\Gamma}) - E)$$

(Die Tilde steht da, weil es später noch einmal um skaliert wird)

H ist die klassische Hamiltonfunktion des Systems: $\{\tilde{\rho}(\vec{\Gamma}), H(\vec{\Gamma})\} = 0$.

\tilde{Z}_{mikro} ist der Normierungsfaktor (Zustandssumme).

Im Quantenmechanischen System haben wir analog

$$\hat{\rho} = \frac{1}{\mathcal{Z}_{\text{mikro}}} \cdot \delta(\hat{H} - E)$$

Laut Normierung gilt: $\int \rho(\vec{\Gamma}) d\Gamma = 1$ und $\text{Tr}(\hat{\rho}) = 1$

Im Quantenmechanischen System erhalten wir die Normierung als $\mathcal{Z}_{\text{mikro}} = \text{Tr}(\delta(\hat{H} - E))$. Jeder Zustand mit Energiewert E trägt zu $\mathcal{Z}_{\text{mikro}}$ bei. Durch Integration folgt

$$\int_{E-\frac{\Delta E}{2}}^{E+\frac{\Delta E}{2}} \mathcal{Z}_{\text{mikro}} dE = \int_{E-\frac{\Delta E}{2}}^{E+\frac{\Delta E}{2}} \text{Tr}(\delta(\hat{H} - E)) dE$$

Als Basis wählen wir die Eigenzustände $|n\rangle$ von \hat{H} mit Eigenwerten E_n :

$$\int_{E-\frac{\Delta E}{2}}^{E+\frac{\Delta E}{2}} \mathcal{Z}_{\text{mikro}} dE = \sum_n \int_{E-\frac{\Delta E}{2}}^{E+\frac{\Delta E}{2}} \delta(E_n - E) dE = \Delta N_{\text{Zustände}}(\Delta E, E)$$

Wobei $\Delta N_{\text{Zustände}}(\Delta E, E)$ sei die Anzahl der Zustände im Intervall zwischen ΔE und E . Man betrachte die Division durch ΔE und der Grenzübergang $\Delta E \rightarrow 0$:

$$\mathcal{Z}_{\text{mikro}} = \lim_{\Delta E \rightarrow 0} \frac{\Delta N_{\text{Zustände}}}{\Delta E} = \frac{dN_{\text{Zustände}}(E)}{dE}$$

Dieser Zugang soll nun auf dem klassischen Fall übertragen werden. Wir fordern also, dass

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{Z}}_{\text{mikro}} &= \int \delta(H(\vec{\Gamma}) - E) d\Gamma \\ \Rightarrow \int_{E-\frac{\Delta E}{2}}^{E+\frac{\Delta E}{2}} \tilde{\mathcal{Z}}_{\text{mikro}} dE &= \iint_{E-\frac{\Delta E}{2}}^{E+\frac{\Delta E}{2}} \delta(H(\vec{\Gamma}) - E) dE d\Gamma \\ &= \Delta V_{\Gamma}(\Delta E, E) \end{aligned}$$

Wobei $\Delta V_{\Gamma}(\Delta E, E)$ das Phasenvolumen zwischen den Hyperflächen

$$H(\vec{\Gamma}) = E \pm \frac{\Delta E}{2}$$

Wie viele Quantenmechanische Zustände haben Energieeigenwerte (?) in $[E - \Delta E/2, E + \Delta E/2]$, wenn das klassische System im Volumen ΔV_{Γ} liegt? Wir benutzen dazu die Bohrsche Quantisierungsbedingung (quasiklassische Näherung des Quantenmechanischen Systems).

Bei einem Freiheitsgrad ist die Quantisierungsbedingung

$$\oint p(x) dx = 2\pi\hbar \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad \text{mit } n \in \mathbb{N}$$

und $n + 1$ erhöht die Fläche um $2\pi\hbar$. Für f Freiheitsgrade sei das Volumen im klassischen Phasenraum

$$\Delta\Gamma_{\text{quant}} = \prod_{i=1}^f \Delta p_i \Delta q_i = (2\pi\hbar)^f$$

Pro quantenmechanischen Vielteilchenzustand

$$\Rightarrow N'_{\text{Zustand}} = \frac{\Delta V_{\Gamma}(\Delta E, E)}{\Delta\Gamma_{\text{quant}}}$$

Gibbs Paradox:

Mischen von identischen Teilchen darf keine Änderung des Phasenraumvolumens verursachen \Rightarrow die tatsächliche Zahl der Zustände wird zu

$$\Delta N_{\text{Zustände}} = \frac{\Delta V_{\Gamma}(\Delta E, E)}{(2\pi\hbar)^{3N} \cdot N!}$$

für $f = 3N$ bei N identischen Teilchen. Damit sei

$$\tilde{\mathcal{Z}}_{\text{mikro}} = \lim_{\Delta E \rightarrow 0} \frac{\Delta V_{\Gamma}(\Delta E, E)}{\Delta E} = (2\pi\hbar)^{3N} \cdot N! \cdot \frac{dN_{\text{Zustände}}}{dE}$$

In beiden Fällen (klassisch und Quantenmechanisch) tritt also der Ausdruck $dN_{\text{Zustände}}/dE$ auf. Wir erhalten eine vollständige Entsprechung, wenn wir das Volumenelement reskalieren:

$$d\Gamma \rightarrow \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N} \cdot N!} \cdot d\Gamma$$

Damit haben wir $\mathcal{Z}_{\text{mikro}} = \text{Tr}(\delta(\hat{H} - E))$ als mikrokanonische Zustandssumme und

$$\mathcal{Z}_{\text{mikro}} = \int \frac{\delta(H(\vec{\Gamma}) - E)}{(2\pi\hbar)^{3N} \cdot N!} d\Gamma$$

als mikrokanonisches Zustandsintegral. Wir haben also die Normierung

$$\int \frac{\rho(\vec{\Gamma})}{(2\pi\hbar)^{3N} \cdot N!} d\Gamma = 1 \quad \text{wobei} \quad \rho(\vec{\Gamma}) = \frac{\delta(H(\vec{\Gamma}) - E)}{\mathcal{Z}_{\text{mikro}}}$$

Nebenbemerkung: $\left[\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N} \cdot N!} \cdot d\Gamma \right] = 1$ und $[\rho] = 1$

Mittelwerte physikalischer Observablen sind demnach im Nichtgleichgewicht

$$\langle A \rangle = \int \frac{A(\vec{\Gamma}) \cdot \rho(\vec{\Gamma})}{(2\pi\hbar)^{3N} \cdot N!} d\Gamma$$

$$\langle A(t) \rangle = \int \frac{A(\vec{\Gamma}) \cdot \rho(\vec{\Gamma}, t)}{(2\pi\hbar)^{3N} \cdot N!} d\Gamma$$

Im quantenmechanischen Fall entsprechend mit der Spurbildung. Der Makrozustand des Systems hängt, wie gesagt, von wenigen Zustandsgrößen ab. Wir werden hauptsächlich die innere Energie E , das Volumen V und die Teilchenzahl N betrachten. In diese, Sinn ist $\mathcal{Z}_{\text{mikro}} = \mathcal{Z}_{\text{mikro}}(E, V, N)$.

2.1 Die Entropie

Shannon Informationsentropie:

Sei das Maß für die Unbestimmtheit von Informationen. Hierbei definieren wir X als die Menge von Ereignissen mit Index $\alpha = 1, 2, \dots, N$ und Wahrscheinlichkeiten p_α . Die Unsicherheit sei $U_\alpha = 1/p_\alpha$. Man betrachte ein Münzwurf mit M Münzen. Die Wahrscheinlichkeit, dass $0 \leq \alpha \leq M$ -mal „Kopf“ auftritt sei

$$p_\alpha = \frac{1}{2^M} \cdot \binom{M}{\alpha} \Rightarrow U_\alpha = 2^M \cdot \binom{M}{\alpha}^{-1}$$

$U_0 = U_M = 2^M$ sei am größten und $U_{1/2} = M/2$ am kleinsten. Laut Shannon wollen wir eine Funktion f finden, die monoton wachsend sein soll und ein Maß für das Informationsdefizit sein soll:

$$I_\alpha = f(U_\alpha)$$

Man betrachte nun zwei Ereignismengen X', X'' mit N', N'' Ereignissen, mit kombinierten Ereignissen (α, β) mit Wahrscheinlichkeit $p_{\alpha\beta}$. Statistische Unabhängigkeit sei auch vorhanden $\Rightarrow p_{\alpha\beta} = p_\alpha \cdot p_\beta$. Wir fordern, dass das Informationsdefizit bei unabhängigen Ereignissen additiv sein soll:

$$I_{\alpha\beta} = I_\alpha + I_\beta \Rightarrow I_\alpha = k \cdot \ln(U_\alpha) = -k \cdot \ln(p_\alpha)$$

Wir definieren nun das mittlere Informationsdefizit (Shannonsche Informationsentropie):

$$S(X) = \bar{I} = \sum_{\alpha=1}^N p_\alpha \cdot I_\alpha = -k \cdot \sum_{\alpha=1}^N p_\alpha \cdot \ln(p_\alpha)$$

Tritt ein Ereignis mit absoluter Sicherheit auf, so sei $S(X) = 0$. Dies liegt daran, dass $\lim_{x \rightarrow 0} x \cdot \ln(x) = 0$ sei.

$$\begin{aligned}
 \text{Additivität: } S(X) &= -k \cdot \sum_{(\alpha, \beta)}^{(N', N'')} p_{\alpha\beta} \cdot \ln(p_{\alpha\beta}) \\
 &= -k \cdot \sum_{(\alpha, \beta)}^{(N', N'')} p_{\alpha} \cdot p_{\beta} \cdot \ln(p_{\alpha} \cdot p_{\beta}) \\
 &= -k \cdot \left(\sum_{(\alpha, \beta)}^{(N', N'')} p_{\alpha} \cdot p_{\beta} \cdot \ln(p_{\alpha}) + \sum_{(\alpha, \beta)}^{(N', N'')} p_{\alpha} \cdot p_{\beta} \cdot \ln(p_{\beta}) \right) \\
 &= -k \cdot \sum_{\alpha}^{N'} p_{\alpha} \cdot \ln(p_{\alpha}) - k \cdot \sum_{\beta}^{N''} p_{\beta} \cdot \ln(p_{\beta}) \\
 &= S(X') + S(X'')
 \end{aligned}$$

Quod erat demonstrandum

Sind die Ereignisse nicht unabhängig, arbeiten wir mit bedingten Wahrscheinlichkeiten:

$$p_{\alpha\beta} = p_{\alpha|\beta} \cdot p_{\beta} = p_{\beta|\alpha} \cdot p_{\alpha}$$

α und β sind nicht eingetreten, da

$$\sum_{\alpha=1}^{N'} p_{\alpha|\beta} = 1 \quad \forall \beta = 1, 2, \dots, N''$$

$$\Rightarrow S(X) = -k \cdot \sum_{(\alpha, \beta)}^{(N', N'')} p_{\alpha\beta} \cdot \ln(p_{\alpha\beta})$$

$$= -k \cdot \sum_{(\alpha, \beta)}^{(N', N'')} p_{\alpha|\beta} \cdot p_{\beta} \cdot \ln(p_{\alpha|\beta} \cdot p_{\beta})$$

$$= -k \cdot \left(\sum_{\beta}^{N''} p_{\beta} \cdot \sum_{\alpha}^{N'} p_{\alpha|\beta} \cdot \ln(p_{\alpha|\beta}) \right)$$

$$+ \underbrace{\left(-k \cdot \sum_{\beta}^{N''} p_{\beta} \cdot \ln(p_{\beta}) \right)}_{=S(X'')} \cdot \underbrace{\sum_{\alpha}^{N'} p_{\alpha|\beta}}_{=1}$$

$$= -k \cdot \sum_{\beta}^{N''} p_{\beta} \cdot S(X'_{\beta}) + S(X'')$$

mit $S(X'_{\beta}) = -k \cdot \underbrace{\sum_{\alpha}^{N'} p_{\alpha|\beta} \cdot \ln(p_{\alpha|\beta})}_{\substack{\text{Mittelwert der Realisierungen} \\ \text{der Ereignisse } \beta \text{ des Satzes } X''}}$

Maximale Informationsentropie

Wann ist Informationsentropie maximal, das heißt Informationsgehalt minimal? Man betrachte N Ereignisse α mit p_{α}

$$S = -k \cdot \sum_{\alpha=1}^N p_{\alpha} \cdot \ln(p_{\alpha}) \rightarrow \text{maximal! Mit Nebenbedingung } \sum_{\alpha=1}^N p_{\alpha} = 1$$

\Rightarrow mit Lagrangemultiplikator λ : Ersatzfunktion

$$S' = -k \cdot \sum_{\alpha=1}^N p_{\alpha} \cdot \ln(p_{\alpha}) + \lambda \cdot \left(\sum_{\alpha=1}^N p_{\alpha} - 1 \right) \quad \text{man maximiere } S'$$

$$\frac{\partial S'}{\partial p_{\alpha}} = -k \cdot \ln(p_{\alpha}) - k + \lambda = 0 \quad | +k - \lambda$$

$$\Rightarrow k - \lambda = -k \cdot \ln(p_{\alpha}) \quad \left| \cdot \left(-\frac{1}{k} \right) \right.$$

$$\Rightarrow \ln(p_{\alpha}) = -\frac{k - \lambda}{k} = \frac{\lambda}{k} - 1 \quad \left| \exp(\dots) \right.$$

$$\begin{aligned}
 &\Rightarrow p_\alpha = \exp\left(\frac{\lambda}{k} - 1\right) \\
 \text{Nebenbedingung: } &\sum_{\alpha=1}^N p_\alpha = N \cdot \exp\left(\frac{\lambda}{k} - 1\right) = 1 \quad \left| \cdot \frac{1}{N} \right. \\
 &\Rightarrow \exp\left(\frac{\lambda}{k} - 1\right) = \frac{1}{N} \quad \left| \ln(\dots) \right. \\
 &\Rightarrow \frac{\lambda}{k} - 1 = \ln\left(\frac{1}{N}\right) \quad \left| +1 \right. \\
 &\Rightarrow \frac{\lambda}{k} = \ln\left(\frac{1}{N}\right) + 1 \quad \left| \cdot k \right. \\
 &\Rightarrow \lambda = k \cdot \ln\left(\frac{1}{N}\right) + k \\
 &\Rightarrow p_\alpha = \exp\left(\frac{k \cdot \ln\left(\frac{1}{N}\right) + k}{k} - 1\right) \\
 &\quad = \exp\left(\ln\left(\frac{1}{N}\right) + 1 - 1\right) \\
 &\quad = \exp\left(\ln\left(\frac{1}{N}\right)\right) = \frac{1}{N}
 \end{aligned}$$

Maximale Entropie ist also dann, wenn alle Ereignisse gleich wahrscheinlich sind:

$$S = -k \cdot \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{N} \cdot \ln\left(\frac{1}{N}\right) = k \cdot \ln(N)$$

Dies ist maximal, denn

$$\left. \frac{\partial^2 S'}{\partial p_\alpha \partial p_\beta} \right|_{p_1=\frac{1}{N}, \dots, p_N=\frac{1}{N}} = -k \cdot \delta_{\alpha\beta} \cdot \left. \frac{1}{p_\alpha} \right|_{p_1=\frac{1}{N}, \dots, p_N=\frac{1}{N}} = -k \cdot N \cdot \delta_{\alpha\beta}$$

Entropie des klassischen Ensembles

Man betrachte ein Ensemble mit Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho(\vec{\Gamma}, t)$. Sei ein Mikrozustand im Volumenelement $\Delta\Gamma$ um Punkt $\vec{\Gamma}$, dann ist die entsprechende Wahrscheinlichkeit

$$\begin{aligned}
 p(\vec{\Gamma}, t) &= \rho(\vec{\Gamma}, t) \cdot \frac{\Delta\Gamma}{\mathcal{N}} & \mathcal{N} &= (2\pi\hbar)^{3N} \cdot N! \\
 \Rightarrow S &= -k \cdot \sum_{\vec{\Gamma}} \rho(\vec{\Gamma}, t) \cdot \frac{\Delta\Gamma}{\mathcal{N}} \cdot \ln\left(\rho(\vec{\Gamma}, t) \cdot \frac{\Delta\Gamma}{\mathcal{N}}\right) \\
 &= -k \cdot \sum_{\vec{\Gamma}} \rho(\vec{\Gamma}, t) \cdot \frac{\Delta\Gamma}{\mathcal{N}} \cdot \ln(\rho(\vec{\Gamma}, t)) \\
 &\quad - k \cdot \sum_{\vec{\Gamma}} \rho(\vec{\Gamma}, t) \cdot \frac{\Delta\Gamma}{\mathcal{N}} \cdot \ln\left(\frac{\Delta\Gamma}{\mathcal{N}}\right)
 \end{aligned}$$

Man erhalte dann mit der Normierung

$$\begin{aligned}
 \sum_{\vec{\Gamma}} \rho(\vec{\Gamma}, t) \cdot \frac{\Delta\Gamma}{\mathcal{N}} &= 1 \\
 \Rightarrow S &= -k \cdot \sum_{\vec{\Gamma}} \left(\rho(\vec{\Gamma}, t) \cdot \frac{\Delta\Gamma}{\mathcal{N}} \cdot \ln(\rho(\vec{\Gamma}, t)) - k \cdot \ln\left(\frac{\Delta\Gamma}{\mathcal{N}}\right) \right)
 \end{aligned}$$

Sind alle Systeme des Ensembles im Grundzustand $\vec{\Gamma}_0$ (Mikrozustand es mechanischen Gleichgewichts)

$$\lim_{\Delta\Gamma \rightarrow 0} \rho(\vec{\Gamma}, t) \cdot \Delta\Gamma = \begin{cases} 1 & \text{für } \vec{\Gamma} = \vec{\Gamma}_0 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

$$\Rightarrow p(\vec{\Gamma}_0, t) = 1 \qquad \Rightarrow S = 0$$

Da im Allgemeinen aber nur Ableitungen von S in physikalischen Relationen auftreten, lassen wir den Term $k \cdot \ln(\Delta\Gamma/\mathcal{N})$ weg.

Kontinuum: $\Delta\Gamma \rightarrow 0$

$$\begin{aligned}
 \Rightarrow S &= -k \cdot \int \frac{\rho(\vec{\Gamma}, t) \cdot \ln(\rho(\vec{\Gamma}, t))}{(2\pi\hbar)^{3N} \cdot N!} d\Gamma \\
 &= -k \cdot \langle \ln(\rho) \rangle
 \end{aligned}$$

k entspricht der Boltzmannkonstante k_B , wie wir später sehen werden.

Entropie des klassischen mikrokanonischen Ensembles

Es sei $\rho = Z_{\text{mikro}}^{-1} \cdot \delta(H(\vec{\Gamma}) - E)$. So sei

$$S = -k \cdot \int \frac{Z_{\text{mikro}}^{-1} \cdot \delta(H(\vec{\Gamma}) - E) \cdot \ln(Z_{\text{mikro}}^{-1} \cdot \delta(H(\vec{\Gamma}) - E))}{(2\pi\hbar)^{3N} \cdot N!} d\Gamma$$

Da $f(x) \cdot \delta(x) = f(0) \cdot \delta(x)$ ergibt sich die Formel

$$S = -k \cdot \int \frac{\mathcal{Z}_{\text{mikro}}^{-1} \cdot \delta(H(\vec{\Gamma}) - E) \cdot \ln(\mathcal{Z}_{\text{mikro}}^{-1} \cdot \delta(0))}{(2\pi\hbar)^{3N} \cdot N!} d\Gamma$$

$$= -k \cdot \ln(\mathcal{Z}_{\text{mikro}}^{-1} \cdot \delta(0))$$

Grenzdarstellung für die δ -Funktion:

$$\delta(H - E) = \lim_{\Delta E \rightarrow 0} \begin{cases} \frac{1}{\Delta E} & \text{für } |H - E| \leq \frac{\Delta E}{2} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

$$\Rightarrow S = k \cdot \lim_{\Delta E \rightarrow 0} \ln(\mathcal{Z}_{\text{mikro}} \cdot \Delta E)$$

$$= k \cdot \ln(\mathcal{Z}_{\text{mikro}}) + \underbrace{k \cdot \lim_{\Delta E \rightarrow 0} \ln(\Delta E)}_{=const}$$

$$\Rightarrow S = k \cdot \ln(\mathcal{Z}_{\text{mikro}})$$

Da $[\mathcal{Z}_{\text{mikro}}] = \text{Energie}^{-1}$ ist, deutet (?) man sich die entsprechende Einheit durch eine konstanten Summanden kompensiert. Bei einer Alternative Darstellung, die weniger üblich ist geht man aus von

$$S = k \cdot \lim_{\Delta E \rightarrow 0} \ln(\mathcal{Z}_{\text{mikro}} \cdot \Delta E)$$

Wird wegen

$$\mathcal{Z}_{\text{mikro}} \Delta E = \int_{E - \frac{\Delta E}{2}}^{E + \frac{\Delta E}{2}} \mathcal{Z}_{\text{mikro}} dE$$

$$= \iint_{E - \frac{\Delta E}{2}}^{E + \frac{\Delta E}{2}} \frac{\delta(H - E)}{(2\pi\hbar)^{3N} \cdot N!} dE d\Gamma = \frac{\Delta V_{\Gamma}(\Delta E, E)}{(2\pi\hbar)^{3N} \cdot N!}$$

$\mathcal{Z}_{\text{mikro}} \Delta E$ entspricht also dem Phasenraumvolumen zwischen den Hyperflächen $H = E \pm \Delta E/2$.

$$\Rightarrow S = k \cdot \ln(\mathcal{Z}_{\text{mikro}} \cdot \Delta E) = k \cdot \ln\left(\frac{\Delta V_{\Gamma}(\Delta E, E)}{(2\pi\hbar)^{3N} \cdot N!}\right) \quad (\text{alternativ})$$

ΔE muss hierbei endlich, aber hinreichend klein sein. Beide Formulierungen unterscheiden sich nur um eine Konstante. Die Entropie als Zustandsgröße (Kennzeichnung eines Makrozustands $M = (E, \vec{x})$) hängt nur von wenigen thermodynamischen Zustandsvariablen ab, in der Regel $S = S(E, V, N)$.

Entropie des klassischen 2-Zustandssystems

Betrachte N Atome (Fehlstellen) in einer festen(?) Matrix. Jedes Atom hat zwei Zustände mit Energie 0, ε . System charakterisiert durch Besetzungszahlen $\{n_i\}$ mit $n_i = 0, 1, \dots$ für Grund- und angeregter Zustand

Gesamtenergie $\mathcal{H}(\{n_i\}) = \varepsilon \cdot \sum_{i=1}^N n_i \equiv \varepsilon N_1$ $N_1 = \left\{ \begin{array}{l} \text{Anzahl der} \\ \text{angeregten Atome} \end{array} \right\}$

Makrozustand hat Energie E woraus folgt, dass die mikrokanonische Wahrscheinlichkeit sei

$$p(\{n_i\}) = \frac{1}{\Omega(E, N)} \cdot \delta_{H, E}$$

Wobei $\delta_{H, E}$ das Kronecker-Delta sei

$$\delta_{H, E} = \begin{cases} 1 & , H = E \\ 0 & , H \neq E \end{cases}$$

Es sei

$$\Omega = \left\{ \begin{array}{l} \text{Anzahl der Möglichkeiten } N \\ \text{angeregte Zustände unter } N \\ \text{Atomen zu verteilen} \end{array} \right\} = \frac{N!}{\underbrace{N_1! \cdot (N - N_1)!}_{\text{Binomialkoeffizient}}}$$

$$\Rightarrow S(E, N) = k \cdot \ln \left(\frac{N!}{N_1! \cdot (N - N_1)!} \right)$$

unter betrachtung
von Stirling und
 $N, N_1 \gg 1$

$$\approx -N \cdot k \cdot \left(\frac{N_1}{N} \cdot \ln \left(\frac{N_1}{N} \right) + \frac{N - N_1}{N} \cdot \ln \left(\frac{N - N_1}{N} \right) \right)$$

$$= -Nk \cdot \left(\frac{E}{N\varepsilon} \cdot \ln \left(\frac{E}{N\varepsilon} \right) + \left(1 - \frac{E}{N\varepsilon} \right) \cdot \ln \left(1 - \frac{E}{N\varepsilon} \right) \right)$$

Wir können aus dem Statistischen-Mechanik-Formalismus auch Information über einem Atom erhalten, zum Beispiel die unbedingte Wahrscheinlichkeit Atom 1 im angeregten Zustand zu finden mit

$$p(n_1) = \sum_{n_2, \dots, n_N} p(\{n_i\}) \overset{\substack{\text{restliche } E \\ \text{unter } N-1 \\ \text{Zustände verteilt}}}{=} \frac{\Omega(E - n_1\varepsilon, N - 1)}{\Omega(E, N)}$$

$$\Rightarrow p(n_1 = 0) = \frac{\Omega(E, N - 1)}{\Omega(E, N)} = \frac{(N - 1)!}{N_1! \cdot (N - N_1 - 1)!} = \frac{N_1!}{N!} \cdot (N - N_1)!$$

$$= \frac{N - N_1}{N} = 1 - \frac{N_1}{N}$$

$$\Rightarrow p(n_1 = 1) = 1 - p(n_1 = 0) = \frac{N_1}{N} = \frac{E}{\varepsilon N}$$

Entropie des quantenmechanischen Ensemble

$$S = -k \cdot \langle \ln(\hat{\rho}) \rangle = -k \cdot \text{Tr}(\hat{\rho} \cdot \ln(\hat{\rho}))$$

Ist $W_n = \langle n | \hat{\rho} | n \rangle$ die Wahrscheinlichkeit, in einem System des Ensembles den Zustand $|n\rangle$ der Basis $\{|n\rangle\}$ zu messen, dann ist

$$\begin{aligned}
 S &= -k \cdot \sum_n \langle n | \hat{\rho} \cdot \ln(\hat{\rho}) | n \rangle \\
 &= -k \cdot \sum_n \langle n | \hat{\rho} | n \rangle \cdot \langle n | \ln(\hat{\rho}) | n \rangle \\
 &= -k \cdot \sum_n W_n \cdot \ln(W_n)
 \end{aligned}$$

In direkten Bezug zur Shannon-Informationsentropie

Entropie des Quantenmechanischen Ensembles

$$S = -k \cdot \text{Tr}(\mathcal{Z}_{\text{mikro}}^{-1} \cdot \delta(\hat{H} - E) \cdot \ln(\mathcal{Z}_{\text{mikro}}^{-1} \cdot \delta(\hat{H} - E)))$$

sind $|n\rangle$ Eigenfunktionen von \hat{H}

$$\begin{aligned}
 S &= -k \cdot \sum_n \mathcal{Z}_{\text{mikro}}^{-1} \cdot \delta(E_n - E) \cdot \ln(\mathcal{Z}_{\text{mikro}}^{-1} \cdot \overbrace{\delta(E_n - E)}^{=\delta(0)}) \\
 &= -k \cdot \ln(\mathcal{Z}_{\text{mikro}}^{-1} \cdot \delta(0)) \\
 \Rightarrow S &= \underline{\underline{k \cdot \ln(\mathcal{Z}_{\text{mikro}}^{-1})}}
 \end{aligned}$$

Alternativ wieder $\delta(0)$ durch $1/\Delta E$ ersetzen

$$\begin{aligned}
 \mathcal{Z}_{\text{mikro}} \cdot \Delta E &= \int_{E-\frac{\Delta E}{2}}^{E+\frac{\Delta E}{2}} \mathcal{Z}_{\text{mikro}} dE = \Delta N_{\text{Zustände}}(E, \Delta E) \\
 \Rightarrow S &= -k \cdot \ln(\mathcal{Z}_{\text{mikro}}^{-1} \cdot (\Delta E)^{-1}) = k \cdot \ln(\Delta N_{\text{Zustände}}(E, \Delta E))
 \end{aligned}$$

2.2 Makrozustände und Thermodynamik

Es geht um die Makroskopischen Eigenschaften von Vielteilcheneigenschaften.

Makrozustand und Zustandsvariablen

Das Makroskopische System ist ein thermodynamischer Limes: Freiheitsgrade f (Teilchenzahl N) $\rightarrow \infty$. Das Volumen divergiert so, dass die Dichte $\rho = \frac{N}{V}$ konstant bleibt. Makrozustand M bezeichnet durch Zustandsgrößen wie Energie, Teilchenzahl, Volumen, etc.

Subsysteme und Schwankungen

Ergodisches System: $\rho(\vec{\Gamma})$ beziehungsweise $\hat{\rho}$ sind stationär, Mittelwerte über das Ensemble oder ein einzelnes System mit $t_M \rightarrow \infty$ sind gleichwertig. Betrachte ein stationäres, ergodisches mikrokanonisches Vielteilchensystem, dass die Gesamtenergie des Subsystems viel kleiner ist, als die

Wechselwirkungsenergie mit Rest: Zum Beispiel ist im Volumen $\sim N$, während einer Schicht Δr der Oberfläche wie $\Delta r N^{\frac{2}{3}}$ skaliert.

Δr genügend klein \Rightarrow quasiabgeschlossenes System

\Rightarrow Zwei Subsysteme sind statisch quasiunabhängig \Rightarrow für $\vec{\Gamma} = (\vec{\Gamma}_1, \vec{\Gamma}_2)$, aufgespalten in die zwei Teilsysteme folgt dann für Aufenthaltswahrscheinlichkeit um Punkt $\vec{\Gamma}$ im Volumenelement $d\Gamma_1, d\Gamma_2$:

$$dp(\vec{\Gamma}) = dp_1(\vec{\Gamma}_1) dp_2(\vec{\Gamma}_2)$$

$$\Rightarrow \frac{\rho(\vec{\Gamma})}{(2\pi\hbar)^{3N} \cdot N!} d\Gamma = \frac{\rho_1(\vec{\Gamma}_1)}{(2\pi\hbar)^{3N_1} \cdot N_1!} d\Gamma_1 \cdot \frac{\rho_2(\vec{\Gamma}_2)}{(2\pi\hbar)^{3N_2} \cdot N_2!} d\Gamma_2$$

$$\Rightarrow \frac{\rho(\vec{\Gamma})}{(2\pi\hbar)^{3N} \cdot N!} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3N}{N_1+3N_2} \cdot N_1! \cdot N_2!}} \cdot \rho_1(\vec{\Gamma}_1) \cdot \rho_2(\vec{\Gamma}_2) \quad | \cdot (2\pi\hbar)^{3N} \cdot N!$$

$$\Leftrightarrow \rho(\vec{\Gamma}) = \frac{(2\pi\hbar)^{3N} \cdot N!}{(2\pi\hbar)^{3N} \cdot N_1! \cdot N_2!} \cdot \rho_1(\vec{\Gamma}_1) \cdot \rho_2(\vec{\Gamma}_2)$$

$$= \frac{N!}{N_1! \cdot N_2!} \cdot \rho_1(\vec{\Gamma}_1) \cdot \rho_2(\vec{\Gamma}_2)$$

M Subsysteme: $\rho(\vec{\Gamma}) = N! \cdot \prod_{k=1}^M \frac{\rho_k(\vec{\Gamma}_k)}{N_k!}$ für $N = \sum_{k=1}^M N_k$

Normiert: $1 = \int_{\mathbb{R}} \frac{\rho_k(\vec{\Gamma}_k)}{(2\pi\hbar)^{3N_k} \cdot N_k!} d\Gamma_k$

Mittelwerte: Betrachte physikalischer Observablen $f_i = f(\vec{\Gamma}_i)$ und $h_j = h(\vec{\Gamma}_j)$ im i/j Subsystem

$(i \neq j) \Rightarrow \overline{f_i + h_j} = \overline{f_i} + \overline{h_j}$ und $\overline{f_i \cdot h_j} = \overline{f_i} \cdot \overline{h_j}$ aus Unabhängigkeit

$$\text{Denn } \overline{f_i \cdot h_j} = \int \frac{f(\vec{\Gamma}_i) \cdot h(\vec{\Gamma}_j) \cdot \rho(\vec{\Gamma})}{(2\pi\hbar)^{3N} \cdot N!} d\Gamma$$

$$= \int \frac{f(\vec{\Gamma}_i) \cdot \rho_i(\vec{\Gamma}_i)}{(2\pi\hbar)^{3N_i}} d\Gamma_i \cdot \int \frac{h(\vec{\Gamma}_j) \cdot \rho_j(\vec{\Gamma}_j)}{(2\pi\hbar)^{3N_j}} d\Gamma_j$$

$$\cdot \prod_{k \neq i,j} \int \frac{\rho_k(\vec{\Gamma}_k)}{(2\pi\hbar)^{3N_k}} d\Gamma_k$$

$$= \overline{f_i} \cdot \overline{h_j} \quad \square$$

Sei f additiv (Zum Beispiel Teilchenzahl) und unser System zusammengesetzt aus M makroskopisch identischen Subsystemen: Gesamtwert

$$f = \sum_i^M f_i \Rightarrow \bar{f} = \sum_i^M \bar{f}_i = M \cdot \bar{f}_{sub}$$

Mittlere quadratische Schwankung:

$$\begin{aligned}
 \overline{(\Delta f)^2} &= \overline{(f - \bar{f})^2} \\
 &= \overline{\sum_i^M (f_i - \bar{f}_i) \cdot \sum_j^M (f_j - \bar{f}_j)} \\
 &= \overline{\sum_i^M (f_i - \bar{f}_i)^2} + \overline{\sum_{i \neq j}^M (f_i - \bar{f}_i) \cdot (f_j - \bar{f}_j)} \\
 &= \sum_i^M \overline{(\Delta f_i)^2} + \sum_{i \neq j}^M (\bar{f}_i - \bar{f}_i) \cdot (\bar{f}_j - \bar{f}_j) = M \cdot \overline{(\Delta f_{sub})^2}
 \end{aligned}$$

Genauigkeit einer Messung von f :
$$\frac{\sqrt{\overline{(\Delta f)^2}}}{\bar{f}} = \sqrt{\frac{M \cdot \overline{(\Delta f_{sub})^2}}{M \cdot \bar{f}_{sub}}} \cong M^{-1/2}$$

Für genügend große Subsysteme ist Fehler vernachlässigbar, und die Messung eines Subsystems liefert ein hinreichend gutes Ergebnis der Größe f . Jedes Subsystem verhält sich wie ein System des Ensembles: „Selbstmitteilung“

Additivität der Entropie:

$$\begin{aligned}
 Z_{\text{mikro}} &= \int \frac{\delta(H(\vec{\Gamma}) - E)}{(2\pi\hbar)^{3N} \cdot N!} d\Gamma \\
 &= \prod_i^M \int \frac{\delta(H_i(\vec{\Gamma}_i) - E_i)}{(2\pi\hbar)^{3N_i} \cdot N_i!} d\Gamma = \prod_i^M Z_{\text{mikro}}^{(i)} \\
 \Rightarrow S &= k \cdot \ln(Z_{\text{mikro}}) = \sum_i^M k \cdot \ln(Z_{\text{mikro}}^{(i)}) = \sum_i^M S^{(i)}
 \end{aligned}$$

Quantenmechanischer Fall: betrachte Fall unterscheidbare Teilchen (geht auch allgemein)

$$\begin{aligned}
 |n\rangle &= |n_1\rangle \otimes |n_2\rangle \otimes \dots \otimes |n_M\rangle \\
 \Rightarrow Z_{\text{mikro}} &= \text{Tr} \left(\delta(\hat{H} - E) \right) \\
 &= \sum_n \langle n | \delta(\hat{H} - E) | n \rangle \\
 &= \sum_{n_1, \dots, n_M} (\langle n_M | \cdot \dots \cdot \langle n_1 |) \cdot \left(\prod_i^M \delta(\hat{H}_i - E_i) \right) \cdot (|n_1\rangle \cdot \dots \cdot |n_M\rangle) \\
 &= \prod_i^M \sum_{n_i} \langle n_i | \delta(\hat{H}_i - E_i) | n_i \rangle \\
 &= \prod_i^M Z_{\text{mikro}}^{(i)}
 \end{aligned}$$

Thermodynamisches Gleichgewicht

Ein abgeschlossenes System ist mikrokanonisches Ensemble ist immer ein Gleichgewichtszustand. Ein nichtabgeschlossenes System kann stationär sein, auch wenn es nicht im Gleichgewicht ist (Zum Beispiel ein konstanter Zu- und Abfluss von Teilchen oder Wärme). Kriterium, wann ein System in Gleichgewicht ist? Wir wissen, dass im abgeschlossenen ergodischen System im Gleichgewicht die Wahrscheinlichkeitsverteilung ρ konstant sein muss. Für Gleichverteilung ist aber die Entropie maximal: Der Makrozustand abgeschlossener Systeme eines Ensembles ist genau dann ein thermodynamischer Gleichgewichtszustand, wenn die Entropie ihren maximalen Wert annimmt.

Thermodynamische Gleichgewichtsbedingungen

Beachte zwei abgeschlossene Teilsysteme, jedes im Gleichgewicht, und bringe diese in Kontakt. Sind die beiden Systeme wiederum im Gleichgewicht, so sind beide Systeme miteinander ebenfalls im Gleichgewicht.

$$\Rightarrow \text{Gesamtenergie} \quad E = E_I + E_{II} = \text{const}$$

$$\text{Weiter gilt} \quad V = V_I + V_{II} \quad \text{und} \quad N = N_I + N_{II}$$

$$\text{Mit Unabhängigkeit} \quad S = S_I + S_{II}$$

$$\text{Wir haben} \quad S_I = S_I(E_I, V_I, N_I) \quad \text{und} \quad \delta_{II} = S_{II}(E_{II}, V_{II}, N_{II})$$

$$\begin{aligned}
 \Rightarrow S &= S(E_I, V_I, N_I, E_{II}, V_{II}, N_{II}) \\
 &= S(E_I, V_I, N_I, E - E_I, V - V_I, N - N_I) \\
 &= S(E, V, N, E_I, V_I, N_I)
 \end{aligned}$$

Entropie S muss maximal sein aufgrund des Gleichgewichts. Deshalb muss S auch bezüglich E_I , V_I und N_I maximal sein:

$$\begin{aligned}
 0 &= \frac{\partial S}{\partial E_I} = \frac{\partial S}{\partial V_I} = \frac{\partial S}{\partial N_I} \\
 \Rightarrow \frac{\partial S}{\partial E_I} &= \frac{\partial S_I}{\partial E_I} + \frac{\partial S_{II}}{\partial E_I} = \frac{\partial S_I}{\partial E_I} + \frac{\partial S_{II}}{\partial E_{II}} \cdot \frac{\partial E_{II}}{\partial E_I} \quad \left| \begin{array}{l} E_{II} = E - E_I \\ E = \text{const} \end{array} \right. \\
 \Rightarrow \frac{\partial S}{\partial E_I} &= \frac{\partial S_I}{\partial E_I} + \frac{\partial S_{II}}{\partial E_{II}} \cdot \left(\underbrace{\frac{\partial E}{\partial E_I}}_{=0} - \underbrace{\frac{\partial E_I}{\partial E_I}}_{=1} \right) \\
 &= \frac{\partial S_I}{\partial E_I} - \frac{\partial S_{II}}{\partial E_{II}} = 0 \quad \left| + \frac{\partial S_{II}}{\partial E_{II}} \right. \\
 \Leftrightarrow \frac{\partial S_I}{\partial E_I} &= \frac{\partial S_{II}}{\partial E_{II}}
 \end{aligned}$$

Definieren wir die Temperatur T durch

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial S_I}{\partial E_I} = \frac{\partial S_{II}}{\partial E_{II}} &\Rightarrow \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} \Rightarrow \underline{T_I = T_{II}} \quad \text{Temperatur} \\
 \text{Genauso } \frac{\partial S_I}{\partial V_I} = \frac{\partial S_{II}}{\partial V_{II}} &\Rightarrow \frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} \Rightarrow \underline{p_I = p_{II}} \quad \text{Druck} \\
 \text{und } \frac{\partial S_I}{\partial N_I} = \frac{\partial S_{II}}{\partial N_{II}} &\Rightarrow \frac{\mu}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V} \Rightarrow \underline{\mu_I = \mu_{II}} \quad \text{chemisches Potential}
 \end{aligned}$$

Zwei Teilsysteme sind im thermodynamischen Gleichgewicht, wenn sie in Temperatur, Druck und chemischen Potential übereinstimmen.

Thermodynamischer Prozess

Starte im Gleichgewichtszustand mit Zustandsvariablen E, V und N . Öffne das System und manipulierte es. Der neue Zustand stelle man wieder ein abgeschlossenes System E', V' und N' dar. Drei Möglichkeiten der Manipulation: $\delta N, \delta A$ und δQ . Mit δ stellen wir uns kleine Änderungen vor, die aber im Allgemeinen vom Prozess abhängen können. Mit d stellen wir exakte Differentiale dar. Der Unterschied an innere Energie zwischen Anfangs- und Endgleichgewichtszustand wird damit:

$$\underline{dE = \delta Q + \delta A + \mu \cdot \delta N}$$

Wobei

$\mu \cdot \delta N$: das chemische Potential skaliert zur Änderung der Teilchenzahl.

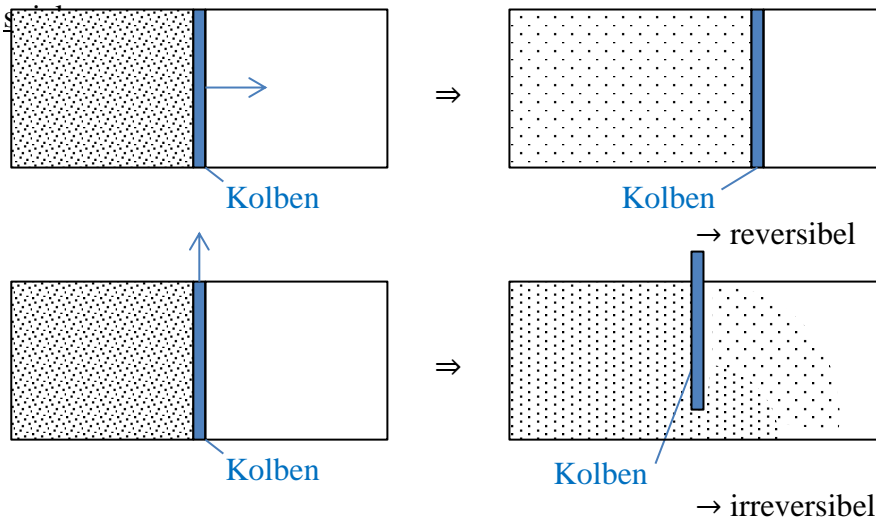
δQ : die Änderung der Unordnung des Systems.

δA die mechanische Arbeit, die am System verrichtet wird

Vergleichen wir Anfangs- und Endzustand miteinander, dann sind die Änderungen der Zustandsvariablen vollständige Differentiale dE, dV und dN .

Prozessführung: **Quasistatisch:** kleine Änderungen werden so vorgenommen, dass sich das System immer im Gleichgewicht befindet
Reversibel: der Vorgang kann differentiell und makroskopisch umgekehrt werden

Zum Bei-



Typische Phänomene der Irreversibilität sind Reibung oder Dissipation, so dass ein Teil der mechanischen Arbeit, die im System gespeichert ist, im Prozess in andere, nicht mehr als mechanische Arbeit nutzbare Energieformen (Wärme) umgewandelt wird.

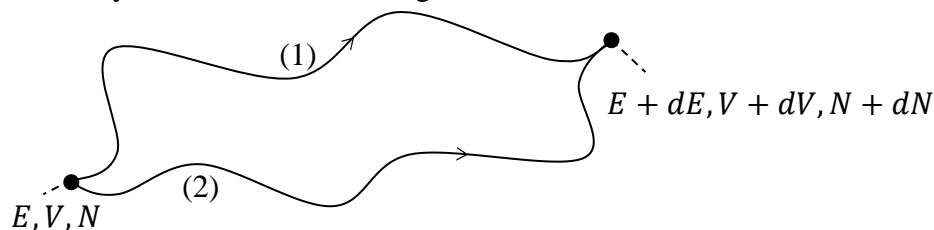
Infinitesimale Zustandsänderungen:

Alle endlichen Änderungen können als Abfolge infinitesimaler Änderungen betrachtet werden

$$E, V, N \rightarrow E + dE, V + dV, N + dN$$

wobei E, V, N und $E + dE, V + dV, N + dN$ zwei Gleichgewichtszustände sein sollen.

Bemerkung: Für jede beliebige Änderung (1) von E, V, N nach $E + dE, V + dV, N + dN$ lässt sich ein quasistatischer Ersatzprozess (2) finden, in dem das System immer im Gleichgewicht ist:



Wie ändert sich die Entropie? Man betrachte das totale differential

$$dS = dS(E, V, N) = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V, N} dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E, N} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E, V} dN \quad (*)$$

Information, welche Größen konstant gehalten werden

Man betrachte einen Prozess mit $dV = dN = 0$ keine chemische und mechanische Arbeit. Woraus folgt, dass dE nur durch eine Wärmeänderung δQ verursacht werden kann. Da keine Transformation in andere Energieformen stattfindet, ist dieser Prozess reversibel: $\delta Q = dQ_{\text{rev}}$

$$\Rightarrow dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V, N} dE \quad \text{mit unserer Definition} \quad \underline{\underline{\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V, N}}}$$

$$\Rightarrow \underline{\underline{dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}}} \quad \text{in diesem Sinne ist } 1/T \text{ ein integrierender Faktor für } dQ_{\text{rev}}$$

Betrachten wir nun den Prozess, bei den $dN = 0$ und $\delta Q = 0$ wodurch es „adiabatisch-reversibel ist“

$$\Rightarrow T dS = 0$$

$$\stackrel{(*)}{\Rightarrow} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E, N} dV = - \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V, N} dE = - \frac{1}{T} dE$$

$$\text{Da } \delta A = -p dV \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E, N} dV = \frac{p}{T} \cdot dV \quad \left| \cdot \frac{1}{dV} \right.$$

$$\Leftrightarrow \underline{\underline{\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E, N}}}$$

$$\text{Nur } dN \neq 0 \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E, V} dN = - \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V, N} dE = - \frac{1}{T} dE$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E, V} dN = - \frac{\mu}{T} dN \quad \left| \cdot \frac{1}{dN} \right.$$

$$\Leftrightarrow \underline{\underline{\frac{\mu}{T} = - \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E, V}}}$$

Woraus folgt, dass das totale Differential der Entropie sei

$$\underline{\underline{dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN}}$$

mit $\underline{\underline{dE = TdS - pdV + \mu dN}}$ beziehungsweise $\underline{\underline{dE = dQ_{\text{rev}} + dA + \mu dN}}$

Haben wir die *differentielle Form des 1. Hauptsatzes*, der eine Verknüpfung zwischen den thermodynamischen Energieformen eines reversiblen Prozesses darstellt.

Thermodynamische Entropie nach Clausius

ist $dS = dQ_{\text{rev}}/T$. Sind diese und unsere Shannonsche Definition identisch (Bezüglich S, T)? Da dQ_{rev} absolut messbar ist, ist

$$dS_{\text{stat}} \cdot T_{\text{stat}} = dS_{\text{thermo}} \cdot T_{\text{thermo}}$$

↓

Statistisches differential der Entropie skaliert zur Statistischen Temperatur = Thermodynamisches differential der Entropie skaliert zur Thermodynamischen Temperatur

Damit ist $T_{\text{stat}} = T_{\text{thermo}}$, genügt es, die Entropie zu skalieren. Gleichheit zwischen statistischen und thermodynamischen Größen ergibt sich, wenn $k = k_B = 1,3806452 \cdot 10^{-23} \frac{\text{m}^2 \text{kg}}{\text{s}^2 \text{K}}$ und $K = [T] = \text{Kelvin}$.

Für einen allgemeinen (nicht unbedingt reversiblen) Prozess muss gelten

$$dS = \frac{1}{T} dQ_{\text{rev}} \geq \frac{1}{T} dQ_{\text{irrev}}$$

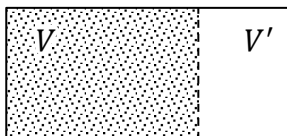
Denn für solche Prozesse gilt $dE_{\text{mech}} < \delta A$ (Umwandlung in Wärme) woraus folgt, dass für bestimmte dE sich der Anspruch an δQ verringert.

Für Kreisprozesse gilt damit

$$\oint dS = \oint \frac{1}{T} dQ_{\text{rev}} = 0 \geq \oint \frac{1}{T} dQ_{\text{irrev}}$$

Woraus folgt, dass bei irreversiblen Kreisprozesse das System wärme abgeben muss.

Man betrachte die *Expansion eines Gases*



Gas mit N wechselwirkungsfreien Teilchen (ideales Gas, das vom Volumen V (wo es äquilibriert ist) in Volumen $V + V'$ expandiert und äquilibriert. Folgt daraus eine Entropiedifferenz?

Man berechne die Entropie mittels Z_{mikro} . Der Anfangszustand sei

$$Z_{\text{mikro}}^{(1)} = \int \frac{\delta(H(\vec{\Gamma}) - E)}{(2\pi\hbar)^{3N} \cdot N!} d\Gamma$$

Der Endzustand $Z_{\text{mikro}}^{(2)}$ finde man aus Integration der Ortskoordinaten ($E = p^2/2m$):

$$Z_{\text{mikro}}^{(1)} = \frac{V^N}{(2\pi\hbar)^{3N} \cdot N} \cdot \int \delta(H(p_1, p_2, \dots) - E) d\Gamma_p$$

$$Z_{\text{mikro}}^{(2)} = \frac{(V + V')^N}{(2\pi\hbar)^{3N} \cdot N} \cdot \int \delta(H(p_1, p_2, \dots) - E) d\Gamma_p$$

Da E und N konstant sind:

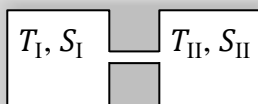
$$\begin{aligned}
 \Delta S &= S^{(2)} - S^{(1)} \\
 &= k_B \cdot \ln(Z_{\text{mikro}}^{(2)}) - k_B \cdot \ln(Z_{\text{mikro}}^{(1)}) \\
 &= k_B \cdot \ln\left(\frac{Z_{\text{mikro}}^{(2)}}{Z_{\text{mikro}}^{(1)}}\right) \\
 &= N \cdot k_B \cdot \ln\left(\frac{V + V'}{V}\right) \\
 \Rightarrow \Delta S &> 0
 \end{aligned}$$

Ist das System abgeschlossen, sodass $dQ_{\text{irrev}} = 0$, dann gilt damit für die zeitliche Entwicklung des Systems zu jedem Zeitpunkt

$$dS \geq 0$$

Woraus der *zweit Hauptsatz* folgt: Der Makrozustand eines abgeschlossenen Systems ist durch ein Maximum der Entropie im Gleichgewicht ausgezeichnet.

Temperatenausgleich



Zwei Körper, die jeweils im Gleichgewicht sind, mit Temperatur T_I und T_{II} , sind im Kontakt miteinander. Die Kopplung ist schwach, also ist eine Quasiunabhängigkeit vorhanden.

$$\begin{aligned}
 S &= S_I + S_{II} && \text{und die} \\
 &&& \text{Erhaltungssätze} \\
 E &= E_I + E_{II} \\
 V &= V_I + V_{II} \\
 N &= N_I + N_{II}
 \end{aligned}$$

Entwicklung zum Gleichgewicht zu jedem Zeitpunkt so, dass $dS > 0$. Bleiben Volumen und Teilchenzahl erhalten.

$$\begin{aligned}
 \text{Damit} \quad dS &= \left(\frac{\partial S_I}{\partial E_I}\right)_{V_I, N_I} dE_I + \left(\frac{\partial S_{II}}{\partial E_{II}}\right)_{V_{II}, N_{II}} dE_{II} \quad \left| \begin{array}{l} dE_I = d(E - E_{II}) \\ = -dE_{II} \end{array} \right. \\
 \Rightarrow dS &= \left(\frac{1}{T_I} - \frac{1}{T_{II}}\right) dE_I > 0
 \end{aligned}$$

$T_I < T_{II} \Rightarrow dE_I > 0$ Wärme geht von II nach I, bis zum Gleichgewicht, wo $T_I = T_{II}$ herrscht.

Thermodynamische Ungleichung

Man vergleiche zwischen infinitesimalen reversiblen und irreversiblen Prozessen mit $dN = 0$. Der reversible Prozess kann als quasistatistischen Ersatzprozess verstanden werden

Energieerhaltung: $dE = \delta Q_{\text{rev}} + \delta A_{\text{rev}} = \delta Q_{\text{irrev}} + \delta A_{\text{irrev}}$
 mit $dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \geq \frac{\delta Q_{\text{irrev}}}{T}$
 $\Rightarrow \delta A_{\text{rev}} \leq \delta A_{\text{irrev}}$
 mit $\delta A_{\text{rev}} = dE - T dS$ und $dQ_{\text{rev}} = T dS$
 $\Rightarrow \delta A_{\text{irrev}} \geq dE - T dS$ und $dQ_{\text{rev}} \leq T dS$

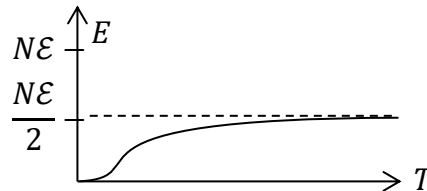
2.3 Anwendung des mikrokanonischen Ensembles

Zweizustandssystem:

Energie E , N Atome mit Besetzungszahlen $\{n_i\}$ und Energien $0, \varepsilon$. Die Gleichgewichtstemperatur sei

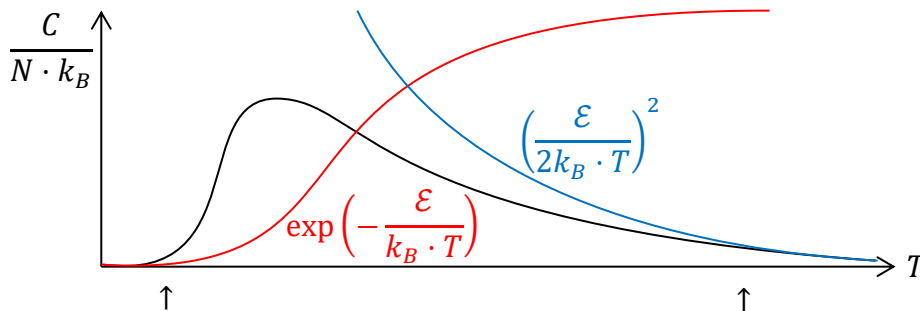
$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} \stackrel{\substack{\text{unser} \\ \text{Ergebnis} \\ \text{mit Stirling}}}{=} - \frac{k_B}{\varepsilon} \cdot \ln \left(\frac{E}{N\varepsilon - E} \right)$$

$$\Rightarrow E(T) = \frac{N \cdot \varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B \cdot T}\right) + 1}$$



Und die Wärmekapazität

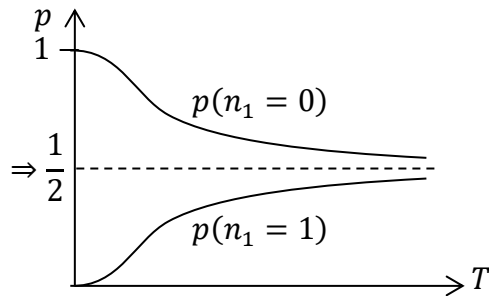
$$C = \frac{dE}{dT} = N \cdot k_B \cdot \left(\frac{\varepsilon}{k_B \cdot T} \right)^2 \cdot \frac{\exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B \cdot T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B \cdot T}\right) + 1 \right)^2}$$



↑
Typisch für Systeme mit Energiehüllen

↑
Sättigungseffekt

Einsetzen der Abhängigkeit in die unbedingte Wahrscheinlichkeit einen Zustand mit 0 oder E zu finden



$$p(0) = \frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)}$$

$$p(1) = \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)}$$

Klassisches ideales Gas

Für den gilt $H = \sum_i^{3N} p_i^2 / (2m)$

$$\Rightarrow Z_{\text{mikro}} = \int \frac{\delta(H(\vec{\Gamma}) - E)}{(2\pi\hbar)^{3N} \cdot N!} d\Gamma$$

$$\Rightarrow \xi(E) = \int_0^E Z_{\text{mikro}} dE' = \int \frac{\Theta(E - H(\vec{\Gamma}))}{(2\pi\hbar)^{3N} \cdot N!} d\Gamma \quad \text{mit } y_i = \frac{p_i}{\sqrt{m}}$$

$$\Rightarrow \xi(E) = \frac{m^{3N/2}}{(2\pi\hbar)^{3N} \cdot N!} \cdot \int \Theta\left(2E - \sum_i y_i^2\right) d^{3N}x d^{3N}y$$

$$= \frac{m^{3N/2}}{(2\pi\hbar)^{3N} \cdot N!} \cdot V^N \cdot \underbrace{\int \Theta\left(2E - \sum_i y_i^2\right) d^{3N}y}_{\text{3N-dimensionale Kugel}}$$

$$V_d = \frac{\pi^{d/2} \cdot R^d}{\Gamma(d/2 + 1)} \quad , \quad R = \sqrt{2 \cdot E} \quad , \quad d = 3N$$

$$\Rightarrow \xi(E) = \frac{m^{3N/2} \cdot V^N}{(2\pi\hbar)^{3N} \cdot N!} \cdot \frac{\pi^{3N/2} \cdot (2 \cdot E)^{3N/2}}{\frac{3N}{2} \cdot \Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)}$$

$$\Rightarrow Z_{\text{mikro}} = \frac{d}{dE} \xi(E) = \frac{V^N \cdot (2\pi \cdot m \cdot E)^{\frac{3N}{2}-1} \cdot 2\pi m}{(2\pi\hbar)^{3N} \cdot N! \cdot \Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)}$$

$$\Rightarrow S = k_B \cdot \ln(Z_{\text{mikro}})$$

$$= Nk_B \cdot \ln(V) - 3Nk_B \cdot \ln\left(W + \left(\frac{3N}{2} - 1\right)\right)$$

$$\quad \cdot \ln(2\pi \cdot m \cdot E) + k_B \cdot \ln(2\pi m) - k_B \cdot \ln(N!)$$

$$\quad - k_B \cdot \ln\left(\left(\frac{3N}{2} - 1\right)!\right)$$

Laut Stirling können wir

$$\begin{aligned}
 S &= k_B \cdot \left(N \cdot \ln(V) - 3N \cdot \ln(2\pi\hbar) + \left(\frac{3N}{2} - 1 \right) \cdot \ln(2\pi \cdot m \cdot E) \right. \\
 &\quad + \ln(2\pi m) - N \cdot (\ln(N) - 1) - \frac{1}{2} \cdot \ln(2\pi N) \\
 &\quad \left. - \left(\frac{3N}{2} - 1 \right) \cdot \left(\ln \left(\frac{3N}{2} - 1 \right) - 1 \right) - \frac{1}{2} \ln \left(2\pi \cdot \left(\frac{3N}{2} - 1 \right) \right) \right) \\
 \Rightarrow \frac{1}{T} &= \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} = k_B \cdot \left(\frac{3N}{2} - 1 \right) \cdot \frac{1}{E} \stackrel{N \gg 1}{\approx} \frac{3N}{2} \cdot k_B T \\
 \Rightarrow \frac{p}{T} &= \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} = k_B \cdot \frac{N}{V} \quad | \cdot V \cdot T \\
 \Leftrightarrow pV &= N \cdot k_B T = nRT \quad \text{welches das ideale Gasgesetz sei} \\
 \Rightarrow \frac{\mu}{T} &= \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V} = -k_B \cdot \ln \left(\frac{V}{N} \right) - k_B \cdot \ln \left(\frac{1}{\lambda^3 \cdot k_B T} \right) - k_B \cdot \ln(k_B T) \\
 &= k_B \cdot \ln \left(\frac{N}{V} \cdot \lambda^3 \cdot k_B T \cdot \frac{1}{k_B T} \right) \quad | \cdot T \\
 \Leftrightarrow \mu &= k_B T \cdot \ln \left(\lambda^3 \cdot \frac{N}{V} \right) \quad \text{mit} \quad \lambda^2 = \frac{(2\pi\hbar)^2}{2\pi \cdot m \cdot k_B T}
 \end{aligned}$$

Gleichverteilungssatz

Mit $\vec{\Gamma} = (\Gamma_1, \Gamma_2, \dots, \Gamma_{6N})$ betrachten wir Mittelwerte der Form $\left\langle \Gamma_i \cdot \frac{\partial H}{\partial \Gamma_j} \right\rangle$

$$\begin{aligned}
 \left\langle \Gamma_i \cdot \frac{\partial H}{\partial \Gamma_j} \right\rangle &= \frac{1}{\mathcal{Z}_{\text{mikro}}} \cdot \int \frac{\delta(H(\vec{\Gamma}) - E)}{(2\pi\hbar)^{3N} \cdot N!} \cdot \Gamma_i \cdot \frac{\partial H}{\partial \Gamma_j} d\Gamma \quad \left| \delta(x) = \frac{d}{dx} \Theta(x) \right. \\
 \Rightarrow &= \frac{1}{\mathcal{Z}_{\text{mikro}}} \cdot \int \frac{\frac{\partial}{\partial E} \Theta(H(\vec{\Gamma}) - E)}{(2\pi\hbar)^{3N} \cdot N!} \cdot \Gamma_i \cdot \frac{\partial H}{\partial \Gamma_j} d\Gamma \\
 &= \frac{1}{\mathcal{Z}_{\text{mikro}}} \cdot \frac{\partial}{\partial E} \int_{H \leq E} \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N} \cdot N!} \cdot \Gamma_i \cdot \frac{\partial H}{\partial \Gamma_j} d\Gamma \\
 &= \frac{1}{\mathcal{Z}_{\text{mikro}}} \cdot \frac{\partial}{\partial E} \int_{H \leq E} \frac{\Gamma_i \cdot \frac{\partial(H-E)}{\partial \Gamma_j}}{(2\pi\hbar)^{3N} \cdot N!} d\Gamma \\
 \text{mit} \quad \Gamma_i \cdot \frac{\partial(H-E)}{\partial \Gamma_j} &= \underbrace{\frac{\partial(H-E)\Gamma_i}{\partial \Gamma_j}}_{\text{im } \int_{H \leq E} \text{ liefert dieser Term nur}} - (H-E) \cdot \delta_{ij}
 \end{aligned}$$

im $\int_{H \leq E}$ liefert dieser Term nur
Oberflächenbeträge (Gauss'scher
Satz), die wegen $H = E$ zu null werden

$$\begin{aligned}
 \Rightarrow \left\langle \Gamma_i \cdot \frac{\partial H}{\partial \Gamma_j} \right\rangle &= \frac{\delta_{ij}}{\mathcal{Z}_{\text{mikro}}} \cdot \frac{\partial}{\partial E} \int \frac{E - H}{(2\pi\hbar)^{3N} \cdot N!} d\Gamma \\
 &= \frac{\delta_{ij}}{\mathcal{Z}_{\text{mikro}}} \cdot \lim_{\Delta E \rightarrow 0} \left(\frac{1}{\Delta E} \cdot \left(\int_{H \leq E + \Delta E} \frac{E + \Delta E - H}{(2\pi\hbar)^{3N} \cdot N!} d\Gamma \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. - \int \frac{E - H}{(2\pi\hbar)^{3N} \cdot N!} d\Gamma \right) \right) \\
 &= \lim_{\Delta E \rightarrow 0} \left(\frac{\delta_{ij}}{\mathcal{Z}_{\text{mikro}} \cdot (2\pi\hbar)^{3N} \cdot N!} \cdot \left(\int_{H \leq E + \Delta E} d\Gamma \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. + \frac{1}{\Delta E} \int_{E \leq H \leq E + \Delta E} (E - H) d\Gamma \right) \right) \\
 &= \lim_{\Delta E \rightarrow 0} \left(\frac{\delta_{ij} \cdot \left(\int_{H \leq E + \Delta E} d\Gamma + \frac{1}{\Delta E} \cdot \int_{E \leq H \leq E + \Delta E} (E - H) d\Gamma \right)}{\mathcal{Z}_{\text{mikro}} \cdot (2\pi\hbar)^{3N} \cdot N!} \right) \\
 \stackrel{!}{\Rightarrow} &\quad \left| \frac{1}{\Delta E} \cdot \int_{E \leq H \leq E + \Delta E} (E - H) d\Gamma \right| \leq \frac{1}{\Delta E} \cdot \int_{E \leq H \leq E + \Delta E} |E - H| d\Gamma \\
 &\leq \frac{1}{\Delta E} \cdot \int_{E \leq H \leq E + \Delta E} \Delta E d\Gamma \sim \Delta E \quad \quad \quad \text{[mit } \Delta E \rightarrow 0] \\
 \Rightarrow \left\langle \Gamma_i \cdot \frac{\partial H}{\partial \Gamma_j} \right\rangle &= \frac{\delta_{ij} \cdot \int_{H \leq E} d\Gamma}{\mathcal{Z}_{\text{mikro}} \cdot (2\pi\hbar)^{3N} \cdot N!} \equiv \delta_{ij} \cdot \frac{\bar{\mathcal{Z}}_{\text{mikro}}}{\mathcal{Z}_{\text{mikro}}} \\
 \stackrel{!}{\Rightarrow} \frac{\partial \bar{\mathcal{Z}}_{\text{mikro}}}{\partial E} &= \frac{\partial}{\partial E} \int \frac{\Theta(E - H)}{(2\pi\hbar)^{3N} \cdot N!} d\Gamma = \int \frac{\delta(E - H)}{(2\pi\hbar)^{3N} \cdot N!} d\Gamma = \mathcal{Z}_{\text{mikro}} \\
 \Rightarrow \left\langle \Gamma_i \cdot \frac{\partial H}{\partial \Gamma_j} \right\rangle &= \delta_{ij} \cdot \frac{\bar{\mathcal{Z}}_{\text{mikro}}}{\frac{\partial \bar{\mathcal{Z}}_{\text{mikro}}}{\partial E}} = \delta_{ij} \cdot \left(\frac{\partial}{\partial E} \ln(\bar{\mathcal{Z}}_{\text{mikro}}) \right)^{-1}
 \end{aligned}$$

Im hochdimensionalen Raum ist alles Volumen an der Oberfläche konzentriert. Daher hat eine Kugelschale mit Dichte δR ein Volumen

$$\delta V = \frac{\pi^{d/2}}{\Gamma(d/2 + 1)} (R^d - (R - \delta R)^d) \xrightarrow[d \rightarrow \infty]{\delta R \ll R} \frac{\delta V}{V} \approx 1$$

Mit Dicke δE um Hyperfläche

$$\begin{aligned}
 H(\vec{\Gamma}) = E &\Rightarrow \bar{\mathcal{Z}}_{\text{mikro}} \approx \mathcal{Z}_{\text{mikro}} \cdot \delta E \quad |\ln(\dots)| \\
 \Leftrightarrow \ln(\bar{\mathcal{Z}}_{\text{mikro}}) &= \ln(\mathcal{Z}_{\text{mikro}}) + \ln(\delta E) \quad \left| \frac{\partial}{\partial E}(\dots) \right| \\
 \Rightarrow \frac{\partial}{\partial E} \ln(\bar{\mathcal{Z}}_{\text{mikro}}) &= \frac{\partial}{\partial E} \ln(\mathcal{Z}_{\text{mikro}}) + \underbrace{\frac{\partial}{\partial E} \ln(\delta E)}_{=0} \\
 &= \frac{\partial}{\partial E} \ln(\mathcal{Z}_{\text{mikro}})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \left\langle \Gamma_i \frac{\partial H}{\partial \Gamma_j} \right\rangle &= \delta_{ij} \left(\frac{\partial}{\partial E} \ln(Z_{\text{mikro}}) \right)_{V,N}^{-1} \\ &= k_B \cdot \delta_{ij} \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N}^{-1} = \underline{\underline{k_B \cdot T \cdot \delta_{ij}}} \end{aligned}$$

Dies ist der Gleichverteilungssatz (Äquipartitionstheorem)

$$\begin{aligned} \text{Mit } H &= \sum_i^{3N} \frac{p_i^2}{2m_i} + V(q_1, q_2, \dots, q_{3N}) \quad \begin{matrix} m_1 = m_2 = m_3 \\ m_4 = m_5 = m_6 \end{matrix} \\ \Rightarrow \left\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\rangle &= \left\langle \frac{p_i^2}{m_i} \right\rangle = k_B \cdot T \end{aligned}$$

Für jedes Tripel sei

$$\vec{p}_\alpha = (p_i, p_{i+1}, p_{i+2}) \Rightarrow \underline{\underline{\left\langle \frac{1}{2m_\alpha} \vec{p}_\alpha^2 \right\rangle = \frac{3}{2} k_B T}}$$

Geht Γ_i mit Potenz γ in H ein, so folgt, dass mit $H_i = g\Gamma_i^\gamma$

$$\left\langle \Gamma_i \frac{\partial H}{\partial \Gamma_i} \right\rangle = \langle \gamma \cdot g\Gamma_i^\gamma \rangle = \gamma \cdot \langle H_i \rangle = k_B \cdot T \Rightarrow \langle H_i \rangle = \frac{k_B \cdot T}{\gamma}$$

Jeder quadratische Freiheitsgrad in H trägt mit $k_B T/2$ zum Gleichverteilungssatz bei. Zum Beispiel ein diatomares Molekül: $\bigcirc - \bigcirc \quad f = 7$

Virialsatz:

Wir hatten

$$\left\langle \Gamma_i \frac{\partial H}{\partial Q} \right\rangle = k_B T \delta_{ij}$$

Mit der Notation

$$\vec{p} = (p_1, p_2, p_3)$$

$$\text{folgt } \sum_{i=1}^{3N} \left\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\rangle + \underbrace{\sum_{i=1}^{3N} \left\langle q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} \right\rangle}_{-\langle q_i \cdot F_i \rangle} = 6N \cdot k_B T \quad \begin{matrix} | -6N \cdot k_B T \\ | \cdot (-1) \end{matrix}$$

da $F_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}$

$$\Leftrightarrow 3N \cdot k_B T + \underbrace{\sum_{i=1}^{3N} \langle q_i F_i \rangle}_{\text{"Clausius-Virial" (mittlere potentielle Energie)}} = 0 \quad (*)$$

Annahme: $F_i = F_i^{\text{WW}} = F_i^{\text{Wand}} = \{F_i, \text{Paarwechselwirkung}\} + \{F_i, \text{Wand}\}$
 (WW steht für Wechselwirkung)

$$\begin{aligned}
 H_{\text{WW}} &= \frac{1}{2} \cdot \sum_{i,j} \Phi(|q_i - q_j|) && \text{Paarwechselwirkung hängt} \\
 &&& \text{nur von der Relativkoordinate} \\
 &&& \text{ab: } q_{kl} = q_k - q_l \\
 \Rightarrow - \sum_{i=1}^{3N} \langle q_i F_i^{\text{WW}} \rangle &= \sum_{i=1}^{3N} \left\langle q_i \frac{\partial H_{\text{WW}}}{\partial q_i} \right\rangle \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{k,l} \left\langle q_i \cdot \frac{\partial \Phi(|q_{k,l}|)}{\partial q_{k,l}} \cdot \frac{\partial q_{k,l}}{\partial q_i} \right\rangle \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{k,l} \left\langle q_i \cdot \frac{\partial \Phi(|q_{k,l}|)}{\partial q_{k,l}} \cdot (\delta_{ki} - \delta_{li}) \right\rangle \\
 &= \frac{1}{2} \left\langle \sum_{k,l} (q_k - q_l) \cdot \frac{\partial \Phi(|q_{k,l}|)}{\partial q_{k,l}} \right\rangle
 \end{aligned}$$

Für das Wandpotential gilt $H_{\text{Wand}} = \sum_i \omega(q_i)$

$$\begin{aligned}
 \sum_{i=1}^{3N} \langle q_i F_i^{\text{Wand}} \rangle &= \sum_{i,k} \left\langle q_i \frac{\partial \omega(q_k)}{\partial q_i} \right\rangle \\
 &= \sum_{i=1}^{3N} \left\langle q_i \cdot \frac{\partial \omega(q_i)}{\partial q_i} \right\rangle \\
 &= \sum_{i=1}^N \left\langle \vec{q}_i \cdot \frac{\partial \omega(\vec{q}_i)}{\partial \vec{q}_i} \right\rangle \quad \left| \iiint_{\mathbb{R}^3} \delta(\vec{r} - \vec{q}_i) d^3r = 1 \right. \\
 \Rightarrow &= \iiint_{\mathbb{R}^3} \sum_{i=1}^N \left\langle \delta(\vec{r} - \vec{q}_i) \cdot \vec{q}_i \cdot \frac{\partial \omega(\vec{q}_i)}{\partial \vec{q}_i} \right\rangle d^3r \\
 &= \iiint_{\mathbb{R}^3} \sum_{i=1}^N \left\langle \delta(\vec{r} - \vec{q}_i) \cdot \vec{r} \cdot \frac{\partial \omega(\vec{r})}{\partial \vec{r}} \right\rangle d^3r \\
 \text{Verbleibende} & \quad \rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \langle \delta(\vec{r} - \vec{q}_i) \rangle = \left. \begin{array}{l} \text{mittlere Dichte von} \\ \text{Teilchen im Punkt } \vec{r} \end{array} \right\} \\
 \text{Summe} &
 \end{aligned}$$

Wobei $-\frac{\partial \omega}{\partial \vec{r}}$ die Kraft der Wand im Punkt \vec{r} sei wodurch $\rho(\vec{r}) \cdot \frac{\partial \omega}{\partial \vec{r}} d^3r$ die mittlere Kraft aller Teilchen des Volumenelements d^3r auf der Wand sei.
 Also

$$\begin{aligned}
 & \rho(\vec{r}) \cdot \frac{\partial \omega}{\partial \vec{r}} d^3r = p \overset{\text{Flächen-}}{\underset{\text{element}}{\vec{d}\vec{f}}} \\
 \Rightarrow & - \sum_{i=1}^N \langle \vec{q}_i, F_i^{\text{Wand}} \rangle = \iiint_{\mathbb{R}^3} \vec{r} \cdot \rho(\vec{r}) \cdot \frac{\partial \omega}{\partial \vec{r}} d^3r \\
 & = \oiint_{\mathbb{R}^2} \vec{r} \cdot p d\vec{f} = p \cdot \oiint_{\mathbb{R}^2} \vec{r} d\vec{f} \quad \left| \begin{array}{l} \text{Gausscher} \\ \text{Satz} \end{array} \right. \\
 \Leftrightarrow & = p \cdot \iiint_{\mathbb{R}^3} \vec{\nabla} \cdot \vec{r} d^3r \\
 & = p \cdot \iiint_{\mathbb{R}^3} 3 d^3r = 3p \cdot \iiint_{\mathbb{R}^3} d^3r \\
 & = 3p \cdot V \\
 (*) \Rightarrow & 0 = 3N \cdot k_B T - \frac{1}{2} \sum_{k,l} \left\langle q_{kl} \cdot \frac{\partial \Phi(|q_{kl}|)}{\partial q_{kl}} \right\rangle - 3pV \quad \left| \begin{array}{l} +3pV \\ \cdot \frac{1}{3} \end{array} \right. \\
 \Leftrightarrow & pV = Nk_B T - \frac{1}{6} \sum_{k,l} \left\langle q_{kl} \cdot \frac{\partial \Phi(|q_{kl}|)}{\partial q_{kl}} \right\rangle \\
 & \text{sei der Virialsatz für Paarwechselwirkung}
 \end{aligned}$$

Mittelwertberechnung ist schwierig. Ohne ω_2 erhält man das ideale Gas $pV = Nk_B T$. Ein anderer Spezialfall ist das van-der-Waals-Gas, mit

$$p = \frac{k_B T}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad \text{wobei} \quad v = \frac{V}{N}$$

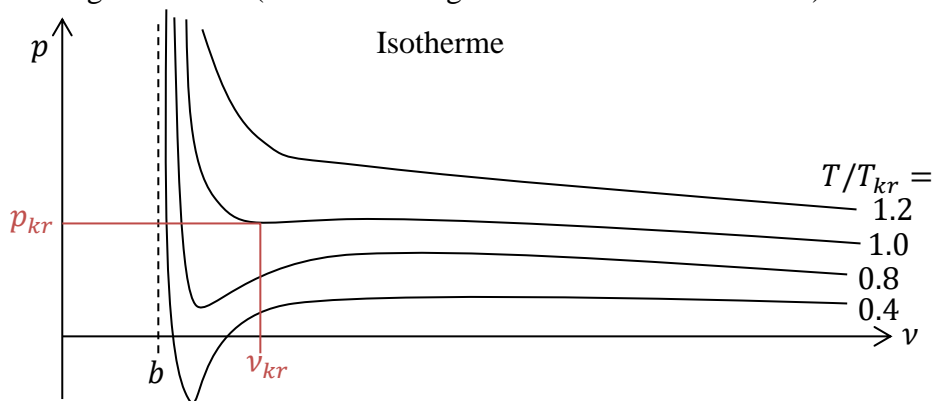
Exkurs: Das van-der-Waals-Gas:

Beschreibt den Phasenübergang zwischen Gas und Flüssig.

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

Wobei

a der attraktive Teil der Wechselwirkung (Absenkung von p) sei
 b das Eigenvolumen (verschiebt Singularität bei $v \rightarrow 0$ zu $v \rightarrow b$)



Kritische Isotherme, bei denen Maxima und Minima zusammenfallen: waagerechter Wendepunkt: p_{kr}, v_{kr} . $v = v(p)$ kann mehrdeutig (dreifach) werden \Rightarrow Physik?

Man kann die Extremwerte durch die Berechnung der Änderung bestimmen

$$\begin{aligned}
 0 &= \frac{\partial}{\partial x} p(t, v) \\
 &= -\frac{k_B T}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3} \\
 0 &= \frac{2a}{v^3} - \frac{k_B T}{v^2 - 2vb + b^2} \\
 &= \frac{-k_B T \cdot v^3 + 2a \cdot v^2 - 4ab \cdot v + 2ab^2}{v^5 - 2b \cdot v^4 + b^2 \cdot v^3} \quad | \cdot (v^5 - 2b \cdot v^4 + b^2 \cdot v^3) \\
 \Rightarrow 0 &= -k_B T \cdot v^3 + 2a \cdot v^2 - 4ab \cdot v + 2ab^2
 \end{aligned}$$

Hierbei nimmt man sich die Kubische Gleichung zunutze, welche hergeleitet werden kann durch die Regel, dass $\cos(3x) = 4 \cos^3(x) - 3 \cos(x)$ und das $\cos\left(3 \cdot \arccos\left(\cos\left(\frac{1}{3} \cdot \arccos(x)\right)\right)\right) = x$ ist.

Wir gehen von $0 = a_3 x^3 + a_2 x^2 + a_1 x + a_0 - y$

mit $a_3 = -k_B T$

$$a_2 = 2a$$

$$a_1 = -4ab$$

$$a_0 = 2ab^2$$

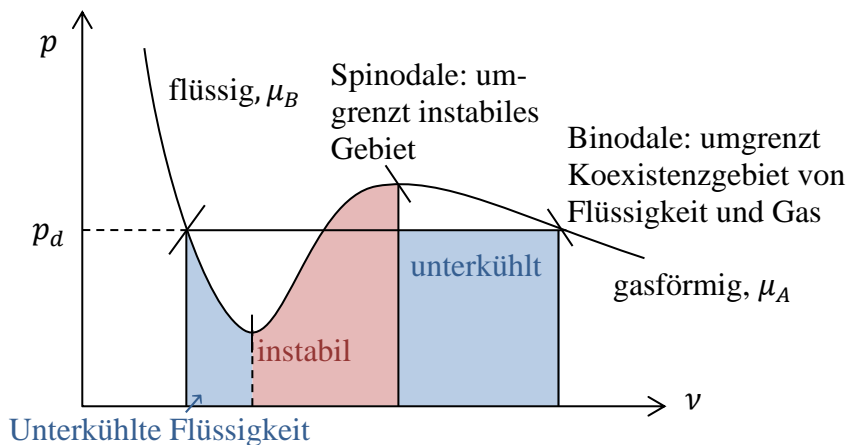
$$\begin{aligned}
 x_{1,2,3} &= -\frac{a_2}{3a_3} + 2 \cdot \sqrt{\left(\frac{a_2}{3a_3}\right)^2 - \frac{a_1}{3a_3}} \\
 &\quad \cdot \cos\left(\frac{1}{3} \cdot \arccos\left(-\frac{1}{2} \cdot \frac{\frac{2a_2^3}{27a_3^3} - \frac{a_2 a_1}{3a_3^2} + \frac{a_0}{a_3}}{\left(\sqrt{\left(\frac{a_2}{3a_3}\right)^2 - \frac{a_1}{3a_3}}\right)^3}\right) + \frac{2\pi}{3} \cdot \{0,1,2\}\right) \\
 \Rightarrow v_{1,2,3} &= \frac{2a}{3k_B T} + 2 \sqrt{\left(\frac{2a}{3k_B T}\right)^2 - \frac{4ab}{3k_B T}} \\
 &\quad \cdot \cos\left(\frac{1}{3} \cdot \arccos\left(-\frac{-\frac{16a^3}{27k_B^3 T^3} + \frac{8a^2 b}{3k_B^2 T^2} - \frac{2ab^2}{k_B T}}{2 \left(\sqrt{\left(\frac{2a}{3k_B T}\right)^2 - \frac{4ab}{3k_B T}}\right)^3}\right) + \frac{2\pi}{3} \cdot \{0,1,2\}\right)
 \end{aligned}$$

Hierbei betrachten wir, dass $v_1 = v_3$ sein muss und daher

$$\begin{aligned}
 & \cos\left(\frac{4\pi + \arccos(x)}{3}\right) = \cos\left(\frac{2\pi - \arccos(x)}{3}\right) \\
 \Rightarrow & \cos\left(\frac{\arccos(x)}{3}\right) = \cos\left(\frac{2\pi - \arccos(x)}{3}\right) && |\arccos(\dots)| \\
 \Leftrightarrow & \arccos(x) = 2\pi - \arccos(x) && |\cdot 3| \\
 \Leftrightarrow & 2 \cdot \arccos(x) = 2\pi && | + \arccos(x) | \\
 \Leftrightarrow & \arccos(x) = \pi && | \cdot 1/2 | \\
 \Leftrightarrow & x = -1 && |\cos(\dots)| \\
 \Rightarrow & -1 = -\frac{16a^3}{27k_B^3T^3} + \frac{8a^2b}{3k_B^2T^2} - \frac{2ab^2}{k_B T} && \left| \left(-\left(\sqrt{\left(\frac{2a}{3k_B T}\right)^2 - \frac{4ab}{3k_B T}} \right)^3 \right) \right. \\
 & \qquad \qquad \qquad \left. 2 \left(\sqrt{\left(\frac{2a}{3k_B T}\right)^2 - \frac{4ab}{3k_B T}} \right) \right. \\
 \Leftrightarrow & \left(\sqrt{\left(\frac{2a}{3k_B T}\right)^2 - \frac{4ab}{3k_B T}} \right)^3 = -\frac{16a^3}{27k_B^3T^3} + \frac{8a^2b}{3k_B^2T^2} - \frac{2ab^2}{k_B T}
 \end{aligned}$$

wodurch $v_1 = v_{kr}$ sein muss und alle anderen variablen aus der obigen Gleichung zu bestimmen sei.

Maxwellkonstruktion



Aus der mechanischen Stabilität folgt, dass die Kompressibilität positiv sein muss:

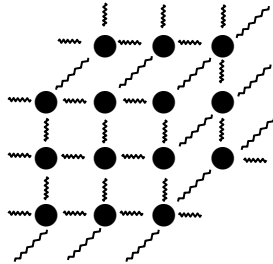
$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \stackrel{!}{>} 0 \quad \Leftrightarrow \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \stackrel{!}{<} 0$$

linke Seite: $v_B(T, p)$ und chemisches Potential $\mu_B(T, p) = \mu_B(v_B(T, p), T)$

rechte Seite: $v_A(T, p)$ und $\mu_A(T, p) = \mu_A(v_A(T, p), T)$

Aus niedrigem Druck folgt Gas woraus folgt, dass v_A den gasförmigen Zustand beschreibt.

Thermodynamik des idealen Festkörpers



Festkörper mit N Atomen, verbunden durch harmonische Potentiale, einem $3N$ -dimensionalen Ortsvektor \vec{Q} und einem $3N$ -dimensionalen Impulsvektor \vec{P} . Für die Ruhelage \vec{Q}_0 gilt

$$\frac{\partial V(\vec{Q}_0)}{\partial \vec{Q}_0} = 0 \quad \text{mechanisches Gleichgewicht}$$

Durch geeignete Wahl von $V(\vec{Q}_0) = 0$ (Potential!) ist niedrigste Ordnung um Gleichgewicht

$$V(\vec{Q}) = \frac{1}{2} \cdot \sum_{i,j=1}^{3N} \underbrace{\frac{\partial V(\vec{Q})}{\partial Q_i \partial Q_j} \Big|_{\vec{Q}_0}}_{\substack{\equiv \kappa_{ij} \text{ "dynamische Matrix", im einfachsten Fall die} \\ \text{hooksche Konstante}}} \cdot (Q_i - Q_{i,0}) \cdot (Q_j - Q_{j,0})$$

Außerdem

$$H_{\text{kin}} = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{P}_i^2}{2m_i} = \frac{1}{2} \cdot \sum_{i,j=1}^{3N} P_i \underbrace{T_{ij}}_{\substack{\uparrow \\ \text{inverse Massenmatrix}}} P_j$$

$$H = H_{\text{kin}} + V = \frac{1}{2} \cdot \sum_{i,j=1}^{3N} P_i T_{ij} P_j + \frac{1}{2} \cdot \sum_{i,j=1}^{3N} \delta Q_i \kappa_{ij} \delta Q_j$$

mit $\delta Q_i = Q_i - Q_{i,0} \equiv \eta_i$ und $\pi_i = \frac{\dot{\eta}_i}{m_i}$

$$\Rightarrow H = \frac{1}{2} \cdot \sum_{i,j}^{3N} \left(\frac{\pi_i^2}{m_i} + m_i \omega_i^2 \eta_i^2 \right)$$

Für die Normalform
 T_{ij}, κ_{ij} diagonal und
 $\kappa_{ij} = m_i \omega_i^2$

$$\mathcal{Z}_{\text{mikro}} = \mathcal{Z}_{\text{mikro}}(E) = \int \frac{\delta(H(\vec{\Gamma}) - E)}{(2\pi\hbar)^{3N}} d\Gamma$$

Hier tritt $N!$ Nicht im Nenner auf, da alle Teilchen durch ihre Ruhelage eindeutig gekennzeichnet sind.

$$\xi(E) = \int_0^E \mathcal{Z}_{\text{mikro}}(E') dE' = \int \frac{\Theta(E - H(\vec{\Gamma}))}{(2\pi\hbar)^{3N}} d\Gamma$$

Mit $\vec{\Gamma} = (\pi_i, \eta_i) \rightarrow \vec{\Gamma}' = (x_i, y_i)$ wobei $x_i = \sqrt{m_i \omega_i^2} \cdot \eta_i$ und $y_i = \frac{\pi_i}{\sqrt{m_i}}$

$$\Rightarrow d\Gamma' = d^{3N}x d^{3N}y = \left(\prod_i^{3N} \omega_i \right) d^{3N}\pi d^{3N}\eta = \left(\prod_i^{3N} \omega_i \right) d\Gamma$$

$$\Rightarrow \xi(E) = \left(\prod_i^{3N} \omega_i^{-1} \right) \cdot \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \cdot \int \Theta \left(2E - \sum_i^{3N} (x_i^2 + y_i^2) \right) d\Gamma'$$

Ist Volumen einer $6N$ -Dimensionalen Kugel mit Radius $R = \sqrt{2E}$

$$V_d = \frac{\pi^{d/2}}{\Gamma(\frac{d}{2} + 1)} = \frac{\pi^{3N}}{\Gamma(3N + 1)} \cdot (2E)^{3N}$$

$$\Rightarrow \xi(E) = \left(\prod_i^{3N} \omega_i^{-1} \right) \cdot \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \cdot \frac{\pi^{3N}}{\Gamma(3N + 1)} \cdot (2E)^{3N}$$

$$= \frac{1}{\Gamma(3N + 1)} \cdot \prod_i^{3N} \left(\frac{E}{\hbar \cdot \omega_i} \right)$$

$$\Rightarrow \mathcal{Z}_{\text{mikro}}(E) = \frac{d}{dE} \xi(E) = \frac{1}{E \cdot \Gamma(3N)} \cdot \prod_i^{3N} \left(\frac{E}{\hbar \cdot \omega_i} \right)$$

$$\Rightarrow S = k_B \cdot \ln(\mathcal{Z}_{\text{mikro}}) = k_B \cdot \sum_i^{3N} \left(\ln \left(\frac{E}{\hbar \cdot \omega_i} \right) \right) - k_B \cdot \ln(E) - k_B \cdot \ln(\Gamma(3N))$$

nach Stirling sei $\ln(\Gamma(Z + 1)) \approx Z \cdot (\ln(Z) - 1) + \frac{1}{2} \cdot \ln(2\pi \cdot Z)$

$$\Rightarrow S = k_B \cdot \sum_i^{3N} \left(\ln \left(\frac{E}{\hbar \cdot \omega_i} \right) \right) - k_B \cdot \ln(E) - k_B \cdot (3N - 1) \cdot (\ln(3N - 1) - 1) + \frac{k_B}{2} \cdot \ln(2\pi \cdot (3N - 1)) \quad |N \gg 1$$

$$\Rightarrow \approx k_B \cdot \sum_i^{3N} \left(\ln \left(\frac{E}{\hbar \cdot \omega_i} \right) \right) - k_B \cdot \ln(E) - k_B \cdot 3N \cdot (\ln(3N) - 1) + \frac{k_B}{2} \cdot \ln(3N) + \frac{k_B}{2} \cdot \ln(2\pi) = \text{const}$$

Gleichgewichtstemperatur des idealen Festkörpers:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} = k_B \cdot \sum_i^{3N} \left(\frac{1}{E} \right) - \frac{k_B}{E} = k_B \cdot \frac{3N-1}{E} \approx 3Nk_B \cdot \frac{1}{E}$$

$\Rightarrow \underline{E = 3N \cdot k_B \cdot T}$ analog Gleichverteilungssatz mit $6N$ quadratischen Freiheitsgraden

Gleichgewichtsdruck: $\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)$

Da im Mittel alle Teilchen im Gleichgewicht sind, wodurch es keinen Druck gibt. Was ist aber mit dem chemischen Potential? Im Allgemeinen ist das schwierig, wenn ω_i verschieden ist, da sich bei der Teilchenänderung das Frequenzspektrum verändern kann.

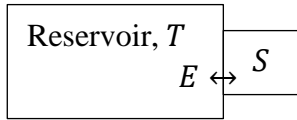
Einsteinscher Festkörper

$\omega_i = \omega$ alle ω_i sind identisch

$$\Rightarrow S = k_B \cdot 3N \cdot \ln \left(\frac{E}{\hbar \cdot \omega} \right) - k_B \cdot \ln(E) - k_B \cdot 3N \cdot (\ln(3N) - 1) + \frac{k_B}{2} \cdot \ln(3N)$$

$$\Rightarrow \frac{\mu}{T} = - \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V} = -3k_B \cdot \ln \left(\frac{E}{3N \cdot \hbar \cdot \omega} \right)$$

3. Kanonisches Ensemble



Kein Austausch von Teilchen. Das Teilchenvolumina ist konstant.

Bad(?) mit System S im Gleichgewicht, das heißt Temperatur T fest vorgegeben. E kann ausgetauscht werden. Aufgrund des Gleichgewichts, sind auch S und R selbst im Gleichgewicht. Für das Gesamtsystem R und S gilt:

$$H_{R+S} = H_{R+S}(\vec{\Gamma}, \vec{\Gamma}_R) = \overbrace{H(\vec{\Gamma})}^{\text{bei } S \text{ lassen wir den Index weg}} + \underbrace{H_{\text{WW}}(\vec{\Gamma}, \vec{\Gamma}_R)}_{\text{vernachlässigbar, da sowohl } R \text{ und } S \text{ groß ist. daher folgt, dass die Wechselwirkung von der Ordnung } N^{2/3}/N \rightarrow 0 \text{ ist}} + H_R(\vec{\Gamma}_R)$$

Für die Gesamtenergie gilt $E_{R+S} = E + E_R = \text{const}$ wodurch das Gesamtsystem ein mikrokanonisches System sei. Bis auf Normierung ist somit

$$\rho_{R+S}(\vec{\Gamma}, \vec{\Gamma}_R) \sim \delta(H(\vec{\Gamma}) + H_R(\vec{\Gamma}_R) - E_{R+S})$$

Wobei die Information über S interessant sei

$$\begin{aligned} \rho(\vec{\Gamma}) &\sim \int \frac{\rho_{R+S}(\vec{\Gamma}, \vec{\Gamma}_R)}{(2\pi\hbar)^{3N_R} \cdot N_R!} d\Gamma_R \\ &\sim \int \frac{\delta(H(\vec{\Gamma}) + H_R(\vec{\Gamma}_R) - E)}{(2\pi\hbar)^{3N_R} \cdot N_R!} d\Gamma_R \quad \left| \begin{array}{l} \text{Erweitern mit} \\ 1 = \int \delta(H_R(\vec{\Gamma}_R) - E_R) dE_R \end{array} \right. \\ \Rightarrow \rho(\vec{\Gamma}) &\sim \iint \delta(H(\vec{\Gamma}) + H_R(\vec{\Gamma}_R) - E_{R+S}) \cdot \delta(H_R(\vec{\Gamma}_R) - E_R) d\Gamma_R dE_R \\ &\sim \int \delta(H(\vec{\Gamma}) + E_R - E_{R+S}) dE_R \cdot \underbrace{\int \delta(H_R(\vec{\Gamma}_R) - E_R) d\Gamma_R}_{=Z_{\text{mikro},R}(E_R)} \\ &\sim \int \delta(H(\vec{\Gamma}) + E_R - E_{R+S}) \cdot Z_{\text{mikro},R}(E_R) dE_R \\ \Rightarrow \rho(\vec{\Gamma}) &\sim \int \delta(H(\vec{\Gamma}) + E_R - E_{R+S}) \cdot e^{S_R(E_R)/k_B} dE_R \quad (\text{Man werte nun die } \delta\text{-Funktion aus}) \\ &\sim \exp\left(\frac{1}{k_B} \cdot S_R(E_{R+S} - H(\vec{\Gamma}))\right) \end{aligned}$$

Das Reservoir ist angenommen sehr groß

$$\begin{aligned} \Rightarrow \quad E_{R+S} \gg H(\vec{\Gamma}) &\Rightarrow \text{Die Entwicklung von } S \text{ sei:} \\ S_R(E_{R+S} \cdot H(\vec{\Gamma})) &= S_R(E_{R+S}) - \frac{\partial S_R(E_{R+S})}{\partial E_{R+S}} \cdot H(\vec{\Gamma}) + \dots \\ \Rightarrow \quad \rho(\vec{\Gamma}) &\sim \exp\left(\frac{S_R(E_{R+S})}{k_B} - \frac{1}{k_B} \cdot \frac{\partial S_R(E_{R+S})}{\partial E_{R+S}} \cdot H(\vec{\Gamma})\right) \\ \text{Schließlich ist } E_{R+S} &\approx E_R \\ \Rightarrow \quad \frac{\partial S_R(E_{R+S})}{\partial E_{R+S}} &= \frac{\partial S_R(E_R)}{\partial E_R} = \frac{1}{T} \\ \Rightarrow \quad \rho(\vec{\Gamma}) &= \underline{\underline{\text{const} \cdot \exp\left(-\frac{H(\vec{\Gamma})}{k_B \cdot T}\right)}} \end{aligned}$$

Wahrscheinlichkeitsdichte der Mikrozustände $\vec{\Gamma}$ des Systems S . Mit Boltzmann-Faktor $\beta = \frac{1}{k_B \cdot T}$ ist

$$\underline{\underline{\rho(\vec{\Gamma}) = \frac{1}{Z_{\text{kan}}} \cdot e^{-\beta \cdot H(\vec{\Gamma})}}} \quad \text{mit dem kanonischen Zustandsintegral} \quad \underline{\underline{Z_{\text{kan}} = \int \frac{e^{-\beta \cdot H(\vec{\Gamma})}}{(2\pi\hbar)^{3N} \cdot N!} d\Gamma}}$$

Im Quantenmechanischen Fall sei es

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z_{\text{kan}}} \cdot \exp(-\beta \hat{H}) \quad , \quad Z_{\text{kan}} = \text{Tr}(\exp(-\beta \hat{H}))$$

3.1 Thermodynamische Zustandsgrößen im kanonischen Ensemble

Entropie: $S_{\text{kan}} = -k_B \cdot \langle \ln(\rho) \rangle$ Nach der Shannon-Definition
Was ist mit der Gleichheit zur
thermodynamischen Entropie?

$$\begin{aligned} &= -k_B \cdot \int \frac{\rho(\vec{\Gamma}) \cdot \ln(\rho(\vec{\Gamma}))}{(2\pi\hbar)^{3N} \cdot N!} d\Gamma \\ &= -k_B \cdot \int \frac{e^{-\beta \cdot H}}{\mathcal{Z}_{\text{kan}}} \cdot \ln\left(\frac{e^{-\beta \cdot H}}{\mathcal{Z}_{\text{kan}}}\right) \cdot \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N} \cdot N!} d\Gamma \\ &= k_B \cdot \int \frac{e^{-\beta \cdot H}}{\mathcal{Z}_{\text{kan}}} \cdot \frac{\beta \cdot H + \ln(\mathcal{Z}_{\text{kan}})}{(2\pi\hbar)^{3N} \cdot N!} d\Gamma \\ &= k_B \beta \cdot \int \frac{H}{(2\pi\hbar)^{3N} \cdot N!} \cdot \frac{e^{-\beta \cdot H}}{\mathcal{Z}_{\text{kan}}} d\Gamma + k_B \cdot \ln(\mathcal{Z}_{\text{kan}}) \end{aligned}$$

Quantenmechanischer Fall: $S_{\text{kan}} = -k_B \cdot \text{Tr}(\hat{\rho} \cdot \ln(\hat{\rho}))$
 $= k_B \cdot \beta \cdot \text{Tr}(\hat{H} \cdot \hat{\rho}) + k_B \cdot \ln(\mathcal{Z}_{\text{kan}})$

Mit der mittleren Energie des Systems S :

$$E = \bar{H} = \langle H \rangle = \int \frac{H \cdot \rho(\vec{\Gamma})}{(2\pi\hbar)^{3N} \cdot N!} d\Gamma \quad \text{beziehungsweise} \quad \langle H \rangle = \text{Tr}(\hat{\rho} \cdot \hat{H})$$

und wegen
$$\begin{aligned} E &= -\frac{1}{\mathcal{Z}_{\text{kan}}} \cdot \frac{\partial}{\partial \beta} \int \frac{e^{-\beta \cdot H}}{(2\pi\hbar)^{3N} \cdot N!} d\Gamma \\ &= -\frac{1}{\mathcal{Z}_{\text{kan}}} \cdot \frac{\partial}{\partial \beta} \mathcal{Z}_{\text{kan}} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln(\mathcal{Z}_{\text{kan}}) \end{aligned}$$

beziehungsweise
Quantenmechanisch:
$$\begin{aligned} E &= -\frac{1}{\mathcal{Z}_{\text{kan}}} \cdot \frac{\partial}{\partial \beta} \text{Tr}(\exp(-\beta \cdot \hat{H})) \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln(\mathcal{Z}_{\text{kan}}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow S_{\text{kan}} &= k_B \cdot \beta \cdot E + k_B \cdot \ln(\mathcal{Z}_{\text{kan}}) \\ &= \frac{E}{T} + k_B \cdot \ln(\mathcal{Z}_{\text{kan}}) \\ &= \underline{\underline{-k_B \cdot \left(\beta \cdot \frac{\partial}{\partial \beta} - 1 \right) \ln(\mathcal{Z}_{\text{kan}})}} \end{aligned}$$

aus $-k_B T \cdot \ln(\mathcal{Z}_{\text{kan}}) = E - T \cdot S_{\text{kan}}$ definieren wir die

Freie Energie $F \quad F \equiv E - T \cdot S$

$$\Rightarrow F = \underline{\underline{-k_B T \cdot \ln(\mathcal{Z}_{\text{kan}})}}$$

3.2 Anschluss an das mikrokanonische Ensemble: Äquivalenz der Entropie

Wir betrachten den thermodynamischen Limes $N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty$ und das $N/V = \text{const.}$ Start: Schwankungen um die mittlere Energie

$$\begin{aligned} \bar{H} &= E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln(\mathcal{Z}_{\text{kan}}) \\ \overline{SH^2} &= \overline{(H - \bar{H})^2} = \overline{H^2} - \bar{H}^2 \\ \text{und } \overline{H^2} &= \int \frac{H^2}{(2\pi\hbar)^{3N} \cdot N!} \cdot \frac{e^{-\beta \cdot H}}{\mathcal{Z}_{\text{kan}}} d\Gamma \\ &= \frac{1}{\mathcal{Z}_{\text{kan}}} \cdot \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \int \frac{e^{-\beta \cdot H}}{(2\pi\hbar)^{3N} \cdot N!} d\Gamma = \frac{1}{\mathcal{Z}_{\text{kan}}} \cdot \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \mathcal{Z}_{\text{kan}} \\ \Rightarrow \overline{SH^2} &= \frac{1}{\mathcal{Z}_{\text{kan}}} \cdot \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \mathcal{Z}_{\text{kan}} - \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \ln(\mathcal{Z}_{\text{kan}}) \right)^2 \\ &= \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{\mathcal{Z}_{\text{kan}}} \cdot \frac{\partial \mathcal{Z}_{\text{kan}}}{\partial \beta} \right) = \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln(\mathcal{Z}_{\text{kan}}) \\ \Rightarrow \overline{SH^2} &= -\frac{\partial E}{\partial \beta} \end{aligned}$$

Schwankung um den Mittelwert: $\frac{\sqrt{\overline{\delta H^2}}}{\bar{H}} = \frac{\sqrt{\left| \frac{\partial E}{\partial \beta} \right|}}{E} = \sqrt{\frac{1}{E} \cdot \left| \frac{\partial}{\partial \beta} \ln(E) \right|}$

Da $E \sim N$: $\frac{\sqrt{\overline{\delta H^2}}}{\bar{H}} \sim \frac{\sqrt{N}}{N} = N^{-1/2}$ wodurch die Schwankung von E marginal sei

Daher wird die Schale im Phasenraum um $\bar{H} = E$ sehr scharf. Aufgrund dessen, gibt es keine Unterscheidung mehr vom mikrokanonischen Fall, wo die Schale unendlich scharf ist $\Rightarrow S_{\text{kan}} = S_{\text{mikro}}$

3.3 Totales Differential der Freien Energie

Aus $F = E - TS \Rightarrow dF = dE - TdS - SdT$ und somit mit

$$dE = TdS - pdV + \mu dN \Rightarrow dF = -SdT - pdV + \mu dN$$

$$\Rightarrow F = F(T, V, N) \Rightarrow S_{\text{kan}} = S_{\text{kan}}(T, V, N)$$

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

Die vollständige Äquivalenz erfolgt unter Beachtung, dass zum Beispiel im mikrokanonischen Fall $S_{\text{mikro}}(E, V, N)$ umgeformt werden kann, so dass

$$T = T(E, V, N) \quad \Rightarrow \quad S_{\text{kan}}(T, V, N) = S_{\text{kan}}(T(E, V, N), V, N)$$

Auch von den Bestandsvariablen E, V, N abhängt. Die *natürlichen* Zustandsvariablen für F sind aber T, V, N , wie man aus dF erkennt. Siehe später, wenn wir die Legendretransformation besprechen.

$$\begin{aligned} \text{Ferner ist} \quad E &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln(\mathcal{Z}_{\text{kan}}) = -\left(\frac{\partial}{\partial T} \ln(\mathcal{Z}_{\text{kan}})\right) \cdot \frac{\partial T}{\partial \beta} = k_B T^2 \cdot \frac{\partial}{\partial T} \ln(\mathcal{Z}_{\text{kan}}) \\ \Rightarrow \quad E &= \underline{\underline{-T^2 \cdot \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N}}} \end{aligned}$$

Wärmekapazität

bei konstanten Volumen (isochore Wärmekapazität) sei:

$$\begin{aligned} C_V &= \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,N} = -\frac{\partial}{\partial T} \left(T^2 \cdot \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N}\right) \\ &= -\frac{\partial}{\partial T} \left(T \cdot \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} - F\right) \\ &= \underline{\underline{-T \cdot \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_{V,N}}} \\ \text{oder} \quad C_V &= \underline{\underline{T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N}}} \end{aligned}$$

3.4 Subsysteme

M quasiunabhängige Subsysteme:

$$\begin{aligned} H &= \sum_{m=1}^M H_m(\vec{\Gamma}_m) \quad , \quad \vec{\Gamma} = \{\vec{\Gamma}_1, \vec{\Gamma}_2, \dots, \vec{\Gamma}_M\} \\ \Rightarrow \quad d\vec{\Gamma} &\rightarrow \prod_{m=1}^M d\vec{\Gamma}_m \quad \text{und} \quad (2\pi\hbar)^{3N} \rightarrow \prod_{m=1}^M (2\pi\hbar)^{3N_m} \end{aligned}$$

Der Gibbs-Korrekturfaktor wird $\prod_{m=1}^M N_m!$

$$\Rightarrow Z_{\text{kan}} = \int \frac{e^{-\beta \cdot H}}{(2\pi\hbar)^{3N} \cdot \prod_{m=1}^M N_m!} d\Gamma = \prod_{m=1}^M Z_{\text{kan}}^m$$

wo $Z_{\text{kan}}^m = \int \frac{e^{-\beta \cdot H}}{(2\pi\hbar)^{3N_m} \cdot N_m!} d\Gamma_m$

\Rightarrow Gesamte freie Energie $F = \sum_{m=1}^M F_m$

Analog im quantenmechanischen Fall: $Z_{\text{kan}} = \prod_{m=1}^M \text{Tr}(e^{-\beta \cdot \hat{H}_m}) = \prod_{m=1}^M Z_{\text{kan}}^m$

3.5 Ideales Gas

Klassischer Fall: Es gibt weder innere Freiheitsgrade, noch Wechselwirkungen. Gas aus M Komponenten mit $a = 1, 2, \dots, M$ mit N_a Teilchen

$$H(\vec{\Gamma}) = \sum_{a=1}^M \sum_{i=1}^{3N_a} \frac{p_{i,a}^2}{2m_a}, \text{ Faktorisierung von } Z_{\text{kan}} = \prod_{a=1}^M Z_{\text{kan}}^a$$

und $Z_{\text{kan}}^a = \int \frac{\exp\left(-\beta \cdot \sum_{i=1}^{3N_a} \frac{p_{i,a}^2}{2m_a}\right)}{(2\pi\hbar)^{3N_a} \cdot N_a!} d\Gamma_a = \frac{1}{N_a!} \cdot \prod_{i=1}^{3N_a} Z_{\text{kan}}^{a,i}(T, V, I)$

mit $Z_{\text{kan}}^{a,i}(T, V, I) = \int \frac{\exp\left(-\sum_{i=1}^3 \frac{p_{i,a}^2}{2m_a}\right)}{(2\pi\hbar)^3} d\Gamma_{a,i} \stackrel{\text{ideale Teilchen}}{=} \int \frac{\exp\left(-\beta \cdot \frac{\vec{p}^2}{2m_a}\right)}{(2\pi\hbar)^3} d^3p d^3q$
 $= Z_{\text{kan}}^a(T, V, I)$

Ortsintegral in $Z_{\text{kan}}^a(T, V, I)$ liefert Faktor V

Impulsintegral:
$$\int \frac{\exp\left(-\beta \cdot \frac{\vec{p}^2}{2m_a}\right)}{(2\pi\hbar)^3} d^3p = \prod_{i=1}^3 \int_{\mathbb{R}} \frac{\exp\left(-\beta \cdot \frac{p_i^2}{2m_a}\right)}{(2\pi\hbar)^3} dp_i$$

$$= \sqrt{\frac{2\pi \cdot m_a}{\beta \cdot (2\pi\hbar)^2}}$$

$$= \sqrt{\frac{2\pi \cdot m_a \cdot k_B T}{(2\pi\hbar)^2}}$$

Thermische Wellenlänge
$$\lambda_C = \sqrt{\frac{(2\pi\hbar)^2}{2\pi \cdot m_a \cdot k_B T}}$$

\Rightarrow
$$Z_{\text{kan}}^a(T, V, I) = \frac{V}{\lambda_a^3}$$

aus
$$Z_{\text{kan}}^a(T, V, N_a) = \frac{V^{N_a}}{N_a! \cdot \lambda_a^{3N_a}}$$

folgt
$$Z_{\text{kan}}(T, V, N_1, \dots, N_m) = \prod_{a=1}^M \frac{V^{N_a}}{N_a! \cdot \lambda_a^{3N_a}}$$

$$F = \sum_{a=1}^M F_a - \sum_{a=1}^M -k_B T \cdot \ln\left(\frac{V^{N_a}}{N_a! \cdot \lambda_a^{3N_a}}\right)$$

laut Stirling
$$= -k_B T \cdot \sum_{a=1}^M N_a \cdot \left(\ln\left(\frac{V^{N_a}}{N_a! \cdot \lambda_a^{3N_a}}\right) + 1\right)$$

\Rightarrow
$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T, N} = \frac{k_B T}{V} \cdot \sum_{a=1}^M N_a \Rightarrow \underline{\underline{pV = N \cdot k_B T}}$$

Dies ist unabhängig von der chemischer Zusammensetzung, da der Gleichverteilungssatz nur von N abhängt

Entropie der a -ten Komponente
$$S_a = -\left(\frac{\partial F_a}{\partial T}\right)_{V, N} = k_B N_a \cdot \left(\ln\left(\frac{V}{N_a \cdot \lambda_a^3}\right) + \frac{5}{2}\right)$$

$$E = -T^2 \cdot \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{F}{T}\right)_{V, N} = -T^2 \cdot \sum_{a=1}^M \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{F_a}{T}\right)_{V, N}$$

$$= k_B T^2 \cdot \left(\sum_{a=1}^M N_a\right) \cdot \frac{3}{2T} = \frac{3}{2} k_B T \cdot \sum_{a=1}^M N_a \quad \text{wie es sein muss}$$

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V, N} = \frac{3}{2} N k_B$$

Einzelne Komponenten: Partialdruck p_a ;

$$\begin{aligned}
 p_a \cdot V = N_a \cdot k_B T &\quad \Rightarrow \quad p = \sum_{a=1}^M p_a \\
 E_a = \frac{3}{2} N_a \cdot k_B T &\quad \Rightarrow \quad E = \sum_{a=1}^M E_a \\
 C_V^a = \frac{3}{2} N_a \cdot k_B &\quad \Rightarrow \quad C_V = \sum_{a=1}^M C_V^a
 \end{aligned}$$

chemisches Potential $\mu_A = \left(\frac{\partial F}{\partial N_a} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial F_a}{\partial N_a} \right)_{T,V} = -k_B T \cdot \ln \left(\frac{V}{N_a \cdot \lambda_a^3} \right)$

Mischungsentropie

Totale freie Energie zweier idealer Gase, die zuerst in Volumina V_a, V_b sind und dann in Gesamtvolumen $V = V_a + V_b$ vermischt werden.

$$F_{a|b} = -k_B T \cdot \left(N_{a|b} \cdot \ln \left(\frac{V_{a|b}}{\lambda_{a|b}^3} \right) - \ln(N_{a|b}!) \right)$$

→ obiges Ergebnis ohne Stirlingapproximation

$$\begin{aligned}
 \Rightarrow F_{a+b} &= -k_B T \cdot \left(N_a \cdot \ln \left(\frac{V}{\lambda_a^3} \right) - \ln(N_a!) \right. \\
 &\quad \left. N_b \cdot \ln \left(\frac{V}{\lambda_b^3} \right) - \ln(N_b!) \right) \quad (*)
 \end{aligned}$$

⇒ Mischungsbeitrag: $\Delta F = F_{a+b} - F_a - F_b$
 $= k_B T \cdot \left(N_a \cdot \ln \left(\frac{V_a}{V} \right) + N_b \cdot \ln \left(\frac{V_b}{V} \right) \right)$

Mischungsentropie: $\Delta S = -\frac{\partial}{\partial T} \Delta F$
 $= k_B T \cdot \left(N_a \cdot \ln \left(\frac{V}{V_a} \right) + N_b \cdot \ln \left(\frac{V}{V_b} \right) \right)_{V > V_a, V_b} > 0$

In diesem Fall ist der Gibbscher Korrekturfaktor nicht nötig. Sind beide Gase ununterscheidbar:

$$\begin{aligned}
 F_{a+b}^{(*)} &= -k_B T \cdot \left(N \cdot \ln \left(\frac{V}{\lambda^3} \right) - \ln(N!) \right) \\
 &\quad \text{im Gesamtsystem sind } N \text{ ununterscheidbare Teilchen} \\
 \Delta F &= k_B T \cdot \left(N_a \cdot \ln \left(\frac{V_a}{\lambda^3} \right) - \ln(N_a!) + N_b \cdot \ln \left(\frac{V_b}{\lambda^3} \right) - \ln(N_b!) \right. \\
 &\quad \left. - N \cdot \ln \left(\frac{V}{\lambda^3} \right) + \ln(N!) \right) \\
 &= k_B T \cdot \left(N_a \cdot \ln(V_a) + N_b \cdot \ln(V_b) - N \cdot \ln(V) + \ln \left(\frac{N!}{N_a! \cdot N_b!} \right) \right) \\
 &= k_B T \cdot \left(N_a \cdot \ln \left(\frac{V_a}{V} \right) + N_b \cdot \ln \left(\frac{V_b}{V} \right) \right. \\
 &\quad \left. + \underbrace{N \cdot \ln(N) - N_a \cdot \ln(N_a) - N_b \cdot \ln(N_b)}_{\text{Stirling}} \right) \\
 &= k_B T \cdot \left(N_a \cdot \ln \left(\frac{N}{V} \cdot \frac{V_a}{N_a} \right) + N_b \cdot \ln \left(\frac{N}{V} \cdot \frac{V_b}{N_b} \right) \right) \\
 &= k_B T \cdot \left(N_a \cdot \ln \left(\frac{\bar{n}}{\bar{n}_a} \right) + N_b \cdot \ln \left(\frac{\bar{n}}{\bar{n}_b} \right) \right)
 \end{aligned}$$

Wobei

$$\bar{n}_a = \frac{N_a}{V_a} \quad \text{und} \quad \bar{n}_b = \frac{N_b}{V_b}$$

Die Teilchendichte vor der Mischung sei und $\bar{n} = N/V$ die Teilchendichte nach der Mischung

$$\text{Gleiche Dichte} \Rightarrow \bar{n} = \bar{n}_a = \bar{n}_b \Rightarrow \Delta S = \Delta F = 0$$

$$\text{Verschiedene Dichten:} \Rightarrow \bar{n} \neq \bar{n}_a \neq \bar{n}_b \Rightarrow \Delta S > 0$$

Chemisches Potential zweikomponentiger Mischungen

Komponente a, b mit N_a, N_b .

Freie Energie: $F(T, V, N_a, N_b) \approx -k_B T \cdot N_a \cdot \left(\ln \left(\frac{V}{N_a \cdot \lambda_a^3} \right) + 1 \right) - k_B T \cdot N_b \cdot \left(\ln \left(\frac{V}{N_b \cdot \lambda_b^3} \right) + 1 \right)$

chemisches Potential der Komponente a

$$\begin{aligned} \mu_a &= - \left(\frac{\partial F}{\partial N_a} \right)_{T, V} = k_B T \cdot \ln \left(\frac{N_a}{V} \cdot \lambda_a^3 \right) \\ &= k_B T \cdot \ln \left(\frac{N \cdot \lambda_a^3}{V} \cdot \frac{N - N_b}{N} \right) \\ &= k_B T \cdot \ln \left(\frac{N \cdot \lambda_a^3}{V} \right) + k_B T \cdot \ln \left(1 - \frac{N_b}{N} \right) \quad |N_b \ll N \\ \mu_a &\approx \underbrace{k_B T \cdot \ln \left(\frac{N \cdot \lambda_a^3}{V} \right)}_{\text{Ergebnis, wenn } N_b=0} - \underbrace{k_B T \cdot \frac{N_b}{N}}_{\text{Korrektur}} \end{aligned}$$

\Rightarrow $\mu_a \equiv \underline{\mu_a^{(0)} - k_B T \cdot c_b}$, wobei c_b die Korrektionskomponente b sei

$$\begin{aligned} \mu_b &= k_B T \cdot \ln \left(\frac{\lambda_b^3 \cdot N}{V} \cdot \frac{N_b}{N} \right) \\ &= k_B T \cdot \ln \left(\frac{\lambda_b^3 \cdot N}{V} \right) + k_B T \cdot \ln(c_b) \\ &= \mu_b^{(0)} + k_B T \cdot \ln(c_b) \end{aligned}$$

3.6 Ideales zweiatomiges Gas

Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrade.

Unabhängigkeit der Freiheitsgrade $\mathcal{Z}_{\text{kan}} = \mathcal{Z}_{\text{kan}}^{\text{trans}} \cdot \mathcal{Z}_{\text{kan}}^{\text{rot}} \cdot \mathcal{Z}_{\text{kan}}^{\text{osz}}$

$\Rightarrow F = F_{\text{trans}} + \underbrace{F_{\text{rot}} + F_{\text{osz}}}$
 müssen quantenmechanisch behandelt werden, da in der Regel nur bei hohen T angeregt.

Relationsanteil: nur eine nichtverschwindende Komponente der Trägheitstensor: für Relation haben wir $\hat{H}_{\text{rot}} = \hat{L}^2 / (2\theta)$, wobei \hat{L} der Drehimpulsoperator und θ das Trägheitsmoment

$$\begin{aligned} \Rightarrow \hat{H}_{\text{rot}} &= \sum_{i=1}^N \frac{\hat{L}_i}{2\theta} = \sum_{i=1}^N \hat{H}_{i,\text{rot}} \\ \mathcal{Z}_{\text{kan}}^{\text{rot}} &= \text{Tr}(e^{-\beta \cdot \hat{H}_{\text{rot}}}) \\ &= \text{Tr}(e^{-\beta \cdot \sum_{i=1}^N \hat{H}_{i,\text{rot}}}) \quad \left| \begin{array}{l} \text{Unabhängigkeit der} \\ \text{Moleküle} \end{array} \right. \\ \Leftrightarrow \mathcal{Z}_{\text{kan}}^{\text{rot}} &= \prod_{i=1}^N \text{Tr}(e^{-\beta \cdot \hat{H}_{i,\text{rot}}}) = (\text{Tr}(e^{-\beta \cdot \hat{H}_{i,\text{rot}}}))^N \end{aligned}$$

Spurbildung: benutze Eigenzustände von \hat{L} : $|l, m\rangle$ mit der Nebenquantenzahl $l = 0, 1, 2, \dots$ und der Magnetquantenzahl $m = -l, \dots, l$. Wo gilt, dass $\hat{L}|l, m\rangle = \hbar^2 \cdot l(l+1)|l, m\rangle$ und jeder Erwartungswert $\hbar^2 \cdot l(l+1)$ ist $(2l+1)$ -fach entartet.

$$\begin{aligned} \Rightarrow \mathcal{Z}_{\text{kan}}^{\text{rot}, 1} &= \text{Tr}\left(\exp\left(-\frac{\beta \cdot \hat{L}^2}{2\theta}\right)\right) \\ &= \sum_{l,m} \langle l, m | \exp\left(-\frac{\beta \cdot \hat{L}^2}{2\theta}\right) | m, l \rangle \quad \text{für ein Molekül} \\ &= \sum_{l,m} \langle l, m | \exp\left(-\frac{\beta \cdot \hbar^2 \cdot l(l+1)}{2\theta}\right) | m, l \rangle \\ &= \sum_{l,m} \exp\left(-\frac{\beta \cdot \hbar^2 \cdot l(l+1)}{2\theta}\right) \\ &= \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \cdot \exp\left(-\frac{\beta \cdot \hbar^2 \cdot l(l+1)}{2\theta}\right) \end{aligned}$$

Hohe Temperaturen

$\beta^{-1} = k_B T \gg \frac{\hbar^2}{2\theta}$ erwarten klassische Ergebnis ist $x_L - x_0$ ein Intervall, das in L Segmente der Länge Δx eingeteilt ist: Euler Maclaurinsche Formel

$$\begin{aligned} \sum_{l=0}^L f(x) &= \int_{x_0}^{x_L} f(x) dx + \frac{\Delta x}{2} \cdot (f(x_0) + f(x_L)) \\ &\quad + \sum_{j=1}^{\infty} \frac{B_{2j}}{(2j)!} \cdot (\Delta x)^{2j} \cdot (f^{(2j-1)}(x_0) - f^{(2j-1)}(x_L)) \end{aligned}$$

Hierbei sei B_N die Bernoulli Zahlen. Diese seien definiert als

$$B_N = -\frac{1}{N+1} \cdot \sum_{k=0}^{N-1} \binom{N+1}{k} \cdot B_k$$

mit

$$N: \quad 0 \quad 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \quad 6 \quad 7 \quad \dots$$

$$B_N: \quad 1 \quad -\frac{1}{2} \quad \frac{1}{6} \quad 0 \quad -\frac{1}{30} \quad 0 \quad \frac{1}{42} \quad 0 \quad \dots$$

Wähle

$$f(x) = (2x + 1) \cdot \exp\left(-\frac{x \cdot (x + 1)}{\tau}\right)$$

mit

$$\tau = \frac{2 \cdot \theta}{\hbar^2} \cdot k_B T, \quad x_0 = 0 \quad \Delta x = 1$$

$$x_L = \infty, \quad \text{also } x_l = l$$

$$f(x_0) = f(0) = 1 \quad \text{und} \quad f(x_L) = f(\infty) = 0$$

$$f(x_l) = (2l + 1) \cdot \exp\left(-\frac{l \cdot (l + 1)}{\tau}\right)$$

$$f^{(k)}(\infty) = 0 \quad \text{weil } e^{-\infty} = 0 \text{ ist}$$

$$f^{(1)}(0) = \left. \frac{d}{dx} f(x) \right|_{x=0}$$

$$= \left(2 - \frac{2x + 1}{\tau} \cdot (2x + 1) \right) \cdot \exp\left(-\frac{x \cdot (x + 1)}{\tau}\right) \Big|_{x=0}$$

$$= 2 - \frac{1}{\tau}$$

$$f^{(3)}(0) = \left. \frac{d^3}{dx^3} f(x) \right|_{x=0} = -\frac{12}{\tau} + \frac{12}{\tau^2} - \frac{1}{\tau^3}$$

Insgesamt:

$$\mathcal{Z}_{\text{kan}}^{\text{rot}, 1} = \int_0^\infty (2x + 1) \cdot \exp\left(-\frac{x \cdot (x + 1)}{\tau}\right) dx$$

$$+ \frac{1}{2} + \frac{B_2}{2!} \cdot f^{(1)}(0) + \frac{B_4}{4!} \cdot f^{(3)}(0) + \dots$$

$$= \int_0^\infty (2x + 1) \cdot \exp\left(-\frac{x \cdot (x + 1)}{\tau}\right) dx + \frac{1}{3} + \frac{1}{15\tau} + \dots$$

mit

$$\int_0^\infty (2x + 1) \cdot \exp\left(-\frac{x \cdot (x + 1)}{\tau}\right) dx$$

$$= \int_0^\infty y \cdot \exp\left(-\frac{y}{\tau}\right) dy = \tau$$

$$\mathcal{Z}_{\text{kan}}^{\text{rot}, 1} = \tau + \frac{1}{3} + \frac{1}{15\tau} + \dots$$

$$\left. \begin{array}{l} B_2 = -1/2 \\ B_4 = 1/30 \end{array} \right\}$$

$$|y = x(x + 1)$$

Was würde man klassisch erwarten? Zwei Massepunkte mit $m_1 = m_2 = m$ und Koordinaten $\vec{r}_1 = a \cdot \vec{e}_r$ und $\vec{r}_2 = -a \cdot \vec{e}_r$ mit einem Abstand $2a$ zwischen den Atomen. In Kugelkoordinaten folgt für die Geschwindigkeit

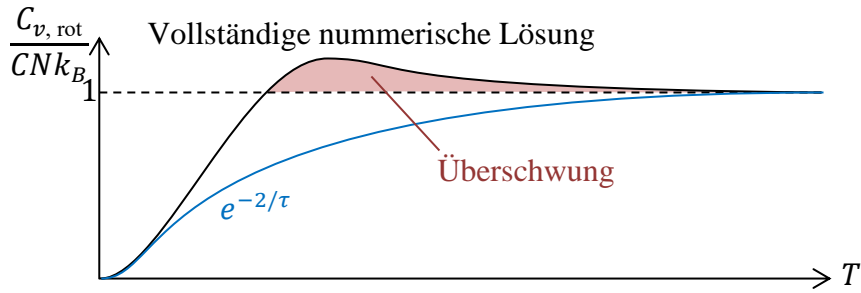
$$\begin{aligned} \dot{\vec{r}}_1 &= a \cdot \dot{\vec{e}}_r = a \cdot (\dot{\vartheta} \cdot \vec{e}_\vartheta + \sin(\vartheta) \cdot \dot{\varphi} \cdot \vec{e}_\varphi) \quad \text{und} \quad \dot{\vec{r}}_2 = -\dot{\vec{r}}_1 \\ \Rightarrow T &= \frac{m}{2} \cdot (\dot{\vec{r}}_1^2 + \dot{\vec{r}}_2^2) = ma^2 \cdot (\dot{\vartheta}^2 + \sin^2(\vartheta) \cdot \dot{\varphi}^2) \\ &= \mathcal{L} \quad \text{Lagrangefunktion} \\ &\quad \text{(Es gibt keine Potentielle Energie)} \\ \Rightarrow \text{kanonisch} & \\ \Rightarrow \text{konjugierter} & \\ \text{Impuls:} & \\ p_\vartheta &= \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\vartheta}} = 2ma^2 \cdot \dot{\vartheta} \quad , \quad p_\varphi = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\varphi}} = 2ma^2 \cdot \dot{\varphi} \cdot \sin^2(\vartheta) \\ \Rightarrow T &= \frac{1}{4ma^2} \cdot \left(p_\vartheta^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2(\vartheta)} \right) \equiv \frac{1}{2\theta} \cdot \left(p_\vartheta^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2(\vartheta)} \right) \\ \Rightarrow \mathcal{Z}_{\text{kan, klass}}^{\text{rot, 1}} &= \int \frac{e^{-\beta \cdot T}}{(2\pi\hbar)^2} d\vartheta d\varphi dp_\vartheta dp_\varphi \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^2} \cdot \frac{2\pi \cdot \theta}{\beta} \cdot \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sin(\vartheta) d\vartheta d\varphi \\ &= \frac{2\pi \cdot \theta}{\beta \cdot (2\pi\hbar)^2} \cdot 2\pi = \frac{2\theta}{\beta\hbar^2} = \tau \end{aligned}$$

Im Limes $\tau \rightarrow \infty$ ist das Ergebnis identisch mit dem Quantenmechanischen Ergebnis.

Tiefe Temperaturen

β sei groß, wodurch nur erste Terme in der Summe für $\mathcal{Z}_{\text{kan}}^{\text{rot, 1}}$ betrachtet wird

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_{\text{kan}}^{\text{rot, 1}} &= 1 + 3 \cdot \exp\left(-\frac{\hbar^2}{\theta \cdot k_B T}\right) \\ \Rightarrow &= 1 + 3 \cdot e^{-2/\tau} \\ \Rightarrow F_{\text{rot}} &= \underline{\underline{-k_B T \cdot N \cdot \ln(\mathcal{Z}_{\text{kan}}^{\text{rot, 1}})}} \\ \Rightarrow \text{Innere Energie:} & \quad E_{\text{rot}} = N \cdot k_B \cdot T^2 \cdot \frac{\partial}{\partial T} \ln(\mathcal{Z}_{\text{kan}}^{\text{rot, 1}}) \\ T \text{ hoch:} & \quad E_{\text{rot}} = N \cdot k_B T \cdot \left(1 - \frac{1}{3\tau} - \frac{1}{45\tau^2} + \dots\right) \\ T \text{ niedrig:} & \quad E_{\text{rot}} = \frac{6N}{\tau} \cdot k_B T \cdot e^{-2/\tau} = \frac{3N\hbar^2}{\theta} \cdot e^{-2/\tau} \\ \Rightarrow \text{Wärmekapazität:} & \\ T \text{ hoch:} & \quad C_{v, \text{rot}} = k_B N \cdot \left(1 + \frac{1}{45\tau^2} + \dots\right) \\ T \text{ niedrig:} & \quad C_{v, \text{rot}} = \frac{12N}{\tau^2} \cdot e^{-2/\tau} \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0 \end{aligned}$$



Schwingungsanteil:

Der Schwingungsanteil sei Unabhängig, weshalb man faktorisiere

$$Z_{\text{kan}}^{\text{osz}} = (Z_{\text{kan}}^{\text{osz}, 1})^N$$

und
$$Z_{\text{kan}}^{\text{osz}, 1} = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\beta\hbar\omega \cdot \left(n + \frac{1}{2}\right)\right)$$

für den Oszillatorzustand:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m}{2} \omega^2 \hat{x}^2$$

$$\Rightarrow Z_{\text{kan}}^{\text{osz}, 1} = \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}$$

Hohe Temperaturen:

$$\tau = \frac{k_B T}{\hbar\omega} \gg 1 \quad : \quad Z_{\text{kan}}^{\text{osz}, 1} = \tau \cdot \left(1 - \frac{1}{24\tau^2} + \dots\right)$$

Klassisch:

$$Z_{\text{kan, klass}}^{\text{osz}, 1} = \iint \frac{\exp\left(-\beta \cdot \left(\frac{p^2}{2m} + \frac{m}{2} \cdot \omega^2 x^2\right)\right)}{2\pi\hbar} dx dp$$

$$= \frac{k_B T}{\hbar\omega} = \tau$$

Tiefe Temperaturen:
 $\tau \rightarrow 0$

$$Z_{\text{kan}}^{\text{osz}, 1} = e^{-\beta\hbar\omega/2} \cdot (1 + e^{-\beta\hbar\omega}) = e^{-\frac{1}{2\tau}} \cdot \left(1 + e^{-\frac{1}{\tau}}\right)$$

$$F_{\text{osz}} = -k_B T \cdot N \cdot \ln(Z_{\text{kan}}^{\text{osz}, 1})$$

$$E_{\text{osz}} = -T^2 \cdot \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F_{\text{osz}}}{T}\right)$$

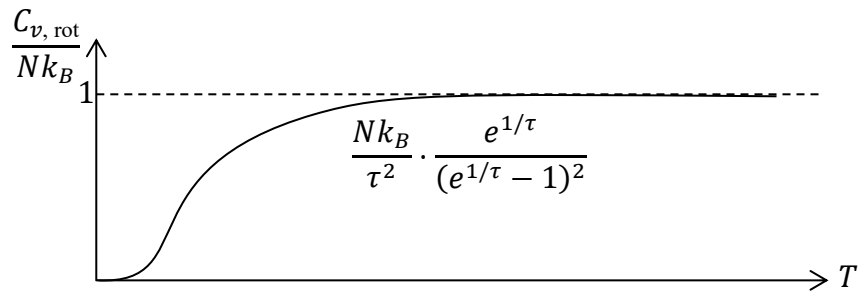
$$= N \cdot k_B T \cdot \left(\frac{\beta\hbar\omega}{2} + \frac{\beta\hbar\omega \cdot e^{-\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}\right)$$

$$= N\hbar\omega \cdot \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{1/\tau} - 1}\right)$$

$$\xrightarrow{\tau \rightarrow \infty} N\hbar\omega \cdot \left(\frac{1}{2} + \tau\right) \quad , \quad \xrightarrow{\tau \rightarrow 0} N\hbar\omega \cdot \left(\frac{1}{2} + e^{-1/\tau}\right)$$

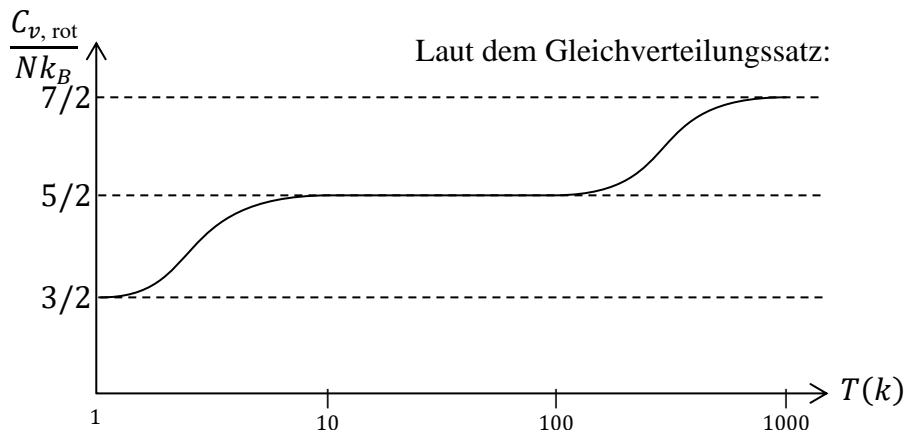
$$C_{v, \text{osz}} = \left(\frac{\partial E_{\text{osz}}}{\partial T}\right) = \frac{N \cdot k_B}{\tau^2} \cdot \frac{e^{1/\tau}}{(e^{1/\tau} - 1)^2}$$

$$\xrightarrow{\tau \rightarrow \infty} Nk_B \quad , \quad \xrightarrow{\tau \rightarrow 0} \frac{Nk_B}{\tau^2} \cdot e^{-1/\tau}$$



Nebenbemerkung: Für beide Anteile ist die Kraft F unabhängig vom Volumen V . Daraus folgt, dass die Freiheitsgrade nicht zum Druck p beitragen.

Gas diatomarer Moleküle: alle Beiträge



3.7 Zwei Zustandsystem:

N Atome im Makrozustand $M = (T, N)$ mit $H\varepsilon \cdot \sum_{i=1}^N n_i$ und einem Mikrozustand $\mu \equiv \{n_i\}$

$$p(\{n_i\}) = \frac{1}{Z_{\text{kan}}} \cdot \exp\left(-\beta\varepsilon \cdot \sum_{i=1}^N n_i\right)$$

$$Z_{\text{kan}} = \sum_{\{n_i\}} \exp\left(-\beta\varepsilon \cdot \sum_{i=1}^N n_i\right)$$

alle Möglichen
Kombinationen
von $n_1=0,1$
 $n_2=0,1$...

$$\searrow = (1 + e^{-\beta \cdot \varepsilon})^N = Z_{\text{kan}}(T, N)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow F &= -k_B T \cdot \ln(Z_{\text{kan}}) \\ &= -N \cdot k_B T \cdot \ln\left(1 + \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)\right) \end{aligned}$$

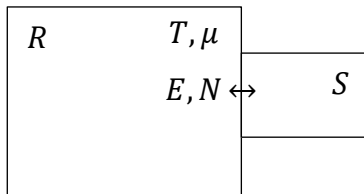
$$\Rightarrow S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_N = \underbrace{N \cdot k_B \cdot \ln \left(1 + \exp \left(- \frac{\varepsilon}{k_B T} \right) \right)}_{-F/T} + N \cdot k_B T \cdot \left(\frac{\varepsilon}{k_B T^2} \right) \cdot \frac{\exp \left(- \frac{\varepsilon}{k_B T} \right)}{\underbrace{1 + \exp \left(- \frac{\varepsilon}{k_B T} \right)}_1} = \frac{1}{1 + \exp \left(\frac{\varepsilon}{k_B T} \right)}$$

$$\Rightarrow E = F + TS = \frac{N\varepsilon}{1 + \exp \left(\frac{\varepsilon}{k_B T} \right)} = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln(Z_{\text{kan}}) \quad , \quad \begin{array}{l} \text{analog Mikrokanonische} \\ \text{rechnung aus Unabhängigkeit} \\ \text{der Zustände} \end{array}$$

und
$$p = \frac{e^{-\sum_{i=1}^N \beta \varepsilon n_i}}{(1 + e^{-\beta \cdot \varepsilon})^N} = \prod_{i=1}^N p_i$$

$$\Rightarrow p_i(n_i) = \frac{e^{-\beta \cdot \varepsilon \cdot n_i}}{1 + e^{-\beta \cdot \varepsilon}} \quad , \quad \begin{array}{l} \text{analog zum Mikrokanonischen} \\ \text{Resultat} \end{array}$$

4. Das Großkanonische Ensemble



Energie- und Teilchenaustausch
 Physikalische Beispiele: Flüssig/Gas-
 Koexistent, Photonengas im Hohlraum
 $E_{R+S} = E + E_R$
 und $N_{R+S} = N + N_R$

Mikrokanonisches Gesamtsystem: $\rho_{R+S}(\vec{\Gamma}, N; \vec{\Gamma}_R, N_R) = \mathcal{N} \cdot \delta(H(\vec{\Gamma}, N) + H_R(\vec{\Gamma}_R, N_R) - E_{R+S})$

Sei N fest:
$$\rho(\vec{\Gamma}, N) = \mathcal{N} \cdot \int \frac{\rho_{R+S}(\vec{\Gamma}, N; \vec{\Gamma}_R, N_R)}{(2\pi\hbar)^{3N_R} \cdot N_R!} d\Gamma_R$$

$$= \bar{\mathcal{N}} \cdot \int \delta(H(\vec{\Gamma}, N) + H_R(\vec{\Gamma}_R, N_R) - E_{R+S}) d\Gamma_R$$

Erweitern mit: $1 = \int \delta(H_R(\vec{\Gamma}_R, N_R) - E_R) dE_R$

\Rightarrow
$$\rho(\vec{\Gamma}, N) = \mathcal{N} \cdot \int \delta(H(\vec{\Gamma}, N) + E_R - E_{R+S}) dE_R$$

$$\cdot \int \delta(H_R(\vec{\Gamma}_R, N_R) - E_R) d\Gamma_R$$

$$= \mathcal{N} \cdot \int \delta(H(\vec{\Gamma}, N) + E_R - E_{R+S}) \cdot \mathcal{Z}_R^{\text{mikro}}(E_R, N_R) dE_R$$

$$S_R = k_B \cdot \ln(\mathcal{Z}_R^{\text{mikro}})$$

\Rightarrow
$$\rho(\vec{\Gamma}, N) = \mathcal{N} \cdot \int \delta(H(\vec{\Gamma}, N) + E_R - E_{R+S}) \cdot e^{S_R(E_R, N_R)/k_B} dE_R$$

$$= \mathcal{N} \cdot e^{S_R(E_{R+S} - H(\vec{\Gamma}, N), N_{R+S} - N)/k_B}$$

Nebenbemerkung: Für verschiedene Mikrozustände ist hier im Allgemeinen die Dimension des Phasenraums verschieden! Sei $N \ll N_R$ und $H(\vec{\Gamma}) \ll E_R$
 Man erstelle die Entwicklung um E_{R+S} und N_{R+S}

$$\Rightarrow \rho(\vec{\Gamma}, N) = \mathcal{N} \cdot e^{S_R(E_{R+S}, N_{R+S})/k_B} - \frac{\mathcal{N}}{k_B} \cdot \frac{\partial S_R(E_{R+S}, N_{R+S})}{\partial E_{R+S}} \cdot H(\vec{\Gamma})$$

$$- \frac{\mathcal{N}}{k_B} \cdot \frac{\partial S_R(E_{R+S}, N_{R+S})}{\partial N_R} \cdot N$$

$$= \underline{\underline{\tilde{\mathcal{N}} \cdot e^{-\beta \cdot (H(\vec{\Gamma}) + \mu N)}}}} \quad \text{oder} \quad = \underline{\underline{\frac{e^{-\beta \cdot (H(\vec{\Gamma}) + \mu N)}}{\mathcal{Z}_{\text{groß}}}}}}$$

Großkanonische Normierung:

$$1 \stackrel{!}{=} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\rho(\vec{\Gamma}, N)}{(2\pi\hbar)^{3N} \cdot N!}$$

$$\Rightarrow Z_{\text{groß}} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{-\beta(H(\vec{\Gamma}) + \mu N)}}{(2\pi\hbar)^{3N} \cdot N!}$$

Quantenmechanisch:
entsprechend:

$$\hat{\rho} = \frac{e^{-\beta(H(\vec{\Gamma}) + \mu \hat{N})}}{Z_{\text{groß}}}$$

↓
Teilchenzahl-
operator

$$Z_{\text{groß}} = \text{Tr}(e^{-\beta(H + \mu \hat{N})})$$

Entropie:

$$S = -k \cdot \langle \ln(\rho) \rangle = k_B \cdot \ln(Z_{\text{groß}}) + \frac{\bar{H}}{T} - \frac{\mu \cdot \bar{N}}{T}$$

$$= k_B \cdot \ln(Z_{\text{groß}}) + \underbrace{\frac{E}{T} - \frac{\mu \cdot N}{T}}_{\substack{\bar{H} \rightarrow \text{thermodynamisches } E \text{ (innere} \\ \text{Energie)} \\ \bar{N} \rightarrow \text{Teilchenzahl } N \text{ des Makro-} \\ \text{zustands}}}$$

Großes thermodyna-
misches Potential

$$\Omega = \underline{\underline{E - TS - \mu N}} = -k_B T \cdot \ln(Z_{\text{groß}})$$

$$= \Omega(T, V, \mu)$$

Unabhängige Teilchen:

Wechselwirkungsfreie Teilchen, woraus folgt, dass die Einteilchenbeiträge

$$H = \sum_{i=1}^N H_i \Rightarrow Z_{\text{groß}} = \sum_{N=0}^{\infty} Z_{\text{kan}}(T, V, N) \cdot \exp\left(\frac{\mu N}{k_B T}\right)$$

und $Z_{\text{kan}}(T, V, N) = \frac{1}{N!} \cdot (Z_{\text{kan}}(T, V, 1))^N$

$$\Rightarrow Z_{\text{groß}} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \cdot (Z_{\text{kan}}(T, V, 1))^N \cdot e^{\beta \cdot \mu \cdot N}$$

$$= e^{Z_{\text{kan}}(T, V, 1) \cdot e^{\beta \cdot \mu}} = \underline{\underline{e^{z \cdot Z_{\text{kan}}(T, V, 1)}}$$

$z = e^{\beta \cdot \mu}$ ist die Fugazität

Transformation zwischen verschiedenen Ensembles

Betrachte:
$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_{\text{kan}}(T, V, N) &= \int \frac{e^{-\beta \cdot H(\vec{\Gamma})}}{(2\pi\hbar)^{3N} \cdot N!} d\Gamma \\ &= \int_{\mathbb{R}^+} e^{-\beta \cdot E} \cdot \int \frac{\delta(H(\vec{\Gamma}) - E)}{(2\pi\hbar)^{3N} \cdot N!} d\Gamma dE \\ &= \int_{\mathbb{R}^+} e^{-\beta \cdot E} \cdot \mathcal{Z}_{\text{mikro}}(E, V, N) dE \\ &\equiv \mathcal{L}(\mathcal{Z}_{\text{mikro}}(E, V, N); E \rightarrow \beta) \end{aligned}$$

Ähnlich ist
$$\mathcal{Z}_{\text{groß}}(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \cdot \mu \cdot N} \cdot \mathcal{Z}_{\text{kan}}(T, V, N)$$
 eine diskrete Laplacetransformation

Gibbsches Ensemble

$$\mathcal{Z}_{\text{Gibbs}}(T, p, N) \equiv \int_{\mathbb{R}^+} e^{-\beta \cdot p \cdot V} \cdot \mathcal{Z}_{\text{kan}}(T, V, N) dV$$

Für das System, das E und V austauscht. Hierbei gibt es die gleiche Herleitung wie beim Großkanonischen Ensemble, nur dass $\frac{\partial S}{\partial N} = \frac{p}{T}$ ersetzt wird.

$$\Rightarrow \mathcal{Z}_{\text{Gibbs}} = \iint \frac{e^{-\beta(H(\vec{\Gamma})+pV)}}{(2\pi\hbar)^{3N} \cdot N!} d\Gamma dV$$

$$\rho(\vec{\Gamma}, V) = \frac{1}{\mathcal{Z}_{\text{Gibbs}}} \cdot e^{-\beta(H(\vec{\Gamma})+pV)} \quad \mathcal{Z}_{\text{Gibbs}} = \mathcal{Z}_{\text{Gibbs}}(T, p, N)$$

Entropie:
$$\begin{aligned} S &= -k_B \cdot \langle \ln(\rho) \rangle \\ &= k_B \cdot \ln(\mathcal{Z}_{\text{Gibbs}}) + \frac{\bar{H}}{T} + \frac{p \cdot \bar{V}}{T} \\ &= k_B \cdot \ln(\mathcal{Z}_{\text{Gibbs}}) + \frac{E}{T} + \frac{p \cdot N}{T} \end{aligned}$$

$\bar{H} \rightarrow$ thermodynamisches E (innere Energie)
 $\bar{N} \rightarrow$ Teilchenzahl N des Makrozustands

$$G = \underline{\underline{G(T, p, N) = E + pV - T \cdot S}}$$

$$= \underline{\underline{-k_B T \cdot \ln(\mathcal{Z}_{\text{Gibbs}})}}$$

Gibbsche Freie Enthalpie

4.1 Extensive und intensive Größen

Vereine m mikrokanonische Systeme zu einem Gesamtsystem: $E \rightarrow m \cdot E$,
 $V \rightarrow m \cdot V$ und $N \rightarrow m \cdot N$. S sei additiv $S \rightarrow m \cdot S$

Totales Differential

Großes Potential: $d\Omega = d(E - TS - \mu N)$

$$= dE - TdS - SdT - \mu dN - Nd\mu$$

$$= TdS - pN + \mu dN - TdS - SdT - \mu dN - Nd\mu$$

$$= -SdT - pdV - Nd\mu \Rightarrow \Omega = \Omega(T, V, \mu)$$

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

Gibbspotential
 (Freie Enthalpie): $dG = d(E + pV - TS)$

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

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

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

4.2 Teilchenzahlfluktuationen

Ist eine Äquivalenz zu anderen Ensembles vorhanden?

Mittlere Teilchenzahl:

$$\bar{N} = \frac{1}{Z_{\text{gro\ss}}} \cdot \sum_{N=0}^{\infty} N \cdot \exp\left(\frac{\mu N}{k_B}\right) \cdot \int \frac{\exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right)}{(2\pi\hbar)^{3N} \cdot N!} d\Gamma$$

\Rightarrow

$$\bar{N} = \frac{k_B T}{Z_{\text{gro\ss}}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mu} \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \cdot \mu N} \cdot \int \frac{e^{-\beta H}}{(2\pi\hbar)^{3N} \cdot N!} d\Gamma$$

$$= \frac{1}{\beta \cdot Z_{\text{gro\ss}}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mu} Z_{\text{gro\ss}} = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{\partial}{\partial \mu} \ln(Z_{\text{gro\ss}})$$

\Rightarrow

$$\bar{N} = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \quad \text{wie aus dem totalen Differential}$$

$$\overline{N^2} = \frac{1}{Z_{\text{gro\ss}}} \cdot \sum_{N=0}^{\infty} N^2 \cdot e^{\beta \cdot \mu N} \cdot \int \frac{e^{-\beta H}}{(2\pi\hbar)^{3N} \cdot N!} d\Gamma$$

$$= \frac{1}{\beta^2 \cdot Z_{\text{gro\ss}}} \cdot \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} Z_{\text{gro\ss}}$$

\Rightarrow

$$\overline{\delta N^2} = -\frac{1}{\beta} \cdot \frac{\partial^2 \Omega}{\partial \mu^2}$$

\Rightarrow relative Schwankung der Teilchenzahl:

$$\frac{\sqrt{\overline{\delta N^2}}}{\bar{N}} = \sqrt{\left| \frac{1}{\beta} \cdot \frac{\partial^2 \Omega}{\partial \mu^2} \right|} \cdot \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)^{-2}$$

Exklusivität von Ω : $\Omega(T, \lambda \cdot V, \mu) = \lambda \cdot \Omega(T, V, \mu)$

\Rightarrow mit $\lambda \cdot \frac{1}{V}$:

$$\Omega(T, V, \mu) = V \cdot \Omega(T, 1, \mu)$$

\Rightarrow

$$\Omega \sim V \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \sim V \quad \text{und} \quad \frac{\partial^2 \Omega}{\partial \mu^2} \sim V$$

\Rightarrow

$$\frac{\sqrt{\overline{\delta N^2}}}{\bar{N}} \sim \frac{1}{\sqrt{V}} \quad \text{Vernachlässigbar für genügend große Systeme}$$

Die Energieschwankungen (siehe kanonisches Ensemble) sind für große Systeme ebenfalls vernachlässigbar \Rightarrow

Alle thermodynamischen Ensemble müssen im thermodynamischen Limes die gleiche Physik beschreiben, und die daraus bestimmten Erwartungswerte physikalischer Observablen haben den selben Wert.

4.3 Klassisches ideales Gas

Wir Brauchen $Z_{\text{kan}}(T, V, 1) = \frac{V}{\lambda^3}$ unser altes Ergebnis für festes $N = 1$

$$\lambda = \sqrt{\frac{(2\pi\hbar)^2}{2\pi \cdot m \cdot k_B T}}$$

$$z = e^{\beta \cdot \mu}$$

$$\Rightarrow Z_{\text{gro\ss}}(T, V, \mu) = e^{z \cdot Z_{\text{kan}}(T, V, 1)} = e^{z \cdot V / \lambda^3}$$

$$\Rightarrow \Omega = -k_B T \cdot \ln(Z_{\text{gro\ss}})$$

$$= -k_B T \cdot V z \cdot \left(\frac{2\pi \cdot m \cdot k_B T}{(2\pi\hbar)^2} \right)^{\frac{3}{2}}$$

$$\Rightarrow S = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V, \mu} = k_B \cdot V z \cdot \left(\frac{2\pi \cdot m \cdot k_B T}{(2\pi\hbar)^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \left(\frac{5}{2} - \frac{\mu}{k_B T} \right)$$

$$p = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{T, \mu} = k_B T \cdot z \cdot \left(\frac{2\pi \cdot m \cdot k_B T}{(2\pi\hbar)^2} \right)^{\frac{3}{2}}$$

$$N = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, V} = V z \cdot \left(\frac{2\pi \cdot m \cdot k_B T}{(2\pi\hbar)^2} \right)^{\frac{3}{2}} \Rightarrow \mu = -k_B T \cdot \ln \left(\frac{V}{N \lambda^3} \right)$$

und damit $S = k_B \cdot N \cdot \left(\frac{5}{2} + \ln \left(\frac{V}{N \lambda^3} \right) \right)$

und $pV = \underline{\underline{N \cdot k_B T}}$ analog zum vorherigem Ergebnis

M-Komponentiges ideales Gas

$$\begin{aligned}
 H &= \sum_{a=1}^M H_a(\vec{\Gamma}_a) = \sum_{a=1}^M \sum_{i=1}^{3N_a} \frac{p_{i,a}^2}{2m_a} \quad \text{und} \quad N = \sum_{a=1}^M N_a \\
 \mathcal{Z}_{\text{groß}}(T, V, \{\mu_a\}) &= \sum_{N_1=0}^{\infty} \sum_{N_2=0}^{\infty} \cdots \sum_{N_M=0}^{\infty} \int \cdots \int \frac{e^{-\beta \cdot \sum_{a=1}^M (H_a(\vec{\Gamma}_a) - \mu_a N_a)}}{\prod_{a=1}^M (2\pi\hbar)^{3N_a} \cdot N_a!} d\Gamma_1 d\Gamma_2 \cdots d\Gamma_M \\
 \Rightarrow \mathcal{Z}_{\text{groß}}(T, V, \{\mu_a\}) &= \sum_{N_1=0}^{\infty} \sum_{N_2=0}^{\infty} \cdots \sum_{N_M=0}^{\infty} \prod_{a=1}^M \underbrace{\left(\int \frac{e^{-\beta \cdot H_a(\vec{\Gamma}_a)}}{(2\pi\hbar)^{3N_a} \cdot N_a!} d\Gamma_a \right)}_{\mathcal{Z}_{\text{kan}, a}(T, V, N_a)} \cdot e^{\beta \cdot \mu_a \cdot N_a} \\
 &= \sum_{N_1=0}^{\infty} \sum_{N_2=0}^{\infty} \cdots \sum_{N_M=0}^{\infty} \prod_{a=1}^M \mathcal{Z}_{\text{kan}, a}(T, V, N_a) \cdot e^{\beta \cdot \mu_a \cdot N_a} \\
 \mathcal{Z}_{\text{kan}, a}(T, V, N_a) &= \frac{1}{N_a!} \cdot \left(\mathcal{Z}_{\text{kan}, a}(T, V, 1) \right)^{N_a} \\
 \Rightarrow \mathcal{Z}_{\text{groß}}(T, V, \{\mu_a\}) &= \sum_{N_1=0}^{\infty} \sum_{N_2=0}^{\infty} \cdots \sum_{N_M=0}^{\infty} \prod_{a=1}^M \frac{1}{N_a!} \cdot \left(\mathcal{Z}_{\text{kan}, a}(T, V, 1) \right)^{N_a} \cdot e^{\beta \cdot \mu_a \cdot N_a} \\
 &= \prod_{a=1}^M \sum_{N_a=1}^{\infty} \frac{1}{N_a!} \cdot \left(\mathcal{Z}_{\text{kan}, a}(T, V, 1) \cdot e^{\beta \cdot \mu_a} \right)^{N_a} = \prod_{a=1}^M e^{\mathcal{Z}_{\text{kan}, a}(T, V, 1) \cdot e^{\beta \cdot \mu_a}}
 \end{aligned}$$

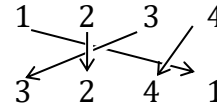
Wir hatten $\mathcal{Z}_{\text{kan}, a}(T, V, 1) = V \cdot \lambda_a^{-3}$, $\lambda \equiv \sqrt{\frac{(2\pi\hbar)^2}{2\pi \cdot m_a \cdot k_B T}}$

$$\begin{aligned}
 \Rightarrow \mathcal{Z}_{\text{groß}}(T, V, \{\mu_a\}) &= \prod_{a=1}^M \exp\left(\frac{V}{\lambda^3} \cdot e^{\beta \cdot \mu_a}\right) \Rightarrow \Omega = -k_B T \cdot \ln(\mathcal{Z}_{\text{groß}}) \\
 \Rightarrow \Omega &= -k_B T \cdot \sum_{a=1}^M \frac{V}{\lambda^3} \cdot e^{\beta \cdot \mu_a} = -k_B T \cdot \sum_{a=1}^M \frac{V \cdot e^{\beta \cdot \mu_a}}{\left(\frac{(2\pi\hbar)^2}{2\pi \cdot m_a \cdot k_B T}\right)^{\frac{3}{2}}} \\
 \Rightarrow S &= \sum_{a=1}^M \frac{V}{\lambda_a^3} \cdot e^{\beta \cdot \mu_a} \cdot \left(\frac{5}{2} \cdot k_B - \frac{\mu_a}{T}\right) \\
 p &= k_B T \cdot \sum_{a=1}^M \lambda_a^{-3} \cdot e^{\beta \cdot \mu_a} \\
 N_a &= V \cdot \lambda_a^{-3} \cdot e^{\beta \cdot \mu_a} \Rightarrow \mu_a = k_B T \cdot \ln\left(\frac{N_a}{V} \cdot \lambda_a^3\right) \\
 \Rightarrow p &= k_B T \cdot \sum_{a=1}^M \frac{N_a}{V} \Rightarrow pV = N \cdot k_B T \\
 \text{und } S &= \sum_{a=1}^M N_a \cdot \left(\frac{5}{2} \cdot k_B - \ln\left(\frac{N_a \cdot \lambda_a^3}{V}\right)\right)
 \end{aligned}$$

4.4 Ideale Quantengase

Bosonen und Fermionen

Die Zweiteilchenwellenfunktion, für Teilchen eins und zwei in Punkten \vec{x}_1 und \vec{x}_2 zu finden, ist $\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$. Daher sei der Erwartungswert (Wahrscheinlichkeit) für dieses Ereignis $|\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2)|^2$. Da die Teilchen ununterscheidbar sein sollen, muss gelten



$$|\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2)|^2 = |\psi(\vec{x}_2, \vec{x}_1)|^2$$

$$\Rightarrow |\psi(1,2)\rangle = +|\psi(2,1)\rangle \quad \text{oder} \quad |\psi(1,2)\rangle = -|\psi(2,1)\rangle$$

P sei eine Permutation der Teilchen, zum
 Beispiel $P(1,2,3,4) = (3,2,4,1)$

$$(-1)^P = \begin{cases} +1 & \text{Wenn } P \text{ eine gerade Anzahl von Vertauschungen enthält} & \text{Zum Beispiel: } (1,2,3) \rightarrow (2,3,1) \\ -1 & \text{Wenn } P \text{ eine ungerade Anzahl von Vertauschungen enthält} & \text{Zum Beispiel: } (1,2,3) \rightarrow (2,1,3) \end{cases}$$

Die Symmetrie der Vielteilchenfunktion unter Permutationen definiert die

- (1) Bosonen $P(|\psi(1,2, \dots, N)\rangle) = +|\psi(1,2, \dots, N)\rangle$ symmetrisch
- (2) Fermionen $P(|\psi(1,2, \dots, N)\rangle) = (-1)^P \cdot |\psi(1,2, \dots, N)\rangle$ antisymmetrisch

Insbesondere gilt, dass $P|\psi(1,1)\rangle = -|\psi(1,1)\rangle \Rightarrow |\psi(1,1)\rangle = 0$ sei, dass Pauli-Prinzip.

Der Produkthilbertraum ist durch Multiplikation der Einteilchenzustände definiert:

$$|\vec{k}_1, \vec{k}_2, \dots, \vec{k}_N\rangle_{\otimes} \equiv |\vec{k}_1\rangle \cdot |\vec{k}_2\rangle \cdot \dots \cdot |\vec{k}_N\rangle$$

Für freie Teilchen wird die entsprechende Wellenfunktion

$$\langle \vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N | \vec{k}_1, \vec{k}_2, \dots, \vec{k}_N \rangle_{\otimes} = \frac{1}{\sqrt{V^N}} \cdot e^{i \cdot \sum_{\alpha=1}^N \vec{k}_{\alpha} \cdot \vec{x}_{\alpha}}$$

Um die bosonische und fermionische Symmetrie zu erfüllen, legen wir entsprechende Untermengen der Produktzustände fest:

Fermionen: $|\vec{k}_1, \vec{k}_2, \dots, \vec{k}_N\rangle_- = \frac{1}{\sqrt{N!}} \cdot \sum_P (-1)^P \cdot P(|\vec{k}_1, \vec{k}_2, \dots, \vec{k}_N\rangle_\otimes)$

wenn *alle* \vec{k}_a voneinander verschieden sind. Dann enthält die Summe genau $N!$ Terme. Daher tauch $N!$ als Normierungsfaktor auf.

Bosonen: $|\vec{k}_1, \vec{k}_2, \dots, \vec{k}_N\rangle_+ = \frac{1}{\sqrt{N_+}} \cdot \sum_P P(|\vec{k}_1, \vec{k}_2, \dots, \vec{k}_N\rangle_\otimes)$

Hier kann ein bestimmter Einteilchenzustand \vec{k} $n_{\vec{k}}$ -mal auftreten:

$\sum_{\vec{k}} n_{\vec{k}}$ Normierung sei hier $N_+ = N! \cdot \prod_{\vec{k}} n_{\vec{k}}!$

(ohne Beweis)

\Rightarrow sind alle Zustände verschieden $\Rightarrow N_+ = N!$

\Rightarrow unser Faktor $N!$ in der klassischen Statistik

Beispiel: $|\alpha\alpha\beta\rangle_+ = \frac{1}{\sqrt{12}} \cdot (|\alpha\rangle|\alpha\rangle|\beta\rangle + |\alpha\rangle|\beta\rangle|\alpha\rangle + |\beta\rangle|\alpha\rangle|\alpha\rangle + |\alpha\rangle|\alpha\rangle|\beta\rangle + |\alpha\rangle|\beta\rangle|\alpha\rangle + |\beta\rangle|\alpha\rangle|\alpha\rangle)$
 $= \frac{1}{\sqrt{3}} (|\alpha\rangle|\alpha\rangle|\beta\rangle + |\alpha\rangle|\beta\rangle|\alpha\rangle + |\beta\rangle|\alpha\rangle|\alpha\rangle)$

$|\alpha\beta\rangle_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\alpha\rangle|\beta\rangle + |\beta\rangle|\alpha\rangle)$

Gemeinsame Notation: $|\{\vec{k}\}\rangle_\eta = \frac{1}{\sqrt{N_\eta}} \cdot \sum_P \eta^P \cdot P|\{\vec{k}\}\rangle_\otimes$, $\eta = \begin{cases} 1 & \text{Boson} \\ -1 & \text{Fermion} \end{cases}$

Kriterium für Quantenmechanische Behandlung von Teilchen

Die theoretische Wellenlänge sei equivalent zu der de Broglie Wellenlänge eines Teilchens mit der Energie $\pi \cdot k_B T$, welches viel kleiner sei, als der mittlere Abstand der Teilchen:

$\left\{ \begin{array}{l} \text{mittlerer Abstand} \\ \text{zwischen Teilchen in} \\ \text{Gas mit Dichte } N/V \end{array} \right\} = \sqrt[3]{\frac{V}{N}} \Rightarrow$ de Broglie $\lambda = \frac{2\pi\hbar}{p} = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2mE}}$

Kriterium: $\lambda \ll \sqrt[3]{\frac{V}{N}} \equiv \sqrt[3]{\frac{1}{N}} \Rightarrow \lambda^6 n^2 = \frac{(2\pi\hbar)^6 n^2}{8\pi^2 \cdot m^3 \cdot k_B^3 T^3} \ll 1$

Stellen wir um unsere (anti)-symmetrisierte Vielteilchenzustände durch die Besetzungszahlen $\{u_1, u_2, \dots\}$ dar: $|n\rangle = |n_1, n_2, \dots\rangle$, dann sind diese Eigenzustände der Teilchenzahloperator $\hat{n}_k: \hat{n}_k |n\rangle = n_k |n\rangle$; \vec{n}_k Operator des Zustandes k daher ist $|n\rangle$ Eigenzustand von $\hat{N} = \sum_{k=1}^\infty \hat{n}_k$ woraus folgt, dass $\hat{N}|n\rangle = N|n\rangle$ mit $N = \sum_{k=1}^\infty n_k$.

Bei ideale (also wechselwirkungsfreie) Teilchen ist \hat{H} der Gesamtsysteme die Summe der Einteilchenhamiltonoperatoren. Daher seien die Energiewerte

$$\hat{H}|n\rangle = E|n\rangle \quad , \quad E = \sum_{k=1}^{\infty} \varepsilon_k n_k$$

Typische Quantengase: Elektronen in Metall, Phononen im Festkörper oder Phononen der Hohlraumstrahlung.

Im großkanonischen Ensemble können sich die Besetzungszahlen auf zweifacher Art ändern:

- (i) Änderung des energetischen Ausgangszustands von Teilchen durch Fluktuation von E_i
- (ii) Änderung durch Austausch von Teilchen in einem bestimmten Anregungszustand durch Fluktuation von N

Großkanonische Zustandssumme

Bosonen: identische Bosonen in Besetzungsdarstellung $n_k = \{\text{Anzahl der Teilchen im Zustand } k\}$

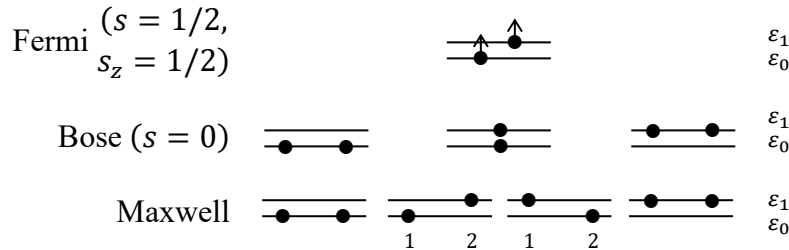
$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_{\text{groß}} &= \text{Tr}(e^{-\beta \cdot \hat{H} + \beta \cdot \mu \cdot \hat{N}}) = \sum_{n_1, n_2, \dots = 0}^{\infty} e^{-\beta \cdot \hat{H} + \beta \cdot \mu \cdot \hat{N}} \\ \text{mit} \quad N &= \sum_{k=1}^{\infty} n_k \quad \text{und} \quad E = \sum_{k=1}^{\infty} \varepsilon_k n_k \\ \Rightarrow \mathcal{Z}_{\text{groß}} &= \sum_{n_1, n_2, \dots = 0}^{\infty} e^{-\beta \cdot \sum_{k=1}^{\infty} (\varepsilon_k - \mu) \cdot n_k} = \prod_{k=1}^{\infty} \sum_{n_k=0}^{\infty} e^{-\beta \cdot (\varepsilon_k - \mu) \cdot n_k} \\ &= \prod_{k=1}^{\infty} \frac{1}{1 - e^{-\beta \cdot (\varepsilon_k - \mu)}} \\ \Rightarrow \Omega_{\text{BE}} &= k_B T \cdot \underbrace{\sum_{k=1}^{\infty} \ln(1 - e^{-\beta \cdot (\varepsilon_k - \mu)})}_{\text{Bose-Einstein-Statistik}} \end{aligned}$$

Fermionen: identische Fermionen

$$\begin{aligned}
 \mathcal{Z}_{\text{gro\ss}} &= \text{Tr}(e^{-\beta \cdot \hat{H} + \beta \cdot \mu \cdot \hat{N}}) = \sum_{n_1, n_2, \dots = 0}^1 e^{-\beta \cdot \hat{H} + \beta \cdot \mu \cdot \hat{N}} \\
 &= \sum_{n_1, n_2, \dots = 0}^1 e^{-\beta \cdot \sum_{k=1}^{\infty} (\varepsilon_k - \mu) \cdot n_k} = \prod_{k=1}^{\infty} \sum_{n_k=0}^1 e^{-\beta \cdot (\varepsilon_k - \mu) \cdot n_k} \\
 &= \prod_{k=1}^{\infty} (1 + e^{-\beta \cdot (\varepsilon_k - \mu)}) \\
 \Rightarrow \quad \Omega_{\text{FD}} &= \underbrace{k_B T \cdot \sum_{k=1}^{\infty} \ln(1 - e^{-\beta \cdot (\varepsilon_k - \mu)})}_{\text{Fermi-Dirac-Statistik}}
 \end{aligned}$$

Maxwell-Boltzmann-Statistik

Zweiteilchenzustände:



Entsprechende kanonische Zustandssummen

$$\begin{aligned}
 \text{Fermi:} \quad \mathcal{Z}_{\text{kan}}^{\text{FD}} &= e^{-\beta \varepsilon} \\
 \text{Bose:} \quad \mathcal{Z}_{\text{kan}}^{\text{BE}} &= 1 + e^{-\beta \varepsilon} + e^{-2\beta \varepsilon} \\
 \text{Maxwell:} \quad \mathcal{Z}_{\text{kan}}^{\text{MB}} &= 1/2 \cdot (1 + 2 \cdot e^{-\beta \varepsilon} + e^{-2\beta \varepsilon})
 \end{aligned}$$

Wir haben also eine Mischform; sind zwei oder mehr Einteilchenzustände gleich, so werden diese als ununterscheidbar angesehen. Sonst sind es unterscheidbare Teilchen.

⇒ Kombinatorische Möglichkeiten: $N!$ Für unterscheidbare Teilchen und für jeden Zustand $\prod_k n_k!$.

$$\begin{aligned}
 \mathcal{Z}_{\text{groß}} &= \text{Tr}(e^{-\beta\hat{H} + \beta\cdot\mu\cdot\hat{N}}) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\beta\cdot\mu\cdot N}}{N!} \sum_{\substack{\text{unterscheid-} \\ \text{bare Quanten-} \\ \text{Zustände}}} e^{-\beta E} \\
 \text{Neben-} & \quad N = \sum_{k=1}^{\infty} n_k \quad ; \quad E = \sum_{k=1}^{\infty} \varepsilon_k n_k \quad \text{und} \quad \frac{N!}{\prod_{k=1}^{\infty} n_k!} \text{ unabhängige} \\
 \text{bemerkung:} & \quad \Rightarrow \quad \mathcal{Z}_{\text{groß}} = \text{Tr}(e^{-\beta\hat{H} + \beta\cdot\mu\cdot\hat{N}}) \\
 &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\beta\cdot\mu\cdot N}}{N!} \cdot \sum_{n_1, n_2, \dots} \delta_{N, \sum_{k=1}^{\infty} n_k} \cdot \frac{N! \cdot e^{-\beta \cdot \sum_{k=1}^{\infty} \varepsilon_k \cdot n_k}}{\prod_{k=1}^{\infty} n_k!} \\
 &= \sum_{n_1, n_2, \dots} \left(\sum_{N=0}^{\infty} \delta_{N, \sum_{k=1}^{\infty} n_k} \right) \cdot \frac{e^{-\beta \cdot \sum_{k=1}^{\infty} (\varepsilon_k - \mu) \cdot n_k}}{\prod_{k=1}^{\infty} n_k!} \\
 &= \sum_{n_1, n_2, \dots} \frac{e^{-\beta \cdot \sum_{k=1}^{\infty} (\varepsilon_k - \mu) \cdot n_k}}{\prod_{k=1}^{\infty} n_k!} \\
 &= \prod_{k=1}^{\infty} \sum_{n_k=0}^{\infty} \frac{e^{-\beta \cdot (\varepsilon_k - \mu) \cdot n_k}}{n_k!} = \prod_{k=1}^{\infty} \exp(\exp(-\beta \cdot (\varepsilon_k - \mu))) \\
 \text{und somit:} \quad \Omega_{\text{MB}} &= \underline{\underline{-k_B T \cdot \sum_{k=1}^{\infty} e^{-\beta \cdot (\varepsilon_k - \mu)}}}
 \end{aligned}$$

Mittlere Besetzungszahl

Hamiltonoperator des idealen Quantengases ist $\hat{H} = \sum_k \varepsilon_k \hat{n}_k$ wodurch die mittlere Besetzungszahl des Zustands m sei:

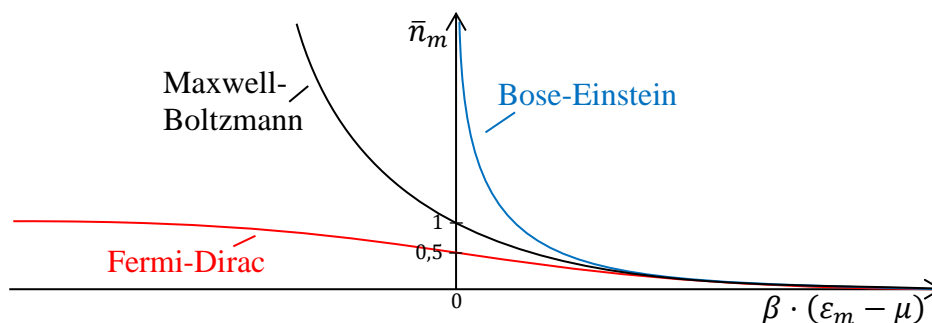
$$\begin{aligned}
 \bar{n}_m &= \text{Tr}(\hat{n}_m \cdot \hat{\rho}) \\
 &= \frac{1}{\mathcal{Z}_{\text{groß}}} \cdot \text{Tr} \left(\hat{n}_m \cdot \exp \left(-\beta \cdot \sum_k \varepsilon_k \hat{n}_k + \mu\beta \cdot \sum_k \hat{n}_k \right) \right) \\
 &= -\frac{1}{\mathcal{Z}_{\text{groß}} \cdot \beta} \cdot \frac{\partial}{\partial \varepsilon_m} \cdot \text{Tr} \left(\exp \left(-\beta \cdot \sum_k \varepsilon_k \hat{n}_k + \mu\beta \cdot \sum_k \hat{n}_k \right) \right) \\
 &= -\frac{1}{\beta} \cdot \frac{\frac{\partial}{\partial \varepsilon_m} \mathcal{Z}_{\text{groß}}}{\mathcal{Z}_{\text{groß}}} = -k_B T \cdot \frac{\partial}{\partial \varepsilon_m} \ln(\mathcal{Z}_{\text{groß}}) = \frac{\partial \Omega}{\partial \varepsilon_m} \\
 \text{Bosonen:} \quad \bar{n}_m &= \frac{\partial \Omega_{\text{BE}}}{\partial \varepsilon_m} = k_B T \cdot \sum_k \frac{\partial}{\partial \varepsilon_m} \ln(1 + e^{-\beta \cdot (\varepsilon_k - \mu)}) \\
 &= \frac{1}{\underline{\underline{1 + e^{\beta \cdot (\varepsilon_k - \mu)}}}} \\
 & \quad \text{Fermi-Dirac-} \\
 & \quad \text{Verteilung}
 \end{aligned}$$

Ist $\varepsilon_0 = 0$ und mit $n_k = 0, 1$: $0 < e^{-\beta\mu} < \infty \Rightarrow -\infty < \mu < \infty$ und $0 < z < \infty$.

Maxwell-Boltzmann (unterscheidbare Teilchen):

$$\bar{n}_m = \frac{\partial \Omega_{\text{MB}}}{\partial \varepsilon_m} = -k_B T \cdot \sum_k \frac{\partial}{\partial \varepsilon_m} e^{-\beta \cdot (\varepsilon_k - \mu)} = \frac{1}{e^{\beta \cdot (\varepsilon_m - \mu)}}$$

Gemeiname:
 Notation: $\bar{n}_m = \frac{1}{a + e^{\beta \cdot (\varepsilon_m - \mu)}}$ mit $a = \begin{cases} +1 & , \text{ Fermi-Dirac} \\ 0 & , \text{ Maxwell-Boltzmann} \\ -1 & , \text{ Bose-Einstein} \end{cases}$



Zustandsgleichungen:

Kalorisch: aus $\Omega = E - TS - \mu N = -pV$

folgt $E = \Omega + TS + \mu N$

oder $E = \Omega - T \cdot \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V, \mu} - \mu \cdot \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{V, T}$

alternativ mit
 mittlere Besetzungszahl: $E = \bar{H} = \sum_k \varepsilon_k \bar{n}_k$

Thermisch: $p = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{T, \mu}$ oder $\Omega = -pV$

Teilchenzahl: $N = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, V}$ oder $N = \sum_k \bar{n}_k$

4.5 Das ideale Bosegas

In der Regel ist die Teilchenzahl bekannt:

$$N = \sum_k \bar{n}_k = \sum_k \frac{1}{e^{\beta \cdot (\varepsilon_k - \mu)} - 1} \quad \text{Da } N > 0 \text{ folgt } \mu < \varepsilon_k \forall k$$

mit $\varepsilon_0 = 0$ woraus folgt, dass $\mu \leq 0$ ist.

Man betrachte freie Bosonen in Volumen L^3 . Hierbei seien die Eigenwerte

$$\varepsilon_k = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} \quad \text{mit} \quad \vec{k} = \left(2\pi \cdot \frac{n_x}{L}, 2\pi \cdot \frac{n_y}{L}, 2\pi \cdot \frac{n_z}{L} \right)$$

Der Übergang zum Integral sei:

$$\begin{aligned} \text{aus } \sum_{\vec{k}} f(\vec{k}) &= \sum_{\{n_x, n_y, n_z\}} f(\vec{k}) \cdot \Delta n_x \cdot \Delta n_y \cdot \Delta n_z \quad \text{mit } \Delta n_i = 1 \\ \Rightarrow \sum_{\vec{k}} f(\vec{k}) &= \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \sum_{\{n_x, n_y, n_z\}} f(\vec{k}) \cdot \prod_{i=x,y,z} 2\pi \cdot \frac{\Delta n_i}{L} \\ &= \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \cdot \sum_{\vec{k}} f(\vec{k}) \cdot \prod_i \Delta k_i \end{aligned}$$

Die Intervalle $\Delta k_i = 2\pi \cdot \Delta n_i / L$ sind sehr klein, wodurch der Übergang zum Integral möglich sei

$$\sum_{\vec{k}} f(\vec{k}) = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \cdot \iiint f(\vec{k}) d^3k$$

Der Fehler hierbei sei, dass der Grundzustand $k = 0$ im Integral unterdrückt wird, da $d^3k = k^2 dk d\Omega$ wodurch der Betrag dazugerechnet werden muss:

$$\begin{aligned} \sum_{\vec{k}} f(\vec{k}) &= \frac{\left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \cdot \iiint f(\vec{k}) d^3k + f(0)}{\hspace{10em}} \\ \Rightarrow \varepsilon_k = \varepsilon(\vec{k}) &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad \Rightarrow \quad d\varepsilon = \frac{\hbar^2 k}{m} dk \\ \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \cdot \iiint f(\vec{k}) d^3k &= \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \cdot \int f(k) \cdot k^2 dk d\Omega \\ &= \frac{4\pi V}{(2\pi)^3} \cdot \int f(k) \cdot \sqrt{\frac{2m \cdot \varepsilon}{\hbar^2}} \cdot \frac{m}{\hbar^2} d\varepsilon \\ &= \frac{2\pi V}{(2\pi\hbar)^3} \cdot (2m)^{3/2} \cdot \int f(\varepsilon) \cdot \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon \end{aligned}$$

Definiere die Zustandsdichte $g(\varepsilon)$:

$$g(\varepsilon) = \frac{2\pi V}{(2\pi\hbar)^3} \cdot (2m)^{3/2} \cdot \sqrt{\varepsilon} \quad \Rightarrow \quad \sum_{\vec{k}} f(\vec{k}) = \int_0^\infty g(\varepsilon) \cdot f(\varepsilon) d\varepsilon + f(0)$$

Aus großem Potential für Boseteilchen folgt:

$$\begin{aligned}
 \frac{\Omega}{k_B T} &= \sum_k \ln(1 - e^{-\beta \cdot (\varepsilon_k - \mu)}) \\
 &= \int_0^\infty g(\varepsilon) \cdot \ln(1 - e^{-\beta \cdot (\varepsilon - \mu)}) d\varepsilon + \ln \left(1 - \overbrace{e^{\beta \cdot \mu}}^{\text{Fugazität } z} \right) \\
 \Rightarrow \frac{\Omega}{k_B T} &= k_B T \cdot \int_0^\infty g(\varepsilon) \cdot \ln(1 - z \cdot e^{-\beta \cdot \varepsilon}) d\varepsilon + k_B T \cdot \ln(1 - z) \\
 &= k_B T \cdot \frac{2\pi V}{(2\pi\hbar)^3} \cdot \int_0^\infty (2m)^{3/2} \cdot \sqrt{\varepsilon} \cdot \ln(1 - z \cdot e^{-\beta \cdot \varepsilon}) d\varepsilon + k_B T \cdot \ln(1 - z) \\
 &= k_B T \cdot \frac{4\pi V}{3 \cdot (2\pi\hbar)^3} \cdot \left[(2m)^{3/2} \cdot \varepsilon^{3/2} \cdot \ln(1 - z \cdot e^{-\beta \cdot \varepsilon}) \right]_0^\infty \\
 &\quad - k_B T \cdot \frac{4\pi V}{3 \cdot (2\pi\hbar)^3} \cdot (2m)^{3/2} \cdot \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2} \cdot z \cdot \beta \cdot e^{-\beta \cdot \varepsilon}}{1 - z \cdot e^{-\beta \cdot \varepsilon}} d\varepsilon + k_B T \cdot \ln(1 - z) \\
 &= -k_B T \cdot \frac{2}{3} \cdot \beta \cdot \int_0^\infty \frac{g(\varepsilon) \cdot \varepsilon}{z^{-1} \cdot e^{\beta \cdot \varepsilon} - 1} d\varepsilon + k_B T \cdot \ln(1 - z) \\
 &= \underline{\underline{-\frac{2}{3} \cdot \int_0^\infty \frac{g(\varepsilon) \cdot \varepsilon}{z^{-1} \cdot e^{\beta \cdot \varepsilon} - 1} d\varepsilon + k_B T \cdot \ln(1 - z)}}
 \end{aligned}$$

Analog für innere Energie:

$$E = \sum_k \frac{\varepsilon_k}{e^{\beta \cdot (\varepsilon_k - \mu)} - 1} = \int_0^\infty \frac{g(\varepsilon) \cdot \varepsilon}{z^{-1} \cdot e^{\beta \cdot \varepsilon} - 1} d\varepsilon$$

Wodurch die Zustandsgleichung des Bosegasens großen Potential $\Omega = -pV$

$$\underline{\underline{pV = \frac{2}{3} E = -k_B T \cdot \ln(1 - z)}}$$

$$\begin{aligned} \text{Teilchenzahl: } N &= \sum_k \frac{1}{e^{\beta \cdot (\varepsilon_k - \mu)} - 1} = \int_0^\infty \frac{g(\varepsilon)}{z^{-1} \cdot e^{\beta \cdot \mu} - 1} d\varepsilon + \frac{z}{1-z} \\ &\Rightarrow = \frac{2\pi V}{(2\pi\hbar)^3} \cdot (2m)^{3/2} \cdot \int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon}}{z^{-1} \cdot e^{\beta \cdot \mu} - 1} dz + \frac{z}{1-z} \quad |x = \beta \cdot \varepsilon \\ &\Leftrightarrow N = \frac{2\pi V}{(2\pi\hbar)^3} \cdot \left(\frac{2m}{\beta}\right)^{3/2} \cdot \int_0^\infty \frac{\sqrt{x}}{z^{-1} \cdot e^x - 1} dx + \frac{z}{1-z} \end{aligned}$$

$$\text{mit } \lambda = \sqrt{\frac{(2\pi\hbar)^2}{2\pi \cdot m \cdot k_B T}}$$

$$\Rightarrow N = \frac{2V}{\sqrt{\pi} \cdot \lambda^3} \cdot \int \frac{\sqrt{x}}{z^{-1} \cdot e^x - 1} dx + \frac{z}{1-z}$$

$$\begin{aligned} &\left(\begin{array}{l} \text{Polylogarithmische Funktion:} \\ \omega_n(z) = \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^\infty \frac{x^{n-1}}{z^{-1} e^x - 1} dx \\ = \frac{1}{(n-1)!} \int_0^\infty \frac{x^{n-1}}{z^{-1} e^x - 1} dx \end{array} \right) \\ &\equiv \frac{V}{\lambda^3} \cdot \omega_{3/2}(z) + \frac{z}{1-z} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow E = \frac{3}{2} \cdot \frac{V \cdot k_B T}{\lambda^3} \cdot \omega_{5/2}(z) + k_B T \cdot \ln(1-z)$$

Eigenschaften der Polylogarithmischen Funktion $\omega_n(z)$

Für Bosonen ist $z \in]0,1[$ und $x \in [0, \infty[$

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{z^{-1} \cdot e^x - 1} &= \frac{z \cdot e^{-x}}{1 - z \cdot e^{-x}} \\
 &= z \cdot e^{-x} \cdot \sum_{k=0}^{\infty} z^k \cdot e^{-k \cdot x} = \sum_{k=1}^{\infty} z^k \cdot e^{-k \cdot x} \\
 \Rightarrow \omega_n(z) &= \frac{1}{\Gamma(n)} \cdot \sum_{k=1}^{\infty} z^k \cdot \int_0^{\infty} x^{n-1} \cdot e^{-k \cdot x} dx \\
 &= \frac{1}{\Gamma(n)} \cdot \sum_{k=1}^{\infty} \frac{z^k}{k^n} \cdot \underbrace{\int_0^{\infty} \xi^{n-1} \cdot e^{-\xi} d\xi}_{\Gamma(n)} \\
 &= \sum_{k=1}^{\infty} \frac{z^k}{k^n} \xrightarrow{z \rightarrow 1} \zeta(n) \quad \text{Riemannsche Zeta-Funktion} \\
 \rightarrow \lim_{z \rightarrow 1} \omega_n(z) &= \begin{cases} \zeta(n) & , \quad n > 1 \\ \infty & , \quad n \leq 1 \end{cases} \\
 \Rightarrow \omega_n(z) &= \sum_{k=1}^{\infty} \frac{z^k}{k^n} \xrightarrow{z \rightarrow 0} z \\
 \text{Außerdem: } \frac{d}{dz} \omega_n(z) &= \frac{\omega_{n-1}(z)}{z}
 \end{aligned}$$

Nebenbemerkung: Die Riemannsche Zeta-Funktion ist eine äußerst interessante Funktion unter anderem wegen dem von Ramanujan beschriebenen Beweis:

$$\zeta(x) = \sum_{k=1}^{\infty} k^{-x} \quad |x = -1$$

$$\Rightarrow \zeta(-1) = \sum_{k=1}^{\infty} k = 1 + 2 + 3 + \dots \quad | \cdot (-4)$$

$$\Leftrightarrow -4 \cdot \zeta(-1) = -4 \cdot \sum_{k=1}^{\infty} k = -4 - 8 - 12 - 16 - \dots \quad | + \zeta(-1)$$

$$\Leftrightarrow \zeta(-1) - 4 \cdot \zeta(-1) = -3 \cdot \zeta(-1)$$

$$\Leftrightarrow \zeta(-1) - 4 \cdot \zeta(-1) = \sum_{k=1}^{\infty} k - 4 \cdot \sum_{k=1}^{\infty} k$$

$$= 1 + (2 - 4) + 3 + (4 - 8) + 5 + (6 - 12) + \dots$$

$$= 1 - 2 + 3 - 4 + 5 - 6 + \dots$$

$$\frac{1}{(1+x)^2} = \sum_{k=1}^{\infty} k \cdot (-x)^{k-1} \quad |x = 1$$

$$\Rightarrow \frac{1}{(1+1)^2} = \frac{1}{4} = \sum_{k=1}^{\infty} k \cdot (-1)^{k-1} = 1 - 2 + 3 - 4 + 5 - 6 + \dots$$

$$\Rightarrow \frac{1}{4} = -3 \cdot \zeta(-1) \quad | \cdot (-3)$$

$$\Leftrightarrow -\frac{1}{12} = \zeta(-1) = 1 + 2 + 3 + 4 + 5 + \dots$$

Eigenschaften des Bosegases

Gegeben seien T und V mit Teilchenzahl

$$N = N_{\varepsilon} + N_0 \equiv \frac{V}{\lambda^3} \cdot \omega_{3/2}(z) + \frac{z}{1-z}$$

$$N_{\varepsilon}^{\max} = \frac{V}{\lambda^3} \cdot \omega_{3/2}(1) = \frac{V}{\lambda^3} \cdot \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \approx \frac{V}{\lambda^3} \cdot 2,612 \quad \text{und} \quad \begin{matrix} N_0 \rightarrow \infty \\ z \rightarrow 1 \end{matrix}$$

Ist also $N \gg N_{\varepsilon}^{\max} \Rightarrow N \approx \frac{z}{1-z} \Rightarrow z \approx \frac{N}{N+1} = 1 - \frac{1}{N}$
 $z = 1$ also für $N = \infty$

Thermodynamischer Limes: $\bar{n} = N/V$ konstante Teilchendichte bei N und $V \rightarrow \infty$

$$\Rightarrow \lim_{N \rightarrow \infty} \left(\frac{N_\varepsilon}{N} + \frac{N_0}{N} \right) = \frac{\omega_{3/2}(z)}{\lambda^3 \cdot \bar{n}} + \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_0}{N}$$

(i) $z \neq 1$: $\frac{z}{1-z}$ endlich

$$\Rightarrow \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_0}{N} = 0 \Rightarrow \omega_{3/2}(z) = \lambda^3 \bar{n}$$

Kann aber nur gültig sein, solange

$$\frac{N}{V} \leq \frac{N_\varepsilon^{\max}}{V} = \frac{\zeta(3/2)}{\lambda^3}$$

(ii) $z = 1$: $\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_0}{N} = 1 - \frac{\zeta(3/2)}{\bar{n} \cdot \lambda^3}$

\Rightarrow Solange $\bar{n} \cdot \lambda^3 \leq \zeta(3/2)$ werden vornehmlich angeregte Zustände ($k > 0$) besetzt, und N_0/N ist verschwindend gering. Daher sei die Fugazität $z < 1$. Bei zu hoher Dichte sind die Teilchen zunehmend im Grundzustand

$$(k = 0) \Rightarrow \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_0}{N} = 1 - \frac{\zeta(3/2)}{\lambda^3 \cdot \bar{n}}$$

$$\text{mit } \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_\varepsilon}{N} = \frac{\zeta(3/2)}{\lambda^3 \cdot \bar{n}}$$

Mit Kontrollparameter:

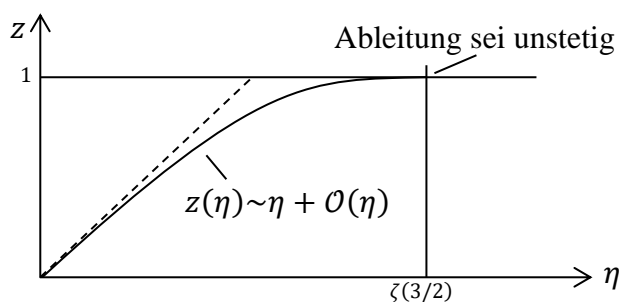
$$\eta \equiv \bar{n} \cdot \lambda^3$$

$$\Rightarrow \eta \leq \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \text{ Woraus folgt, dass } N_0 \ll N_\varepsilon \text{ und } z \text{ folgt aus } \eta = \omega_{3/2}(z)$$

$$\text{ist } \eta \geq \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \Rightarrow z = 1$$

Für ein endliches N
 ergibt sich z aus:

$$1 = \frac{\omega_{3/2}(z)}{\lambda^3 \cdot \bar{n}} + \frac{z}{N \cdot (1-z)}$$



Besetzung des Grundzustandes

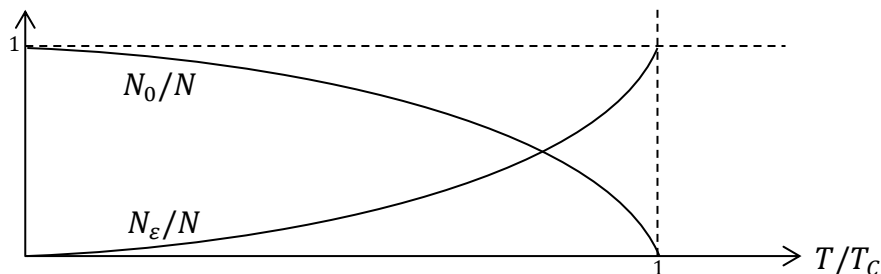
Der Thermodynamische Limes beschreibt $\bar{n} = \text{const.}$ Die Bedingung $\bar{n} \cdot \lambda_c^3 = \zeta(3/2)$ definiert eine kritische thermische Wellenlänge und somit eine kritische Temperatur

$$T_C = \frac{(2\pi\hbar)^2}{2\pi \cdot m \cdot k_B \cdot \lambda_C}$$

Für $T > T_C$; $\lambda < \lambda_C \Rightarrow z < 1$
 $\Rightarrow \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_0}{N} = 0$ und $\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_\varepsilon}{N} = 1$

Für $T < T_C$; $\lambda > \lambda_C \Rightarrow z = 1$
 $\Rightarrow \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_\varepsilon}{N} = \frac{\zeta(3/2)}{\lambda^3 \cdot \bar{n}} = \frac{\bar{n} \cdot \lambda^3 \cdot c^3}{\bar{n} \cdot \lambda^3} = \left(\frac{\lambda \cdot c}{\lambda}\right)^3 = \left(\frac{T}{T_C}\right)^{3/2}$
 $\Rightarrow \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_0}{N} = 1 - \left(\frac{T}{T_C}\right)^{3/2}$

Wodurch der Grundzustand makroskopisch besetzt wird.



Thermische Zustandsgleichung:

aus $\Omega = -p \cdot V \Rightarrow p \cdot V = -\Omega = k_B T \cdot \frac{V}{\lambda^3} \cdot \omega_{5/2}(z) - k_B T \cdot \ln(1 - z)$
 $\Rightarrow p = \frac{k_B T}{\lambda^3} \cdot \omega_{5/2}(z) + \frac{k_B T}{V} \cdot \ln(1 - z)$

Beim Thermodynamischen Limes: für $z < 1$ verschwindet der zweite Term;

für $z = 1$ mit $z \approx 1 - \frac{1}{N}$

$$\Rightarrow \frac{k_B T}{V} \cdot \ln(1 - z) \approx k_B T \cdot \frac{\bar{n}}{N} \cdot \ln\left(\frac{1}{N}\right) \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0$$

Es folgt, dass im thermodynamischen Limes immer

$$\frac{k_B T}{V} \cdot \ln(1 - z) \rightarrow 0 \Rightarrow p = \frac{k_B T}{\lambda^3} \cdot \omega_{5/2}(z)$$

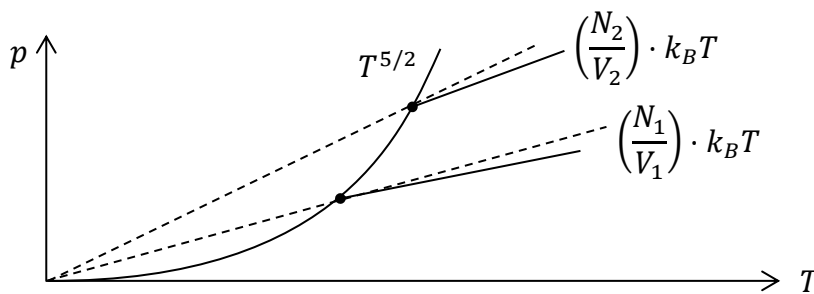
im thermodynamischen Limes

aus $E = \frac{3}{2} \cdot \frac{k_B T \cdot V}{\lambda^3} \cdot \omega_{5/2}(z) \Rightarrow pV = \frac{2}{3} E$

Druck, Dichte, Temperatur

Feste Dichte unterhalb der kritischen Temperatur $T_C \Rightarrow z = 1$ und

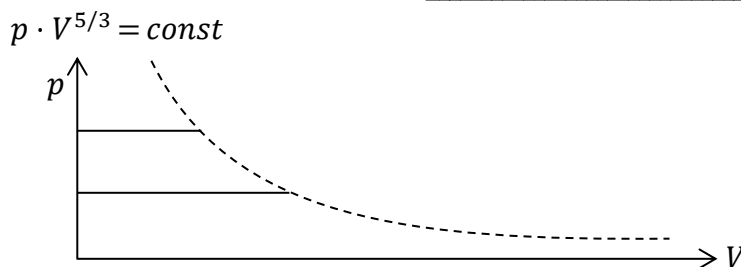
$$\begin{aligned}
 T < T_C: \quad & p = \frac{k_B T}{\lambda^3} \cdot \omega_{5/2}(1) = \frac{k_B T}{\lambda^3} \cdot \zeta\left(\frac{5}{2}\right) \quad \overbrace{p \sim T^{5/2}}^{\text{unabhängig von Gasdichte!}} \\
 T > T_C: \quad & \bar{n} \cdot \lambda^3 = \omega_{3/2}(z) \quad \text{und} \quad p = \frac{k_B T}{\lambda^3} \cdot \omega_{5/2}(z) \\
 T \gg T_C \Rightarrow \quad & z \rightarrow \omega_n(z) \sim z \\
 \Rightarrow \quad & p = \frac{k_B T}{\lambda^3} \cdot z = \frac{k_B T}{\lambda^3} \cdot \bar{n} \cdot \lambda^3 = \underbrace{k_B T \cdot \frac{N}{V}}_{\text{klassisches ideales Gas}}
 \end{aligned}$$



Bei fester Temperatur sei eine kleine Dichte mit $z \rightarrow 0$, wodurch es wie beim klassischen Idealen Gas gilt, $pV = N \cdot k_B T$. Bei hoher Dichte wird $z = 1$ erreicht, wodurch es gilt, $p = \frac{k_B T}{\lambda^3} \cdot \zeta\left(\frac{5}{2}\right)$ und der Druck bleibt für weiter Erhöhung der Dichte konstant. Gleichzeitig wird ein Anteil der Teilchen im Grundzustand erhöht und ein Phasenübergang sowie *Bose-Einstein-Kondensation* (Nebenbemerkung: Kondensation sei im Impulsraum).

Die Grenzkurve, bei der Besetzung des Grundzustands makroskopisch relevant wird, sei wenn N und T konstant sein sollen. Das kritische Volumen sei dadurch V_C , bei dem $z = 1$ erreicht wird.

$$\begin{aligned}
 \bar{n} \cdot \lambda^3 = \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \quad & \Rightarrow \quad V_C = \frac{N \cdot \lambda^3}{\zeta(3/2)} \\
 \Rightarrow \quad p = k_B T \cdot \frac{\zeta(5/2)}{\lambda^3} \quad & \Rightarrow \quad \underline{\underline{p \cdot V_C^{5/3} = \frac{(2\pi\hbar)^2}{2\pi m} \cdot \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} \cdot N^{5/3}}}
 \end{aligned}$$



Kalorische Zustandsgleichung

mit Definition $C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,N}$ und für $T < T_C$ konstante Fugazität z

\Rightarrow mit $z = 1$ folgt $E = \frac{3}{2} \cdot \frac{V}{\lambda^3} \cdot k_B T \cdot \zeta(5/2)$

$\Rightarrow C_V = \frac{15}{4} \cdot \frac{\zeta(5/2)}{\bar{n} \cdot \lambda^3} \sim T^{3/2}$

$T > T_C$: $E = \frac{3}{2} \cdot \frac{V}{\lambda^3} \cdot k_B T \cdot \omega_{5/2}(z)$ und $N = \frac{V}{\lambda^3} \cdot \omega_{5/2}(z)$

substituiere $\lambda \Rightarrow E = \frac{3}{2} \cdot N \cdot k_B T \cdot \frac{\omega_{5/2}(z)}{\omega_{3/2}(z)}$

$\Rightarrow \frac{C_V}{N \cdot k_B} = \frac{3}{2} \cdot \frac{\omega_{5/2}(z)}{\omega_{3/2}(z)} + \frac{3}{2} T \cdot \frac{\partial}{\partial T} \frac{\omega_{5/2}(z)}{\omega_{3/2}(z)}$

$\frac{\partial}{\partial T} \frac{\omega_{5/2}(z)}{\omega_{3/2}(z)} = \frac{\partial z}{\partial T} \cdot \frac{\omega_{3/2}(z) \cdot \frac{\partial}{\partial z} \omega_{5/2}(z) - \omega_{5/2}(z) \cdot \frac{\partial}{\partial z} \omega_{3/2}(z)}{(\omega_{3/2}(z))^2}$

da $\frac{\partial}{\partial z} \omega_n(z) = \frac{1}{z} \cdot \omega_{n-1}(z)$

$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial T} \frac{\omega_{5/2}(z)}{\omega_{3/2}(z)} = \frac{\partial z}{\partial T} \left(\frac{1}{z} \cdot \left(1 - \frac{\omega_{1/2}(z) \cdot \omega_{5/2}(z)}{(\omega_{3/2}(z))^2} \right) \right)$

außerdem $\frac{\partial}{\partial T} \omega_{3/2}(z) = \frac{\partial}{\partial T} \bar{n} \cdot \lambda^3$

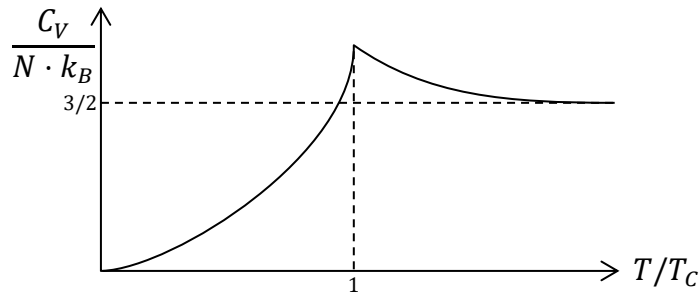
$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial T} \omega_{3/2}(z) = \frac{\partial z}{\partial T} \cdot \frac{\partial}{\partial z} \omega_{3/2}(z) = \frac{1}{z} \cdot \frac{\partial z}{\partial T} \cdot \omega_{1/2}(z)$

und $\frac{\partial}{\partial T} \bar{n} \cdot \lambda^3 = -\frac{3}{2} \cdot \frac{\bar{n} \cdot \lambda^3}{T} = -\frac{3}{2} \cdot \frac{\omega_{3/2}(z)}{T}$

$\Rightarrow \frac{\partial z}{\partial T} = -\frac{3}{2} \cdot \frac{z \cdot \omega_{3/2}(z)}{T \cdot \omega_{1/2}(z)}$

$\Rightarrow \frac{C_V}{N \cdot k_B} = \frac{3}{2} \cdot \frac{\omega_{5/2}(z)}{\omega_{3/2}(z)} - \frac{9}{4} \cdot \frac{\omega_{3/2}(z)}{\omega_{1/2}(z)} \cdot \left(1 - \frac{\omega_{1/2}(z) \cdot \omega_{5/2}(z)}{(\omega_{3/2}(z))^2} \right)$

$= \frac{15}{4} \cdot \frac{\omega_{5/2}(z)}{\omega_{3/2}(z)} - \frac{9}{4} \cdot \frac{\omega_{3/2}(z)}{\omega_{1/2}(z)}$



$$T \gg 3 \Rightarrow z \ll 1 \Rightarrow C_V = \frac{3}{2} \cdot N \cdot k_B \quad \text{klassisches Ergebnis}$$

$$z = 1 \quad \text{also} \quad T \rightarrow T_C^+ \quad : \quad \frac{C_V}{N \cdot k_B} = \frac{15}{4} \cdot \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} \approx 1,925$$

4.6 Das ideale Fermigas

$-\infty < \mu < \infty$ wie gesehen ist jeder Zustand maximal einfach besetzt allerdings existiert Entartung durch innere Freiheitsgrade, von denen ε_k unabhängig ist. Zum Beispiel: Wenn ein Spin s größer als Null ist, so folgt eine Entartung $\bar{g} = 2s + 1$

Maximal \bar{g} Teilchen im Grundzustand, die im thermodynamischen Limes irrelevant werden

Gesamtteilchenzahl $N = \sum_k \bar{n}_k = \int_0^\infty \frac{g(\varepsilon)}{z^{-1} \cdot e^{\beta \cdot \varepsilon} + 1} d\varepsilon + \downarrow \sigma$

$\varepsilon = \frac{\hbar^2 \cdot k^2}{2m}$ und $g(\varepsilon) = \bar{g} \cdot \frac{2\pi}{(2\pi\hbar)^3} \cdot (2m)^{3/2} \cdot \varepsilon^{1/2}$

Großes Potential: $\Omega = -k_B T \cdot \int_0^\infty g(\varepsilon) \cdot \ln(2 + z \cdot e^{-\beta \cdot \varepsilon}) d\varepsilon$

$$= -\bar{g} \cdot \frac{4\pi \cdot V}{3 \cdot (2\pi\hbar)^3} \cdot (2m)^{3/2} \cdot \int \frac{\varepsilon^{3/2}}{1 + z^{-1} \cdot e^{\beta \cdot \varepsilon}} d\varepsilon$$

Innere Energie: $E = \bar{g} \cdot \frac{2\pi \cdot V}{(2\pi\hbar)^3} \cdot (2m)^{3/2} \cdot \int \frac{\varepsilon^{3/2}}{1 + z^{-1} \cdot e^{\beta \cdot \varepsilon}} d\varepsilon$

mit $\sigma_n(z) \equiv \frac{1}{\Gamma(n)} \cdot \int_0^\infty \frac{x^{n-1}}{z^{-1} \cdot e^x + 1} dx$

$$\Rightarrow \underline{\underline{N = \bar{g} \cdot \frac{V}{\lambda^3} \cdot \sigma_{3/2}(z)}} \quad ; \quad \underline{\underline{\Omega = -k_B T \cdot \bar{g} \cdot \frac{V}{\lambda^3} \cdot \sigma_{5/2}(z)}} \quad ; \quad \underline{\underline{E = \frac{3}{2} \cdot k_B T \cdot \bar{g} \cdot \frac{V}{\lambda^3} \cdot \sigma_{5/2}(z)}}$$

Eigenschaften von $\sigma_n(z)$

ist $z \leq 1$: $\frac{1}{z^{-1} \cdot e^x + 1} = z \cdot e^{-x} \cdot \frac{1}{1 + z \cdot e^{-x}}$ | $z < 1$ und
| $x \geq 0$

$$\Rightarrow = z \cdot e^{-x} \cdot \sum_{l=0}^{\infty} (-z \cdot e^{-x})^l$$

$$= z \cdot e^{-x} \cdot \sum_{l=0}^{\infty} (-1)^{l-1} \cdot z^l \cdot e^{-l \cdot x}$$

$$\Rightarrow \sigma_n(z) = \frac{1}{\Gamma(n)} \cdot \int_0^{\infty} \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{l-1} \cdot z^l \cdot e^{-l \cdot x} \cdot x^{n-1} dx$$
 | $y = l \cdot x$

$$\Rightarrow \sigma_n(z) = \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{l-1} \cdot \frac{z^l}{l^n} \cdot \frac{1}{\Gamma(n)} \cdot \underbrace{\int_0^{\infty} e^{-y} \cdot y^{n-1} dy}_{\Gamma(n)}$$

$$= \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{l-1} \cdot \frac{z^l}{l^n}$$

$$\Rightarrow \sigma_n(z) \approx z \quad ; \quad z \ll 2$$

$z \gg 1$: $y = \ln(z) = \beta \cdot \mu$

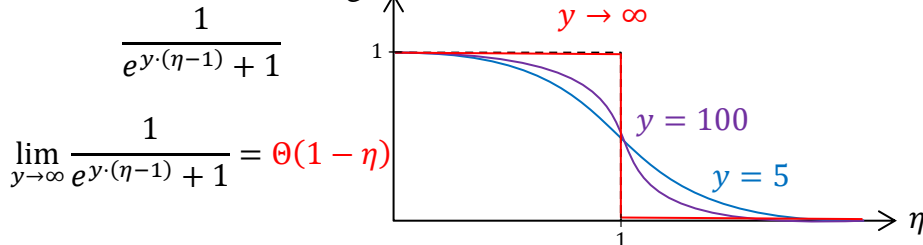
$$\Rightarrow \Gamma(n) \cdot \sigma_n(z) = \int_0^{\infty} x^{n-1} \cdot \left(\Theta(y-x) + \frac{1}{e^{x-y} + 1} - \Theta(y-x) \right) dx$$

$$= \frac{y^n}{n} + I_{n-1}$$

$$I_{n-1} \equiv \int_0^{\infty} x^{n-1} \cdot \left(\frac{1}{e^{x-y} + 1} - \Theta(y-x) \right) dx$$

mit $x = y \cdot \eta$: $\frac{I_{n-1}}{y^n} = \int_0^{\infty} \eta^{n-1} \cdot \left(\frac{1}{e^{y \cdot (\eta-1)} + 1} - \Theta(1-\eta) \right) d\eta$

Reduzierte Fermiverteilung



Ist y sehr groß, so ist die Differenz $1/(e^{y(\eta-1)} + 1) - \Theta(1-\eta)$ sehr klein und $\lim_{y \rightarrow \infty} (I_{n-1}/y^n) = 0$. Es folgt die Reihenentwicklung in y^{-1} . Dazu starte man mit

$$\begin{aligned}
 I_m &= \int_0^y x^m \cdot \left(\frac{1}{e^{x-y} + 1} - 1 \right) dx + \int_y^\infty x^m \cdot \left(\frac{1}{e^{x-y} + 1} \right) dx \\
 &= - \int_0^y \frac{x^m}{e^{y-x} + 1} dx + \int_y^\infty \frac{x^m}{e^{x-y} + 1} dx \\
 &= - \int_0^y \frac{(y-u)^m}{e^u + 1} du + \int_0^\infty \frac{(u+y)^m}{e^u + 1} du \\
 &\approx - \int_0^\infty \frac{(y-u)^m}{e^u + 1} du + \int_0^\infty \frac{(u+y)^m}{e^u + 1} du \\
 &= \int_0^\infty \frac{(u+y)^m - (y-u)^m}{e^u + 1} du \quad ; \quad \xi \equiv y^{-1} \\
 &= y^m \cdot \int_0^\infty \frac{(1 + \xi u)^m - (1 - \xi u)^m}{e^u + 1} du = I(\xi)
 \end{aligned}$$

$J(\xi)$ Man entwickle die k -te Ableitung:

$$J_m^{(k)}(0) = \begin{cases} \frac{2m!}{(m-k)!} \cdot \int_0^\infty \frac{u^k}{1+e^u} du & , \quad k \text{ ungerade} \\ 0 & , \quad k \text{ gerade} \end{cases}$$

verbleibt: $L_k = \int_0^\infty \frac{u^k}{1+e^u} du$

für $u \geq 0$ gilt $\frac{1}{1+e^u} = \frac{e^{-u}}{1+e^{-u}} = e^{-k} \cdot \sum_{l=1}^\infty (-1)^l \cdot e^{-l \cdot u} = \sum_{l=0}^\infty (-1)^{l-1} \cdot e^{-l \cdot u}$

$$\begin{aligned}
 \Rightarrow L_k &= \sum_{l=1}^\infty (-1)^{l-1} \cdot \int_0^\infty u^k \cdot e^{-l \cdot u} du \\
 &= \sum_{l=1}^\infty \frac{(-1)^{l-1}}{l^{k+1}} \cdot \underbrace{\int_0^\infty v^k \cdot e^{-v} dv}_{\Gamma(k+1)} = k! \cdot \sum_{l=1}^\infty \frac{(-1)^{l-1}}{l^{k+1}} \\
 &= k! \cdot \underbrace{\sum_{l=1}^\infty \frac{1}{l^{k+1}} - 2 \cdot \sum_{l=1}^\infty \frac{1}{(2l)^{k+1}}}_{\zeta(k+1) - \frac{1}{2^k} \cdot \zeta(k+1) = \left(1 - \frac{1}{2^k}\right) \cdot \zeta(k+1)} = k! \cdot \left(1 - \frac{1}{2^k}\right) \cdot \zeta(k+1)
 \end{aligned}$$

$\Rightarrow \forall k$ ungerade ist $J_m^{(k)}(0) = \frac{2m! \cdot k!}{m-k!} \cdot \left(1 - \frac{1}{2^k}\right) \cdot \zeta(k+1)$

$$\Rightarrow J_m(\xi) = \sum_{k=0}^\infty \frac{J_m^{(k)}(0)}{k!} \cdot \xi^k = \sum_{k=0}^\infty \frac{2m!}{\Gamma(m-2k)} \cdot \left(1 - \frac{1}{2^{k+1}}\right) \cdot \zeta(2k+2) \cdot \xi^{2k+1}$$

$$\Rightarrow I_{n-1} = 2y^n \cdot \sum_{k=0}^\infty \frac{\Gamma(n)}{\Gamma(n-2k+1)} \cdot \left(1 - \frac{1}{2^{2k-1}}\right) \cdot \zeta(2k) \cdot y^{-2k}$$

Diese Reihe hat Probleme bei der Konvergenz, man kann aber zeigen, dass die ersten Terme eine gute Beschreibung liefern (Nebenbemerkung: I_{n-1} existiert):

$$I_{n-1} = y^n \cdot \left((n-1) \cdot \zeta(z) \cdot y^{-2} + \frac{7}{4}(n-1)(n-2)(n-3) \cdot \zeta(4) \cdot y^{-4} + \dots \right)$$

$$\Rightarrow \sigma_n(z) \approx \frac{(\ln(z))^n}{\Gamma(1+n)} \cdot \left(1 + n \cdot (n-1) \cdot \frac{\zeta(2)}{(\ln(z))^2} + \dots \right) \quad (*)$$

Außerdem gilt mit:

$$\underline{z \cdot \frac{\partial}{\partial z} \sigma_n(z)} = \frac{1}{\Gamma(n)} \cdot \int_0^\infty z \cdot \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{x^{n-1}}{z^{-1} \cdot e^x + 1} \right) dx$$

$$= \frac{1}{\Gamma(n)} \cdot \int_0^\infty \frac{x^{n-1} \cdot z^{-1} \cdot e^x}{(z^{-1} \cdot e^x + 1)^2} dx$$

Partielle Integration:

$$\int_{a_1}^{a_2} f(x) \cdot g(x) dx = \left[\sum_{j=0} (-1)^j \cdot \frac{d^j}{dx^j} f(x) \cdot \int \dots \int g(x) d^{j+1}x \right]_{a_1}^{a_2}$$

$$\Rightarrow z \cdot \frac{\partial}{\partial z} \sigma_n(z) = \frac{1}{\Gamma(n)} \cdot \left(\left[-\frac{x^{n-1}}{z^{-1} \cdot e^x + 1} \right]_0^\infty + \iint_0^\infty \frac{x^{n-1} \cdot z^{-1} \cdot e^x}{(z^{-1} \cdot e^x + 1)^2} d^2x \right)$$

$$= \frac{1}{\Gamma(n)} \cdot \int_0^\infty \frac{(n-1) \cdot x^{n-2}}{z^{-1} \cdot e^x + 1} dx$$

$$= \frac{1}{\Gamma(n-1)} \cdot \int_0^\infty \frac{x^{n-2}}{z^{-1} \cdot e^x + 1} = \underline{\underline{\sigma_{n-1}(z)}}$$

Thermische Zustandsgleichung

Mit $\Omega = -pV$; $N = \bar{j} \cdot \frac{V}{\lambda^3} \cdot \sigma_{3/2}(z)$

Mit $\Omega = -\bar{g} \cdot k_B T \cdot \frac{V}{\lambda^3} \cdot \sigma_{5/2}(z)$; $E = \frac{3}{2} \bar{g} \cdot k_B T \cdot \frac{V}{\lambda^3} \cdot \sigma_{5/2}(z)$

$\Rightarrow pV = \frac{2}{3} E = N \cdot k_B T \cdot \frac{\sigma_{5/2}(z)}{\sigma_{3/2}(z)}$

Mit $\bar{n} = \frac{N}{V}$ folgt ebenfalls $\bar{g} \cdot \sigma_{3/2}(z) = \bar{n} \cdot \lambda^3$

Wir hatten: $\sigma_n(z) = \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^l \cdot \frac{z^l}{l^n}$

$\Rightarrow z - \frac{z^2}{2^{3/2}} \approx \frac{\bar{n} \cdot \lambda^3}{\bar{g}}$ beziehungsweise $z \approx \frac{\bar{n} \cdot \lambda^3}{\bar{g}} + \frac{z^2}{2^{3/2}}$

nullte- und erste Näherung: $z^{(0)} = \frac{\bar{n} \cdot \lambda^3}{\bar{g}}$; $z^{(1)} = \frac{\bar{n} \cdot \lambda^3}{\bar{g}} + \frac{1}{2^{3/2}} \cdot \left(\frac{\bar{n} \cdot \lambda^3}{\bar{g}} \right)^2$

Aus $z = e^{\beta \cdot \mu}$ folgt in dieser Näherung:
 $\mu = k_B T \cdot \ln(z) \approx k_B T \cdot \left(\ln \left(\frac{\bar{n} \cdot \lambda^3}{\bar{g}} \right) + \frac{1}{2^{3/2}} \cdot \frac{\bar{n} \cdot \lambda^3}{\bar{g}} \right)$

mit $\ln(1+x) \approx x$

Diese Näherung von z verlangt offenbar $\bar{n} \cdot \lambda^3$ sehr klein ist, oder wegen $\lambda \sim T^{-1/2}$ bedeutet, das hohe Temperaturen T gibt oder niedriges \bar{n} . Für solche kleine z hatten wir $\sigma_n(z) \approx z \Rightarrow N \cdot k_B T$ verdünntes Fermigas bei hoher Temperatur wie ideales Gas. Mit $z^{(1)}$ lässt sich auch eine Korrektur angeben. Umgekehrter Fall mit $\bar{n} \cdot \lambda^3 \gg 1$ folgt mit (*) (vorige Seite):

$$pV \approx N \cdot k_B T \cdot \frac{\Gamma\left(1 + \frac{3}{2}\right) \cdot (\ln(z))^{5/2}}{\Gamma\left(1 + \frac{5}{2}\right) \cdot (\ln(z))^{3/2}} = \frac{2}{5} N \cdot k_B T \cdot \ln(z) = \frac{2}{5} \cdot N \mu$$

um μ zu bestimmen, benutzen wir (*) und

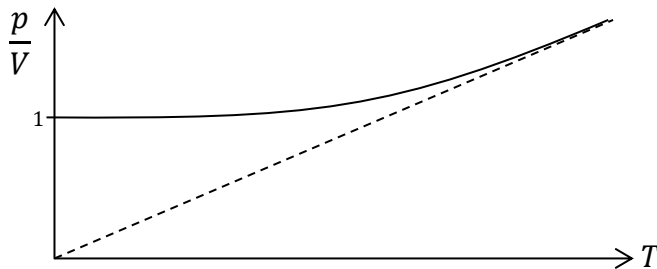
$$\bar{g} \cdot \sigma_{3/2}(z) = \bar{n} \cdot \lambda^3 \Rightarrow \bar{n} \cdot \lambda^3 \approx \bar{g} \cdot \frac{(\ln(z))^{3/2}}{\Gamma\left(1 + \frac{3}{2}\right)}$$

$$\Rightarrow \ln(z) = \frac{\mu}{k_B T} \approx \left(\Gamma(5/2) \cdot \frac{\bar{n}}{\bar{g}}\right)^{2/3} \cdot \frac{(2\pi\hbar)^2}{2\pi \cdot m \cdot k_B T}$$

mit $\lambda = \sqrt{\frac{(2\pi\hbar)^2}{2\pi \cdot m \cdot k_B T}}$

$$\Rightarrow \mu \approx \left(\frac{3}{4\pi} \cdot \frac{\bar{n}}{\bar{g}}\right)^{2/3} \cdot \frac{(2\pi\hbar)^2}{2m} \quad \text{mit} \quad \Gamma(5/2) = \frac{3}{4} \cdot \sqrt{\pi}$$

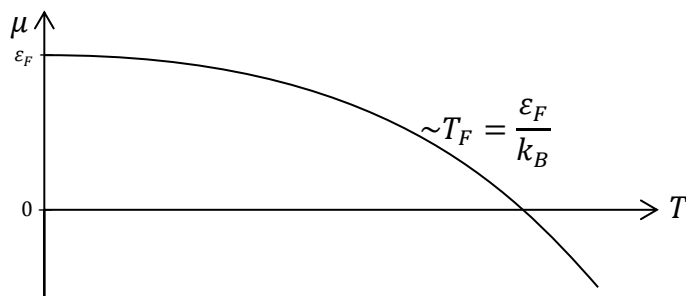
Damit folgt $p = p_F = \frac{2}{5} \cdot \left(\frac{\Gamma(5/2)}{\bar{g}}\right)^{2/3} \cdot \frac{(2\pi\hbar)^2}{2\pi \cdot m} \cdot \bar{n}^{5/3} \sim \bar{n}^{5/3}$ unabhängig von T



Daher sind alle Zustände unterhalb der Fermienergie ε_F sind besetzt und damit tragen sie zum Druck bei, anders als die Bosonen.

Mit $N \stackrel{T=0}{=} \int_0^{\varepsilon_F} g(\varepsilon) d\varepsilon = \bar{g} \cdot \frac{4\pi}{3 \cdot (2\pi\hbar)^2} \cdot (2m)^{3/2} \cdot \varepsilon_F^{3/2}$

$$\Rightarrow \varepsilon_F = \left(\frac{3}{4\pi} \cdot \frac{\bar{n}}{\bar{g}}\right)^{2/3} \cdot \frac{(2\pi\hbar)^2}{2m} \quad \text{Also} \quad \lim_{T \rightarrow 0} (\mu) = \varepsilon_F$$



Wenn $\bar{n} \cdot \lambda^3$ sehr groß ist, so wird es als entartetes Fermigas bezeichnet.

Wärmekapazität des Fermigases

$\sigma_n(z)$ hat identische Rekursionsregeln wie ω_n ; pV und E sind unter Vertauschung von σ_n und ω_n für Fermionen und Bosonen identisch

$$\Rightarrow \frac{C_V}{N \cdot k_B} = \frac{15}{4} \cdot \frac{\overbrace{\sigma_{5/2}(z)}^{\approx 1,9256717}}{\sigma_{3/2}(z)} - \frac{9}{4} \cdot \frac{\sigma_{3/2}(z)}{\sigma_{1/2}(z)} \approx 5,950615$$

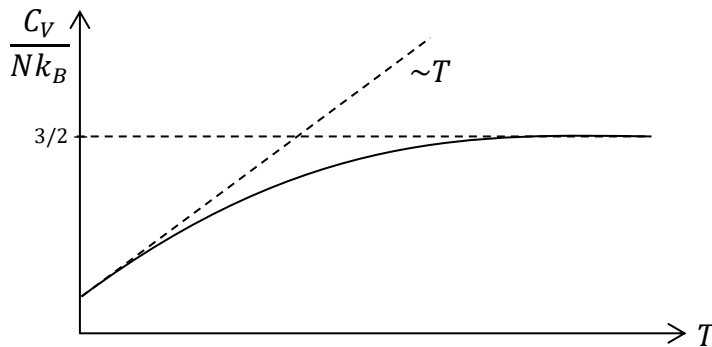
Für hohe Temperaturen T und $\bar{n} \cdot \lambda^3$ seien sehr viel kleiner als 1, so gilt dann

$$C_V = \frac{3}{2} N k_B$$

Welches das klassische Ergebnis sei. Wenn

$$\bar{n} \cdot \lambda \gg 1 \quad \Rightarrow \quad \frac{C_V}{N k_B} \approx 3 \cdot \zeta(2) \cdot \frac{k_B T}{\mu} \quad \text{aus } (*)$$

Da μ zeitabhängig ist, folgt $C_V \sim T$. Denn der Beitrag kommt vornehmlich um Fermienergie, und Breite der Aufwertung bei kleinen T ist $\approx T$



5. Thermodynamik

In dem thermodynamischen Limes $N, V \rightarrow \infty$ mit $\bar{n} = N/V = \text{const}$ sind alle Ensembles physikalisch gleichwertig (abgeleitete Größen sind identisch, da relative Fluktuationen um Energie E und Teilchenzahl N verschwinden). Die Zustandssumme ist jeweils mit *thermodynamischen Potentialen* verknüpft, welche bestimmte *natürliche Variablen* (Zustandsgrößen) besitzen.

	Mikrokanonisch	Kanonisch	Großkanonisch
Zustands- summe	$\mathcal{Z}_{\text{mikro}} = \int \frac{\delta(H - E)}{(2\pi\hbar)^{3N} \cdot N!} d\Gamma$	$\mathcal{Z}_{\text{kan}} = \int \frac{e^{-\beta H}}{(2\pi\hbar)^{3N} \cdot N!} d\Gamma$	$\mathcal{Z}_{\text{groß}} = \int \frac{e^{-\beta H} \cdot \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N}}{(2\pi\hbar)^{3N} \cdot N!} d\Gamma$
Dichte	$\rho = \mathcal{Z}_{\text{mikro}}^{-1} \cdot \delta(H(\vec{\Gamma}) - E)$	$\rho = \mathcal{Z}_{\text{kan}}^{-1} \cdot e^{-\beta H}$	$\rho = \mathcal{Z}_{\text{groß}}^{-1} \cdot e^{-\beta H + \beta\mu N}$
Thermodyna- misches Po- tential:	$s = k_B \cdot \ln(\mathcal{Z}_{\text{mikro}})$	$F = -k_B T \cdot \ln(\mathcal{Z}_{\text{kan}})$	$\Omega = -k_B T \cdot \ln(\mathcal{Z}_{\text{groß}})$
Natürliche Variablen:	E, V, N	T, V, N	T, V, μ
Physikalische Größen:	$T^{-1} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N}, \dots$	$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N}, \dots$	$N = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T,V}, \dots$

Es folgt, dass die Entropie (als wichtigster Repräsentant physikalischer Größen) in allen Ensembles gleich sei. Zum Beispiel $S_{\text{mikro}}(E, V, N)$ muss gleich sein zu $S_{\text{kan}}(T, V, N)$ im Sinne, dass

$$S_{\text{kan}}(T, V, N) = S_{\text{mikro}}(E(T_{\text{mikro}}, V, N), V, N)$$

$$\Rightarrow \frac{1}{T_{\text{mikro}}} = \frac{\partial}{\partial E} S_{\text{mikro}} \rightarrow E$$

oder
umgekehrt, $S_{\text{mikro}}(E, V, N) = S_{\text{kan}}(T(E_{\text{kan}}, V, N), V, N)$

5.1 Beweis der Äquivalenz der Entropien

(Hier für mikrokanonische und kanonische Ensembles) Eigenschaften der Thermodynamischen Größen:

- (i) Zu jeder Energie (zum Beispiel im mikrokanonischen System) gehört genau eine Temperatur

$$T_{\text{mikro}}^{-1} = T_{\text{mikro}}^{-1}(E, V, N) = \frac{\partial}{\partial E} S_{\text{mikro}}(E, V, N)$$

und T wächst monoton mit E (siehe zum Beispiel im Gleichverteilungssatz!). Strenge Monotonie ist verletzt zum Beispiel beim Phasenübergang.

- (ii) Temperaturnullpunkt für minimale Energie: $T_{\text{mikro}} \rightarrow 0$ für $E \rightarrow 0$

(iii) $E/N \rightarrow \infty \Rightarrow T_{\text{mikro}} \rightarrow \infty$

(iv) Statistische Unabhängigkeit von Subsystemen. Denn

$$\begin{aligned} S_{\text{mikro}}(\lambda E, \lambda V, \lambda N) &= \lambda \cdot S_{\text{mikro}}(E, V, N) \Rightarrow \text{mit } \lambda = N^{-1} \\ \Rightarrow S_{\text{mikro}}(E, V, N) &= \frac{1}{N} \cdot S_{\text{mikro}}\left(\frac{E}{N}, \frac{V}{N}, 1\right) \\ &\equiv N \cdot \bar{s} \cdot \left(\frac{E}{N}, \frac{V}{N}\right) \end{aligned}$$

Nun gilt im kanonischen Ensemble:

$$\begin{aligned} S_{\text{kan}}(T, V, N) &\stackrel{\text{Shannon}}{=} -k_B \langle \ln(\rho) \rangle_{\text{kan}} \quad ; \quad \rho = Z_{\text{kan}}^{-1} \cdot e^{-\beta H} \\ &= -k_B \cdot \langle \ln(e^{-\beta H}) \rangle + k_B \cdot \ln(Z_{\text{kan}}) \\ &= -k_B \cdot \beta \cdot \langle H \rangle_{\text{kan}} + k_B \cdot \ln(Z_{\text{kan}}) \\ \langle H \rangle_{\text{kan}} &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln(Z_{\text{kan}}) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow S_{\text{kan}}(T, V, N) = k_B \cdot \left(-\beta \cdot \frac{\partial}{\partial \beta} + 1 \right) \cdot \ln(Z_{\text{kan}})$$

wobei $Z_{\text{kan}} = \int_0^\infty e^{-\beta E} \cdot Z_{\text{mikro}}(E, V, N) dE$

Siehe Kapitel "Groß-kanonisches Ensemble"
 \downarrow

Da aber $S_{\text{mikro}}(E, V, N) = k_B \cdot \ln(Z_{\text{mikro}}(E, V, N))$

$$\Rightarrow Z_{\text{kan}} = \int_0^\infty e^{-\beta E + k_B^{-1} \cdot S_{\text{mikro}}(E, V, N)} dE$$

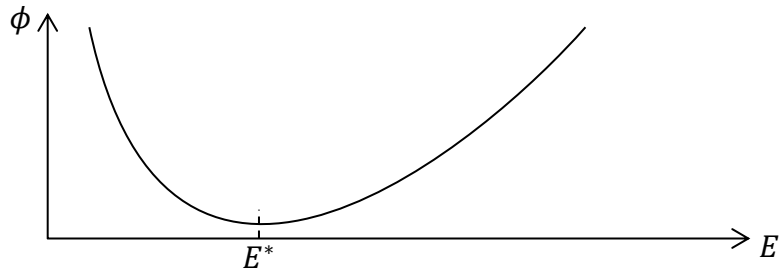
Wir definieren $\phi(E, V, N, \beta) \equiv \beta E - \frac{1}{k_B} \partial S_{\text{mikro}}(E, V, N)$

Wie verhält sich ϕ als Funktion von E ? Es ist ein Extremum, falls

$$\frac{\partial \phi}{\partial E} = 0 \quad \text{also falls} \quad k_B \beta = \frac{\partial}{\partial E} S_{\text{mikro}} = \frac{1}{T_{\text{mikro}}(E, V, N)}$$

Wir wissen aber (siehe oben), dass $T_{\text{mikro}} \leftrightarrow E$ eindeutig ist und $0 < T < \infty$
 $\Rightarrow \forall \beta > 0$ für alle genau ein E , für welches Extremalbedingung erfüllt ist. Dieses E nennen wir $E^* = E^*(\beta, V, N)$. Insbesondere
 $T_{\text{mikro}}(E^*, V, N) = (k_B \beta)^{-1}$, und

$$\left. \begin{aligned} \lim_{E \rightarrow 0} \left(k_B \cdot \frac{\partial \phi}{\partial E} \right) &= k_B \beta - \frac{1}{T_{\text{mikro}}(0, V, N)} = -\infty \quad \text{da } T_{\text{mikro}} \rightarrow 0 \\ \lim_{E \rightarrow \infty} \left(k_B \cdot \frac{\partial \phi}{\partial E} \right) &= k_B \beta - \frac{1}{T_{\text{mikro}}(\infty, V, N)} = k_B \beta > 0 \end{aligned} \right\} \text{Das Extremum ist ein Minimum}$$



5.1 Beweis der Äquivalenz der Entropien

mit ϕ folgt

$$Z_{\text{kan}} = e^{-\phi(E^*, V, N, \beta)} \cdot \int_0^\infty e^{-\overbrace{(\phi(E, V, N, \beta) - \phi(E^*, V, N, \beta))}^{\geq 0}} dE$$

Reskalieren von ϕ :

$$\phi(E, V, N, \beta) = \beta E - k_B^{-1} \cdot S_{\text{mikro}}(E, V, N)$$

$$= N \cdot \left(\frac{\beta E}{N} - \frac{1}{k_B} \cdot \bar{S}\left(\frac{E}{N}, \frac{V}{N}\right) \right) \equiv N \cdot \bar{\phi}(\varepsilon, \vartheta, \beta)$$

$$\Rightarrow Z_{\text{kan}} = e^{-\beta \phi(E^*, V, N, \beta)} \cdot N \cdot \int_0^\infty e^{-N \cdot (\bar{\phi}(\varepsilon, \vartheta, \beta) - \bar{\phi}(\varepsilon^*, \vartheta, \beta))} dE$$

Für $N_{\text{groß}}$ verschwindet der Integrand bis auf der Umgebung um ε^* . Daher die Sattelpunktnäherung um ε^*

$$\bar{\phi}(\varepsilon, \vartheta, \beta) = \bar{\phi}(\varepsilon^*, \vartheta, \beta) + \underbrace{\frac{\partial \bar{\phi}}{\partial \varepsilon} \Big|_{\varepsilon=\varepsilon^*}}_{=0 \text{ Da es ein Minimum ist}} \cdot (\varepsilon - \varepsilon^*) + \underbrace{\frac{1}{2} \frac{\partial^2 \bar{\phi}}{\partial \varepsilon^2} \Big|_{\varepsilon=\varepsilon^*}}_{>0} \cdot (\varepsilon - \varepsilon^*)^2 + \dots$$

$$\Rightarrow Z_{\text{kan}} \approx e^{-\phi(E^*, V, N, \beta)} \cdot N \cdot \int_0^\infty \exp\left(-\frac{N}{2} \cdot \frac{\partial^2 \bar{\phi}}{\partial \varepsilon^2} \Big|_{\varepsilon=\varepsilon^*} \cdot (\varepsilon - \varepsilon^*)^2\right) dE$$

$$\approx e^{-\phi(E^*, V, N, \beta)} \cdot N \cdot \int_0^\infty \exp\left(-\frac{N}{2} \cdot \frac{\partial^2 \bar{\phi}}{\partial \varepsilon^2} \Big|_{\varepsilon=\varepsilon^*} \cdot (\varepsilon - \varepsilon^*)^2\right) d\varepsilon$$

$$= \frac{e^{-\phi(E^*, V, N, \beta)}}{\sqrt{2\pi N \cdot \left(\frac{\partial^2 \bar{\phi}}{\partial \varepsilon^2} \Big|_{\varepsilon=\varepsilon^*}\right)^{-1}}}$$

$$\Rightarrow \ln(Z_{\text{kan}}) \approx \underbrace{-\phi(E^*, V, N, \beta)}_{\mathcal{O}(N)} + \underbrace{\ln\left(\sqrt{2\pi N \cdot \frac{\partial^2 \bar{\phi}}{\partial \varepsilon^2} \Big|_{\varepsilon=\varepsilon^*}}\right)}_{\mathcal{O}(\ln(N))}$$

$$\approx -\phi(E^*, V, N, \beta) \quad ; \quad S_{\text{kan}} = k_B \cdot \ln(Z_{\text{kan}})$$

$$\Rightarrow S_{\text{kan}}(T, V, N) = k_B \cdot \left(\beta \cdot \frac{\partial}{\partial \beta} - 1\right) \phi(E^*, V, N, \beta)$$

da E^* explizit von β abhängt

$$= -k_B \cdot \phi(E^*, V, N, \beta) + k_B \beta \cdot \underbrace{\frac{\partial \phi}{\partial E^*}}_{\equiv 0 \text{ Minimum!}} \cdot \frac{\partial E^*}{\partial \beta} + k_B \cdot \frac{\partial \phi}{\partial \beta}$$

$$= -k_B \cdot (\beta E^* - k_B^{-1} \cdot S_{\text{mikro}}(E, V, N)) + k_B \beta E^* = S_{\text{mikro}}(E^*, V, N)$$

Daraus folgt die Äquivalenz mikrokanonischer und kanonischer Entropien, falls in mikrokanonische Entropien die innere Energie E durch die Lösung der Gleichung $\frac{\partial S_{\text{mikro}}}{\partial E} = k_B \beta$ ersetzt wird. Außerdem ist

$$E(T, V, N) = \langle H \rangle_{\text{kan}} = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln(Z_{\text{kan}}) \approx \frac{\partial}{\partial \beta} \phi(E^*, V, N, \beta) \stackrel{\text{Definition von } \phi}{=} E^*$$

⇒ Alternative Formulierung der Äquivalenz:

$$S_{\text{kan}}(T, V, N) = S_{\text{mikro}}(\langle H \rangle_{\text{kan}}, V, N) = S_{\text{mikro}}(E(T, V, N), V, N)$$

und schließlich $T = \frac{1}{k_B \beta} = \left(\frac{\partial}{\partial E} S_{\text{mikro}} \right)_{E=E^*}^{-1} = T_{\text{mikro}}(E^*, V, N)$ Äquivalent der Temperatur

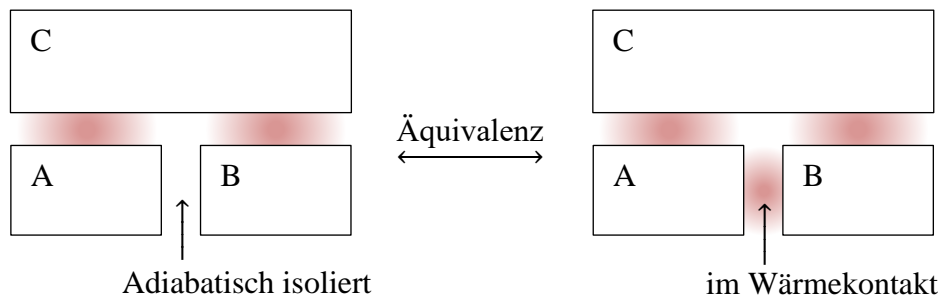
Ähnlich kann man die Äquivalenz zur großkanonischen Entropie/Temperatur zeigen.

5.2 Hauptsätze der Thermodynamik

Hauptsätze sind Axiome, auf denen die Thermodynamik vollständig aufgebaut werden kann. Die Hauptsätze können in der Statistischen Mechanik auf fundamentale physikalische Prinzipien aufgebaut werden.

Nullter Hauptsatz: Transitivität der Temperatur

Sin zwei Systeme A und B *jeweils* mit einem dritten System C im Gleichgewicht, so sind A und B auch untereinander im Gleichgewicht



Abgeschlossenes System: adiatisch (gegen Wärmefluss), mechanisch und chemisch isoliert.

Offenes System: mindestens eine Energieform kann ausgetauscht werden.

Abgeschlossene Systeme können nicht miteinander im Gleichgewicht stehen. Gleichgewicht bei offenen Systemen liegt vor, wenn T , p und μ übereinstimmen.

Existenz einer Temperatur:

Gleichgewichtszustände der Systeme A, B und C werden durch die Koordinaten $\{A_1, A_2, \dots\}$, $\{B_1, B_2, \dots\}$ und $\{C_1, C_2, \dots\}$ beschrieben. Gleichgewicht zwischen A und C impliziert eine funktionale Abhängigkeit der Koordinaten von A und C. Wird zum Beispiel A geändert, müssen sich

$\{A_2, A_3, \dots; C_1, C_2, \dots\}$ ändern, um das Gleichgewicht zu wahren

$$f_{AC}(A_1, A_2, \dots; C_1, C_2, \dots) = 0 \quad \text{Zwangsbedingung}$$

Ähnlich $f_{BC}(B_1, B_2, \dots; C_1, C_2, \dots) = 0$

Betrachte nun die Änderung von Koordinate C_1 aufgrund der Änderung aller anderen Koordinaten:

$$C_1 = F_{AC}(A_1, A_2, \dots; C_2, C_3, \dots) = F_{BC}(B_1, B_2, \dots; C_2, C_3, \dots)$$

Aufgrund der Kopplung von A, B und C.

Der Nullte Hauptsatz impliziert aber auch $f_{AB}(A_1, A_2, \dots; B_1, B_2)$. Erfüllt ein Koordinatensatz $\{A, B\}$ diese Zwangsbedingung f_{AB} , und wir setzen diese in die Gleichung für C_1 ein. Aufgrund des Nullten Hauptsatzes muss dann aber die Relation für C_1 unabhängig von den $\{C\}$ erfüllt sein. Dies gilt aber für alle zulässigen $\{A, B\}$. Aufgrund dessen muss nur die folgende Relation erfüllt sein (Elimination von $\{C\}$ in $C_1 = \dots$):

$$\underline{\underline{\Theta_A(A_1, A_2, \dots) = \Theta_B(B_1, B_2, \dots)}}$$

Zustandsgleichung

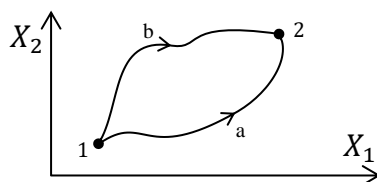
Eine Isotherme $\Theta_A(A_1, A_2, \dots) = \Theta$ beschreibt die Änderung der A_1, A_2, \dots so, dass $\Theta_A = \Theta$ konstant bleibt. Θ ist die *Temperatur* des Systems. Wir haben unabhängig der Ergebnisse der Statistik gezeigt, dass es eine Größe Θ gibt, die den thermischen Zustand eines Systems im Gleichgewicht beschreibt.

Standardisierung 1954: Tripelpunkt von Wasser entspricht 273,16K Mit einem idealen Gasthermometer gilt:

$$T(\text{K}) = 273,16 \cdot \frac{\lim_{p \rightarrow 0} (p \cdot V)_{\text{System}}}{\lim_{p \rightarrow 0} (p \cdot V)_{\text{Tripelpunkt}}}$$

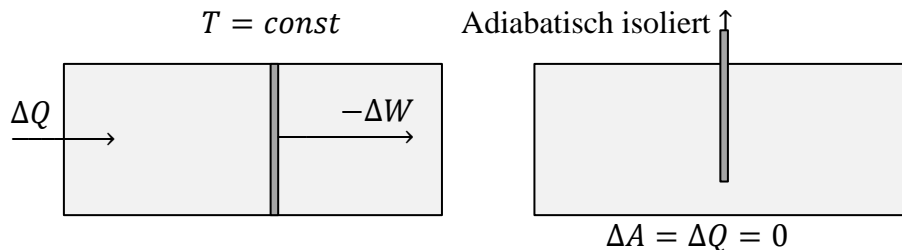
Erster Hauptsatz: Energieerhaltung

In einem adiabatisch isolierten System hängt die Arbeit bei einer Zustandsänderung vom Anfangs- und Endzustand ab, nicht vom Weg der Prozessführung.



Arbeit
 $\Delta W = E(X_2) - E(X_1)$

Ohne die Adiabaticität ist die Arbeit nicht mehr gleich der Änderung der inneren Energie: die Wärmeaufnahme des Systems ist $\Delta Q = \Delta E - \Delta W$. ΔQ und ΔW sind nicht unabhängig voneinander:



In beiden Fällen ist $\Delta E = 0$, die Prozessführung ist aber verschieden.

Differentielle Form des ersten Hauptsatzes:

$$dE = \delta Q + \delta W$$

Wobei dE ein totales Differential. δ beschreibt eine kleine Änderung der Größe, ist aber kein Vollständiges Differential

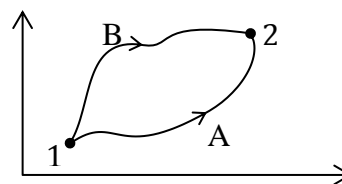
$$dE = \sum_i \frac{\partial E}{\partial x_i} dx_i \quad , \quad \begin{array}{l} \text{für } \delta Q \text{ und } \delta W \text{ existiert} \\ \text{im Allgemeinen keine solche Form} \end{array}$$

Ander Form des ersten Hauptsatzes

Es existiert kein *perpetum mobile* erster Art, also es existiert keine Maschine, die als Kreisprozess ausschließlich Arbeit abgibt.

Ein *quasistatischer Prozess* ist ausreichend langsam geführt, sodass sich das System zu jedem Zeitpunkt im Gleichgewicht befindet. Zum Beispiel das langsame Ziehen einer Feder wandelt Arbeit in potentielle Energie um. Schnelles ziehen erzeugt zusätzlich Wärme.

Äquivalenz der Formulierung: Betrachte einen Kreisprozess. Da dE ein Totales Differential ist, folgt



$$\oint dE \stackrel{\text{erster}}{\text{Hauptsatz}} = 0 \implies \oint (\delta Q + \delta W)$$

Perpetum mobile, dass nur Arbeit verrichtet, also $\delta Q = 0 \implies \delta W = 0$; ist also die differentielle Form gültig, so folgt auch die zweite Form.

Umgekehrt: Die Annahme, dass $\delta Q + \delta W$ auf dem Weg A verschieden zu dem Weg B ohne Beschränkung der Allgemeinheit:

$$\int_{1A}^{2A} (\delta Q + \delta W) < \int_{1B}^{2B} (\delta Q + \delta W) \implies \int_{1A}^{2A} (\delta Q + \delta W) - \int_{1B}^{2B} (\delta Q + \delta W) < 0$$

oder

$$\int_{1A}^{2A} (\delta Q + \delta W) + \int_{2B}^{1B} (\delta Q + \delta W) < 0$$

und somit: $\oint (\delta Q + \delta W) < 0 \Rightarrow \oint \delta Q < -\oint \delta W$

Wir können den Weg so wählen, dass

$$\oint \delta Q = 0 \Rightarrow \oint \delta W < 0$$

Woraus folgt, dass das System Arbeit verrichten würde, und dass dies ein Widerspruch zur Nichtexistenz eines *perpetuum mobile* erster Art ist.

$\Rightarrow \oint \delta W$ kann nur Maximal 0 sein. Damit wäre aber $\delta Q + \delta W$ unabhängig vom Weg, im Widerspruch zur Voraussetzung. Dies zeigt, dass dE ein totales Differential ist. Die Allgemeine Form der Arbeit sei

$$\delta W = \sum_i \overset{\text{verallgemeinerte Kräfte}}{\hat{f}_i} \underbrace{dx_i}_{\text{verallgemeinerte Auslenkungen}}$$

Kraft		Auslenkung
Federkraft	F	Längenänderung x
Oberflächenspannung	S	Fläche A
Druck	$-p$	Volumen V
Elektrische Feldstärke	E	Polarisation P
Chemisches Potential	μ	Teilchenzahl N

Die Auslenkungen sind extensive Größen, die Kräfte sind intensive Größen.

Wärmekapazität C :

Wärmezufuhr ist wegabhängig. Bei einem Gas können wir bei konstantem Druck oder Volumen zuführen.

$$C_V = \left. \frac{\delta Q}{dT} \right|_V = \frac{dE}{dT} - \left. \frac{\delta W}{dT} \right|_V = \frac{dE}{dT} - p \cdot \left. \frac{dV}{dT} \right|_V = \left. \frac{\partial Q}{\partial T} \right|_V$$

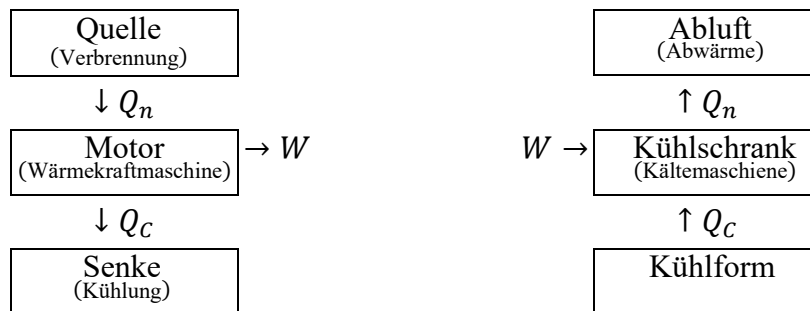
$$C_p = \left. \frac{\delta Q}{dT} \right|_p = \frac{dE}{dT} + p \cdot \left. \frac{dV}{dT} \right|_p = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_p + p \cdot \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p > C_V$$

Ideales Gas: E nur Funktion von T Experiment

$$\Rightarrow \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_p = \frac{dE}{dT} \Rightarrow C_p - C_V = p \cdot \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p = Nk_B$$

Zweiter Hauptsatz: Nichtexistenz von idealen Wärmekraft- oder Kältemaschinen

Es existieren also weder ideale Wärmekraftmaschinen, noch existieren ideale Kältemaschinen.



Joule-Experiment: Gewicht treibt Schaufelrad in Wasser an, wodurch die potentielle Energie dissipiert in Wärme. Umgekehrt lehrt uns die Erfahrung, dass man nicht potentielle Energie aus Umkehr des Experiments erhält: Es existiert keine vollständige Umwandlung von Wärme in Arbeit.

Reversibler Prozess:

Ein Reversibler Prozess kann rückwärts laufen mittels Umkehr von eingespeisten und abgeführten Größen, ähnlich wie Reibungsfreie Bewegung in der Mechanik. Zeitumkehr kann nur möglich sein, wenn das System im Gleichgewicht ist. Woraus man schließen kann, dass jeder reversibler Prozess quasistatisch ist.

Beim irreversiblen Prozess ist der Arbeitsaufwand größer als beim reversiblen, um eine bestimmte Änderung am System hervorzubringen, wodurch es gilt $\underline{dW}_{\text{irrev}} \geq \underline{dW}_{\text{rev}}$. Dies ist eine Form des zweiten Hauptsatzes. Da aber dE ein vollständiges Differential ist, muss gelten

$$dE = \underline{dQ}_{\text{rev}} + \underline{dW}_{\text{rev}} = \underline{dQ}_{\text{irrev}} + \underline{dW}_{\text{irrev}} \Rightarrow \underline{dQ}_{\text{irrev}} \leq \underline{dQ}_{\text{rev}}$$

Kelvinsche Form des zweiten Hauptsatzes:

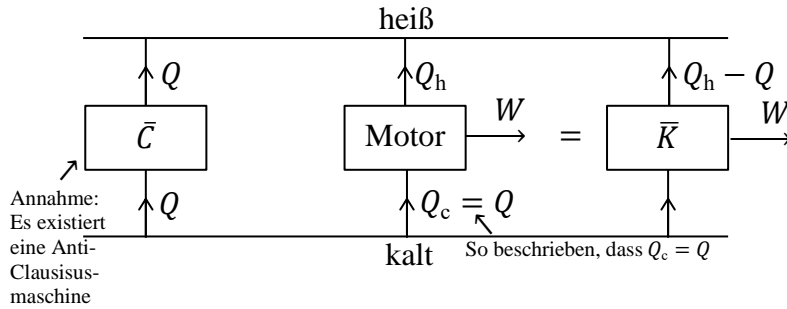
Es gibt keinen Prozess, welcher *nur* Wärme in Arbeit umwandelt.

Clausiusche Formen:

Es gibt keinen Prozess, welcher *nur* Wärme aus einen kälteren und dann in einen Wärmern Körper überführt, wodurch es keine ideale Wärmekraft, beziehungsweise Kältemaschine gibt (oder: der natürliche Wärmefluss ist von warm zu kalt).

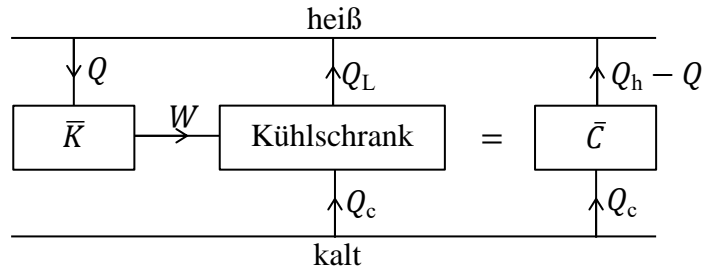
Äquivalenz der Formulierung

- (i.) Clausius \rightarrow Kelvin:



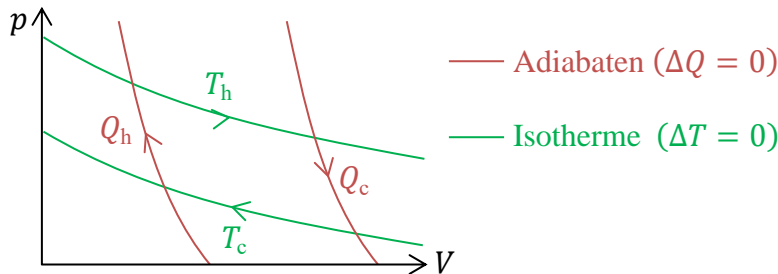
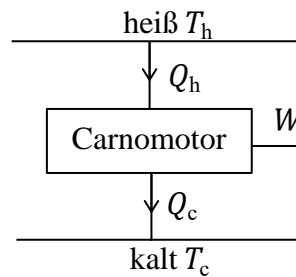
Wenn man den Motor dazuschaltet, dann nimmt die kombinierte Maschine $Q_h - Q$ vom heißen Reservoir auf, gibt Arbeit $Q_h - Q_c = W$ ab und $Q_c - Q$ geht in das kalte Reservoir. Ist $Q_c = Q$, dann würde eine Antikelvinmaschine entstehen.

(ii.) Kelvin → Clausius:



Carnomotoren:

Carnomotoren sind reversible Motoren, die einen Kreisprozess zwischen zwei Reservoirs T_h und T_c durchlaufen. Wärmeaustausch findet während der Isotherme bei T_h und T_c statt. Die beiden Isotherme werden durch Adiabaten verbunden. Als Beispiel verwenden wir ein ideales Gas als Arbeitsmedium des Carnotmotors.



Isotherme: $pV = N \cdot k_B T \Rightarrow pV = \text{const}$

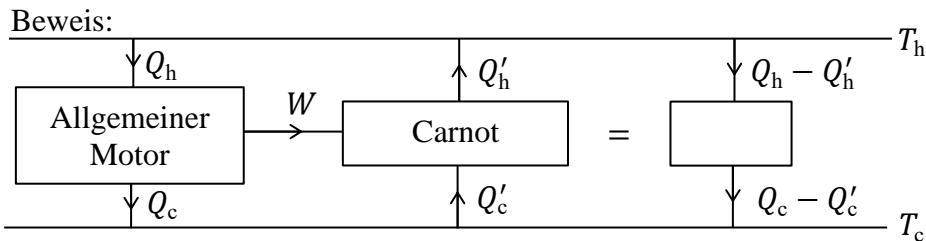
Adiabate: $E = \frac{3}{2} N \cdot k_B T = \frac{3}{2} pV$

auf quasistatistischen Weg: $dQ = dE - dW = d\left(\frac{3}{2} pV\right) + p dV = \frac{5}{2} p dV + \frac{3}{2} V dp$

$dQ = 0 \Rightarrow \frac{dp}{p} = -\frac{5}{3} \frac{dV}{V} \Rightarrow \ln(p) = -\ln(V^\gamma) \Rightarrow pV^\gamma = \text{const}$
 $\gamma = 5/3$

Carnotscher Satz:

Kein anderer Motor, der zwischen den Reservoirs T_h und T_c läuft, hat einen höheren Wirkungsgrad als der Carnotmotor.

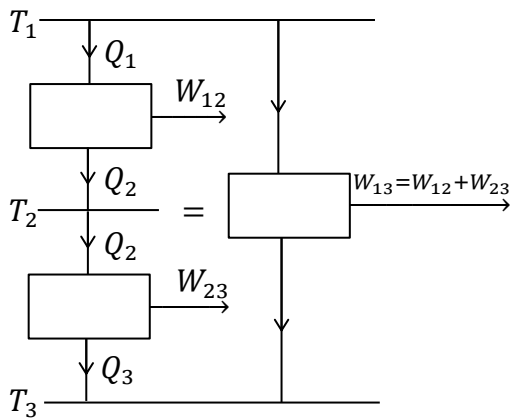


Carnotmotor wird umgekehrt betriebene (also eine Kältemaschine) und wird von einem allgemeinen Motor betrieben. Die Arbeit W ist identisch für beide Motoren. Nach Clausius gilt aber $Q_h \geq Q'_h$, sonst hätte man eine ideale Kältemaschine. Daraus folgt, dass für die Wirkungsgrade gilt:

$$\frac{W}{Q_h} \leq \frac{W}{Q'_h} \Rightarrow \eta_{\text{carnot}} \equiv \frac{W}{Q'_h} \leq \eta_{\text{allgemeiner Motor}}$$

Aus diesem Beweis folgt auch: Alle Carnotmotoren haben dieselbe universelle Effizienz $\eta(T_h, T_c)$.

Wirkungsgrad und Absolute Temperaturskala



Schalte zwei Carnotmotoren hintereinander (äquivalent zu einen Ersatzcarnotmotor). Die Effizienz ist jeweils universelle und nur von den jeweiligen Reservoirtemperaturen T_1, T_2 und T_3 abhängig. Daraus folgen die Bilanzgleichungen:

$$Q_2 = Q_1 - W_{12} = Q_1 \cdot (1 - \eta(T_1, T_2))$$

$$Q_3 = Q_2 - W_{23} = Q_2 \cdot (1 - \eta(T_2, T_3))$$

$$= Q_1 \cdot (1 - \eta(T_1, T_2)) \cdot (1 - \eta(T_2, T_3))$$

$$Q_3 = Q_1 - W_{13} = Q_1 \cdot (1 - \eta(T_1, T_3))$$

$$\Rightarrow (1 - \eta(T_1, T_2)) \cdot (1 - \eta(T_2, T_3)) = (1 - \eta(T_1, T_3)) \Rightarrow 1 - \eta(T_1, T_2) = \frac{f(T_2)}{f(T_1)}$$

Konventionell (einfachste Form) ist $\frac{f(T_2)}{f(T_1)} = \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow 1 - \eta(T_1, T_2) = \frac{Q_2}{Q_1} \equiv \frac{T_2}{T_1}$

$$\Rightarrow \eta(T_h, T_c) = \frac{T_h - T_c}{T_h} = 1 - \frac{T_c}{T_h}$$

Definiert absolute Temperatur bis auf Proportionalitätsfaktor. Dieser wird durch den Tripelpunkt von Wasser geeicht. Alle Temperaturen sind positiv, sonst könnte man ein $\eta > 1$ konstruieren, was den Kelvinschen Satz widerspräche.

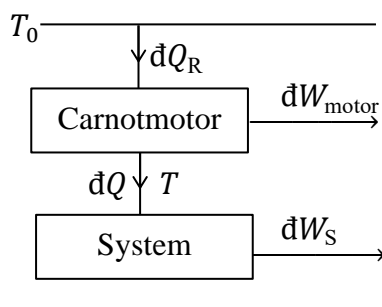
Entropie:

Zustandsfunktion, die zur Temperatur konjugiert ist. Dazu betrachten wir den Clausiusschen Satz.

Claussiusscher Satz:

Für jeden Kreisprozess (reversibel oder nicht) gilt, dass $\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$ ist, wobei dQ die Wärme ist, die bei der Temperatur T an das System überführt wird.

Beweis: Unterteile den Kreisprozess in infinitesimale Schritte mit dQ und dW . dQ wird bei jedem Schritt durch einen Carnotmotor bereitgestellt oder abgenommen. Das andere Ende des Carnotmotors ist mit einem Reservoir T_0 verbunden. Da dQ positiv oder negativ sein kann muss der Carnotmotor vorwärts oder rückwärts arbeiten.



Lieferung von dQ an dem System, das (lokal) auf der Temperatur T ist. Dazu nimmt der Carnotmotor dQ_R aus dem Reservoir bei T_0 .

$$\Rightarrow dQ_R = \frac{T_0}{T} dQ$$

Aufgrund der Definition von η .

Nach Kreis gilt: $Q_R = \oint dQ_R$ aus dem Reservoir abgezogen und in Arbeit umgewandelt. Der Effekt des Gesamtkreises ist die Erzeugung von

$$W = \oint (\delta W_E + \delta W_S)$$

Laut Kelvin geht dies aber nur, falls $Q_R = W \leq 0$

$$\Rightarrow T_0 \cdot \oint \frac{1}{T} \delta Q \leq \Rightarrow \underline{\underline{\oint \frac{1}{T} \delta Q \leq 0}}$$

Ist der Prozess Reversibel und man betreibt ihn umgekehrt, dann gilt

$$\delta Q_{\text{rev}} \rightarrow -\delta Q_{\text{rev}} \Rightarrow \oint \frac{1}{T} \delta Q_{\text{rev}}$$

muss gleichzeitig nicht positiv sein und nicht negativ.

$$\Rightarrow \oint \frac{1}{T} \delta Q_{\text{rev}} = 0$$

Damit gilt auch, dass $\frac{1}{T} \delta Q_{\text{rev}}$ *wegunabhängig* ist, denn

$$\int_A^B \frac{1}{T_1} \delta Q_{\text{rev}}^{(1)} + \int_B^A \frac{1}{T_2} \delta Q_{\text{rev}}^{(2)} = 0 \Rightarrow \int_A^B \frac{1}{T_1} \delta Q_{\text{rev}}^{(1)} = \int_A^B \frac{1}{T_2} \delta Q_{\text{rev}}^{(2)}$$

Die Entropie zwischen zwei Punkten A und B

$$S(B) - S(A) \equiv \int_A^B \frac{1}{T} \delta Q_{\text{rev}}$$

ist somit ein vollständiges thermodynamisches Potential. und

$$dS = \frac{1}{T} \delta Q_{\text{rev}} \quad \text{ein vollständiges Differential}$$

$$\frac{1}{T} \quad \text{ist somit ein integrierender Faktor für } \delta Q_{\text{rev}}$$

Für jede beliebige Prozessführung $A \rightarrow B$ lässt sich ein quasistatischer Ersatzprozess finden, mit dem sich

$$\Delta S = \int_A^B dS \quad \text{berechnen lässt.}$$

Für einen reversiblen (und damit auch quasistatischen Prozess) ist

$$\delta Q = T dS \quad \text{und} \quad \delta W = \sum_i J_i dx_i$$

$$\Rightarrow \underline{\underline{dE = \delta Q + \delta W = T dS + \sum_i J_i dx_i}}$$

S ist also die gesuchte konjugierte Größe zu T .

Haben wir n konjugierte Größe (J_i, x_i) für die Arbeit, die aus dem System ausgeübt werden kann, so ist das System über $n + 1$ unabhängige Koordinaten festgelegt (wenn keine zusätzliche Zwangsbedingung zwischen den Größen existieren).

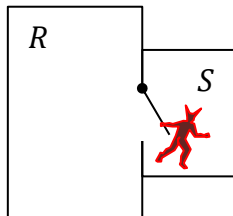
Für irreversible Umwandlungen von A nach B: komplettiere Kreis mit reversiblen Prozess (inverser Ersatzprozess), Wodurch folgt, da im allgemeinen gilt $\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$

$$\int_A^B \frac{1}{T} \delta Q + \int_B^A \frac{1}{T} \delta Q_{\text{rev}} \leq 0 \Rightarrow \int_A^B \frac{1}{T} \delta Q \leq S(B) - S(A) \Leftrightarrow \underline{\underline{dS \geq \frac{\delta Q}{T}}}$$

In einem adiabatisch isolierten System gilt $\delta Q = 0 \Rightarrow dS \geq 0$: jede innere Umwandlung führt zwangsmäßig zu einer Entropieerhöhung. Dies legt eine bevorzugte Zeitentwicklung fest.

Könnte man nicht doch ein perpetuum mobile zweiter Art bauen

Perpetuum mobile zweiter Art



Beispiel Maxwell-Dämon: ein Dämon öffnet eine Tür, wenn ein besonders schnelles Molekül ankommt. Daher wird das System S immer wärmer und kann Arbeit verrichten (Teilchenzahl in S kann konstant gehalten werden durch Rückpassage langsamer Teilchen aus S.).
 Lösung: Mechanismus des Dämons wird thermisch angeregt!

Dritter Hauptsatz (Absoluter Temperaturnullpunkt):

Nernst: isotherme Prozesse (chemische Reaktionen, Phasenübergänge, Druckänderungen etc.) bedingen ein ΔS . Es gilt $\Delta S \rightarrow 0$ für $T \rightarrow 0$ (Nernst'sches Theorem)

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

Betrachte den Dichteoperator:

$$\hat{\rho} = \frac{e^{-\beta \hat{H}}}{\text{Tr}(e^{-\beta \hat{H}})} = \frac{\sum_n e^{-\beta E_n} |n\rangle \langle n|}{\sum_n e^{-\beta E_n}}$$

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

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

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

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

Thermodynamische Konsequenzen:

Wärmekapazität ($X = p, V$):

$$C_X = T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_X \Rightarrow S(T) - S(0) = \int_0^T \frac{C_X(T')}{T'} dT'$$

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

Das heißt, dass wir schreiben können

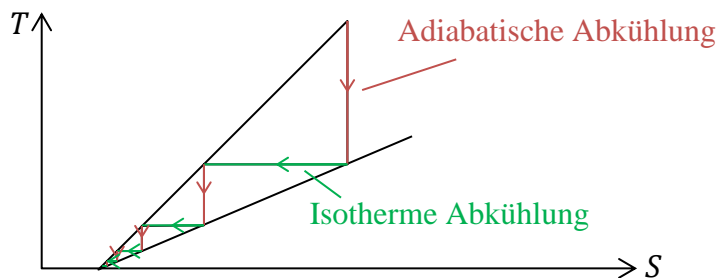
$$C_X(T) = T^\alpha \cdot (1 + b \cdot T^\beta + \dots) \quad \text{mit } \alpha, \beta > 0$$

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

Ebenfalls verschwinden andere Ableitungen, zum Beispiel:

$$\alpha = \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \rightarrow 0, \quad T \rightarrow 0$$

Daher geht die „Handhabe“ am System gegen null, und dass die Temperatur T gegen null geht, könnte experimentell nur in unendlich vielen Schritten erreicht werden:



Restentropie

- (i.) Ungekoppelte Spins: N Kerne mit Spins s haben $(2s + 1)^N$ Spin-einstellungen

$$\Rightarrow S(T = 0) = N \cdot \ln(2s + 1) \quad \text{Bei } s = 1/2$$

also $S(T = 0) = N \cdot \ln(2)$ Hier also $\bar{g} = C^N, C > 1$

$$\Rightarrow \frac{S(T = 0)}{N} = S_0 > 0$$

- (ii.) Metastabile Molekülkristalle. Beispielsweise kristallines Kohlenstoffmonooxid CO
 $T > 0$: Anordnung CO – OC – OC – CO – ... ungeordnet
 $T = 0$: ideal CO – CO – CO – CO – ... geordnet
 Aber experimentell ist bei $T \approx 0$ das System immer noch ungeordnet (metastabiler Zustand):

$$S = k_B \cdot \ln(2^N) = Nk_B \cdot \ln(2)$$

- (iii.) Rasch abgekühlte Legierungen, wie zum Beispiel Gläser etc.
 (iv.) Eis: verschiedene Möglichkeiten, wie die Wasserstoffatome zwischen dem Sauerstoffatomen sitzen.

5.3 Thermodynamische Potentiale

Betrachte Freie Energie $F(T, V, N)$ mit natürlichen Variablen Temperatur T , Volumen V und Teilchenzahl N und den konjugierten Größen

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{N,V} \quad ; \quad p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} \quad ; \quad \mu = - \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} \quad \text{Zustands-} \\ \text{Entropie} \quad \text{Druck} \quad \text{reduzierte} \quad \text{Masse} \quad \text{gleichungen}$$

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

In der klassischen Mechanik wurde die Legendre-Transformation einer Funktion $f(x_1, x_2, \dots)$ mit Variablen x_1, x_2, \dots in einer Funktion $g(y_1, y_2, \dots)$ mit $y_i = y_i(x_1, x_2, \dots) = \frac{\partial f}{\partial x_i}$ eingeführt:

$$g(x_1, y_2, \dots) = f(x_1, x_2, \dots) - \sum_{i=1}^m x_i y_i$$

wobei $m \leq \{\text{Anzahl der } x_i = M\}$ Es gilt $x_i = - \frac{\partial g}{\partial y_i}$

Beweis: $dg = df - \sum_{i=1}^m (x_i dy_i + y_i dx_i)$

und $df = \sum_{i=1}^m \frac{\partial f}{\partial x_i} dx_i = \sum_{i=1}^m y_i dx_i$

$$dg = \sum_{i=m+1}^M y_i dx_i + \sum_{i=1}^m x_i dy_i$$

$\Rightarrow x_i = - \frac{\partial g}{\partial y_i}$ für $1 \leq i \leq m$

und $y_i = - \frac{\partial g}{\partial x_i}$ für $m + 1 \leq i \leq M$

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

Innere Energie:

Innere Energie: $E = E(S, V, N)$ und $dE = T dS - p dV + \mu dN$

Euler-Gleichung: $E = TS - pV + \mu N$ Gibbs-Duhem: $0 = S dT - V dp + N d\mu$

Kalometrie: Messung geschlossener ($dN = 0$) und isochorer ($dV = 0$) Systeme, wobei $dE = \delta Q_{\text{rev}} = T dS$. Die charakteristische Größe hierbei sei

$$C_V = \frac{dQ}{dT} = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N} \quad \text{also} \quad C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N} \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N} = T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N}$$

Gleichgewichtsbedingung: isotroper Prozess im geschlossenen System: $dE = \delta A_{\text{rev}} \leq \delta A_{\text{irrev}}$ ist keine Arbeit verrichtet, so gilt offenbar $dE \leq 0$ wodurch sich das selbst überlassene Systeme sich zu einem Minimum der inneren Energie entwickeln wird.

Enthalpie:

$$\begin{aligned} H(S, p, N) &= E^{[V]}(S, V, N) &&= E(S, V, N) + pV \\ &= TS - pV + \mu N &&= TS + \mu N \\ dH &= dE + p dV + V dp &&= T dS + V dp \\ &= T dS - p dV + \mu dN &&\text{und } V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S,N} \end{aligned}$$

Spezifische Wärmekapazität:

Ein reversibler, isobarer Prozess, bei dem nur Volumenarbeit verrichtet wird:

$$\begin{aligned} dH &= dE + p dV &&= \delta Q_{\text{rev}} + \delta W_{\text{rev}} + p dV \\ & &&= T dS - p dV + \mu dN + p dV = \delta Q_{\text{rev}} \\ \Rightarrow C_p &= \frac{\delta Q}{\delta T} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,N} \xrightarrow{H(S,p,N)} C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p,N} \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,N} = T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,N} \\ \text{ideales Gas: } E &= \frac{3}{2} k_B T \cdot N \quad \text{Aus } pV = N \cdot k_B T \\ \Rightarrow H &= E + pV = \frac{5}{2} N k_B T &&\Rightarrow C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{3}{2} N k_B \\ C_p &= N k_B T &&\Rightarrow C_p - C_V = N k_B \end{aligned}$$

Woraus bei konstantem Druck mit Erwärmung verknüpft ist, wodurch Volumenarbeit notwendig ist.

Gleichgewicht für ein reversibles, geschlossenes, isentrop-isobares System:

$$\begin{aligned} \delta Q_{\text{rev}} &= T dS &&\text{und } \delta W_{\text{rev}} = -p dV \\ dH &= dE + p dV + \underbrace{V dp}_{=0} \\ &= \underbrace{\delta Q_{\text{rev}}}_{T dS=0} + \underbrace{\delta W_{\text{rev}}}_{\leq \delta W_{\text{irrev}}} + p dV &&; \quad \delta W_{\text{rev}} = \underbrace{\delta W_{\text{vol}}^{\text{rev}}}_{-p dV} + \delta W_{\text{rest}} \\ &= \delta W_{\text{rev}}^{\text{rest}} \leq \delta W_{\text{irrev}}^{\text{rest}} &&; \quad \text{vollständig abgeschlossen } dH \leq 0 \end{aligned}$$

Schnelle chemische Prozesse (zum Beispiel Motoren) seien praktisch adiabatisch und $\delta Q \approx T dS \approx 0$. Bei Exotherme Reaktionen (Gegensätzlich zu Endotherme Reaktionen) gelten $\Delta H < 0$, wodurch die Reaktion spontan abläuft.

Freie Energie:

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

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

Freie Enthalpie:

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

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

mit $G(T, p, \lambda N) = \lambda \cdot G(T, p, N) \quad \lambda = \frac{1}{N}$
 $\Rightarrow N \cdot G(T, p, 1) = G(T, p, N) \quad \mu(T, p) = G(T, p, 1)$

außerdem mit: $H = G + TS \quad \Rightarrow \quad H = G - T \cdot \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{N,p} = -T^2 \cdot \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right)$
Helmholtzgleichung

Gleichgewicht: $dG \leq 0$

Großes Potential

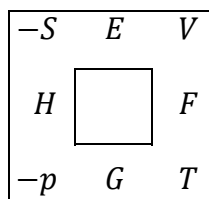
$$\Omega = E^{[S,N]}(S, V, N) = -pV$$

und $d\Omega = -SdT - pdV - Nd\mu = d\Omega(T, V, \mu)$

Gleichgewicht: $d\Omega \leq 0$

Thermodynamisches Viereck:

Auch Guggenheim-Quadrat genannt:



wobei

- E die innere Energie ; S die Entropie
- H die Enthalpie ; V das Volumen
- F die Freie Energie ; p der Druck
- G die Gibbs-Energie ; T die Temperatur

Dies kann man lesen, wie

$$\begin{array}{|c|c|c|} \hline -S & E & V \\ \hline H & \square & F \\ \hline -p & G & T \\ \hline \end{array} \Rightarrow -p = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{-S} = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S$$

$$\begin{array}{|c|c|c|} \hline -S & E & V \\ \hline H & \square & F \\ \hline -p & G & T \\ \hline \end{array} \Rightarrow T = -\left(\frac{\partial E}{\partial(-S)}\right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V$$

⋮

und

$$\begin{array}{|c|c|c|} \hline -S & E & V \\ \hline H & \square & F \\ \hline -p & G & T \\ \hline \end{array} \Rightarrow dE = (-p)dV + Td(-S) = -pdV - TdS$$

⋮

Dies geht auch Seitwärts.

Maxwell-Relation:

Totales differential der Funktion

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

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

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

Dies sind die Maxwellrelationen für E

Isotherme Druckabhängigkeit der inneren Energie:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_{T,N} &= \left(\frac{\partial}{\partial p} E(S, V, N)\right)_{T,N} \\ &= \underbrace{\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,N}}_{\text{um } S\text{-Abhängigkeit zu finden}} \cdot \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,N}}_{\text{Prozessvorgabe}} + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,N} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,N} \\ &= T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,N} + (-p) \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,N} \stackrel{\text{Maxwell für Enthalpie}}{=} -T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N} - p \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,N} \end{aligned}$$

mit $\alpha \equiv \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N}$ isobarer thermischer Ausdehnungskoeffizient
 $\kappa \equiv -\frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,N}$ isotherme Kompressibilität

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

Verschiedene Phasen und Komponenten

- $\alpha = 1, \dots, K$ Komponenten (Stoffe, Teilchenarten) und
- $i = 1, \dots, P$ Phasen (fest,...);
- $N_\alpha^{(i)}$ Anzahl der Teilchen der Komponente α in der Phase;
- $N^{(i)} = \sum_\alpha N_\alpha^{(i)}$ Gesamtzahl der Teilchen in der Phase; $\Rightarrow \sum_\alpha N_\alpha^{(i)} / N^{(i)} = 1$
- $N_\alpha = \sum_i N_\alpha^{(i)}$ Gesamtzahl der Teilchen der Komponente α

Druck p und Temperatur T seien gegeben, wodurch sich das System so entwickelt, dass freie Enthalpie G minimal ist. $G = \sum_i G^{(i)}$ im Gleichgewicht muss die Variation von G verschwinden; $\delta G = 0$ aufgrund von $\delta N_\alpha^{(i)}$. Gesamtzahl der Teilchen einer Sorte α seien konstant:

$$\sum_i N_\alpha^{(i)} = N_\alpha \quad \Leftrightarrow \quad \sum_i \delta N_\alpha^{(i)} = 0 \quad (*)$$

mit Lagrangemultiplikatoren λ_α :

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

Insgesamt existieren $P \cdot K$ Variationen. $\delta N_\alpha^{(i)}$ sind Komponenten durch (*) festgelegt (K Gleichung). Man bestimme also λ_α so, dass K der $P \cdot K$ Klammern in δG verschwinden. So seien $(P - 1) \cdot K$ Variationen sind wirklich unabhängig, und diese Klammern müssen gleich null sein.

$$\Rightarrow \frac{\partial G^{(i)}}{\partial N_{\alpha}^{(i)}} = \lambda_{\alpha} \quad \text{oder} \quad \mu_{\alpha}^{(i)} = \lambda_{\alpha} \quad \Rightarrow \quad \begin{array}{l} \text{Chemisches Potential eines} \\ \text{Stoffes im Gleichgewicht ist} \\ \text{identisch in allen Phasen!} \end{array}$$

Thermisch-mechanisches Gleichgewicht zudem sei $T_1 = T_2 = \dots = T_P$ und $p_1 = p_2 = \dots = p_P$.

- Anzahl der zu erfüllenden Gleichung
 $T_i: (P-1) \quad ; \quad p_i: (P-1) \quad ; \quad \mu_{\alpha}^{(i)}: (P-1) \cdot K$
- $2 \cdot (P-1) + (P-1) \cdot K$ unabhängige Gleichungen zwischen Phasen P .
- Anzahl der Systemvariablen: P Temperaturen, P Drücke, in jeder Phase $K-1$ unabhängige Konzentrationen der K Komponenten, wodurch $2 \cdot P + (K-1) \cdot P$ intensive Variablen, von welchen aber $2 \cdot (P-1) + (P-1) \cdot K = (K+2) \cdot (P-1)$ durch Gleichgewichtsbedingungen festgelegt sind.

Dadurch sei

$$F = \text{Anzahl freier Variablen} = \text{Anzahl thermodynamischer Freiheitsgrade} \\ = 2 \cdot P + (K-1) \cdot P - (K+2) \cdot (P-1) = \underline{\underline{K - P + 2}}$$

Gibbsche Phasenregel:

Bei einem K -Komponentensystem mit P Phasen existieren F Freiheitsgrade

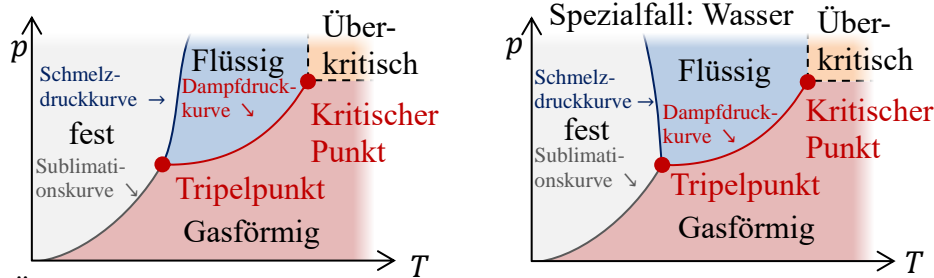
Einkomponentensysteme:

$K = 1 \Rightarrow F = 3 - P \Rightarrow$ es können 1, 2 oder 3 Phasen existieren.

Eine Phase: $F = 2$, charakterisiert zum Beispiel durch die Temperatur T und den Druck p . Ist zum Beispiel die Teilchenzahl N bekannt, so ist $G(T, p, N) = N \cdot \mu(p, T)$ ein homogenes System.

Zwei Phasen: $F = 1$, nur eine Größe frei wählbar, zum Beispiel T
 $\Rightarrow p = p(T)$ und $\mu = \mu(T)$ nur extensive Größen frei sind. Zum Beispiel N_1 und N_2 (Die Anzahl der Teilchen in den jeweiligen Phasen)

Drei Phasen: $F = 0$, wodurch alle intensiven Größen festgelegt sind und N_1, N_2 und N_3 frei sind, was einen Tripelpunkt impliziert.



Überkritisch = Wo flüssig und Gas ununterscheidbar ist

Clausius-Clapeyron-Gleichung:

$K = 1$: Einkomponentiges System, welches in $P = 2$ Phasen existiert. Für das Gleichgewicht ist die Temperatur T und der Druck p gegeben. Man kann sich nun fragen, wie der Druck geändert werden muss, wenn die Temperatur T sich nur infinitesimal um dT umjustiert wird, damit beide Phasen immer noch im Gleichgewicht koexistieren.

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

Man starte mit Gibbs-Duhem: $0 = S dT - V dp + N d\mu$

$\Rightarrow d\mu_i = -\frac{S_i}{N_i} dT + \frac{V_i}{N_i} dp$ für $i = 1, 2$

mit Entropiedichte $s_i = \frac{S_i}{V_i}$ und spezifischen Volumen $v_i = \frac{V_i}{N_i}$

Es muss nach Temperatur/Druckänderung gelten: $d\mu_1 = d\mu_2$

$\Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{s_1 - s_2}{v_1 - v_2}$
 Clausius-Clapeyron-Gleichung

Hierbei ist $\Delta q_{12}(T) = T(s_2 - s_1)$ die spezifische Phasenumwandlungswärme

$\Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta q_{12}(T)}{T(v_2 - v_1)}$

Ist Phase 1 flüssig und Phase 2 gasförmig, so sei

$\Rightarrow v_2 \gg v_1 \Rightarrow \frac{dp}{dT} \approx \frac{\Delta q_{\text{flüssig-gas}}(T)}{T \cdot v_2}$
 Clausius-Clapeyron Dampfdruckkurve

Angenommen, dass die Gasphase sei ein ideales Gas

$\Rightarrow v_2 = \frac{k_B T}{p} \Rightarrow \frac{dp}{dT} = p \cdot \frac{\Delta q_{\text{flüssig-gas}}(T)}{k_B T^2}$

$\Rightarrow p(T) = p_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta q_{\text{flüssig-gas}}(T)}{k_B} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right)$

Es gibt ein analoges Ergebnis für ein fest-gas Übergang. Bei einem fest-flüssig Übergang gilt $v_1 \approx v_2 \Rightarrow$ Ableitung $\frac{dp}{dT}$ wird sehr groß. Je nachdem, wie $v_{\text{flüssig}}$ und v_{fest} größer/kleiner sind, wird $\frac{dp}{dT}$ positiv/negativ.

5.4 Phasenübergänge

Van der Waals-Gas:

Das van der Waals-Gas ist ein einfaches Modell, welches qualitativ Phasenübergänge beschreibt (van der Waals 1873, Maxwell 1874). Man bestimme die Freie Energie des van der Waals-Gases aus Virialentwicklung und Lennard-Jones-Potential:

$$F = V \cdot n \cdot k_B T \cdot \ln \left(\frac{\lambda^3 n}{e \cdot (1 - b \cdot n)} \right) - V \cdot a \cdot n^2 \quad (*)$$

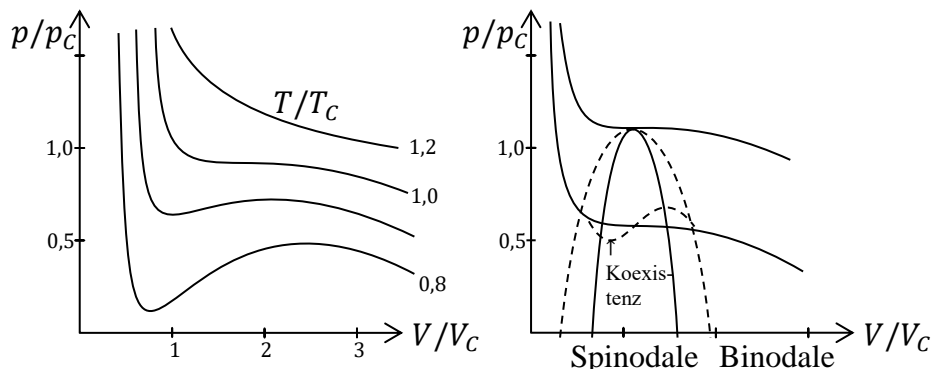
via Differentiation: $p = \frac{n \cdot k_B T}{1 - b \cdot n} - a \cdot n^2$; $S = k_B N \cdot \left(\ln \left(\frac{V - b \cdot N}{N \cdot \lambda^3} \right) + \frac{5}{2} \right)$

nur abstoßender Teil

$$\mu = k_B T \cdot \left(\ln \left(\frac{\lambda^3 n}{1 - b \cdot n} \right) + \frac{b \cdot n \cdot 2a \cdot n}{1 - b \cdot n} \right) - 2a \cdot n$$

mit $E = T + T \cdot S \Rightarrow E = \frac{3}{2} N \cdot k_B T - a \cdot \frac{N^2}{V}$

nur anziehender Teil



$T < T_C$: 2 Extrema

$T = T_C$: 2 Extrema fallen zusammen \Rightarrow Wendepunkt mit

$$\frac{\partial P}{\partial V} = \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} = 0$$

$$\Rightarrow V_C = 3b \cdot N \quad ; \quad k_B T_C = \frac{8a}{27b} \quad ; \quad p_c = \frac{a}{27b}$$

und $\frac{N k_B T_C}{p_c \cdot V_C} = \frac{8}{3} \approx 2,7$

Innerhalb der Binodalen: Phasenübergang (Maxwellkonstruktion, siehe unten)

Innerhalb der Spinodalen: instabiler Bereich mit $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T > 0$
 also negative Kompressibilität.

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

$$F = V_1 \cdot \phi(T, n_1) + V_2 \cdot \phi(T, n_2)$$

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

- für infinitesimal Variationen $\delta N_1 = V \cdot \delta n_1 = -\delta N_2 = -V_2 \cdot \delta n_2$ in der Umgebung des Minimums
- $\delta F = (\mu_1 - \mu_2) \cdot \delta N_1 = 0$, wie zu erwarten war (siehe Kapitel Phasenkoexistenz oben).

Van der Waal-Modell gibt uns eine differenzierbare Funktion ϕ , die zwischen den Gleichgewichtswerten n_1 und n_2 interpoliert. Es gilt die Gibbs-Duhem Relation in der Form

$$\mu = \frac{\partial \phi}{\partial n} = \frac{F + pV}{N}$$

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

Es gilt aber $F_2 - F_1 = \int_1^2 \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right) dV = - \int_1^2 p(V) dV$

$$\Rightarrow p(V_2 - V_1) = \int_1^2 p(V) dV$$

Maxwellkonstruktion

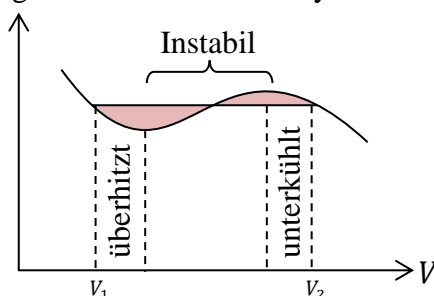
Das System bewegt sich während des Phasenübergangs auf dieser durch die Maxwellkonstruktion festgelegten Geraden.

Nebenbemerkung: Formal folgt dieses Ergebnis aus den thermodynamischen Hauptsätzen:

$$T \cdot \oint dS = \oint dE - \oint p dV$$

Für den Kreisprozess um den roten Bereich. Im Kreisprozess gilt aber

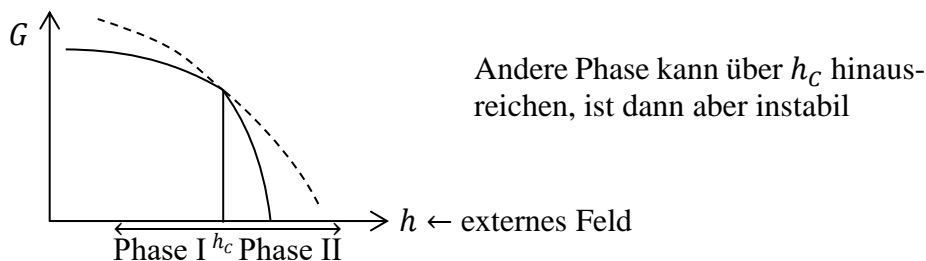
$$\oint dS = \oint dE = 0 \Rightarrow \oint p dV = 0$$



Identisch mit der Maxwellkonstruktion. Das Problem ist, dass der Prozess nirgends im Gleichgewicht innerhalb des instabilen Bereichs ist.

Charakterisierung der Phasenübergängen

Phasenübergänge werden durch verschiedene Parameter kontrolliert, zum Beispiel dem Druck p oder der Temperatur T (in der Regel intensive Zustandsgrößen). Freie Enthalpie $G(T, p, \vec{H}, \vec{E}, \dots)$ enthält neben Teilchenzahl N die intensiven Größen Temperatur T , Druck p und weitere Größen wie Enthalpie \vec{H} oder die innere Energie \vec{E} Beim Phasenübergang hat die Gibbs Energie G als Funktion eines der Felder (zum Beispiel der Druck p) auf und hält die anderen konstant. So findet man in der Gibbs Energie G typischerweise einen Knick (*Phasenübergang erster Ordnung*)



Größen wie

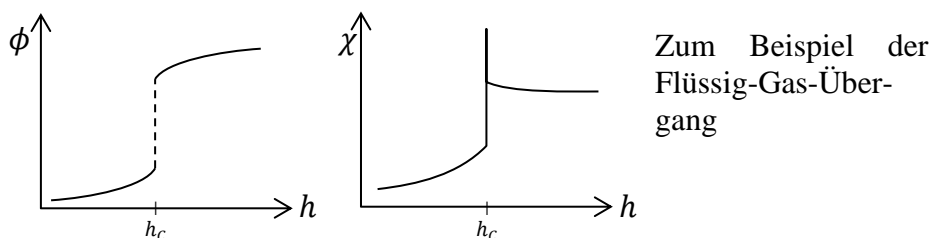
$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{N,p,\dots} \quad ; \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{N,T,\dots} \quad ; \quad \vec{M} = - \left(\frac{\partial G}{\partial \vec{H}} \right)_{N,T,\dots}$$

Entropie Volumen Magnetisierung

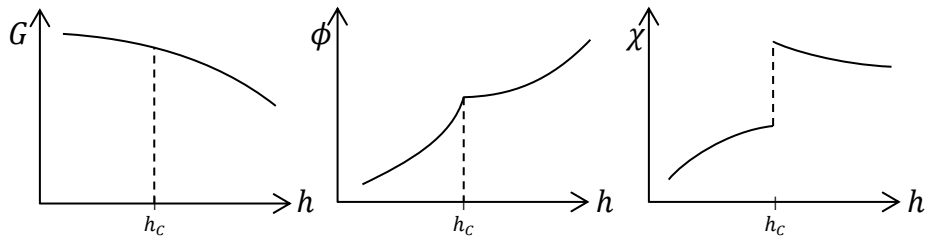
Haben bei h_c eine Unstetigkeit. Skalierung dieser extensiven Größen mit $1/N$ erzeugt einen *Ordnungsparameter* ϕ_α . Sprung eines oder mehrerer ϕ_α zeigt generell einen Phasenübergang erster Ordnung an. Man kann ϕ_α ausdrücklich durch $\phi_\alpha = -\frac{1}{N} \frac{\partial G}{\partial h_\alpha}$ definieren. Der Sprung in ϕ_α erzeugt eine Divergenz in der Suszeptibilität.

$$\chi_{\alpha\beta} = \frac{\partial \phi_\alpha}{\partial h_\beta} = \frac{\partial \phi_\beta}{\partial h_\alpha} = \chi_{\beta\alpha}$$

zum Beispiel: $c_p = \frac{T}{N} \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{N,p,\dots} \quad ; \quad \kappa = -\frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{N,T} \quad \text{oder} \quad \alpha = \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{N,p,\dots}$



Es existieren „schwächere“ Arten von Phasenübergängen, zum Beispiel normalleitender-supraleitender Übergang ist in zweiter Ordnung:



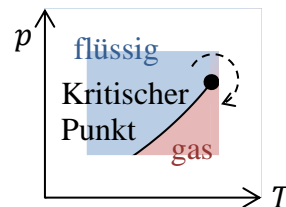
In endlichen Systemen ist die experimentelle Bestimmung der Ordnung nicht immer eindeutig, zum Beispiel beim Denaturierungsübergang von DNA (zu Deutsch DNS).

Kritischer Punkt und Skalenverhalten:

Beispiel: van der Waals Gas mit

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

im pT -Diagramm endet die Koexistenzlinie im kritischen Punkt. Führt man den Prozess um den kritischen Punkt herum, so lässt sich ein direkter Phasenübergang vermeiden.



Kritischer Punkt: $\frac{dp}{dv} = -\frac{k_B T}{(v - b)^2} + \frac{2a}{v^3} = 0$ denn Bionodale und Spinodale fallen zusammen
 und $\frac{d^2 p}{dv^2} = \frac{2k_B T}{(v - b)^2} - \frac{6a}{v^4} = 0$
 $\Rightarrow v_c = 3b \quad ; \quad T_c = \frac{8a}{27k_B b} \quad ; \quad p_c = \frac{a}{27b^2}$

Reduzierte, dimensionslose Größen

$\pi \equiv \frac{p}{p_c} \quad ; \quad \eta \equiv \frac{v}{v_c} \quad ; \quad \tau = \frac{T}{T_c}$
 \Rightarrow reduzierte van der Waals-Gleichung: $8\tau = \left(\pi + \frac{3}{\eta^2}\right) \cdot (3\eta - 1)$ welches eine universelle Gleichung sei, da keine Materialparameter auftreten

Der Kritische Punkt in der reduzierten van der Waals-Gleichung sei

$\pi = \eta = \tau = 1$
 Analyse um den kritischen Punkt herum durch:
 $\pi = \pi_c + \delta\pi = 1 + \delta\pi \quad ; \quad \tau = \tau_c + \delta\tau = 1 + \delta\tau$
 $\eta = 1 + \delta\eta$

Wodurch auf der kritischen Isothermen $\delta\tau = 0$:

$$\delta\pi = \frac{8}{2 + 3 \cdot \delta\eta} - \frac{3}{(1 + \delta\eta)^2} - 1$$

$$= -3 \cdot \delta\eta^3 + \sigma(\delta\eta^3) \quad \text{oder} \quad p - p_c \sim (v - v_c)^3$$

Im Allgemeinen gilt, dass $p - p_c \sim (v - v_c)^\delta$ Skalenrelation mit Skalenexponent δ . v ist ein Ordnungsparameter zum externen Feld p , wodurch die allgemeine Form sei $\phi - \phi_c \sim (h - h_c)^{1/\delta}$ um $T = T_c$. Phänomene mit gleichem Wert von δ bilden eine *Universalklasse*. Für die Kompressibilität auf kritischen Isochore ($\eta = \eta_c = 1$) gilt:

$$\begin{aligned} \text{aus} \quad & \frac{\partial \pi}{\partial \eta} = -\frac{24\tau}{(3\eta - 1)^2} + \frac{6}{\eta^3} \\ \text{folgt} \quad & \frac{\partial \pi}{\partial \eta} = 6 \cdot (1 - \tau) = 6(\tau_c - \tau) = -6 \cdot \delta\tau \\ \Rightarrow \quad & \kappa \sim \frac{\partial \eta}{\partial \pi} \sim \frac{1}{\delta\tau} \sim (T - T_c)^{-1} \quad \text{generell} \quad \kappa \sim (T - T_c)^{-\gamma} \\ \text{und damit} & \\ \text{allgemein:} & \quad \underline{\underline{\left(\frac{\partial \phi}{\partial h}\right)_{\phi=\phi_c} \sim (T - T_c)^{-\gamma}}} \end{aligned}$$

Landautheorie:

Definieren wir ϕ als Abweichung von kritischen Wert (also $\delta\phi = \phi - \phi_c$ und nun $\delta\phi \rightarrow \phi$), so entwickeln wir die Freie Energie in der Form (ϕ und externe Felder sind klein)

$$\frac{F}{N} = \frac{F_0}{N} - \underset{\substack{\text{niedrigste Ordnung in } \phi, \text{ die symmetrisch sind} \\ \text{im externen Feld die lineare Antwort(Respons)funktion}}}{n\phi} + \frac{a}{2} \cdot (T - T_c) \cdot \phi^2 + \frac{n}{4} \cdot \phi^4$$

Ist das System im Gleichgewicht, so ist die Freie Energie F minimal

$$\frac{\partial F}{\partial \phi} = -h + a \cdot (T - T_c) \cdot \phi + n \cdot \phi^3 = 0$$

Entlang der kritischen Isotherme sei $T = T_c$, somit gilt: $\phi \sim \sqrt[3]{h}$ und Suszeptibilität bei $\phi = 0$:

$$\chi^{-1} = \left(\frac{\partial h}{\partial \phi}\right)_{\phi=0} \sim (T - T_c) \quad , \text{ also } \chi \sim (T - T_c)^{-1}$$

Allgemeine Nullstelle für $T < T_c$ und $h = 0$:

$$\begin{aligned} \phi_{1/2} &= \pm \sqrt{\frac{a}{n} \cdot (T_c - T)} \quad \text{und} \quad \phi_3 = 0 \\ \left(\phi_3 \text{ Stabilitätsbedingung: } \frac{\partial^2 F}{\partial \phi^2} = T - T_c < 0 \right) \\ \Delta\phi &= \phi_1 - \phi_2 \sim \sqrt{T - T_c} \end{aligned}$$

Die Landau-Theorie wird in der Feldtheorie als Ausgangspunkt zur Berechnung von kritischen Exponenten angesetzt.

Nichtgleichgewicht und Eta(H)-Theorem:

Man betrachte ein geschlossenes Quantensystem mit Mikrozuständen r , Eigenzuständen zu \hat{H}_0 mit Eigenwert E_r . $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$ beinhaltet Störung \hat{V} bezüglich Übergangswahrscheinlichkeit (Siehe Quantenmechanik):

$$W_{rr'} = \frac{\text{Wahrscheinlichkeit für den Übergang } r \rightarrow r'}{\text{Zeit}}$$

$$= \frac{2\pi}{\hbar} \cdot |\langle r | \hat{V} | r' \rangle|^2 \cdot \delta(E_r - E_{r'}) = W_{r'r}$$

P_r sei Wahrscheinlichkeit dafür, dass sich das System im Zustand r befindet. Mastergleichung:

$$\frac{d}{dt} P_r(t) = - \overbrace{\sum_{r'} W_{rr'} \cdot P_r}^{\text{System verlässt den Zustand } r} + \overbrace{\sum_{r'} W_{r'r} \cdot P_{r'}}^{\text{System kommt aus den Zustand } r'}$$

$$= \sum_{r'} W_{rr'} \cdot (P_{r'} - P_r)$$

Betrachte:

$$H(t) = \sum_r P_r \cdot \ln(P_r)$$

$$\Rightarrow \frac{d}{dt} H(t) = \sum_r \left(\frac{dP_r}{dt} \cdot \ln(P_r) + \frac{dP_r}{dt} \right)$$

mit $\frac{dP_r}{dt} \cdot \ln(P_r) + \frac{dP_r}{dt} = \frac{dP_r}{dt} \cdot \ln(e \cdot P_r)$

$$\Rightarrow \frac{d}{dt} H(t) = \frac{1}{2} \cdot \left(\sum_r \frac{dP_r}{dt} \cdot \ln(e \cdot P_r) + \sum_{r'} \frac{dP_{r'}}{dt} \cdot \ln(e \cdot P_{r'}) \right)$$

$$= -\frac{1}{2} \cdot \sum_{r,r'} W_{rr'} \cdot (P_r - P_{r'}) \cdot (\ln(e \cdot P_r) - \ln(e \cdot P_{r'}))$$

$$= \frac{1}{2} \cdot \sum_{r,r'} \underbrace{W_{rr'} \cdot P_r}_{\geq 0} \cdot \underbrace{\left(1 - \frac{P_{r'}}{P_r}\right) \cdot \ln\left(\frac{P_{r'}}{P_r}\right)}_{(1-x) \cdot \ln(x) \leq 0 \quad \forall x > 0}$$

$$\Rightarrow \leq 0$$

Eta-Theorem: hierdurch wird eine Zeitrichtung ausgezeichnet, die Mastergleichung ist nicht Zeitumkehrinvariant! Relation zur Enthalpie:

$$S = -k_B \cdot H = -k_B \cdot \sum_r P_r \cdot \ln(P_r)$$

Für ein abgeschlossenes System: Für das Gleichgewicht ist $\frac{dH}{dt} = 0$, also hat H ein Minimum, wodurch S maximal ist. $\frac{dH}{dt} = 0$, wenn $P_r = P_{r'}$ für alle r und r' und somit sei $E_r = E_{r'}$, was heißt, dass alle Mikrozustände

gleichwahrscheinlich sind im Einklang mit der Definition des mikrokanonischen Ensembles. Man leite nun die Mastergleichung her. Man starte mit dem Dichteoperator:

$$\hat{\rho} = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N |i\rangle\langle i| = \hat{\rho}(t)$$

von-Neumann-Gleichung

$$\Rightarrow \text{da } i\hbar \cdot \frac{\partial}{\partial t} |i\rangle = \hat{H}|i\rangle \Rightarrow i\hbar \cdot \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = [\hat{H}, \hat{\rho}(t)]$$

$$\Rightarrow P_r(t) = \langle r | \hat{\rho}(t) | r \rangle$$

Nun ist $\hat{\rho}(t + dt) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H} dt\right) \cdot \hat{\rho}(t) \cdot \exp\left(+\frac{i}{\hbar} \hat{H} dt\right)$

$$\Rightarrow P_r(t + dt) = \langle r | \hat{\rho}(t + dt) | r \rangle$$

$$= \sum_{r', r''} \langle r | \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H} dt\right) | r' \rangle \cdot \rho_{r' r''} \cdot \langle r'' | \exp\left(+\frac{i}{\hbar} \hat{H} dt\right) | r \rangle$$

nach Erweitern mit:

$$\mathbb{1} = \sum_{r'} |r'\rangle\langle r'| = \sum_{r''} |r''\rangle\langle r''| \quad ; \quad \rho_{r' r''} = \langle r' | \hat{\rho}(t) | r'' \rangle$$

Ein Makrozustand beinhaltet viele Zwischenzustände $|r'\rangle, |r''\rangle$ man nehme an, dass sich die Phasen von $\langle r | \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H} dt\right) | r' \rangle$ statistisch wegmitteln, wenn $r' \neq r''$ ist.

$$\Rightarrow P_r(t + dt) \approx \sum_{r'} \overbrace{\left| \langle r | \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H} dt\right) | r' \rangle \right|^2}^{=W_{rr'} dt} \cdot \overbrace{P_{r'}(t)}^{=\frac{d}{dt} \rho_{r', r'}}$$

Aus $\frac{dP_r}{dt} = \frac{P_r(t + dt) - P_r(t)}{dt}$

$$= \sum_{r'} W_{rr'} \cdot P_{r'}(t) - \sum_{r'} W_{rr'} \cdot P_r(t) \quad \text{folgt die Maxwell-Gleichung}$$

Die Boltzmann-Gleichung:

Mikrozustand eines idealen Gases aus N Teilchen: $r = (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)$.
 Man betrachte die Wahrscheinlichkeitsdichte für ein einzelnes Teilchen.

$$f(\vec{r}, \vec{p}, t) \quad , \text{ sodass } f(\vec{r}, \vec{p}, t) d^3r d^3p = \left. \begin{array}{l} \text{(Anzahl der Teilchen im)} \\ \text{Phasenraumvolumen} \\ d^3r d^3p \text{ um } \vec{r}, \vec{p}. \end{array} \right\}$$

Für die Bilanzgleichung für f gilt, dass es sich um ein verdünntes Gas handelt, sodass

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2\pi \cdot m \cdot k_B T}} \ll \sqrt{\frac{V}{N}}$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} \delta t = \left(\left\{ \begin{array}{l} \text{Anzahl der Kollisionen} \\ \text{zwischen } t \text{ und } t+\delta t \\ \text{bei denen eines der} \\ \text{originalen Moleküle aus} \\ \text{aus } d^3r \text{ } d^3p \text{ fliegt.} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Anzahl der Kollisionen,} \\ \text{bei denen am Ende ein} \\ \text{Teilchen nach } d^3r \text{ } d^3p \\ \text{kommt.} \end{array} \right\} \right) \delta t$$

$$= (\bar{R} - R) \delta t$$

Wir nehmen nur binäre Kollisionen an:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Anzahl von Streuungen} \\ \text{pro Zeit.} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Wirkungs-} \\ \text{querschnitt} \end{array} \right\} \cdot \underbrace{\left\{ \begin{array}{l} \text{Stromdichte} \\ \text{stoßender} \\ \text{Teilchen.} \end{array} \right\}}_{\vec{j}} \cdot \underbrace{\left\{ \begin{array}{l} \text{Anzahl} \\ \text{gestoßener} \\ \text{Teilchen.} \end{array} \right\}}_{f(\vec{r}, \vec{p}, t) d^3r d^3p}$$

Für ein endliches Geschwindigkeitsintervall ist

$$\vec{j} = f(\vec{r}, \vec{p}, t) d^3p$$

Für die Anzahl der Stöße ist die Relativgeschwindigkeit

$$V = \left| \frac{\vec{p}}{m} - \frac{\vec{p}_1}{m} \right| \quad \text{wichtig,} \quad \Rightarrow \quad \vec{j} = V \cdot f(\vec{r}, \vec{p}, t) d^3p$$

Für den Wirkungsquerschnitt im endlichen Raumwinkel, ist

$$d\sigma = \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega$$

Wenn wir anschließend über alle \vec{p} und $d\Omega$ integrieren erhalten wir die Boltzmann-Gleichung:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\vec{p}}{m} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} + \vec{F} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}} \right) f(\vec{r}, \vec{p}, t) = \iint (f(\vec{r}, \vec{p}', t) \cdot f(\vec{r}, \vec{p}_1', t) - f(\vec{r}, \vec{p}, t) \cdot f(\vec{r}, \vec{p}_1, t)) \cdot V \cdot \frac{d\sigma(\Omega)}{d\Omega} d\Omega d^3r$$

Sei f gleichverteilt (unabhängig von \vec{r}), kräftefrei mit $\vec{F} = 0$ und im Gleichgewichtszustand sich befinden. Das heißt die linke Seite der Gleichung verschwindet. Da $\frac{d\sigma}{d\Omega} \neq 0$ muss der Klammerausdruck im Integral null gleichen.

$$f_0(\vec{r}, \vec{p}', t) \cdot f_0(\vec{r}, \vec{p}_1', t) - f_0(\vec{r}, \vec{p}, t) \cdot f_0(\vec{r}, \vec{p}_1, t) = 0 \quad | + f_0(\vec{r}, \vec{p}, t) \cdot f_0(\vec{r}, \vec{p}_1, t)$$

$$\Leftrightarrow f_0(\vec{r}, \vec{p}, t) \cdot f_0(\vec{r}, \vec{p}_1, t) = f_0(\vec{r}, \vec{p}', t) \cdot f_0(\vec{r}, \vec{p}_1', t) \quad | \ln(\dots)$$

$$\Leftrightarrow \underbrace{\ln(f_0(\vec{r}, \vec{p}, t)) + \ln(f_0(\vec{r}, \vec{p}_1, t))}_{\text{vor Stoß}} = \underbrace{\ln(f_0(\vec{r}, \vec{p}', t)) + \ln(f_0(\vec{r}, \vec{p}_1', t))}_{\text{nach Stoß}} \Rightarrow \text{Erhaltungsgröße}$$

Erhaltungsgrößen beim elastischen Stoß, die nur durch Geschwindigkeiten ausgedrückt werden, sind kinetische Energie und linearer Impuls (also nicht Drehimpuls)

Impuls: $m \cdot (\vec{v} + \vec{v}_1) = m \cdot (\vec{v}' + \vec{v}'_1)$
 und kinetische Energie: $\frac{m}{2} \cdot (\vec{v}^2 + \vec{v}_1^2) = \frac{m}{2} \cdot (\vec{v}'^2 + \vec{v}'_1^2)$

Die allgemeinste Erhaltungsgröße, die daraus entstehen kann, ist die Linearkombination:

$$\ln(f_0(\vec{v})) = a + \vec{b} \cdot \vec{v} + c \cdot \vec{v}^2$$

Wodurch für die mittlere Geschwindigkeit folgt:

$$\langle \vec{v} \rangle \propto \iiint f_0 \cdot \vec{v} d^3v \propto \vec{b}$$

Man betrachte das Inertialsystem, in den $\langle \vec{v} \rangle = 0$ verschwindet.

⇒ damit
$$f_0(\vec{v}) = \mathcal{N} \cdot \exp\left(-\beta \cdot \frac{p^2}{2m}\right)$$

mit der beliebigen Konstante β sei dies die Maxwellverteilung.

Durch Integration folgt:

$$\frac{m}{2} \cdot \overline{v^2} = \frac{3}{2} \cdot \beta$$

⇒ Verglichen mit dem Äquipartitionstheorem sei

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

Die Berechnung von Stößen bildet einen Zentralen Teil der kinetischen Gastheorie, aber auch der fortgeschrittenen Quantenmechanik.

Stoßtermnäherung: seien die Abweichungen um f_0 klein:

$$\begin{aligned} f(\vec{r}, \vec{p}, t) &= f_0(p) + \delta f(\vec{r}, \vec{p}, t) \\ \Rightarrow -\frac{1}{\tau} \cdot f(\vec{r}, \vec{p}, t) &\approx \iint (f(\vec{r}, \vec{p}', t) \cdot f(\vec{r}, \vec{p}'_1, t) - f(\vec{r}, \vec{p}, t) \cdot f(\vec{r}, \vec{p}_1, t)) \\ &\quad \cdot V \cdot \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega d^3r \end{aligned}$$

Dies muss von der Ordnung δf sein. τ muss die Dimension einer Zeit haben.

Die Abschätzung von τ sei:

$$\begin{aligned} \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega &\approx d\sigma \quad ; \quad \int f_0(p) d^3p \approx n = \frac{N}{V} \\ V &\approx \langle v \rangle \text{ Relativgeschwindigkeit} \\ \Rightarrow \frac{1}{\tau} &\approx \langle v \rangle \cdot n \cdot \sigma \end{aligned}$$

τ ist also die mittlere Stoßzeit zwischen Gasteilchen.

Zentraler Grenzwertsatz:

Gegeben seien die Zufallsgrößen X_1, X_2, \dots, X_N die unabhängig sein sollen und durch die gleiche Zufallsverteilung w bestimmt seien (*iid – independent, identically distributed random variables*). Mittelwert und Varianz der X_N sollen existieren. Was ist die Wahrscheinlichkeitsverteilung für die Summe Y im Limes $N \rightarrow \infty$:

$$Y = X_1 + X_2 + \dots + X_N ?$$

- Beispiele:
- Systeme nicht-wechselwirkender Teilchen:
 $X_i =$ Einteilchenenergie
 - Randomwalk: $X_i =$ Distanz beim i -ten Schritt; $Y =$ Position nach N Schritten

Betrachte:

$$Z = \frac{1}{\sqrt{N}} \cdot \sum_{i=1}^N (X_i - \langle X \rangle) = \frac{1}{\sqrt{N}} \cdot (Y - N \cdot \langle X \rangle)$$

$$\Rightarrow w_Z(z) = \int \dots \int \delta \left(z + \sqrt{N} \cdot \langle x \rangle - \frac{1}{\sqrt{N}} \cdot \sum_{i=1}^N x_i \right) \cdot w(x_1) \cdot w(x_2) \cdot \dots \cdot w(x_N) dx_1 dx_2 \dots dx_N$$

$$= \int \frac{e^{ikz}}{2\pi} dk \cdot \int \dots \int \exp \left(ik\sqrt{N} \cdot \langle x \rangle - \frac{ik}{\sqrt{N}} \cdot \sum_{i=1}^N x_i \right) \cdot w(x_1) \cdot w(x_2) \cdot \dots \cdot w(x_N) dx_1 dx_2 \dots dx_N$$

denn $\int e^{-ik \cdot f(x)} dx = \int e^{-ikx} \cdot \delta(x - f(x)) dx$

$$\Rightarrow \delta(x - f(x)) = \frac{1}{2\pi} \cdot \int e^{ikx} \cdot \int e^{-ik \cdot f(x)} dx dk$$

$$\Rightarrow w_Z(z) = \frac{1}{2\pi} \cdot \int e^{ikz + ik \cdot \sqrt{N} \cdot \langle x \rangle} \cdot \left(\chi \left(\frac{k}{\sqrt{N}} \right) \right)^N$$

mit $\chi(k) = \int e^{-ikx} \cdot w(x) dx$

Kummulantenentwicklung von $\chi(k)$:

$$\chi(k) = \exp \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-ik)^n}{n!} \cdot \overset{\text{Kummulante}}{C_n} \right)$$

$$C_1 = \langle X \rangle \quad ; \quad C_2 = \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2$$

$$C_3 = \langle X^3 \rangle - 3\langle X^2 \rangle \langle X \rangle + 2\langle X \rangle^3 \quad \text{und so weiter}$$

$$\Rightarrow w_Z(z) = \frac{1}{2\pi} \cdot \int e^{ikz + ik \cdot \sqrt{N} \cdot \langle x \rangle - ik \cdot \sqrt{N} \cdot \langle x \rangle - \frac{1}{2} k^2 \cdot \frac{(\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2)}{(\Delta x)^2} + \dots + \frac{k^3}{\sqrt{N}} + \dots} dk$$

$$\begin{aligned} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} &= \frac{1}{2\pi} \cdot \int e^{ikz - \frac{1}{2}k^2 \cdot (\Delta x)^2} dk \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi \cdot (\Delta x)^2}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{2 \cdot (\Delta x)^2}\right) \end{aligned}$$

Mit der Definition von y folgt:

$$v_Y(y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \cdot N \cdot (\Delta x)^2}} \cdot \exp\left(-\frac{(y - N \cdot \langle x \rangle)^2}{2 \cdot (\Delta x)^2 \cdot N}\right)$$

Zentraler Grenzwertsatz

Die Gaussverteilung ist universell, da wir keine Voraussetzung an w haben, außer dass der erste und zweite Moment existiert.

$$\langle Y \rangle = N \cdot \langle X \rangle \quad \text{und} \quad \frac{\Delta Y}{\langle Y \rangle} = \frac{\Delta X \cdot \sqrt{N}}{N \cdot \langle X \rangle} = \frac{\Delta X}{\sqrt{N} \cdot \langle X \rangle}$$

Die relative Schwankung geht gegen null, während N gegen unendlich geht

Verallgemeinerter zentraler Grenzwertsatz (nach Lévy 1915):

Grenzverteilung der Summe von iid Zufallsvariablen, bei denen erstes und zweites Moment nicht notwendigerweise existieren, hat die folgende charakteristische Funktion

$$w(k) = e^{-\sigma^\alpha \cdot |k|^\alpha}$$

Wobei

$\alpha = 2$: Gaussverteilung

$\alpha = 1$: Cauchyverteilung $w(x) = \frac{a}{\pi \cdot (a^2 + x^2)}$ (auch Lorentz-
verteilung)

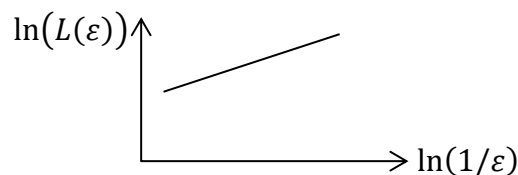
$$0 < \alpha < 2: \quad w(x) \sim \frac{A}{|x|^{1+\alpha}} \Rightarrow \langle x^2 \rangle \rightarrow \infty$$

$$\langle |x|^q \rangle < \infty \quad \forall \quad q < a$$

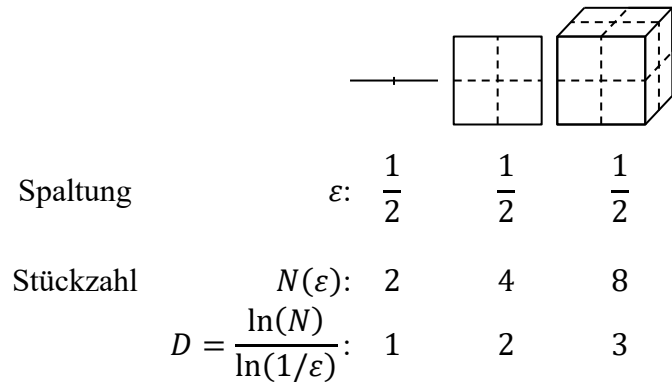
Divergenz von $\langle x^2 \rangle$ bewirkt eine Skalenfreiheit des Prozesses.

Skalenfreiheit in der Praxis:

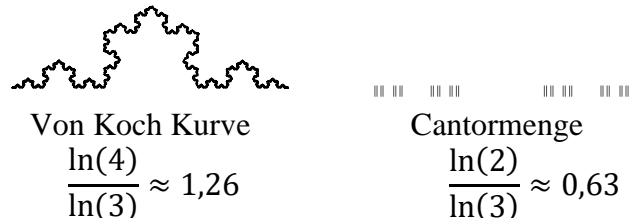
- Länge der Küste von Großbritannien, Norwegen, Deutschland, etc. hängt von der Länge des Maßstabs ab: $L = L(\varepsilon)$



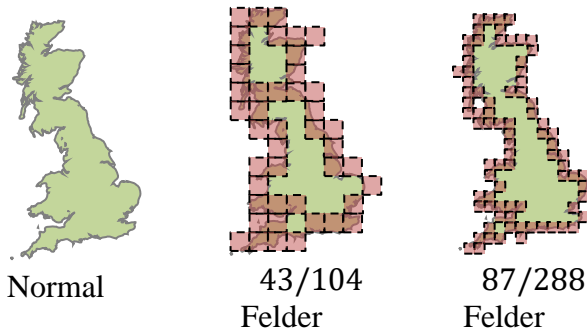
- Ganze Dimensionen:



- Fraktale Dimension



Am Beispiel der Von Koch Kurve kann man sehen, dass wenn man das Objekt drittelt und zusammensetzen möchte, braucht man vier dieser dritteln, um das Original wieder herzustellen. Bei unförmigen Fraktalen kann man Vierecke verwenden, um zu raten, was $N(\varepsilon)$ ist. Man nehme hier zum Beispiel die Britische Hauptinsel.



Also gilt

$$\frac{\ln(288/104)}{\ln(87/43)} \approx 1,445 \text{ Dimensionen}$$

Wobei es in Wahrheit in etwa 1,21 Dimensionen haben soll.

Zufallskräfte und Maxwellverteilung:

Wir haben die Maxwellverteilung aus der Boltzmann-Gleichung hergeleitet. Hier soll das Einführen von Zufallskräften im Langevinschen Sinne erfolgen. Wir reduzieren die Bewegung eines Testteilchens auf eine Eindimensionale

Beschreibung. Betrachte man die Teilchen der Masse m in einer Flüssigkeit/Gas mit Newtonscher Betrachtung:

$$\begin{aligned} m \cdot \dot{v} &= -\alpha \cdot v \quad \text{Stokesreibung} \\ \dot{v} &= -\frac{\alpha}{m} \cdot v \equiv -\gamma \cdot v \end{aligned} \quad (*)$$

Wodurch die Relaxation einer anfänglichen Geschwindigkeit v_0 :

$$v(t) = v_0 \cdot e^{-\gamma t}$$

Äquipartitionstheorem in einer Dimension

$$\frac{m}{2} \cdot \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} k_B T$$

Laut Gleichung (*) kann dies nicht die volle dynamische Beschreibung des Teilchens sein.

Langevin (1908): Man betrachte die effektive Zufallskraft $\Gamma(t)$

$$\dot{v} = -\gamma v + \Gamma(t) \quad (\Gamma(t) \text{ ist Kraft pro Einheitsmasse})$$

Wir fordern:

$$\langle \Gamma(t) \rangle = 0 \quad \text{und} \quad \langle \Gamma(t) \cdot \Gamma(t') \rangle = q \cdot \delta(t - t')$$

Die Amplitude von Γ sei Gaussverteilt, sodass die Verteilung $p(\Gamma)$ nur durch die ersten beiden Momente gegeben ist. Es sei

$$v(t=0) = v_0 \quad \Rightarrow \quad v(t) = v_0 \cdot e^{-\gamma t} + \int_0^t e^{-\gamma(t-t')} \cdot \Gamma(t') dt'$$

Die Geschwindigkeit folgt der Korrelation

$$\begin{aligned} \langle v(t_1) \cdot v(t_2) \rangle &= v_0^2 \cdot e^{-\gamma(t_1+t_2)} + \int_0^{t_1} \int_0^{t_2} e^{-\gamma(t_1+t_2-t'_1-t'_2)} \cdot q \cdot \delta(t'_1 - t'_2) dt'_1 dt'_2 \\ \text{mit } \int_0^{t_1} \int_0^{t_2} \dots dt'_1 dt'_2 &= q \cdot \int_0^{\min(t_1, t_2)} e^{-\gamma(t_1+t_2-2t'_1)} dt'_1 \\ &= \frac{q}{2\gamma} \cdot (e^{-\gamma|t_1-t_2|} - e^{-\gamma(t_1+t_2)}) \\ \langle v(t_1) \cdot v(t_2) \rangle &= v_0^2 \cdot e^{-\gamma(t_1+t_2)} + \frac{q}{2\gamma} \cdot (e^{-\gamma|t_1-t_2|} - e^{-\gamma(t_1+t_2)}) \\ &\xrightarrow{\gamma t_i \gg 1} \underbrace{\frac{q}{2\gamma} \cdot e^{-\gamma|t_1-t_2|}}_{\text{Statischer Zustand}} \end{aligned}$$

Die kinetische Energie in statischen Zustand sei:

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \frac{m}{2} \cdot \langle v^2(t) \rangle = \frac{m}{2} \cdot \frac{q}{2\gamma} \stackrel{!}{=} \frac{1}{2} k_B T \\ \Rightarrow \quad q &= 2\gamma \cdot \frac{k_B T}{m} \quad \text{welches die Einsteinrelation sei.} \end{aligned}$$

Da Γ Gaussisch ist, ist laut

$$v(t) = v_0 \cdot e^{-\gamma t} + \int_0^t e^{-\gamma(t-t')} \cdot \Gamma(t') dt'$$

v sei somit ebenfalls Gaussisch (eine Linearkombination einzelner Gausscher Größen). Damit können wir die dynamische Gleichung für die Verteilungsfunktion (Wahrscheinlichkeitsdichte) $P(v, t)$ bestimmen:

$$\frac{\partial}{\partial t} P(v, t) = \gamma \cdot \frac{\partial}{\partial v} vP + \gamma \cdot \frac{k_B T}{m} \cdot \frac{\partial^2 P}{\partial v^2} \quad (**)$$

$$\Rightarrow 1 = \int_{-\infty}^{\infty} P(v, t) dv$$

$$\text{Denn } \langle \dot{v} \rangle = -\gamma \langle v \rangle \Rightarrow \langle v(t) \rangle = v_0 \cdot e^{-\gamma t}$$

$$\langle v^2 \rangle = -\frac{k_B T}{m} + C \cdot e^{-2\gamma t} \quad \text{mit Anfangswert } \langle v(0)^2 \rangle = v_0^2$$

Problem

$$\Rightarrow C = \frac{k_B T}{m} - v_0^2$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \langle v^2 \rangle &= \langle v^2 \rangle_{\text{eq}} + (v_0^2 - \langle v^2 \rangle_{\text{eq}}) \cdot e^{-2\gamma t} & \langle v_{\text{eq}}^2 \rangle &= \frac{k_B T}{m} \\ &= v_0^2 \cdot e^{-2\gamma t} + \langle v^2 \rangle_{\text{eq}} \cdot (1 - e^{-2\gamma t}) \end{aligned}$$

Die Rayleighgleichung ist also gleichwertig zu unserer Langevingleichung (***) heißt auch Ornstein-Uhlenbeck-Prozess, dessen statistische Lösung sei:

$$0 = \gamma v \cdot P_{\text{st}}(v) + \gamma \cdot \frac{k_B T}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial v} P_{\text{st}}(v)$$

$$\Rightarrow P_{\text{st}}(v) = \mathcal{N} \cdot \exp\left(-\beta \cdot \frac{m}{2} \cdot v^2\right) = \sqrt{\frac{m}{2\pi \cdot k_B T}} \cdot \exp\left(-\beta \cdot \frac{m}{2} \cdot v^2\right)$$

Welches also die Maxwellgleichung sei.

Übersicht

Mathematische Hilfsmittel

Funktionen

Arkustanges 2:
$$\arctan2(x, y) = \begin{cases} \frac{\pi}{2} \cdot \begin{cases} +1 & , y > 0 \\ -1 & , y < 0 \end{cases} & , x = 0 \\ \arctan\left(\frac{y}{x}\right) + \pi \cdot \begin{cases} 0 & , x > 0 \\ +1 & , y \geq 0 \\ -1 & , y < 0 \end{cases} & , x \neq 0 \end{cases}$$

Integration

partielle Integration:
$$\int f(x) \cdot g(x) dx = \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \cdot \frac{d^k}{dx^k} f(x) \cdot \int \dots \int g(x) d^{k+1}x$$

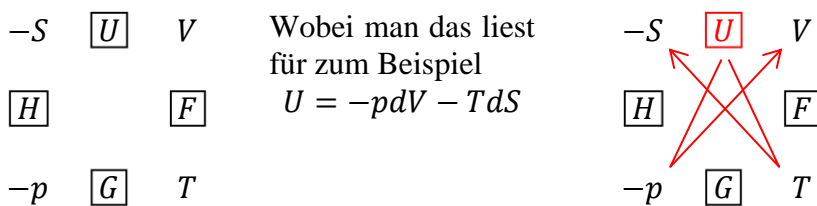
Kosinus Transformationen

Addition:
$$\sum_k y_k \cdot \cos(x + x_k) = \sqrt{\sum_{k_1, k_2} y_{k_1} y_{k_2} \cdot \cos(x_{k_1} - x_{k_2})} \cdot \cos\left(x + \arctan2\left(\sum_k y_k \cdot \cos(x_k), \sum_k y_k \cdot \sin(x_k)\right)\right)$$

Multiplikation:
$$\cos(n \cdot x) = \sum_{k_1=0}^{|n|} \sum_{k_2=0}^{k_1} (-1)^{k_1-k_2} \cdot \binom{|n|}{2k_1} \cdot \binom{k_1}{k_2} \cdot (\cos(x))^{n-2k_1+2k_2}$$

Übersicht Grundlagen

Guggenheim-Quadrat



Wobei

- U die innere Energie ; S die Entropie
- H die Enthalpie ; V das Volumen
- F die Freie Energie ; p der Druck
- G die Gibbs-Energie ; T die Temperatur