

Statistische Thermodynamik

Wintersemester 2011/2012

Christian Fischer
Institut für Theoretische Physik
JLU Gießen

christian.fischer-at-theo.physik.uni-giessen.de

Literaturvorschläge

W. Nolting: Grundkurs Theoretische Physik Bd. 4, 6 (Springer, 2007)

F. Schwabl: Statistische Mechanik (Springer, 2006)

L. E. Reichl: A Modern Course in Statistical Physics (Wiley-VCH, 2011)

R.J. Jelitto: Theoretische Physik 6. Thermodynamik und Statistik (Aula, 1985)

L. D. Landau , J. M. Lifschitz: Lehrbuch der Theoretischen Physik Bd. V, IX (Akademie, 1983)

H. Reinhardt: Statistische Thermodynamik, Script, Universität Tübingen, 1995

Inhalt der Vorlesung (vorläufig):

1. Grundlagen der statistischen Thermodynamik
2. Die mikrokanonische Gesamtheit
3. Klassische statistische Systeme im thermodynamischen Gleichgewicht
4. Das kanonische Ensemble
5. Die großkanonische Gesamtheit
6. Thermodynamische Beziehungen und Prozesse
7. Ideale und reale Gase
8. Phasenübergänge

Vorbemerkungen:

- Wie funktioniert ein Uhrschrouk?
- Wie explodiert eine Supernova?
- Wie diffundiert Flüssigkeit durch Zellwände?
- Was bestimmt die Leitfähigkeit eines Körpers?

Fragen über komplexe physikalische Systeme
mit sehr vielen Teilchen

typisch: $N_{\text{Avogadro}} \approx 6 \cdot 10^{23}$ (Moleküle pro Mol)

→ makroskopische Systeme mit sehr vielen
mikroskopischen Freiheitsgraden

→ neue Skalen: Länge $L \gg$ mittlerer
Teilchenabstand
zeit $t \gg$ Zeitskale mikros-
kopischer Bewegung

Ziel der statistischen Physik:

Gesetze für das Verhalten makroskopischer
Systeme und ihre Begründung aus der
mikroskopischen Physik mit statistischen
Methoden.

Dies führt zu:

- qualitativ neue Gesetzmäßigkeiten: z.B. Irreversibilität
- neue Begriffe: z.B. Entropie, Temperatur
- statistische Gesetzmäßigkeiten die oft unabhängig sind von der mikroskopischen Physik ($\hat{=}$ Emergenz neuer Phänomene)
- oft sehr genaue statistischen Gesetzen
↳ relative Schwankungen $\sim \frac{1}{\sqrt{N}}$

Statistische Systeme sind aber nicht nur
auf makroskopische Physik beschränkt:

Die Theorien der Grundkräfte der Natur

- Elektromagnetismus
- starke Kraft
- schwache Kraft

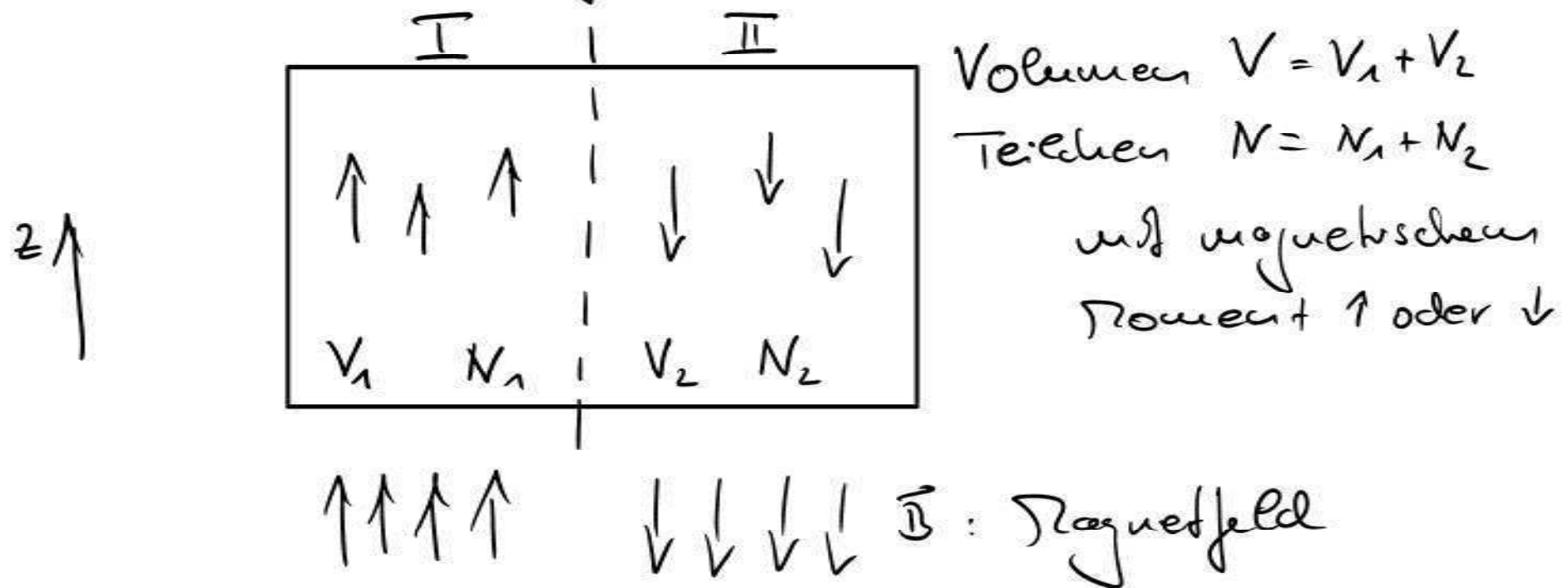
Können als (statistische) Quantenfeldtheorien mit
unendlich vielen Freiheitsgraden formuliert
werden.

→ zentraler Pfeiler der modernen Physik!

1. Grundlagen der statistischen Thermodynamik

1.1. Einfaches statistisches Modell

Betrachte N Teilchen in folgendem
isothermen, abgeschlossenen System:



- In jeder Kammer richten sich die Teilchen nach dem äußeren Magnetfeld aus.
Wechselt ein Teilchen zwischen $\text{I} \leftrightarrow \text{II}$, ändert sich die Richtung seines magnetischen Moments $m_i = \pm m$ relativ zur z-Achse.

Magnetisierung:
$$\mathcal{M} = \sum_{i=1}^N m_i = (N_1 - N_2) m$$

- Wollen wir \mathcal{M} bestimmen, interessiert uns nur der Teilchenüberschuss $N = \frac{1}{2}(N_1 - N_2)$ aber, welches einzelne Teilchen sich in welcher Kammer befindet.

- Mikrozustand: charakterisiert durch Zustand
 \updownarrow
 jedes einzelnen Teilchens

• Makrozustand: charakterisiert durch N_1, N_2
 bzw. durch $N = N_1 + N_2$
 $\pi = \frac{1}{2}(N_1 - N_2)$

\Rightarrow Der makroskopische Zustand (N, π) ist
 bezüglich seiner mikroskopischen Realisierung
 entartet.

Entartungsgrad:

$$\Gamma(N, \pi) = \binom{N}{N_1} = \binom{N}{\frac{1}{2}N + \pi} = \frac{N!}{(\frac{1}{2}N + \pi)! (\frac{1}{2}N - \pi)!} \quad (\text{klassisch})$$

Bemerkung: In quantenmechanischen Systemen ist der Freiheitsgrad viel geringer, da Teilchen derselben Sorte prinzipiell ununterscheidbar sind.

Wandlungsscheck: Summe über Freiheitsgrad aller Mikrozustände muss Zahl der Mikrozustände 2^N ergeben:

$$\sum_{N_1 = -\frac{N}{2}}^{+\frac{N}{2}} \Gamma(N, N_1) = \sum_{N_1=0}^N \binom{N}{N_1} = \sum_{N_1=0}^N \binom{N}{N_1} \cdot 1^{N_1} \cdot 1^{N-N_1} = (1+1)^N = 2^N$$

↑
Binomial-
Formel ✓

Wahrscheinlichkeiten für Aufenthalt eines Teilchens
in Kammer I oder II :

$$p_1 = \frac{V_1}{V} \quad , \quad p_2 = \frac{V_2}{V} \quad \left(\text{da jedes} \right. \\ \left. \text{Volumenelement} \right. \\ \left. \text{gleichberechtigt} \right)$$

und es gilt: $p_1 + p_2 = 1$

Außerdem gilt:

Jeder Mikrozustand ist mit gleicher Wkt. realisiert.

\Rightarrow Wkt. eines Mikrozustands (N, π) :

$$\omega(N, \pi) = \Gamma(N, \pi) p_1^{N_1} \cdot (1-p_1)^{N-N_1} = \frac{N!}{N_1! (N-N_1)!} p_1^{N_1} (1-p_1)^{N-N_1}$$

(Binomialverteilung)

1.2. Erwartungswerte und Fluktuationen

Mittelwert einer physikalischen Observable O :

$$\langle O \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{i=1}^Z O_i$$

mit Z : Zahl der Mikrozustände
 O_i : Wert der Observablen im Mikrozustand i

↪ aufwändig und oft unüblich, da viele Mikrozustände entartet sind, d.h. denselben O_i haben.

Mittel über Makrozustände $|k\rangle$:

$$\langle O \rangle = \sum_k \omega(k) O_k$$

mit $\omega(k)$: Wkt. für Auftreten von $|k\rangle$
 O_k : Wert der Observable im Makrozustand k

wahlere quadratische Schwachung (Fluktuation):

$$\begin{aligned}(\Delta O)^2 &= \langle (O - \langle O \rangle)^2 \rangle \\ &= \langle O^2 + \langle O \rangle^2 - 2O \langle O \rangle \rangle\end{aligned}$$

$$\boxed{(\Delta O)^2 = \langle O^2 \rangle - \langle O \rangle^2}$$

Beispiel: Binomialverteilung unseres Modellsystems mit $p_1 = p_2 = 1/2$

$$\langle \mathcal{R} \rangle = \sum_{\mathcal{R}=-N/2}^{N/2} \omega(N, \mathcal{R}) \mathcal{R} = \sum_{\mathcal{R}=-N/2}^{N/2} \frac{N!}{(N-N_1)! N_1!} \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^N \cdot \frac{1}{2} (N_1 - N_2) = 0$$

wg. Symmetrie

$$\Rightarrow \langle N_1 \rangle = \frac{N}{2} = \langle N_2 \rangle$$

(i. A. $\langle N_1 \rangle = N p_1$, $\langle N_2 \rangle = N p_2$)

$$\Rightarrow \langle \mathcal{H} \rangle = 2u \langle \mathcal{R} \rangle = 0$$

Berechne ΔN aus Fluktuation der Magnetisierung $\Delta \mathcal{L}$:

$$\begin{aligned}(\Delta \mathcal{L})^2 &= \langle \mathcal{L}^2 \rangle - \langle \mathcal{L} \rangle^2 = \langle \mathcal{L}^2 \rangle \\ &= \left\langle \left(\sum_{i=1}^N u_i \right)^2 \right\rangle = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle u_i u_j \rangle \\ &= \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N \langle u_i \rangle \langle u_j \rangle + \sum_{i=1}^N \langle u_i^2 \rangle \\ &= 0 + \sum_{i=1}^N \left(\frac{u^2 + (-u)^2}{2} \right) \\ &= N \cdot u^2\end{aligned}$$

$$\Rightarrow \Delta N = \frac{1}{2} \sqrt{N} \quad \text{bzw.} \quad \Delta N = 2 \Delta \mathcal{L} = \sqrt{N}$$

D.h.: relative Teilchenzahlflektuation $\frac{\Delta N}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}}$

→ Allgemeine Eigenschaft von statistischen Systemen.
i.A. $\frac{\Delta N}{N} \approx 10^{-11}$, also sehr gering

Warum ist das so?

Vermutung: Entropiegrad besitzt sehr schmales Maximum bei $\mathcal{R} = 0$

Tatsächlich kann man mit Hilfe der

$$\text{Stirling-Formel: } N! = \sqrt{2\pi N} N^N \exp\left(-N + \frac{1}{12N} + \dots\right)$$

und der daraus folgenden Näherung

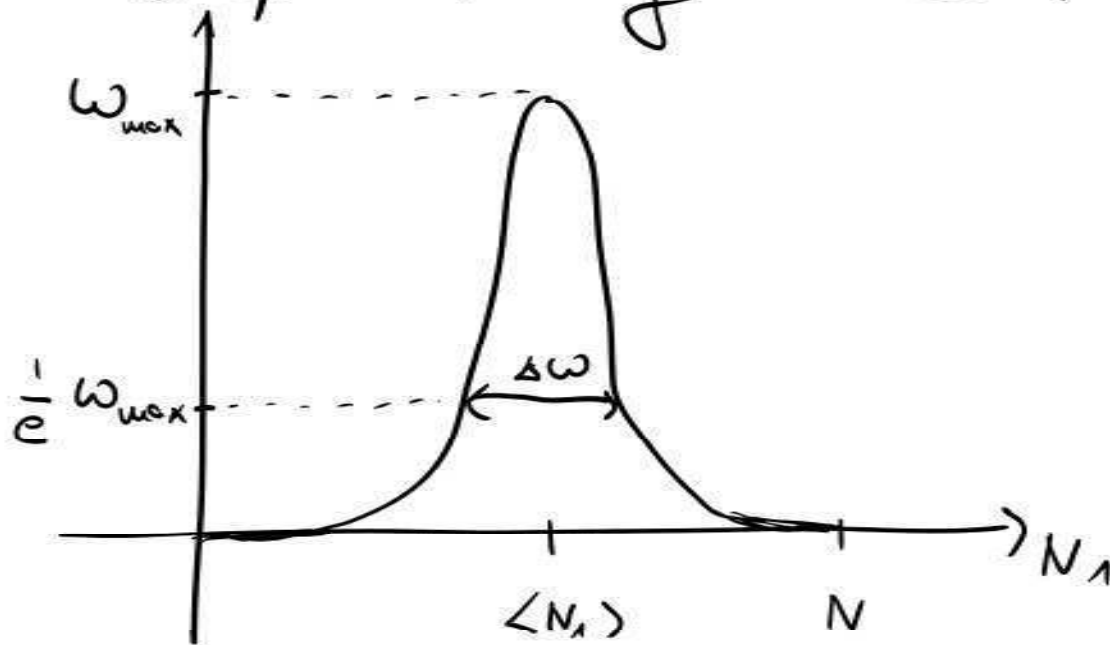
$$\ln(N!) \approx N(\ln N - 1) \quad \text{für große } N$$

abschätzen, dass

$$\omega(N_1, N_2) \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi N p_1 (1-p_1)}} \exp\left(-\frac{(N_1 - \langle N_1 \rangle)^2}{2N p_1 (1-p_1)}\right)$$

(Details vgl. Nolting Bd. 6) \rightarrow
Statistische Thermodynamik
Kapitel 1.1.2

In der Nähe des Mittelwert $\langle N_1 \rangle = p_1 N$ verhält sich die Binomialverteilung also wie eine Gauß-Verteilung mit Breite $\sqrt{2Np_1(1-p_1)} = \Delta\omega$



Wieder gilt: $\frac{\Delta\omega}{N} = \sqrt{\frac{2p_1(1-p_1)}{N}} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \rightarrow 0$ für große N

z.B.: $p_1 = \frac{1}{2}, N = \frac{1}{2} 10^6 \rightarrow \frac{\Delta\omega}{N} = 10^{-3}$

2. Die mikrokanonische Gesamtheit

2.1. Makroskopische Quantensysteme

Streng genommen sind alle makroskopischen Systeme Quantensysteme, wobei jedoch oft die typisch quantenmechanischen Eigenschaften der mikroskopischen Teilchen in den makroskopischen Observablen keine Rolle spielen. Dennoch wollen wir zunächst die strenge quantenmechanische Behandlung eines statistischen Systems vornehmen.

Betrachte hierfür ein Gas aus N quantenmechanischen Punkt-Teilchen im Volumen $V=L^3$, die untereinander nicht wechselwirken.

Der Kasten V bestehe aus ideal reflektierenden Wänden, so dass das Potential $U(q) = \begin{cases} 0 & \text{für } q \in V \\ \infty & \text{für } q \in \partial V \end{cases}$
 Koordinaten / Impulse: $(q_\nu, p_\nu) \quad \nu = 1 \dots 3N$

Dann gilt: $H = \sum_{\nu=1}^{3N} \frac{p_\nu^2}{2m} + U(q)$

und $\frac{p_\nu^2}{2m} \psi(q) = E \psi(q) \quad \forall \nu$ mit $\psi(q) = 0$
 am Rand ∂V

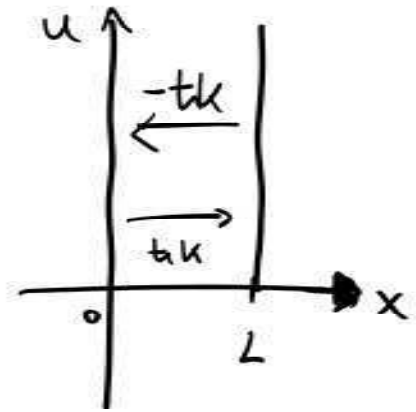
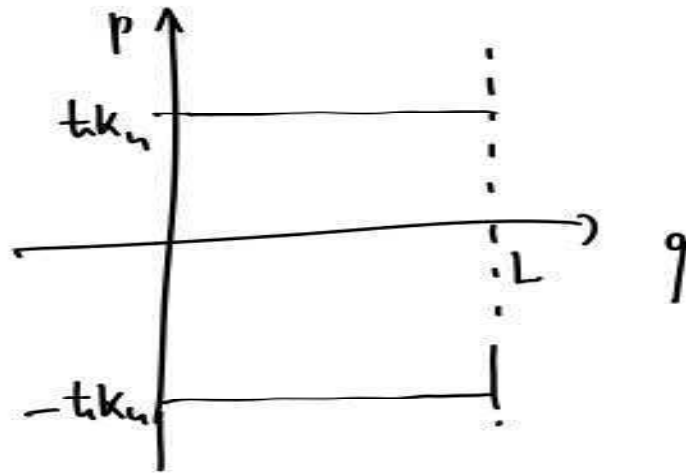
Lösung: $\psi(q) \sim \sin(k_\nu q)$ mit $k_\nu = \frac{n\pi}{L}$

(Potentialtopf mit unendlich hohen Wänden)

$\psi(q) \sim \sin(k_\nu q) = \frac{1}{2i} (e^{ik_\nu q} - e^{-ik_\nu q})$ Überlagerung zweier ebener Wellen mit $\pm k_\nu$



Phasenraum:



Fläche im Phasenraum = Wirkungsintegral ω_n

$$\omega_n = \oint dq p_n(q) = 2Ltk_n = 2\pi\hbar n$$

$$\Rightarrow \Delta\omega = \omega_{n+1} - \omega_n = 2\pi\hbar(n+1) - 2\pi\hbar n = \underline{\underline{2\pi\hbar}} \quad \hbar n$$

D.h. jeder Quantenzustand umhüllt im Phasenraum das Volumen $2\pi\hbar = h$ e.h.

Bei hohen Teilchenenergien gilt das für beliebige anziehende Potentiale.

In einem Phasenraumelement $dpdq$ befinden sich dennoch $d\Gamma = \frac{dpdq}{2\pi\hbar}$ Quantenzustände.

i. A.:
$$d\Gamma = \frac{d^{3N}p d^{3N}q}{(2\pi\hbar)^{3N}}$$

$d\Gamma$ wird auch als dimensionsloses Phasenraumelement bezeichnet.

Bemerkung: Bisher haben wir noch zwischen den einzelnen Teilchen unterschieden. Handelt es sich aber um quantenmechanische Teilchen derselben Sorte dürfen wir das nicht mehr, und es gilt:

$$d\tilde{\Gamma} = \frac{d^{3N}p d^{3N}q}{(2\pi\hbar)^{3N} N!} = \frac{d\Gamma}{N!}$$

2.2. Beschreibung von klassischen Systemen im Phasenraum

Betrachte nun klassisches System mit $s=3N$

Freiheitsgrade beschrieben durch (q_μ, p_μ) $\mu=1 \dots s$

Dann gilt: $\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}$, $\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}$ Hamilton'sche Bewegungsgl.

$$\text{und } H = \sum_{i=1}^s \frac{p_i^2}{2m} + V(q_1, \dots, q_s)$$

DGL 1. Ordnung \Rightarrow eindeutige Lsg. \Rightarrow Phasenraumtrajektorien schneiden sich nicht

Observable $\bar{F}(q, p, t)$:

$$\frac{d\bar{F}}{dt} = \frac{\partial \bar{F}}{\partial t} + \sum_{i=1}^s \left(\frac{\partial \bar{F}}{\partial q_i} \frac{\partial q_i}{\partial t} + \frac{\partial \bar{F}}{\partial p_i} \frac{\partial p_i}{\partial t} \right) = \frac{\partial \bar{F}}{\partial t} + \{ \bar{F}, H \}$$

Erhaltungsgrößen: $\frac{d}{dt} F(q(t), p(t)) = 0$

z.B. Energie $E = H(p, q) = \text{const.}$ für konservative Systeme
($\frac{\partial H}{\partial t} = 0$)

→ solche Größen definieren Hyperflächen im
Phasenraum $\pi_i = (p_i, q_i)$, auf denen sich das
System bewegt.

Im Experiment sehen wir immer nur zeitlich
gemittelte Größen:

$$\overline{F}^T = \frac{1}{T} \int_0^T dt F(q(t), p(t), t)$$

und $\langle F \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \overline{F}^T$ wobei „ ∞ “ makroskopische
Zeitskalen sind.



Quasiergodenhypothese (Ehrenfest, 1911):

Die im Phasenraum an die $H(\vec{p}, \vec{q}) = E$ - Hyperfläche gebundene Trajektorie kommt im Laufe der Zeit jedem Punkt dieser Fläche beliebig nahe.

Bemerkung:

- Die meisten klassisch statistischen Systeme verhalten sich ergodisch.
 - Ausnahmen sind sehr speziell
 - Ergodizität lässt sich i.A. nicht beweisen
 - Ergodizität gilt nur für große N
- Ergodizität $\Rightarrow \langle F \rangle = \bar{F}$ existiert und ist unabhängig vom Anfangszustand.

2.3. Quantitative Beschreibung von ergodischen Systemen: Scharmittel

Ziel: Verwandle Zeitmittel in Scharmittel.

Unterteile Zeit T in n Intervalle: $T = n \cdot \varepsilon$

und notiere zu jedem Zeitpunkt $t_k = k \cdot \varepsilon$, $k=1 \dots n$,

in welcher Zelle $\Delta \Pi_r = \Delta q_r \Delta p_r$ sich das System befindet.

→ Finde System Δu_r^T mal in Zelle $\Delta \Pi_r$

→ Aufenthaltswkt. in Zelle $\Delta \Pi_r$: $\Delta \omega_r^T = \frac{\Delta u_r^T}{n}$

→ Zeitmittel der Observablen: $\overline{F}^T = \sum_r \Delta \omega_r^T F(q, p)$

Ergodizität $\Rightarrow \lim_{T \rightarrow \infty} \Delta \omega_r^T = \Delta \omega_r$ und $\sum_r \Delta \omega_r = 1$

$\Delta\omega_r$ ist proportional zum Volumen $\Delta\Gamma_r$ der Zelle

$$\rightarrow \Delta\omega_r = \Delta q_r \Delta p_r \cdot \rho_{\Delta}(p_r, q_r)$$

und Wkt.-Dichte $\rho_{\Delta}(p_r, q_r)$

Gehet man über zu infinitesimal kleinen $\Delta\Gamma_r$,

$$\lim_{\Delta\Gamma_r \rightarrow 0} \rho_{\Delta}(p_r, q_r) = \rho(p, q)$$

erhält man die kontinuierliche Wkt.-Dichte $\rho(p, q)$.

Bisher: ρ wurde aus zeitlicher Mittelung eines Systems,
das nacheinander alle Zellen des erlaubten
Phasenraums verschieden oft durchläuft.

Es gilt aber auch: jeder Punkt des Phasenraums kann als separater Mikrozustand betrachtet werden.

⇒ Wir können eine zeitunabhängige Menge von Systemen finden, die mit derselben Dichtefunktion $S(p, q)$ im Phasenraum verteilt ist.

→

$$\langle F \rangle = \bar{F} = \int dp dq S(p, q) F(p, q)$$

Bemerkungen:

- Die Erwartungswerte von F in statistischen Ensembles sind dieselben, wie die zeitgemittelten Erwartungswerte des einzelnen Systems:

$$\text{Zeitmittel} = \text{Scharmittel} \quad (\text{setzt Ergodizität voraus!})$$

- Wir können S nun interpretieren als Besetzungswahrscheinlichkeitsdichte des Phasenraums durch das Ensemble von Systemen („Phasenraumverteilung“).

Dieses Ensemble wird als

mikrokanonische Gesamtheit

bezeichnet.

2.4. Das Liouville-Theorem

Betrachte nun Zeitentwicklung des Ensembles,
d.h. $\rho(p, q) \rightarrow \rho(p, q, t)$

Es gilt: $0 = \frac{d}{dt} \rho(p, q, t) = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \{ \rho, H \}$

da Wkt. Dichte ρ gerade des Ensemble charakterisiert und deswegen erhalten bleiben muss.

Mit $\vec{v} = (\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{p}_1, \dot{p}_2, \dots)$ und $\vec{\nabla} = (\frac{\partial}{\partial q_1}, \frac{\partial}{\partial q_2}, \dots, \frac{\partial}{\partial p_1}, \dots)$

Kann nun die Poisson-Klammer umgeschrieben werden:

$$\{S, H\} = \sum_{i=1}^s \left(\frac{\partial S}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial S}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right)$$

$$= \sum_{i=1}^s \left(\frac{\partial S}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial S}{\partial p_i} \dot{p}_i \right)$$

$$= (\vec{\nabla} S) \cdot \vec{v} = \vec{\nabla} (\vec{v} S) - (\vec{\nabla} \vec{v}) S = \vec{\nabla}_j - (\vec{\nabla} \vec{v}) S$$

Außerdem: $\vec{\nabla} \vec{v} = \sum_{i=1}^s \left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right)$

mit Strich über j
 $\vec{j} = \vec{v} S$

$$= \sum_{i=1}^s \left(\frac{\partial}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) = 0$$

\Rightarrow

$$0 = \frac{\partial S}{\partial t} + \vec{\nabla}_j$$

Liouville'sche Gleichung

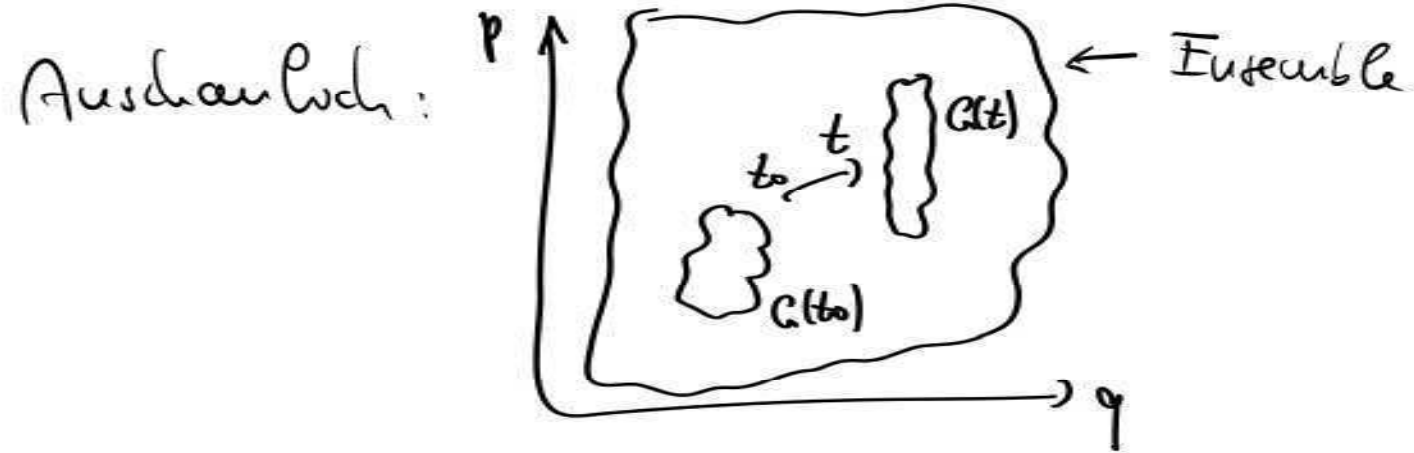
D.h. das Ensemble verhält sich im Phasenraum wie eine inkompressible Flüssigkeit und die Wkt. Dichte ρ ist beliebig erhalten.

⇒

Liouville - Theorem: (ohne Beweis)

Das Volumen $\Gamma(t)$ eines Gebiets $G(t)$, das von Systemen des Ensembles besetzt ist, ist zeitlich konstant.

$$0 = \frac{d\Gamma(t)}{dt} = \frac{d}{dt} \int_{G(t)} \frac{d^s p(t) d^s q(t)}{(2\pi\hbar)^s} \quad s = 3N$$



Beachte: Nur das Volumen des Gebietes ändert sich nicht, die Form des Gebietes darf sich ändern.

2.5. Stationäre Verteilung

Eine Verteilung ist stationär, wenn die Dichteverteilung nicht explizit von der Zeit abhängt:

$$0 = \frac{dS}{dt} = \frac{\partial S}{\partial t}, \quad \text{d.h. } \vec{V}_j = 0$$

$$\Rightarrow \{S, H\} = 0$$

d.h. S hängt nur über Erhaltungsgrößen \vec{T} von p, q ab:

$$\{S(\vec{T}), H\} = \frac{\partial S}{\partial \vec{T}} \{\vec{T}, H\} = 0 \quad \checkmark$$

↑
Kette regel



In statistischen Systemen verschwinden für gewöhnlich aufgrund äußerer Randbedingungen der Gesamtimpuls und der Drehimpuls, so dass nur die Erhaltungsgröße Energie von praktischer Bedeutung ist.

Da wir zudem postuliert haben, dass alle Mikrozustände mit derselben Wkt. auftreten gilt:

$$S(p, q) = S_0 \mathcal{J}(\bar{E} - H(p, q)) \quad \text{mit } S_0 = \text{const.}$$

In der Praxis werden wir uns fast ausschließlich mit stationären Systemen beschäftigen.

2.6. Die mikrokanonische Gesamtheit

$\hat{=}$ Ensemble mit fest vorgegebenem Volumen V ,
Teilchenzahl N und Energie \bar{E} .

Solche Systeme sind abgeschlossen und,
wie oben gezeigt, werden charakterisiert durch

$$\rho(p, q) = \rho_0 \cdot \delta(E - H(p, q)) \quad (\text{idealisiert})$$

In der Praxis erhalten wir

$$\rho_{\text{mKE}}(p, q) = \begin{cases} \text{const.} & \text{für } E < H(p, q) < E + \Delta \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

mit Energieschale $E < H < E + \Delta$

Anzahl der Zustände in der Energieschale:

$$\Gamma(E) = \int_{E < H < E + \Delta} d\Gamma = \int_{E < H < E + \Delta} \frac{d^s p d^s q}{(2\pi\hbar)^s} = \text{const.} \cdot \int d\Gamma \rho_{\text{MUE}}$$

Normierung von $\rho(p, q)$:

$$1 = \int \frac{d^s q d^s p}{(2\pi\hbar)^s} \rho(p, q) = \text{const.} \cdot \int_{E < H < E + \Delta} \frac{d^s q d^s p}{(2\pi\hbar)^s} = \text{const.} \cdot \Gamma(E)$$

\Rightarrow

$$\rho_{\text{MUE}}(E) = \begin{cases} \frac{1}{\Gamma(E)} \frac{1}{\Delta} & \text{für } E < H(p, q) < E + \Delta \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

normierte Verteilungsfunktion

Später brauchen wir noch das von einer
Energie-Hyperfläche eingeschlossene Phasenraumvolumen:

$$\Sigma(E) = \int_{H < E} d\Gamma = \int d\Gamma \Theta(E-H)$$

Dann gilt umgekehrt: $\Gamma(E) = \int_{E < H < E+\Delta} d\Gamma = \Sigma(E+\Delta) - \Sigma(E)$

$$\text{und } \Gamma(E) = \frac{\partial \Sigma(E)}{\partial E} \cdot \Delta =: g(E) \cdot \Delta$$

wobei die Niveaudichte $g(E)$ definiert ist.

$$g(E) = \frac{\partial \Sigma}{\partial E} = \int d\Gamma \delta(E-H)$$

(vgl. Übung)

2.7. Definition der Entropie

Unter statistisches Ensemble ist durch den Zustand durch N, V, E und die Dichteverteilung S_{RKE} .
Alle makroskopischen Observablen können durch diese Größen berechnet werden.

Die dafür relevanten Mikrozustände des Systems werden auf vielfältige Weise durch Mikrozustände realisiert, die wir aber nicht im Detail kennen. Alles was wir wissen (müssen) ist der Entropiegrad T eines Mikrozustands.

Diesen Verlust an Information über unser System können wir über Γ oder besser über $\Omega \Gamma$ quantifizieren:

$$\text{Entropie } S(E, N, V) = k \ln \Gamma(E, N, V)$$

wobei der Boltzmann-Konstante $k \approx 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$

Die Entropie ist additiv, da für zwei nicht-wechselwirkende Systeme Γ_a und Γ_b gilt:

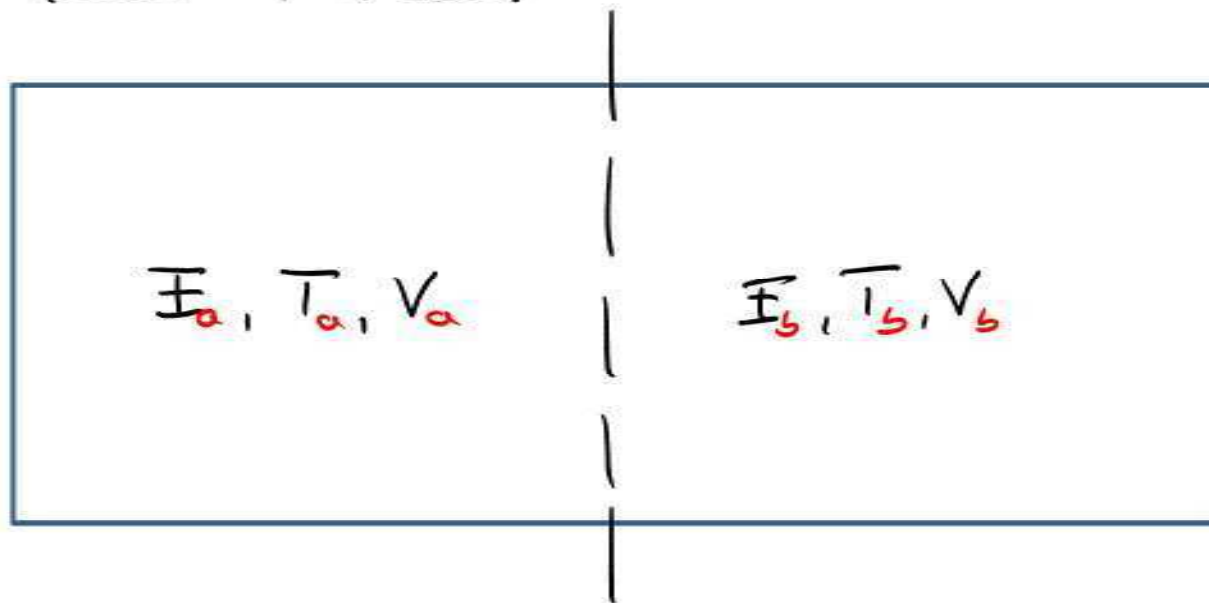
$$\Gamma = \Gamma_a \cdot \Gamma_b$$

$$\Rightarrow S = S_a + S_b$$

3. Klassische statistische Systeme im thermischen Gleichgewicht

3.1. Zwei Systeme im thermischen Kontakt: Die Additivität der Entropie

Betrachte $\mathcal{M}E$ mit T, N, V und zerlege es in zwei Teile:



- Voraussetzungen:
- Trennung klein im Vergleich zu ΔV_1 und ΔV_2
 - keine langreichweitige Wechselwirkung zwischen Teilchen

$$\Rightarrow H(p, q) = H_a(p_a, q_a) + H_b(p_b, q_b) \quad \text{da } H_a, H_b \gg H_{ab}$$

Erhalte aber Energieaustausch zwischen den Teilsystemen, d.h. H_a und H_b sind variabel.

Das $\Omega_H E$ des Gesamtsystems ist dann definiert durch den Entartungsgrad auf der Energieschale

$$E < H < E + \Delta$$

Betrachte diskrete Energien $\bar{E}_i = i \cdot \Delta$ mit $i = 1 \dots n$

Dann: $\Gamma(E) = \sum_{i=0}^n \Gamma_a(\bar{E}_i) \Gamma_b(\bar{E} - \bar{E}_i)$, da Energie ausgetauscht werden kann.
 $E \equiv E_n$

$$\rightarrow \text{Entropie } S = k_B \ln \sum_{i=0}^n \Gamma_a(\bar{E}_i) \Gamma_b(\bar{E} - \bar{E}_i)$$

Auch dieses System wird von einem scharfen Max. bei der wahrscheinlichsten Konfiguration dominiert. Berechnen wir dies durch $\bar{E} = \bar{E}_a + \bar{E}_b$ ergibt sich:

$$\Gamma_a(\bar{E}_a) \Gamma_b(\bar{E}_b) \leq \Gamma(E) \leq n \Gamma_a(\bar{E}_a) \Gamma_b(\bar{E}_b)$$

$$\Rightarrow k_B \ln(\Gamma_a(\bar{E}_a) \Gamma_b(\bar{E}_b)) \leq S(E) \leq k_B \ln(\Gamma_a(\bar{E}_a) \Gamma_b(\bar{E}_b)) + k_B \ln n$$

Es gilt aber $\Gamma \sim e^N \rightarrow \ln \Gamma \sim N$ (Kapitel 1)

außerdem $u = \frac{\bar{E}}{\Delta} \sim \bar{E} \sim N$ (keine WW-Energie)

$\Rightarrow \ln \Gamma \gg \ln u$ für große N

$$\Rightarrow S(E, N, V) = S_a(\bar{E}_a, N_a, V_a) + S(\bar{E}_b, N_b, V_b)$$

Die Entropie ist auch hier additiv.

Man betrachtet solche Größen auch als extensiv.

Beide Untersysteme nehmen bevorzugt solche Energien \bar{E}_a, \bar{E}_b an, bei denen $\Gamma_a \cdot \Gamma_b$ max. wird.

Maximal' bedeutet:

$$\begin{aligned} 0 &= d(\Gamma_a(E_a) \Gamma_b(E_b)) \\ &= \frac{\partial \Gamma_a(E_a)}{\partial E_a} \Gamma_b(E_b) dE_a + \Gamma_a(E_a) \frac{\partial \Gamma_b(E_b)}{\partial E_b} dE_b \\ &= \frac{1}{\Gamma_a} \frac{\partial \Gamma_a}{\partial E_a} dE_a + \frac{1}{\Gamma_b} \frac{\partial \Gamma_b}{\partial E_b} dE_b \\ &= \frac{\partial \ln \Gamma_a}{\partial E_a} dE_a + \frac{\partial \ln \Gamma_b}{\partial E_b} dE_b \end{aligned}$$

Außerdem gilt $0 = dE = dE_a + dE_b \rightarrow dE_a = -dE_b$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{\partial \ln \Gamma_a}{\partial E_a} \Big|_{V_a, N_a} = \frac{\partial \ln \Gamma_b}{\partial E_b} \Big|_{V_b, N_b}}$$



Nach der Definition der Temperatur T

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S(E, N, V)}{\partial E} \Big|_{V, N} = \frac{k}{\Gamma(E)} \frac{\partial \Gamma(E)}{\partial E} \Big|_{V, N}$$

folgt daraus: $T_a = T_b$

In einem isolierten System im thermischen Gleichgewicht herrscht überall dieselbe Temperatur.

Es gilt übrigens auch:

$$S = k \ln \Gamma(E) \approx k \ln g(E) \approx k \ln \Sigma(E)$$

bis auf Terme der Ordnung $\frac{c_u N}{N}$

3.2. Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik

Betrachte zwei zunächst isolierte thermische Systeme und bringe sie in thermischen Kontakt, d.h. erlaube Energieaustausch.

vorher: $\Gamma(E, N, V) = \Gamma_a(E_a, N_a, V_a) \Gamma_b(E_b, N_b, V_b)$

nachher: $\Gamma(E, N, V) = \sum_{\Delta E} \Gamma_a(E_a + \Delta E, N_a, V_a) \Gamma_b(E_b - \Delta E, N_b, V_b)$

wobei über alle möglichen Energieaustauschwerte $E_a < \Delta E < E_b$ summiert wird.

$$\Rightarrow \Gamma(E, N, V) \geq \Gamma_a(E_a, N_a, V_a) \Gamma_b(E_b, N_b, V_b) \quad \forall E_a, E_b$$

$$\Rightarrow \boxed{2. HS: S(E, N, V) \geq S_a(E_a, N_a, V_a) + S_b(E_b, N_b, V_b)}$$

D.h. bei allen isoliert ablaufenden Prozessen nimmt die Energie niemals ab.

→ Intuitiv klar, da

$$\text{vorher: } E_a = H_a, \quad E_b = H_b$$

$$\text{nachher: } E = E_a + E_b = H_a + H_b$$

Die zuek Bedingung ist weniger restriktiv und kann deswegen durch mehr Mikrozustände erfüllt werden.

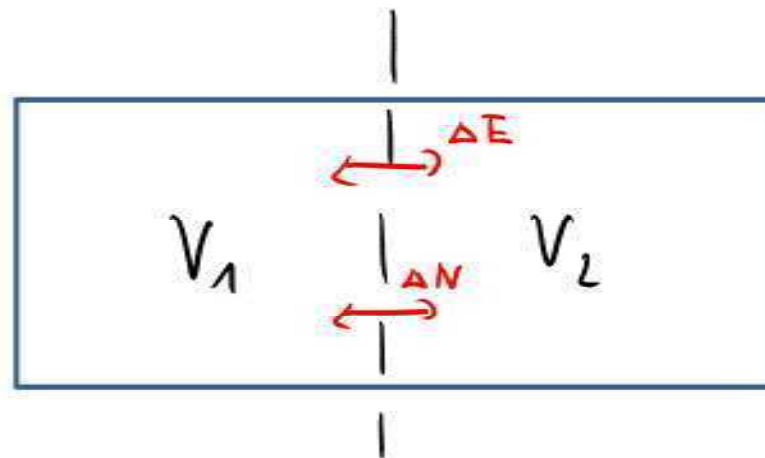
Außerdem gilt:

$$\Delta S = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} \Delta E_1 + \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \Delta E_2, \quad \Delta E_1 = -\Delta E_2$$

$$= \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \Delta E_1 \geq 0$$

$$T_1 > T_2 \Rightarrow \Delta E_1 < 0 \quad \hat{=} \text{ Fluss vom heißen ins kalte System}$$

3.3. Zwei Systeme in diffusem Kontakt: Das chemische Potential



$$\bar{E} = \bar{E}_1 + \bar{E}_2$$

$$N = N_1 + N_2$$

Betrachte neben Energieaustausch nun auch noch die Möglichkeit des Teilchenaustauschs.

Dann:
$$\Gamma(E, N, V) = \sum_{E_1, N_1} \Gamma_1(E_1, N_1, V_1) \Gamma_2(E - E_1, N - N_1, V_2)$$

Maximaler Entartungsgrad: $d\Gamma = 0$

$$0 = d(\Gamma_1 \Gamma_2) = \left(\frac{\partial \Gamma_1}{\partial N_1} dN_1 + \frac{\partial \Gamma_1}{\partial E_1} dE_1 \right) \Gamma_2 + \Gamma_1 \left(\frac{\partial \Gamma_2}{\partial N_2} dN_2 + \frac{\partial \Gamma_2}{\partial E_2} dE_2 \right)$$

außerdem $dE = dE_1 + dE_2 = 0$, $dN = dN_1 + dN_2 = 0$

$$\Rightarrow 0 = \left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1} - \frac{\partial S_2}{\partial N_2} \right) dN_1 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} - \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right) dE_1$$

$$\Rightarrow \frac{\partial S_1}{\partial E_1} - \frac{\partial S_2}{\partial E_2} = 0 = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \quad \text{wie vorher}$$

und $\frac{\partial S_1}{\partial N_1} - \frac{\partial S_2}{\partial N_2} = 0$

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

$$\Rightarrow \frac{\mu_1}{T_1} = \frac{\mu_2}{T_2} \quad \text{bzw.} \quad \boxed{\mu_1 = \mu_2}$$

In einem isobaren System im thermischen Gleichgewicht herrscht überall das gleiche chemische Potential.

Bemerkungen:

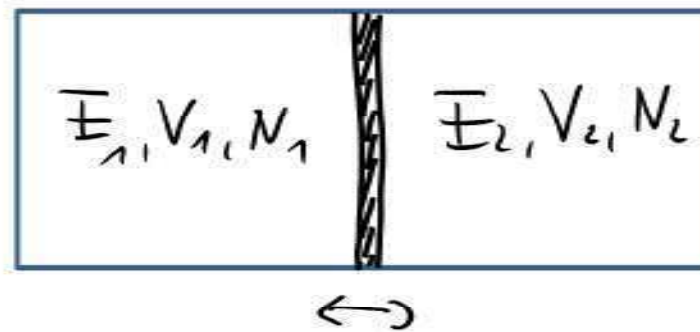
$$\bullet \mu = -T \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V} = - \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N,V}^{-1} \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V} = - \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial E} \right)_{N,V}^{-1} \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial N} \right)_{E,V}$$

also gut aus Γ berechenbar

$$\bullet dS = \left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1} - \frac{\partial S_2}{\partial N_2} \right) dN_1 = \frac{1}{T} (\mu_2 - \mu_1) dN_1 > 0$$

$\Rightarrow \mu_2 > \mu_1 \Leftrightarrow dN_1 > 0$, d.h. Fluss vom System mit höherer Konzentration in System mit niedrigerer Konzentration

3.4. Thermodynamisches Gleichgewicht bzgl. Volumenaustausch



Wir erlauben jetzt zusätzlich eine adiabatische ($\delta S=0$) Änderung der beiden Volumina. Hierbei gilt:

$$\bar{F} = - \frac{\partial \langle H \rangle}{\partial \vec{x}} = - \frac{\partial \bar{E}}{\partial \vec{x}} = - \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V} \right)_{I_s} \frac{\partial V}{\partial \vec{x}} = - \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V} \right)_{I_s} d\vec{f} = p d\vec{f}$$

$$\rightarrow p = - \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V} \right)_{I_s} \quad (\text{Def. des Drucks})$$

adiabatische Volumenänderung:

$$0 = dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V} dN$$

$$\Rightarrow 0 = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} + \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V} \left(\frac{\partial N}{\partial V} \right)_S$$

$$\Rightarrow 0 = \frac{1}{T} \cdot (-p) + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} + \left(-\frac{\mu}{T} \right) \left(\frac{\partial N}{\partial V} \right)_S$$

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

Im thermodynamischen Gleichgewicht wird wieder

$$S = S_1(E_1, N_1, V_1) + S_2(E_2, N_2, V_2) \quad \text{mit} \quad E = E_1 + E_2, \quad V = V_1 + V_2$$

und $N = N_1 + N_2$ maximal.

Setze bereits $T_1 = T_2$ und $\mu_1 = \mu_2$ voraus, dann:

$$0 = dS = d(S_1 + S_2) = \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} \Big|_{E_1, N_1} - \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \Big|_{E_2, N_2} \right) dV_1$$

$$\Rightarrow \frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} \Rightarrow \boxed{p_1 = p_2} \quad \text{analog } T, \mu.$$

Bemerkungen:

- Druck gleicht sich schneller an als T, μ , da makroskopische Bewegung
- im Gleichgewicht: $p > 0$.
Negative Drücke treten z.B. bei Abbläserwasser auf (Tropfen)

3.5. Thermodynamische Beziehungen

Im Folgenden betrachten wir sogenannte
„quasistatische“ Prozesse, d.h. Prozesse bei
denen äußere Parameter des Systems (V, N, E)
so langsam verändert werden, dass das
System ständig im thermodynamischen
Gleichgewicht bleibt, d.h. lokal $T, \mu, p = \text{const.}$
bleiben.

i.A. gilt dann:

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

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

$$\Rightarrow \boxed{dE = T dS + \mu dN - p dV} \quad \text{1. HS der TD}$$

Das ist der erste Hauptsatz der Thermodynamik in differenzieller Form.

- $V, N = \text{const.} \rightarrow dE = T dS =: dQ$ Wärme Q
- $S, V = \text{const.} \rightarrow dE = \mu dN$ chemische Energie
- $S, N = \text{const.} \rightarrow dE = -p dV =: dW$ mechanische Arbeit

Gehen wir jetzt über zur Energie: $S(N, V, E) \rightarrow E(S, N, V)$

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

Vergleich mit erstem Hauptsatz liefert:

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

Daraus ergeben sich die Maxwell-Relationen:

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

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

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

3.6. Der Gleichverteilungssatz

Frage: Wieweil Energie trägt jeder Freiheitsgrad eines thermodynamischen Systems zur Gesamtenergie bei?

Beachte hierfür ein N -Teilchen-System beschrieben durch $\Pi(q_i, p_i)$, $i=1 \dots 3N$.

Mikrokanonisches Ensemble:

$$\Gamma(E) = \int_{E < H < E+\Delta} d\Gamma, \quad \rho(p, q) = \begin{cases} 1/\Gamma & E < H < E+\Delta \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Berechnung von $\langle \Pi_i \frac{\partial H}{\partial \Pi_j} \rangle$:



$$\left\langle \pi_i \frac{\partial H}{\partial \pi_j} \right\rangle = \frac{1}{\Gamma(E)} \int_{E < H < E+\Delta} d\Gamma \pi_i \frac{\partial H}{\partial \pi_j} = \frac{1}{\Gamma(E)} \left(\int_{H < E+\Delta} d\Gamma \pi_i \frac{\partial H}{\partial \pi_j} - \int_{H < E} d\Gamma \pi_i \frac{\partial H}{\partial \pi_j} \right)$$

$$\int(E+\Delta) - \int(E) = \Delta \frac{\partial \int}{\partial E} + \dots$$

$$= \frac{\Delta}{\Gamma(E)} \frac{\partial}{\partial E} \int_{H < E} d\Gamma \pi_i \frac{\partial H}{\partial \pi_j}$$

$$= \frac{\Delta}{\Gamma(E)} \frac{\partial}{\partial E} \int_{H < E} d\Gamma \pi_i \frac{\partial (H-E)}{\partial \pi_j}, \quad \text{da } \frac{\partial E}{\partial \pi_j} = 0$$

$$= -\frac{\Delta}{\Gamma(E)} \frac{\partial}{\partial E} \int_{H < E} d\Gamma \frac{\partial \pi_i}{\partial \pi_j} (H-E) \quad \left. \vphantom{\int_{H < E}} \right\}$$

$$= \frac{J_{ij}}{g(E)} \frac{\partial}{\partial E} \int_{H < E} d\Gamma (E-H)$$

Statistische Thermodynamik

$$\text{da } \int d\Gamma \frac{\partial}{\partial \pi_j} (\pi_i \cdot (H-E))$$

$$= \int \prod_{\kappa} \frac{d\pi_{\kappa}}{2\pi\hbar} \frac{\partial}{\partial \pi_j} (\pi_i \cdot (H-E))$$

$$\stackrel{\text{Rand}}{=} \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{H=E} d\vec{f} (\pi_i \cdot (H-E)) = 0$$

$$\begin{aligned} \rightarrow \left\langle \pi_i; \frac{\partial H}{\partial \pi_j} \right\rangle &= \frac{\mathcal{J}_{ij}}{g(E)} \int_{H \leq E} d\Gamma \\ &= \mathcal{J}_{ij} \frac{\Sigma(E)}{\frac{\partial \Sigma(E)}{\partial E}} \\ &= \mathcal{J}_{ij} \left(\frac{\partial}{\partial E} \rho_{\Sigma} \right)^{-1} \end{aligned}$$

, da Ableitung $\frac{\partial}{\partial E}$ auf
Oberfläche $H=E$ verschwindet,
vgl. $\frac{\partial}{\partial y} \int_0^y dx (y-x)$

$$\begin{aligned} \rightarrow \left\langle \pi_i; \frac{\partial H}{\partial \pi_j} \right\rangle &= \mathcal{J}_{ij} k \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)^{-1} \\ &= \mathcal{J}_{ij} kT \end{aligned}$$

, da $S = k \rho_{\Sigma}$

verallgemeinerter Gleichverteilungssatz

Insbesondere gilt: $kT = \left\langle p_i; \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\rangle = \left\langle p_i; \dot{q}_i \right\rangle = \left\langle q_i; \frac{\partial H}{\partial q_i} \right\rangle = - \left\langle q_i; \dot{p}_i \right\rangle$

Werte nun aus für Standard-Hamiltonian:

$$H = \sum_{i=1}^s \frac{p_i^2}{2m} + V(q_i) \quad , \quad p_i = m\dot{q}_i \quad , \quad \frac{\partial V}{\partial q_i} = \overline{F}_i = -\dot{p}_i$$

$$\langle T \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^s \frac{p_i^2}{2m} \right\rangle = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^s \langle p_i \dot{q}_i \rangle = \frac{s}{2} kT$$

$$\left\langle \sum_{i=1}^s q_i \frac{\partial V}{\partial q_i} \right\rangle = - \sum_{i=1}^s \langle q_i \dot{p}_i \rangle = s kT \quad (\text{"Virial"})$$

⇒

- Jeder Freiheitsgrad trägt $\frac{1}{2} kT$ zur kin. Energie bei!
- Es gilt die statistische Form des Virialsatzes:

$$\langle T \rangle = \frac{1}{2} \left\langle \sum_{i=1}^s q_i \frac{\partial V}{\partial q_i} \right\rangle$$

3.7. Beispiel: Das ideale Gas

Betrachte N punktförmige, wechselwirkungsfreie Teilchen in Volumen V eingeschlossen:

$$H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} \quad (\text{innerhalb } V)$$

Phasenraumvolumen:

$$\Sigma(E) = \frac{1}{N!} \int_{H < E} d\Gamma \quad (\text{vgl. Sek 21})$$

↑
Gase sind thermodynamische Systeme, deren Teilchen den Gesetzen der Quantenmechanik unterliegen. Nur im Limes großer Energien,



dürfen wie die Dynamik dieser Systeme durch den klassischen Hamiltonian beschrieben. Die Art, die Zustände des Systems zu zählen muss aber weiterhin quantenmechanisch bleiben, d.h. wir zählen identische Teilchen.

[Von jetzt an berücksichtigen wir diesen Faktor immer.]

Phasenraumvolumen:

$$\begin{aligned}
 \Sigma(E) &= \frac{1}{N!} \int_{H < E} d\Gamma = \frac{1}{N!} \int_{i=1}^{3N} \frac{dp_i dq_i}{2\pi\hbar} = \frac{V^N}{N!} \int_{i=1}^{3N} \frac{dp_i}{2\pi\hbar} \\
 &= \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \right)^N \int_{i=1}^{3N} dp_i \Theta\left(E - \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}\right)
 \end{aligned}$$

Kugel im Impulsraum mit Radius $p = \sqrt{2Em}$



$$\rightarrow \Sigma(E) = \left(\frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \right)^N \omega_{3N}(\sqrt{2mE})$$

mit Volumen $\omega_n(R) = R^n \frac{\pi^{n/2}}{\Gamma(\frac{n}{2}+1)}$ [Übungen]

der n -dimensionalen Kugel mit Radius R .

Ziel: Berechnung der Entropie $S = k_B \ln \Sigma$

Benutze nun: $\Gamma\left(\frac{n}{2}+1\right) = \left(\frac{n}{2}\right)!$

und: $\ln n! \approx n(\ln n - 1)$ Stirling-Formel

$$\begin{aligned} \Rightarrow \ln \left(\frac{\pi^{n/2}}{\Gamma(\frac{n}{2}+1)} \right) &= \frac{n}{2} \ln \pi - \ln \left(\frac{n}{2}! \right) \\ &= \frac{n}{2} \ln \pi - \frac{n}{2} \ln \frac{n}{2} + \frac{n}{2} \\ &= -\frac{n}{2} \left(\ln \frac{n}{2} - \ln \pi - 1 \right) \end{aligned}$$

$$S = k \ln \Omega = k \left(-\frac{3N}{2} \left(e^{\frac{3N}{2}} - e^{\frac{3N}{2}} - 1 \right) + N \ln \frac{V}{h^3} + \frac{3}{2} N \ln(2mE) - N(e^{3N/2} - 1) \right)$$

$$= k N \ln \left[\frac{V}{N h^3} (2mE)^{3/2} \pi^{3/2} \left(\frac{3N}{2} \right)^{-3/2} \right] + \frac{5}{2} k N$$

$$S = k N \left(\ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi m E}{3 h^2 N} \right)^{3/2} \right] + \frac{5}{2} \right)$$

Entropie des idealen Gases (Sackur-Tetrode-Gleichung)

Daraus können wir die Energie gewinnen:

$$E(S, V, N) = \frac{3 h^2}{4\pi m} N \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3} \exp \left(\frac{2}{3} \frac{S}{Nk} - \frac{5}{3} \right)$$

Energie des idealen Gases

Temperatur:

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{N, V} = \frac{3}{2} \frac{k N}{E}$$



kalorimetrische Zustandsgleichung:

$$\bar{E} = \frac{3}{2} NkT = Nu$$

$$\text{mit } u = \frac{3}{2} kT$$

Bemerkung: Dasselbe Ergebnis hätte wir aus dem Gleichverteilungssatz bekommen.

Durch:

$$p = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E, N} = T k N \frac{1}{V}$$

\Rightarrow hieraus die Zustandsgleichung

$$p \cdot V = NkT$$

Setzen wir noch $\frac{E}{N} = u = \frac{3}{2} kT$ in die Entropie ein, erhalten wir:

$$S = Nk \ln\left(\frac{V}{N} u^{3/2}\right) + NkS_0 \quad (*)$$

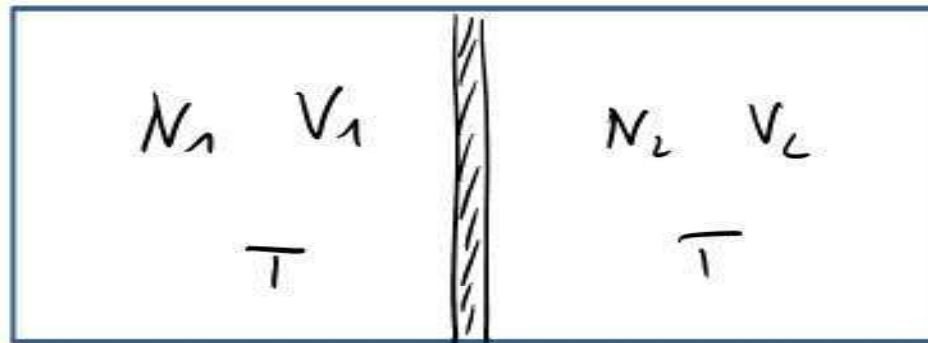
$$\text{mit } S_0 = \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \ln\left(\frac{4\pi m}{3hc}\right)$$

Daraus folgt die Temperaturabhängigkeit der Entropie:

$$S(T) \sim \ln(T) \quad \text{bzw. } T \sim e^S$$

Die Temperatur nimmt exponentiell mit der Entropie zu.

3.8. Durchmischung zweier idealer Gase



↑ bewegliche Trennwand

Beachte zwei ideale Gase gleicher Temperatur T in Volumina V_1, V_2 und mit Teilchenzahl N_1, N_2 im mechanischen Gleichgewicht, d.h. $p_1 = p_2$. Jetzt entfernen wir die Trennwand.

Frage: Wie groß ist die Entropieänderung ΔS nach Durchmischen der beiden Gase?

Uconstante Größen nach Fundamen der Treuwood:

$$\bar{T}_1 = \bar{T}_2 = T, \quad p_1 = p_2 = p \quad \Rightarrow \quad \frac{N}{V} = \frac{N_1}{V_1} = \frac{N_2}{V_2} \quad \left(\begin{array}{l} \text{wegen} \\ pV = NkT \end{array} \right)$$

Für die Entropie gilt:

$$S_{\text{vorher}} = \sum_{i=1}^2 S(T, V_i, N_i) \quad (\text{additiv})$$

$$S_{\text{nachher}} = \sum_{i=1}^2 S(T, V, N_i)$$

$$\begin{aligned} \Delta S = S_{\text{nachher}} - S_{\text{vorher}} &= k \left(N_1 \ln \left(\frac{V}{N_1} u^{3/2} \right) + N_2 \ln \left(\frac{V}{N_2} u^{3/2} \right) \right. \\ &\quad \left. - N_1 \ln \left(\frac{V_1}{N_1} u^{3/2} \right) - N_2 \ln \left(\frac{V_2}{N_2} u^{3/2} \right) \right) \\ &= k \left(N_1 \ln \left(\frac{V}{V_1} \right) + N_2 \ln \left(\frac{V}{V_2} \right) \right) > 0 \end{aligned}$$

D.h. die Entropie wächst an!

Check: Durchmischen gleicher Gase

$$S_{\text{unmisch}} = S(T, V, N) = kN \ln\left(\frac{V}{N} u^{3/2}\right) + NkS_0$$

$$\begin{aligned} \rightarrow \Delta S &= k\left(N \ln\left(\frac{V}{N} u^{3/2}\right) - N_1 \ln\left(\frac{V_1}{N_1} u^{3/2}\right) - N_2 \ln\left(\frac{V_2}{N_2} u^{3/2}\right)\right) \\ &= k(N - N_1 - N_2) \ln\left(\frac{V}{N} u^{3/2}\right) = 0 \end{aligned}$$

✓
konsistent.

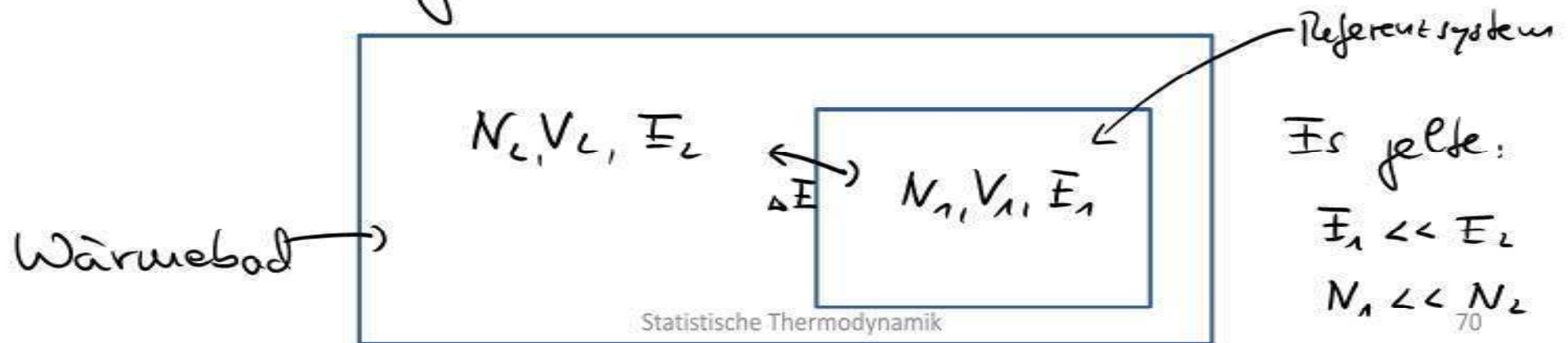
Beachte: Wenn wir den Faktor $\frac{1}{N!}$ in $\Sigma(E)$ nicht mitgenommen hätten (vgl. S. 61), wäre
 $S = kN \ln(Vu^{3/2}) + NkS_0$ und wir würden bei der Durchmischung gleicher Gase den Widerspruch $\Delta S \neq 0$ erhalten. Das ist bekannt als
Gibbs'sches Paradoxon.

4. Das kanonische Ensemble

4.1. Ableitung aus dem mikrokanonischen Ensemble

In der Praxis liegen uns viele thermodynamische Ensembles die nicht durch (E, N, V) charakterisiert sind, sondern durch die Größen (T, N, V) .

Dies sind Systeme, die mit einem größeren System (Wärmebad) so lange Energie austauschen, bis sich eine gemeinsame Temperatur eingestellt:



Microkanonisches Ensemble: Gesamtheit der

Mikrozustände die einem Makrozustand
mit festen Werten für T, N, V realisieren.

Beachte zunächst mikrokanonisches Ensemble:

$$\Gamma(E) = \int_{E < H_1 + H_2 < E + \Delta} d\Gamma = C_N \int d\Gamma \delta(E - H_1 - H_2)$$

$$= C_N \int d\Gamma_1 d\Gamma_2 \delta(E - H_1 - H_2)$$

$$= \frac{C_N}{C_{N_2}} \int d\Gamma_1 \Gamma_2(E - H_1)$$

$$\sim \int d\Gamma_1 \rho_1(q, p) \quad (\text{vgl. S. 36, } \rho \propto E)$$

$$\Rightarrow \rho_1(q, p) = \text{const.} \cdot \Gamma_2(E - H_1) \quad \text{Dichte/Verteilungsfunktion}$$

D.h. die Dichte Ω_1 ist keine Konstante wie im RHE, sondern enthält als Funktion von H_1 den Einfluss des Wärmebades. Hierbei liefern Konfigurationen mit $(\bar{E}_1, \bar{E}_2 = E - \bar{E}_1)$ den größten Beitrag.

$$\begin{aligned}
 \rightarrow \kappa \Omega(\Gamma_2(E-H_1)) &= \Omega_2(E-H_1) \\
 &= \Omega_2(E) - H_1 \left. \frac{\partial \Omega_2}{\partial E_2} \right|_{E_2=E} + \dots \quad (\bar{E}_1 \ll E)
 \end{aligned}$$

Temperatur des Bades: $\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial \Omega_2}{\partial E_2} \right)_{V, N}$

$$\Rightarrow \Gamma_2(E-H_1) = \underbrace{e^{S_2(E)/k}}_{\text{Wärmebad}} \underbrace{e^{-H_1/kT}}_{\text{Referenzsystem}}$$

⇒

$$\rho(p, q) = \frac{1}{Z} e^{-H(p, q)/kT}$$

Zustandsdichte
des kanonischen
Ensembles

Bestimme Z aus Normierung:

$$\int d\Gamma \rho(p, q) = \int \frac{d^3p d^3q}{(2\pi\hbar)^{3N} N!} \rho(p, q) = 1$$

~)

$$Z = \int d\Gamma e^{-\beta H(p, q)} \quad \beta = \frac{1}{kT}$$

Zustandssumme des kanonischen Ensembles

→ wichtigste Größe der statistischen Thermodynamik!

Eine andere Darstellung der Zustandssumme ergibt sich, wenn wir die Niveaudichte $g(E)$ verwenden:

$$\Sigma(E) = \int_{H < E} d\Gamma = \int d\Gamma \Theta(E-H)$$

$$g(E) = \frac{\partial \Sigma}{\partial E} = \int d\Gamma \delta(E-H)$$

$$\begin{aligned} \rightarrow Z &= \int d\Gamma e^{-\lambda H} = \int d\Gamma \int dE e^{-\lambda E} \delta(E-H) \\ &= \int dE e^{-\lambda E} \int d\Gamma \delta(E-H) \end{aligned}$$

$$Z = \int dE g(E) e^{-\lambda E}$$

(Beachte: g hängt auch von Teilchenzahl und Volumen ab.)

4.2. Vergleich MKE-KE: Freie Energie und Entropie

Betrachte zunächst innere Energie $U = \langle H \rangle$.

Im mikrokanonischen Ensemble (MKE) haben alle Zustände dieselbe Energie E , d.h. es gilt trivial, dass

$$U = \langle H \rangle = E$$

Im kanonischen Ensemble (KE) ist $\langle H \rangle$ ein echter

Mittelwert:

$$U = \langle H \rangle = \frac{\int d\Gamma S(p, q) H(p, q) e^{-\beta H}}{\int d\Gamma e^{-\beta H}}$$

$$\leadsto U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z$$

U kann also durch Ableiten aus Z gewonnen werden.

Beobachte nun Druck:

Im Ω KE hatten wir: $p = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S$

Im KE verallgemeinert sich dies zu

$$p = - \left(\frac{\partial H}{\partial V} \right) = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V}$$

d.h. auch den Druck können wir durch Ableiten der Zustandssumme festlegen.

Das \mathcal{NHE} ist durch die Größen U, E, V, N eindeutig charakterisiert und die Entropie $S(E, N, V)$ hängt von genau diesen Größen ab und spielt deswegen eine zentrale Rolle.

Das \mathcal{KE} ist dagegen durch die Größen T, V, N charakterisiert. Die entsprechende thermodynamische Größe hierzu ist die freie Energie:

$$\overline{F}(T, V, N) := -\frac{1}{\beta} \ln z \quad (\text{d.h. } z = e^{-\beta \overline{F}})$$

Der Zusammenhang von $\overline{F}(T, V, N)$ mit der inneren Energie lässt sich berechnen: \rightarrow

$$u = - \frac{\partial}{\partial \lambda} \ln Z = \frac{\partial}{\partial \lambda} (\lambda F)_{V, N}$$

$$= \bar{F} + \lambda \left(\frac{\partial F}{\partial \lambda} \right)_{V, N}$$

$$= \bar{F} + \lambda \frac{\partial T}{\partial \lambda} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N}$$

$$\text{und } \beta = \frac{1}{kT}$$

$$\rightarrow \boxed{u = \bar{F} - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N}}$$

Die Bedeutung der Größe $\frac{\partial F}{\partial T}$ wird im folgenden Kapitel klar werden.

Für den Druck erhalten wir:

$$\boxed{p = \frac{1}{\lambda} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z = - \frac{\partial F}{\partial V}}$$

d.h. aus der freien Energie ableitbar.

4.3. Äquivalenz von MKE und KE

$$\text{MKE: } \bar{E} = U = H = \langle H \rangle_{\text{MKE}}$$

$$\text{KE: } \bar{E} = U = \langle H \rangle_{\text{KE}}$$

Allerdings gilt: $\frac{\sqrt{\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2}}{\langle H \rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$

\Rightarrow Für große N haben praktisch alle Mitglieder des KE die Energie $\bar{E} = U = \langle H \rangle_{\text{KE}}$.

\Rightarrow Zustandssumme $Z = \int dE g(E) e^{-\beta E} = \int dE e^{c_0 g - \beta E}$
hat Integranden mit sehr scharfem Maximum bei $\bar{E} = U$.

Solche Integranden kann man in der sogenannten Sattelpunktsnäherung auswerten:

Betrachte allgemein: $I(\lambda) = \int dx e^{-\lambda f(x)}$

$f(x)$ habe ein Min. bei x_0 , d.h. $f'(x_0) = 0$, $f''(x_0) = a > 0$

Entwickle um Min: $f(x) = f(x_0) + \frac{1}{2} a (x-x_0)^2 + \dots$

$$\Rightarrow I(\lambda) = e^{-\lambda f(x_0)} \int dx \exp\left(-\frac{\lambda}{2} a (x-x_0)^2\right) \quad \text{da } \int dx \text{ dominiert von } x \approx x_0$$

$$= e^{-\lambda f(x_0)} \int dx \exp\left(-\frac{\lambda}{2} a x^2\right)$$

$$= e^{-\lambda f(x_0)} \sqrt{\frac{2\pi}{a\lambda}}$$

Gauß'sches Integral

$$= e^{-\lambda f(x_0) - \frac{1}{2} \ln \lambda + \frac{1}{2} \ln\left(\frac{2\pi}{a}\right)}$$

$$\approx e^{-\lambda f(x_0)}$$

für große $\lambda \hat{=}$ Scharfes Min. 80

Anwendung auf unsere Zustandssumme liefert:

$$\ln Z = \ln g(E) - \beta E \quad |_{E=U}$$

$$= \frac{1}{k} \ln \Omega_{kE} - \beta U$$

$$\stackrel{!}{=} -\beta F$$

, vgl. Def. von F auf S. 77

$$\Rightarrow F = U - \frac{1}{k\beta} \ln \Omega_{kE} = U - T \ln \Omega_{kE}$$

Vergleich mit dem Resultat auf Seite 78 liefert:

$$\ln \Omega_{kE}(U) = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} =: S_{kE}$$

als Def. für die Entropie im kanonischen Ensemble.

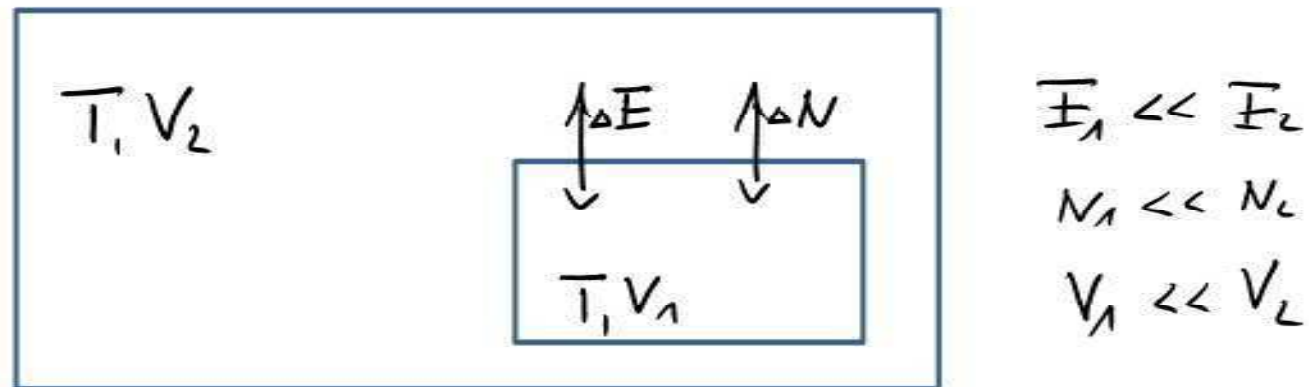
Wir finden also für das kanonische Ensemble eine Entropiefunktion, die gleich der mikrokanonischen Entropie ausgerechnet an der wahrscheinlichsten Energie $\bar{E} = U$ ist. Da das KE von dieser Energie dominiert ist, und sich alle thermodynamischen Größen aus der Entropie S bzw. aus der freien Energie $\bar{F} = U - TS$ genauem lassen, ist die Äquivalenz von KE und $\mathcal{N}KE$ für sehr große Teilchenzahlen N gegeben.

Insbesondere sind wegen $S_{UE} = S_{TUE}$ auch die Temperaturen des Wärmebades und des Referenzsystems gleich.

5. Das großkanonische Ensemble GKE

5.1. Ableitung aus dem MKE

Betrachte wieder Referenzsystem im Wärmebad,
diesmal erlauben wir Energie- und Teilchenaustausch:



Es gelte $H = H_1 + H_2$, d.h. Wechselwirkungsenergie
zwischen den Systemen sei vernachlässigbar.

Außerdem: $N = N_1 + N_2$, $V = V_1 + V_2$

Das mikrokanonische Ensemble des Gesamtsystems ist gegeben durch:

$$\begin{aligned}
 \Gamma(\bar{E}, V, N) &= \sum_{N_1, \bar{E}_1} \Gamma_1(\bar{E}_1, N_1) \Gamma_2(\bar{E} - \bar{E}_1, N - N_1) \\
 &= \text{const.} \sum_{N_1, \bar{E}_1} \int d\Gamma_1 \delta(\bar{E}_1 - H_1(N_1)) \int d\Gamma_2 \delta(\bar{E} - \bar{E}_1 - H_2(N_2)) \\
 &= \text{const.} \sum_{N_1} \int d\Gamma_1 \int d\Gamma_2 \delta(\bar{E} - H_1(N_1) - H_2(N - N_1)) \\
 &= \text{const.} \sum_{N_1} \underbrace{\int d\Gamma_1 \Gamma_2(\bar{E} - H_1, V - V_1, N - N_1)}_{\sim \rho_1(H_1, N_1, V_1)}
 \end{aligned}$$

Dichteverteilung im Referenzsystem
aufgrund des Wärmebades

Bestimme nun Entropie des Wärmebades und
 entwickle nach H_1 und N_1 ($E \approx E_2 \gg E_1$, $N \approx N_2 \gg N_1$)

$$S_2(E - H_1, V_2, N - N_1) = S_2(E_1, V_2, N) - \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right)_{V_2, N} H_1 - \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2} \right)_{V_2, E} N_1$$

$$= S_2(E_1, V_2, N) - \frac{H_1}{T} + \frac{\mu N_1}{T} \quad (\text{vgl. Kapitel 3})$$

$$\Rightarrow e^{S_2/k} = \Gamma_2(E - H_1, V_2, N - N_1) = \Gamma_2(E_1, V_2, N) \exp\left(-\frac{H_1}{kT} + \frac{\mu N_1}{kT}\right)$$

$$\rightarrow \boxed{\rho_{\text{GHE}}(H_1, N_1) = \frac{1}{Z} \exp(-\beta(H_1 - \mu N_1))}$$

Verteilungsfunktion des Referenzsystems

Von jetzt ab: verwende H, N, V für Referenzsystem

Bestimmung von z durch Normierung

$$\sum_{N=0}^{\infty} \int d\Gamma(v, N) \rho(H, N) = \sum_{N=0}^{\infty} \int \frac{d^3p^{3N} d^3q^{3N}}{(2\pi\hbar)^{3N} N!} \frac{1}{z} e^{-\beta(H(p, q) - \mu N)} = 1$$

Definiert die Zustandssumme

$$z = \sum_{N=0}^{\infty} \int d\Gamma(v, N) e^{-\beta(H - \mu N)} = \sum_{N=0}^{\infty} \xi^N z_N$$

wird Fugazität $\xi = e^{\beta\mu}$ und Zustandssumme z_N des KE.

Die Dichteverteilung ρ_{GKE} zusammen mit der Zustandssumme z beschreiben das großkanonische Ensemble, charakterisiert durch (T, μ, V) .

Der Erwartungswert einer Observable in GVE ist gegeben durch:

$$\langle F \rangle_{\text{GVE}} = \sum_{N=0}^{\infty} \int d\Gamma(v, N) \rho(H, V, N, T, \mu) F(q, p, N)$$

z.B. Teilchenzahl N :

$$\langle N \rangle_{\text{GVE}} = \frac{1}{Z} \sum_{N=0}^{\infty} d\Gamma \exp(-\beta(H - \mu N)) N$$

$$\langle N \rangle_{\text{GVE}} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z(T, V, \mu) \Big|_{T, V}$$

→ bestimmt $\langle N \rangle(\mu)$ für feste T, V

innere Energie:

$$U = \langle H \rangle = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z + \mu \langle N \rangle$$

Druck:

$$p = - \left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle_{\text{GUE}} = \frac{1}{Z} \frac{1}{N} \int d\Gamma \left(- \frac{\partial H}{\partial V} \right) \xi^N e^{-\beta H}$$

$$\leadsto p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z(T, V, \mu)$$

Analog wie KE lässt sich auch für das GUE ein thermodynamisches Potential finden, das durch T, V, μ eindeutig charakterisiert ist:

Großkanonisches Potential $\Omega(T, V, \mu)$

Definiere Ω analog zum KF durch

$$Z = e^{-\beta \Omega} \quad \text{bzw.} \quad \boxed{\Omega = -\frac{1}{\beta} \ln Z}$$

Definiere Entropie S analog zum KF durch:

$$\boxed{S = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{V, \mu} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \beta}\right)_{V, \mu}}$$

Es gilt: $S_{GHE} = S_{\Omega UE} (E = \langle H \rangle_{GHE}, V, N = \langle N \rangle_{GHE})$

Außerdem:

$$\begin{aligned} p &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_{T, \mu} \\ U &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z + \mu \langle N \rangle = \Omega + \beta \frac{\partial \Omega}{\partial \beta} + \mu \langle N \rangle \\ \Rightarrow \Omega &= U - TS + \mu \langle N \rangle = F - \mu \langle N \rangle \end{aligned}$$

5.2. Äquivalenz zum KE: Dichteschwankungen im GKE

Betrachte Wahrscheinlichkeitsverteilung der Teilchenzahl:

$$\omega_N(T, V) = \frac{\sum^N z_N}{z} = \frac{1}{z} e^{-\beta(\bar{F} - \mu N)} \quad \left(\text{da } z_N = e^{-\beta F}, \text{ vgl. S. 77} \right)$$

Wenn KE und GKE äquivalent sein sollen, muß $\omega_N(T, V)$ ein ausgeprägtes Maximum bei $\bar{N} = \langle N \rangle$ besitzen.

$$\rightarrow \left. \frac{\partial \omega_N}{\partial N} \right|_{N=\langle N \rangle} = 0 = -\beta \left(\left. \frac{\partial \bar{F}}{\partial N} \right|_{\mu, T, V} - \mu \right) \cdot \left(\omega_N - \frac{\omega_N}{z} \sum_N e^{-\beta(\bar{F} - \mu N)} \right) \Big|_{N=\langle N \rangle}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial \bar{F}}{\partial N} \right) \Big|_{N=\langle N \rangle} = \mu_{\text{GKE}} \Big|_{N=\langle N \rangle} = \mu_{\text{GKE}}$$

D.h. Referenzsystem und Wärmebad sind auch im chemischen Gleichgewicht.

Außerdem sollte das Extremum von ω_N ein Maximum sein, d.h.

$$\left(\frac{\partial^2 \bar{F}}{\partial N^2} \right)_{T, V, N = \bar{N}} > 0$$

$\bar{F}(N, \bar{T}, V)$ ist extensiv, d.h. $\bar{F}(N, \bar{T}, V) = N f(v, \bar{T})$
 mit spezifischem Volumen $v = \frac{V}{N}$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \frac{\partial \bar{F}}{\partial N} &= f(v, \bar{T}) + N \frac{\partial f}{\partial N} = f(v, \bar{T}) - v \frac{\partial f}{\partial v} \\ \frac{\partial^2 \bar{F}}{\partial N^2} &= \frac{\partial f}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial N} - \frac{\partial v}{\partial N} \frac{\partial f}{\partial v} - v \frac{\partial^2 f}{\partial v \partial N} = \frac{v^2}{N} \frac{\partial^2 f}{\partial v^2} \end{aligned}$$

ausfordern:

$$p = - \frac{\partial F}{\partial V} = - \frac{\partial f}{\partial v}$$

im kanonischen Ensemble
(vgl. S. 78)

Dann erhalten wir:

$$\left(\frac{\partial^2 \bar{F}}{\partial N^2} \right)_{\bar{V}, N = \bar{N}} = - \frac{v^2}{N} \frac{\partial p}{\partial v} \stackrel{!}{>} 0$$

D.h. wir erhalten ein Maximum wenn

$$\frac{\partial p}{\partial v} < 0 \quad \text{mit} \quad v = \frac{V}{N}$$

∇
•

D.h. bei gegebener Teilchenzahl N wird der Druck kleiner, wenn sich ein Gas ausdehnt!

Jetzt betrachten wir noch die Schärfe des Maximums:

Dazu entwickeln wir:

$$(\bar{F} - \mu N) = (\bar{F} - \mu \bar{N}) + 0 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 (\bar{F} - \mu N)}{\partial N^2} \Big|_{N=\bar{N}} (N - \bar{N})^2 + \dots$$

$$\leadsto \omega_N = \bar{\omega}_N e^{-\frac{1}{2} \lambda \frac{\partial^2 \bar{F}}{\partial N^2} (N - \bar{N})^2}$$

Das ist eine Gauß-Verteilung mit der Breite

$$\Delta N = \frac{1}{\sqrt{\lambda \frac{\partial^2 \bar{F}}{\partial N^2}}} = \sqrt{\frac{-kT N}{v^2 \frac{\partial p}{\partial v}}}$$

und $\frac{\Delta N}{N} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \Rightarrow$ verschwindend klein
für sehr große N .

→ D.h. die Zustandssumme Z eines
 großkanonischen Ensembles wird durch das
 kanonische Ensemble mit $N = \bar{N}$ dominiert.

$$Z \approx \zeta^{\bar{N}} z_{\bar{N}}, \quad \mathcal{Z} \approx \tau - kT \bar{N} \ln \zeta$$

Bemerkung: Unter Referenzsystem ist offenbar
 ein Teilvolumen des großen Wärmebades.
 Das GGE beschreibt Teilchen- bzw. Dichte-
 fluktuationen in diesem Teilvolumen V . Diese
 werden groß, wenn die Maximalbedingung
 $\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial v} < 0$ nicht mehr erfüllt ist, d.h. wenn

$\frac{\partial p}{\partial v} \approx 0$. Das ist der sogenannte kritische Punkt eines Gases.

Als Beispiel dafür werden wir später die Zustandsgleichung eines realen (van der Waals)-Gases untersuchen

Experimentell lassen sich diese Dichteschwankungen durch Streuung von Licht nachweisen, das Gas wird in der Nähe des kritischen Punktes undurchsichtig \rightarrow kritische Opaleszenz.

5.3. Zusammenfassung der statistischen Ensemble

$$\underline{\Omega_{kE}}: \quad \Omega_{kE} = \frac{1}{\Gamma} \delta(E-H)$$

(E, V, N)

$$\Gamma(E, V, N) = \int_{E < H < E + \Delta} d\Gamma = \int \frac{d^{3N}q \, d^{3N}p}{(2\pi\hbar)^{3N} N!} \delta_{\Delta}(E-H)$$

thermodynamischen Potentials: $S(E, V, N) = k_B \ln \Gamma \rightarrow E(S, V, N)$

thermodyn. Größen: $T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V, N}$, $P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S, N}$, $\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S, V}$

1. Hauptsatz der TD: $dE = T ds - p dV + \mu dN$

2. Hauptsatz der TD: $ds \geq 0$

$$\frac{k_B E_i}{(T, V, N)}$$

$$\rho_{k_B E} = \frac{1}{z_N} e^{-\beta H(N)}$$

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

$$z_N = \int d\Gamma e^{-\beta H} = e^{-\beta \bar{F}}$$

Zustandssumme

Dadurch ist als thermodynamisches Potential die freie Energie $\bar{F} = -\frac{1}{\beta} \ln z_N$ definiert.

Es gilt: $\bar{F}(T, V, N) = \bar{E} - TS$ (Legendre Transform)

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

$\frac{Q_{UF}}{(\mu, T, V)}$

$$P_{CUF} = \frac{1}{Z} e^{-\beta(H - \mu N)}$$

$$Z = \sum_{N=0}^{\infty} \int d\Gamma e^{-\beta(H - \mu N)} = \sum_{N=0}^{\infty} \zeta^N Z_N = e^{-\beta\Omega}$$

Dadurch ist das großkanonische Potential $\mathcal{R}(\mu, T, V)$ definiert, das

$$\mathcal{R}(T, \mu, V) = F - TS - \mu N = \bar{F} - \mu N$$

erfolgt.

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

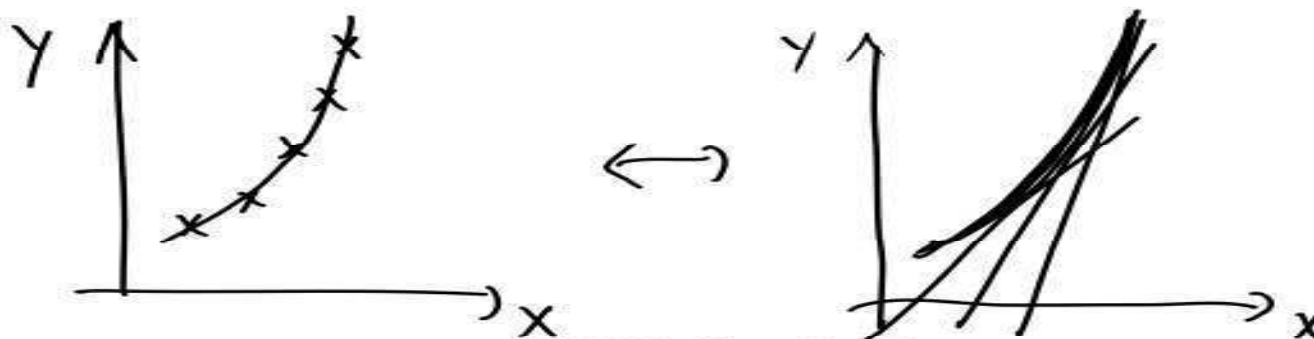
6. Thermodynamische Beziehungen und Prozesse

6.1. Wiederholung: Legendre Transformation

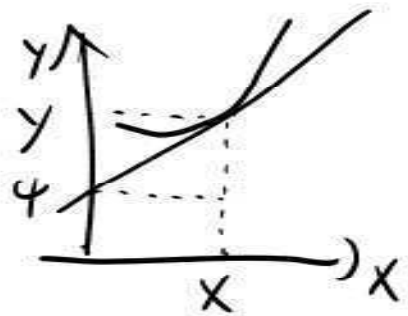
z.B. Mechanik: $H(p, q) = pq - L(q, q)$ mit $p = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}}$

z.B. Thermodyn.: $U(S, N, V) = -\left(ST - F(T, N, V)\right)$ mit $S = \frac{\partial F}{\partial T}$

Grundidee: Eine Kurve $Y(X)$ kann entweder durch eine Folge von Punkten (X, Y) oder durch eine Serie von Tangenten dargestellt werden.



Jede Tangente ist durch Steigung $P = \frac{dY}{dX}$ und Schnittpunkt ψ mit y-Achse eindeutig charakterisiert:



$$(X, Y) \leftrightarrow (P, \psi) \rightarrow \text{Finde } \psi(P)$$

$$P = \frac{Y - \psi}{X - 0} \rightarrow \psi = Y - PX$$

$$\rightarrow \psi(P) = Y(x) - \frac{dY}{dX} x$$

(Eindeutig bis auf Wendepunkte $\frac{dP}{dX} = \frac{d^2Y}{dX^2} = 0$)

Umgekehrt gilt: $d\psi = dY - dPX - P dX$, $dY = P dX$

$$= -dPX \rightarrow X = -\frac{d\psi}{dP}$$

$$\rightarrow Y = \psi(P) - P \frac{d\psi}{dP}$$

→ Symmetrie zwischen $Y(x)$ und $\psi(P)$.

→ Verallgemeinerung auf mehrere Variablen möglich. ¹⁰⁰

6.2. Anwendung auf thermodynamische Potentiale

Betrachte \mathcal{NUE} : $\bar{E}(S, V, N)$

Praktisch ist es sehr schwierig, S zu messen...

→ Gehe über von Entropie zu Temperatur mittels Legendre-Transform:

$$\begin{aligned} \text{freie Energie } \bar{F}(T, V, N) &= \bar{E} - \frac{\partial \bar{E}}{\partial S} S \\ &= \bar{E} - TS \quad |_{S=S(T)} \end{aligned}$$

Dies ist eine Transformation von der extensiven Variable S (d.h. additiv) zur intensiven Variable Temperatur T .

Weitere mögliche Legendre-Transforms:

$$H(S, N, p) = \bar{E} - \frac{\partial \bar{E}}{\partial V} \cdot V = \bar{E} + pV \quad \text{Enthalpie}$$

$$G(T, N, p) = \bar{F} - \frac{\partial \bar{F}}{\partial V} \cdot V = \bar{F} + pV \quad \begin{array}{l} \text{freie Enthalpie} \\ \text{(Gibbs Potential)} \end{array}$$

$$\Omega(T, V, \mu) = \bar{F} - \frac{\partial \bar{F}}{\partial N} N = \bar{F} - \mu N \quad \begin{array}{l} \text{grandkanonisches} \\ \text{Potential} \end{array}$$

extensive Variablen:

S, N, V

intensive Variablen:

T, μ, p

(Diskussion anderer möglicher Varianten von Potentialen
in Vorlesung 6.2)

Jedes thermodynamische Potential hängt also von einer Kombination aus drei, extensiven oder intensiven, Variablen ab. Die restlichen Variablen können aus Ableitungen gewonnen werden.

$$\begin{aligned} \text{z.B. } d\Omega &= dF - d\mu N - \mu dN, & \text{i.H.s: } dE &= Tds + \mu dN - p dV \\ &= -SdT - p dV - N d\mu, & dF &= dE - dTS - Tds \\ & & &= -SdT - p dV + \mu dN \end{aligned}$$

$$d\Omega(\bar{T}, V, \mu) = \frac{\partial \Omega}{\partial \bar{T}} d\bar{T} + \frac{\partial \Omega}{\partial V} dV + \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} d\mu$$

$$\Rightarrow S = - \left. \frac{\partial \Omega}{\partial \bar{T}} \right|_{V, \mu}, \quad p = - \left. \frac{\partial \Omega}{\partial V} \right|_{\bar{T}, \mu}, \quad N = - \left. \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right|_{\bar{T}, V}$$

6.3. Integrale Darstellung der Thermodynamischen Relationen

Intensive und extensive Variablen skalieren unterschiedlich mit der Teilchenzahl N :

$$N \rightarrow \lambda N \quad \rightarrow \quad X \rightarrow \lambda X \quad \text{extensiv} \\ Y \rightarrow Y \quad \text{intensiv}$$

Alle thermodynamischen Potentiale sind extensiv.

$$\rightarrow \lambda E = E(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = E(S', V', N')$$

$$\rightarrow \frac{d \lambda E}{d \lambda} \Big|_{\lambda=1} = E = \frac{\partial E}{\partial S'} \frac{\partial S'}{\partial \lambda} + \frac{\partial E}{\partial V'} \frac{\partial V'}{\partial \lambda} + \frac{\partial E}{\partial N'} \frac{\partial N'}{\partial \lambda} \Big|_{\lambda=1} \\ = \frac{\partial E}{\partial S} S + \frac{\partial E}{\partial V} V + \frac{\partial E}{\partial N} N$$

(Eulersches Theorem für homogene Funktionen)



Beachte $\frac{\partial E}{\partial S} = T$, $\frac{\partial E}{\partial V} = -p$, $\frac{\partial E}{\partial N} = \mu$

⇒

$$\bar{E} = TS - pV + \mu N$$

integrale Form
des 1. Hauptsatz

Analog lässt sich aus den anderen Potentialen ableiten:

$$\bar{F} = -pV + \mu N$$

$$H = TS + \mu N$$

$$G = \mu N$$

$$\bar{\Omega} = -pV$$

Bemerkungen:

- 1) Ein thermodynamisches Potential muss extensiv sein, sonst charakterisiert es das System nicht eindeutig. \Rightarrow Es muss von mindestens einer extensiven Größe abhängen!

$$\begin{aligned}\text{Check: } X(T, p, \mu) &= \Omega(T, V, \mu) - \frac{\partial \Omega}{\partial V} \bigg|_{T, \mu} V \\ &= \Omega(T, V, \mu) - pV = 0 \quad \checkmark\end{aligned}$$

- 2) Man könnte $\Phi(S, p, \mu)$ konstruieren, allerdings hat dieses Potential keine praktische Anwendung.

3) Zusammenstellung der thermodynamischen Größen als thermodynamische Kräfte (Ableitungen aus Potential):

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V, N} = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{P, N}, \quad \mu = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial N} \right)_{T, V}$$

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

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

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{S, N} = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, N}$$

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S, V} = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V} = \left(\frac{\partial H}{\partial N} \right)_{S, P} = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T, P}$$

4) Außerdem lassen sich aus den
zweiten Ableitungen noch viele weitere
Maxwell-Relationen gewinnen,
vgl. oben.

6.4. Extremaleigenschaften der thermodynamischen Potentiale

Erinnerung: Für $\Omega_{\mu E}$ bei festem E, V, N war unser System mit sehr hoher Wkt. im Gleichgewichtszustand mit maximaler Entropie:

$$S = k \ln \Omega \rightarrow \max \quad \Leftrightarrow \quad dS \geq 0$$

Prozesse mit festem E, N, V die $dS > 0$ erfüllen heißen irreversibel, Prozesse mit $dS = 0$ reversibel.

Was passiert im kanonischen Ensemble?

Es gilt: $\Gamma(E) \sim z_N \sim e^{-\beta F}$

Auch hier wird das Gleichgewicht durch den maximalen Entropiegrad vorgegeben, d.h.

$$F(T, V, N) \rightarrow \min \text{ f\"ur } T, V, N \text{ fest.}$$

Analoges passiert im GGE:

$$\Omega(T, V, \mu) \rightarrow \min \text{ f\"ur } T, V, \mu \text{ fest.}$$

Bemerkung: Ist E, N, V nicht konstant gibt es

- reversible Prozesse die bei langsamer Änderung von E, N, V immer dem Max. von S folgen
- irreversible Prozesse bei denen S konstant bleibt, aber E immer kleiner wird.

z.B. Abregung eines Atoms, $S_A = S_C = 0$ $E_C < E_A$

Betrachten wir nun auch irreversible Prozesse:

reversibel: $dQ = Tds$

irreversibel: $dQ < Tds$, z.B. abgeschlossenes System $dQ = 0$ läuft ins Gleichgewicht, $ds > 0$

d.h. i.A. gilt: $dQ \leq Tds$

Mit $dE = dQ - pdV + \mu dN$ folgt

$$Tds \geq dE + pdV - \mu dN$$

Für ein geschlossenes System im Wärmebad (KE) erhalten wir:

$$T = \text{const.}, \quad N = \text{const.}, \quad V = \text{const.}$$

$$\rightarrow dT = dN = dV = 0$$

$$\rightarrow dF \leq TdS = d(TS)$$

$$\rightarrow d(F - TS) \leq 0$$

$$\rightarrow \boxed{dF \leq 0} \quad \text{für } T, N, V \text{ fest.}$$

Die freie Energie nimmt stets ab und erreicht ihr Minimum im thermodynamischen Gleichgewicht.

Analog findet man:

$$dG \leq 0 \quad \text{für } T, p, N \text{ fest}$$

$$dE \leq 0 \quad \text{für } S, V, N \text{ fest}$$

$$dH \leq 0 \quad \text{für } S, p, N \text{ fest.}$$

6.5. Spezifische Wärme

Für thermodynamische Prozesse ist es wichtig, das Aufnahmevermögen von Stoffen für Wärmeenergie bei Temperaturerhöhung zu kennen. Das ist die Wärmekapazität

$$C_x = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_x = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_x \quad \text{und } x \in \{V, p\}$$

bzw. die spezifische Wärme

$$c_x = \frac{C_x}{N}$$

Können wir diese Größen aus den thermodynamischen Potentialen berechnen?



Betrachte abgeschlossenes System mit $dN=0$:

$$\text{Dann: } dQ = d\bar{E} + p dV \quad (1. \text{Hs})$$

$E(S, V)$ kann auch als $\bar{E}(T, V)$ geschrieben werden.

$$\text{Dann gilt: } d\bar{E} = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V} \right)_T dV$$

$$\leadsto dQ = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V dT + \left(\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V} \right)_T + p \right) dV$$

Betrachte nun $V = \text{const.}$, dann folgt:

$$C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial S} \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \geq 0$$

Aus dem KE können wir zeigen dass $C_V \geq 0$:

$$\begin{aligned}
 C_V &= \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N} = - \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N && \text{da } E = \langle H \rangle, \\
 & && Z_N = \int d\Gamma e^{-\beta H} \\
 & && \langle H \rangle = \frac{1}{Z_N} \int d\Gamma e^{-\beta H} H \\
 &= k \beta^2 \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z_N \\
 &= k \beta^2 \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Z_N} \frac{\partial Z_N}{\partial \beta} \right) = k \beta^2 \left[\frac{1}{Z_N} \frac{\partial^2 Z_N}{\partial \beta^2} - \frac{1}{Z_N^2} \left(\frac{\partial Z_N}{\partial \beta} \right)^2 \right] \\
 &= k \beta^2 \left[\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 \right] = k \beta^2 \langle (H - \langle H \rangle)^2 \rangle \geq 0 \\
 & && \text{q.e.d.}
 \end{aligned}$$

Jetzt betrachten wir konstanten Druck:

Benutze dafür die Enthalpie

$$H(S, p, N) = E + pV, \quad dH = dE + dpV + Vdp$$

$$\rightarrow dQ = dH - Vdp$$

Bei konstantem Druck lesen wir ab:

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

$$\rightarrow \boxed{C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p} \quad (\text{analog zu } C_v)$$

Behauptung:

$$C_p > C_v$$

Beweis: V const. $\Rightarrow \Delta E = \Delta Q = C_v \Delta T$ 1.HS

p const. $\Rightarrow \Delta E = \Delta Q + \Delta W = C_p \Delta T - p \Delta V$

Bei Erwärmung dehnen sich die allermeisten Systeme aus, d.h. $\Delta V / \Delta T > 0$

$$\rightarrow 0 > \Delta W = \Delta E - \Delta Q = C_v \Delta T - C_p \Delta T = (C_v - C_p) \Delta T$$

Ein Teil der Energie bei $p = \text{const}$ geht in die Ausdehnung des Systems \rightarrow es können größere Wärmemengen aufgenommen werden. ged

Ein allgemeiner Beweis (Schwabl, S. 88) liefert:

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2 \left(- \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \geq 0$$

In der Praxis misst man C_p und berechnet C_v aus dieser Relation.

Beispiel: Wärmekapazität des idealen Gases

$$\bar{E} = \frac{3}{2} NkT \quad (\text{kalorimetrische Zustandsgleichung})$$

$$\rightarrow C_v = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_v = \frac{3}{2} Nk$$

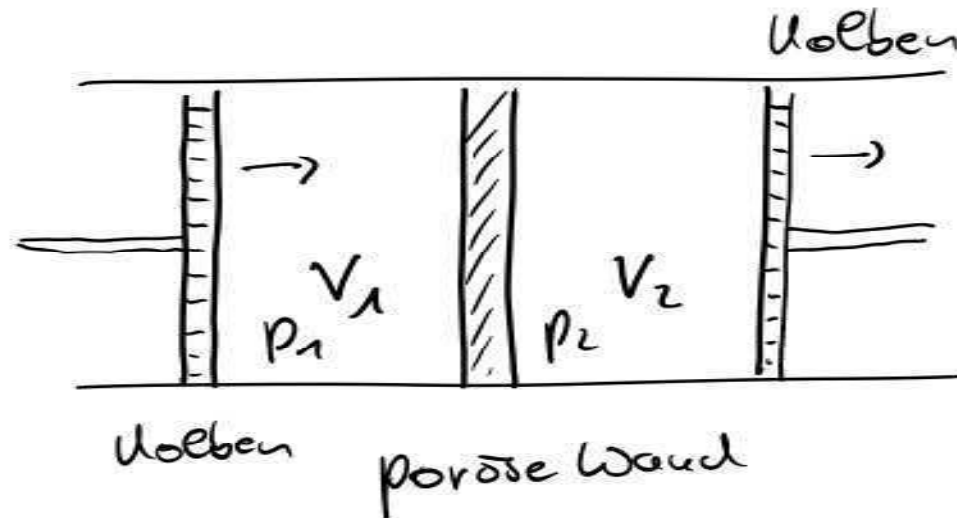
$$pV = NkT \quad (\text{thermische Zustandsgleichung})$$

$$\rightarrow H = \bar{E} + pV = \frac{3}{2} NkT + NkT = \frac{5}{2} NkT$$

$$\rightarrow C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \frac{5}{2} Nk$$

$$\rightarrow C_p - C_v = Nk > 0 \quad \checkmark$$

6.6. Der Joule-Thompson Prozess



$$p_1 = \text{const.}$$
$$p_2 = \text{const.}$$
$$dQ = 0$$

Gas wird durch poröse Wand von V_1 nach V_2 gepresst. Über bewegliche Kolben wird sicher gestellt, dass in V_1 und V_2 stets konstante Drücke $p_1 > p_2$ herrschen. Das System soll keine Wärme mit der Umgebung austauschen, d.h. $dQ = 0$.



Solche Prozesse heißen adiabatisch.

Das Gas diffundiert langsam durch die poröse Wand: „gedrosselte adiabatische Entspannung“.

Der Prozess ist:

- stationär (Gasstrom v konstant)
- irreversibel (Energieverlust durch Abbremsung der Gasmoleküle in der porösen Wand)

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \Delta W = - \int_{V_1}^0 p_1 dV - \int_0^{V_2} p_2 dV = p_1 V_1 - p_2 V_2$$

↑
Energieänderung
im Gas

↑
mechanische
Arbeit

Start mit $V_1, V_2 = 0$
Ende mit $V_1 = 0, V_2$

$$\rightarrow \bar{E}_1 + p_1 V_1 = \bar{E}_2 + p_2 V_2$$

$$H_1(S, p, N) = H_2(S, p, N) \quad \text{gleiche Enthalpien}$$

D.h. die Enthalpie bleibt erhalten.

Für kleine Drucksdifferenzen $dp = p_2 - p_1 < 0$ wird der

Prozess durch den Joule-Thompson-Koeffizienten beschrieben:

$$\mathcal{J} = \left(\frac{\partial \bar{T}}{\partial p} \right)_H$$

$\mathcal{J} > 0$: T wird kleiner

$\mathcal{J} < 0$: T wird größer

Berechnung:

$$dH = \bar{T} dS + V dp, \quad \text{wobei } S = S(\bar{T}, p)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial \bar{T}} \right)_p d\bar{T} + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp$$

$$\Rightarrow dH = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left[V + T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \right] dp$$

Es gilt: $\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ Maxwell-Relation

$$\rightarrow dH = C_p dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp$$

$$\rightarrow \mathcal{J} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \stackrel{dH=0}{=} \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right]$$

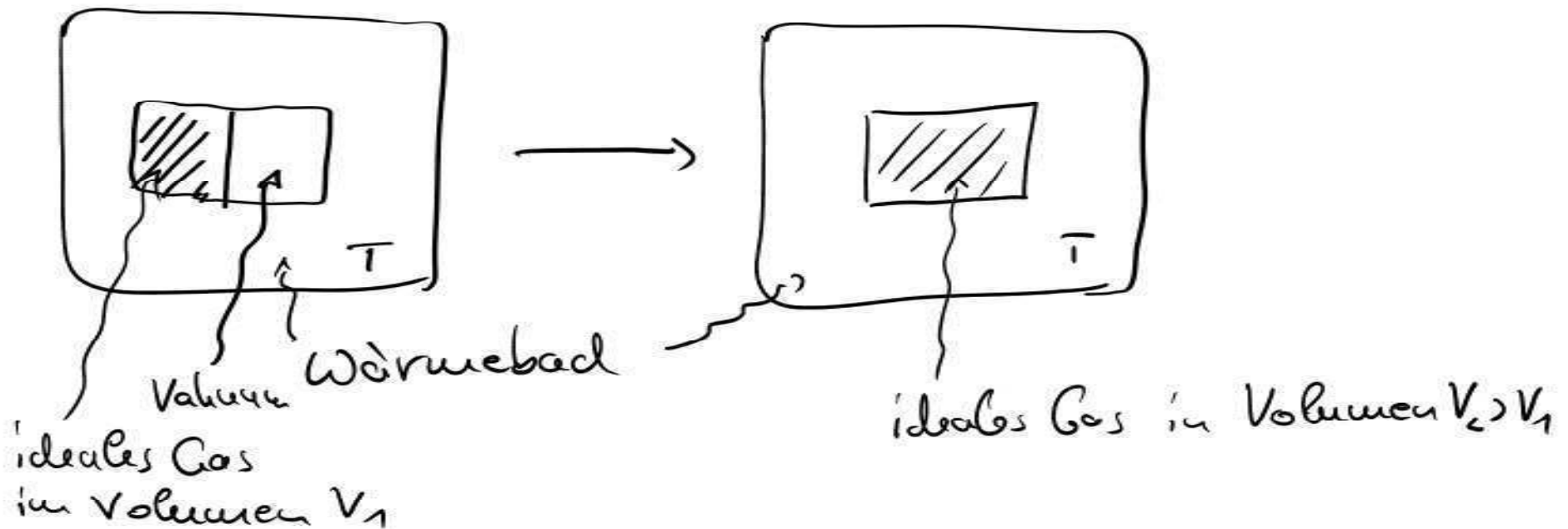
Beispiel ideales Gas: $p \cdot V = NkT$

$$\rightarrow T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = T \frac{Nk}{p} = V \Rightarrow \mathcal{J} = 0 \quad T \text{ bleibt konst.}$$

Reale Gase: d.h. gilt $\mathcal{J} > 0 \rightarrow T$ wird kleiner

(z.B. Spraydose)

6.7. Irreversible Expansion eines idealen Gases



Einbettung in Wärmebad: $T = \text{const.}$

$$\Rightarrow \Delta E = 0, \text{ da } E = \frac{3}{2} NkT$$

$$\Delta W = 0, \text{ da Gas keine Arbeit leistet}$$

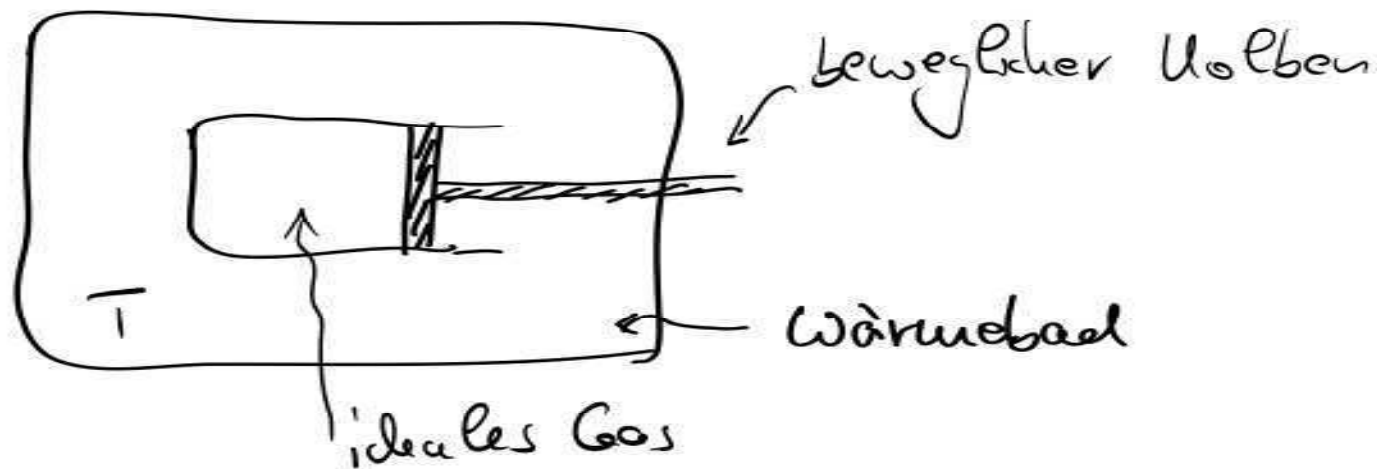
$$\Rightarrow \Delta Q = \Delta E - \Delta W = 0, \text{ d.h. kein Wärmetausch mit Bad}$$

aber: $\Delta S = S_2 - S_1 = Nk \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) > 0$

↑
Statistische Thermodynamik
vgl. S. 66

intuitiv klar...

6.8. Reversible isotherme Expansion



- Das ideale Gas sei zunächst auf ein Volumen V_1 komprimiert und entspanne sich dann.
- Dabei wird Arbeit ΔW am Kolben verrichtet.
- Die Entspannung geschehe so langsam, dass sich das System zu jedem Zeitpunkt im Zustand w_{ox} befindet, d.h. im thermodynamischen Gleichgewicht mit dem Wärmebad befindet: $T = \text{const.}$

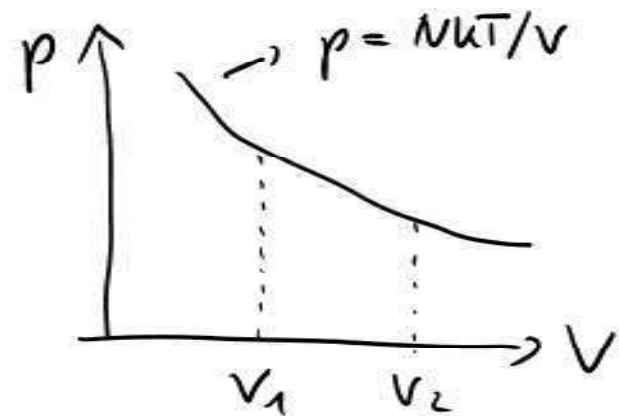
→ reversibler Prozess

- Wenn V_1 und V_2 gleich wie bei der irreversiblen Expansion in Kapitel 7.2 folgt:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = Nk \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$$

mechanische Arbeit:

$$\begin{aligned} \Delta W &= - \int_{V_1}^{V_2} p dV \\ &= - NkT \ln \frac{V_2}{V_1} \end{aligned}$$



Da $0 = \Delta E = \Delta W + \Delta Q$ gilt nun: $\Delta Q > 0$, d.h. das System entzieht dem Bad Wärmeenergie.

6.9. Reversible adiabatische Expansion: isentropischer Prozess

Betrachte nun (quasistatische) Expansion im thermodynamischen Gleichgewicht, ohne die Möglichkeit des Wärmeaustausches mit der Umgebung: $\Delta Q = 0$, adiabatisch.

$\rightarrow dQ = T ds = 0 \leftrightarrow$ Entropie erhalten

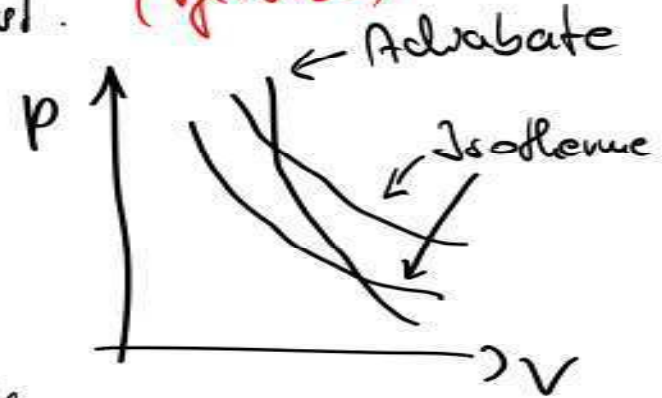
$$S = Nk \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{3}{2} kT \right)^{3/2} \right] = \text{const.} \quad (\text{vgl. S. 66})$$

$$\Rightarrow V T^{3/2} = \text{const.}$$

$$\Rightarrow \boxed{p = \frac{NkT}{V} = \frac{\text{const}}{V^{5/3}}}$$

Adiabatenformel

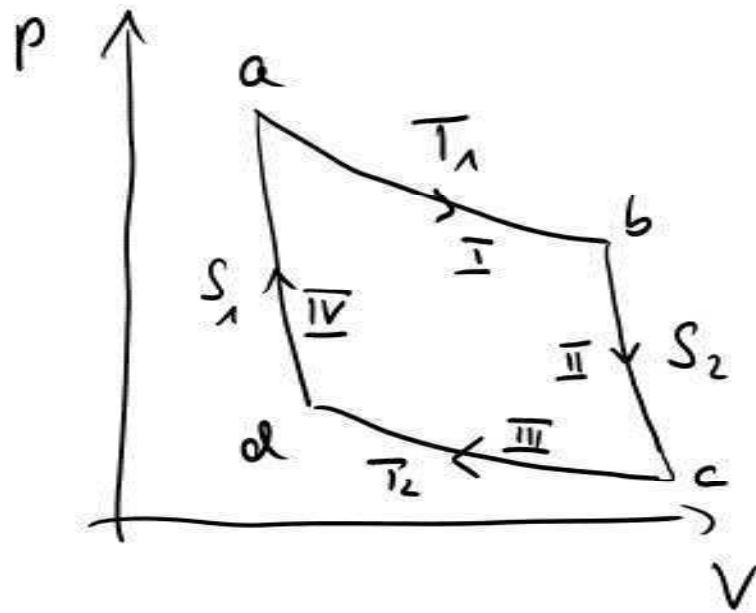
Statistische Thermodynamik



6.10. Der Carnot'sche Kreisprozess

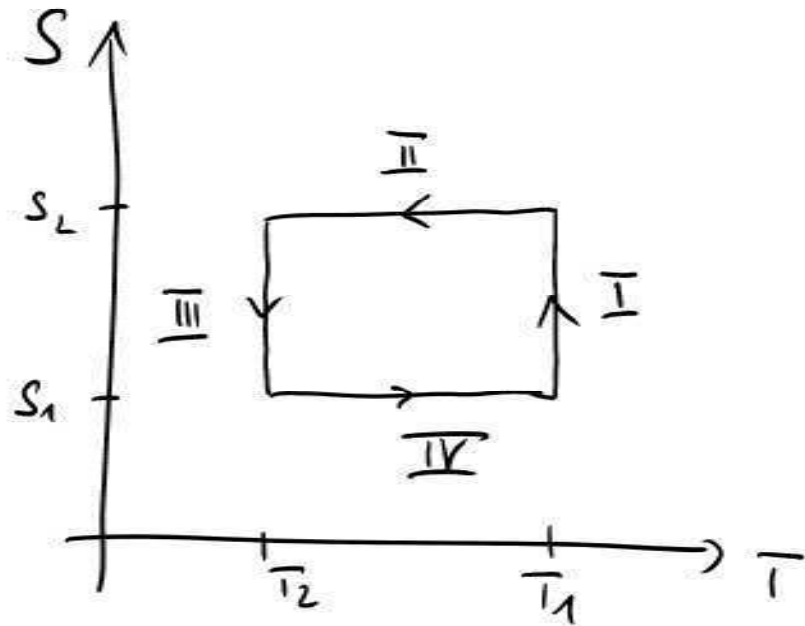
Ziel: Maschine, die zyklisch Wärmeenergie in mechanische Arbeit umwandelt.

→ Kombiniere adiabatische und isotherme Prozesse.



$a \rightarrow b$
 $c \rightarrow d$ } isotherm

$b \rightarrow c$
 $d \rightarrow a$ } adiabatisch



Da der Prozess zyklisch ist, muss gelten:

$$0 = \oint dS = \int_{\text{I}} dS + \int_{\text{II}} dS + \int_{\text{III}} dS + \int_{\text{IV}} dS = (S_2 - S_1) + 0 + (S_1 - S_2) + 0$$

✓

Die abgegebene Arbeit wird berechnet aus:

$$\Delta W = - \int p dV > 0$$

I: isotherm $\rightarrow \Delta Q_{\text{I}} = T_1 (S_2 - S_1)$, $\bar{E}_{\text{I}} \sim T_1 = \text{const.}$

III: isotherm $\rightarrow \Delta Q_{\text{III}} = T_2 (S_1 - S_2)$, $\bar{E}_{\text{III}} \sim T_2 = \text{const.}$

II, IV: adiabatisch $\rightarrow \Delta Q = 0$, $\Delta E = \pm \frac{3}{2} Nk (T_2 - T_1)$

Zyklisch:

$$0 = \oint dE = \oint dQ + \oint dW = \Delta Q_{\text{I}} + \Delta Q_{\text{III}} + \Delta W$$

$$\Rightarrow -\Delta W = \Delta Q_{\text{I}} + \Delta Q_{\text{III}} = T_1 (S_2 - S_1) + T_2 (S_1 - S_2) \\ = (T_1 - T_2) (S_2 - S_1) > 0 \text{ f\u00fcr } T_1 > T_2$$

Wirkungsgrad:

$$\eta = \frac{\text{mech. Arbeit}}{\text{zugef\u00fchrte W\u00e4rme}} = \frac{-\Delta W}{\Delta Q_{\text{I}}} = \frac{\Delta Q_{\text{I}} + \Delta Q_{\text{III}}}{\Delta Q_{\text{I}}} = 1 + \frac{\Delta Q_{\text{III}}}{\Delta Q_{\text{I}}}$$

$$\rightarrow \boxed{\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}}$$

- η ist immer kleiner als 1 f\u00fcr $T_2 > 0$
- $T_2 = 0$: perpetuum mobile 2. Art
- real: $T_2 \ll T_1$ wichtig. (Anwendung z.B. in Solarthermie)
- η ist **unabh\u00e4ngig** von **Arbeitsgas**

- Bei jedem Durchlauf des Zyklus wird Wärme in Arbeit umgewandelt. In realen, endlichen Wärmebädern führt dies mit der Zeit dazu, dass $T_2 \rightarrow T_1$ und somit $\eta \rightarrow 0$.
- Der Carnot-Prozess kann auch in umgekehrter Richtung durchlaufen werden, d.h. Arbeit wird zur Kühlung verwendet.
 ~ - Kühschraube - Wärmepumpe
- Der Carnot-Prozess ist die effizienteste Wärmekraftmaschine
- Reale Wärmekraftmaschinen: $\eta < 1 - \frac{T_2}{T_1}$

Weitere wichtige zyklische Prozesse:

- Stirling-Prozess: isotherm und isochor ($v = \text{const.}$)
- Otto-Prozess: isentropisch und isochor

$$\eta = 1 - \left(\frac{V_B}{V_A} \right)^{\frac{c_p - c_v}{c_v}}$$

- Brayton/Joule-Prozess: isentropisch und isobar ($p = \text{const.}$)

$$\eta = 1 - \left(\frac{p_B}{p_A} \right)^{\frac{c_p - c_v}{c_p}}$$

- Diesel-Prozess: isentropisch und isobar/isochor

$$\eta = 1 - \frac{1}{\left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{c_p/c_v - 1}} \frac{\left(\frac{V_3}{V_2} \right)^{c_p/c_v} - 1}{\left(\frac{V_3}{V_2} \right) - 1}$$

isentropisch = adiabatisch und reversibel

7. Ideale und reale Gase

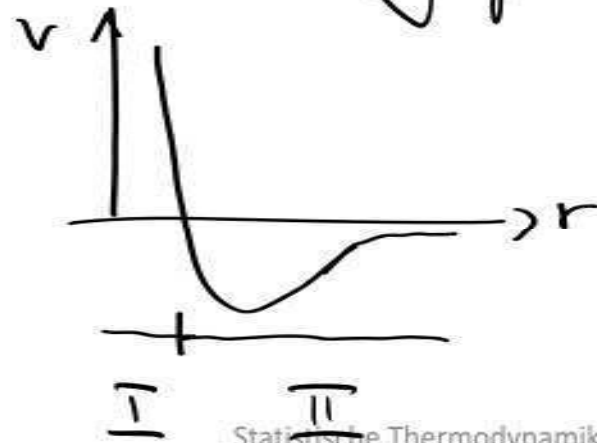
7.1. Das van-der-Waals'sche Gas

Klassisches, reales Gas aus Molekülen mit

- Eigenvolumen
- Wechselwirkung

Diese beiden Eigenschaften wollen wir nun berücksichtigen.

Typisches Wechselwirkungspotential:

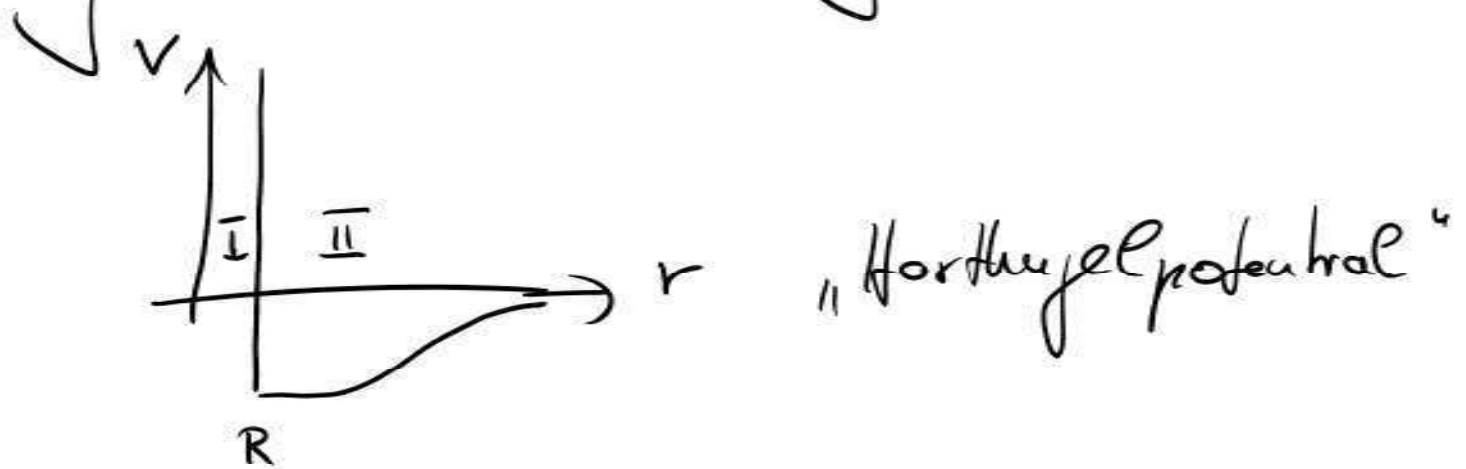


Bereich I: Coulomb-Abstumpfung der
Elektronenwolken der Moleküle

Bereich II: Moleküle besitzen ausgedehnte
Ladungsverteilung ρ_{el} , die lang-
reichweitig ist und sich gegenseitig
beeinflusst \rightarrow gegenseitige Polarisierung

\Rightarrow elektrostatische Wechselwirkung über
Dipolmomente (Multipol- τ -Terme
verschwinden da Moleküle elektrisch neutral)

Näherung der Wechselwirkung:

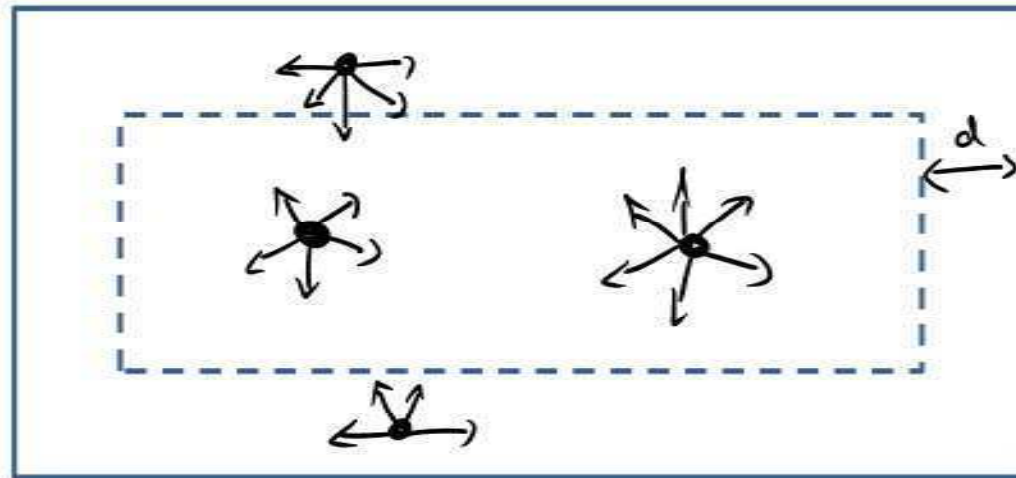


(I) Reduktion des Volumens, das einem Teilchen zur Verfügung steht um das Volumen aller anderen Teilchen:

$$V_{\text{eff}} = V - N V_{\text{molekule}} = V - b$$

(II)

- Moleküle ziehen sich gegenseitig an
- Im Inneren des Volumens heben sich diese Kräfte gegenseitig auf
 - Innerhalb eines Randbereiches der Stärke d heben sich die Kräfte nicht auf
- ⇒ Reduktion des Druckes auf die Wand



Wie groß ist die Reduktion des Druckes?

Zahl der Stöße in Schicht der Breite d :

$$N_d = N \cdot \frac{d \cdot S}{V} \quad S = \partial V = \text{Oberfläche von } V$$

Zahl der Stoßpaare in oberflächenschicht:

$$\binom{N_d}{2} = \frac{N_d!}{(N_d-2)! 2!} \sim N_d^2 \sim \left(N \frac{dS}{V}\right)^2 \sim \frac{\text{const.}}{V^2}$$

$\hat{=}$ Stärke der Wechselwirkung (Kraft)

\Rightarrow Druck $p = p_{\text{kin}} - \frac{a}{V^2}$

$\hat{=}$ ohne WW

Statistische Thermodynamik

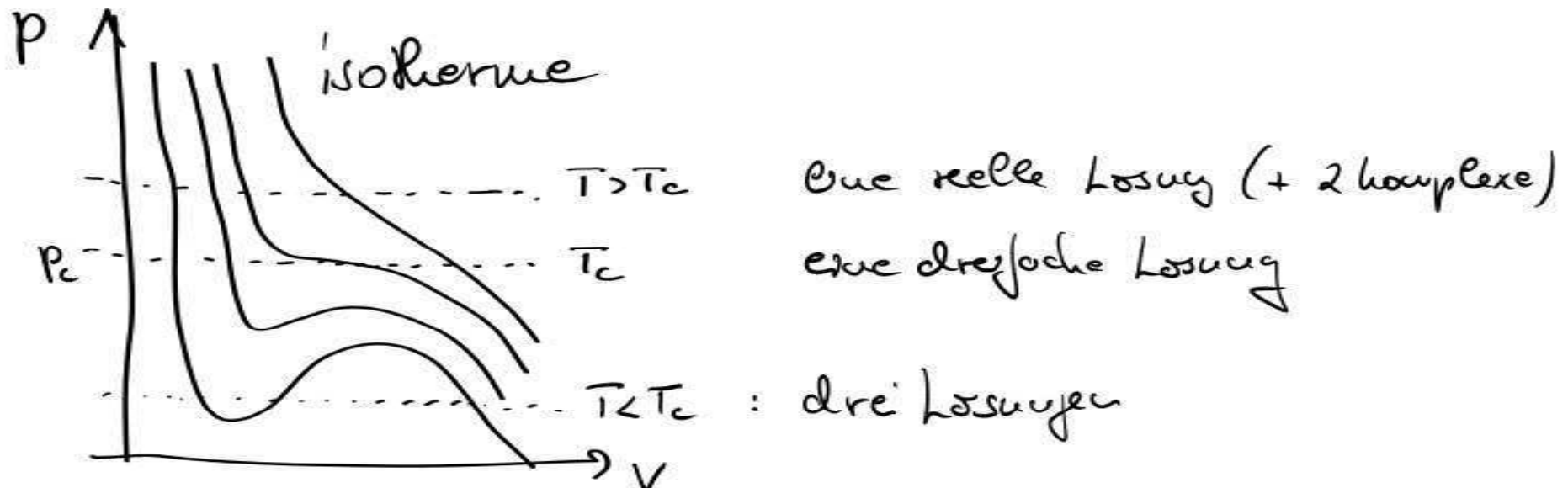
a hängt ab von
Teilchenzahl und -sorte

→ Zustandsgleichung $p_{\text{kin}} V_{\text{eff}} = NkT$

$$\Rightarrow \left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = NkT$$

Von-der-Waal'sche Zustandsgleichung

andere Form: $V^3 - V^2 \left(b + \frac{NkT}{p}\right) + V \frac{a}{p} - \frac{ab}{p} = 0$



- Verhalten am kritischen Punkt (T_c, p_c) :

$$0 = (V - V_c)^3 = V^3 - 3V^2V_c + 3VV_c^2 - V_c^3$$

$$\rightarrow 3V_c = b + \frac{NkT_c}{p_c}, \quad 3V_c^2 = \frac{a}{p_c}, \quad V_c^3 = \frac{ab}{p_c}$$

\Rightarrow Messung von zwei Größen aus T_c, V_c, p_c
 liefert Zustandsgleichkonstanten a und b .

- Führe relative Größen ein: $\bar{T} = \frac{T}{T_c}, \quad \bar{p} = \frac{p}{p_c}, \quad \bar{V} = \frac{V}{V_c}$

$$\rightarrow \left(\bar{p} + \frac{3}{\bar{V}^2} \right) \left(\bar{V} - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} \bar{T}$$

universal gültig für alle Substanzen
 „Gesetz der korrespondierenden Zustände“

- $T < T_c$: Es gibt jetzt ein Gebiet mit $\frac{\partial p}{\partial V} > 0 \rightsquigarrow$ instabil!

\Rightarrow Annahme der Homogenität des van-der-Waals Gases nicht mehr korrekt.

In diesem Gebiet ist Druck, Volumen gerade so, dass ein Phasenübergang stattfindet.

\rightsquigarrow vgl. Kapitel 8.

7.2. Quantenmechanische Ensembles

Jetzt wollen wir statistische Systeme von quantenmechanischen Teilchen betrachten.

Erinnerung: $Z = \sum_{N=0}^{\infty} \int d\Gamma e^{-\beta(H - \mu N)}$ (Klassisches Ensemble)

In der QT ist $H(p, q)$ keine Funktion im Phasenraum, sondern ein Operator der auf dem Hilbertraum \mathcal{H} wirkt.

Wie schreiben wir dann die Zustandssumme Z ?



i. A. gilt: Observabale \hat{A} , normierter Zustand $|\psi\rangle$
Eigenzustände $|\varphi_n\rangle$ von \hat{A}

$$\langle A \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \sum_{n,m} c_n^* c_m \langle \varphi_n | \hat{A} | \varphi_m \rangle$$

Definiere Dichtematrix

$$\rho = |\psi\rangle \langle \psi| = \sum_{n,m} c_n^* c_m |\varphi_m\rangle \langle \varphi_n|$$

Mit der Definition der Spur

$$\text{Sp}(X) = \sum_n \langle n | X | n \rangle \quad \left(\{ |n\rangle \} \text{ orthonormal,} \right. \\ \left. \text{vollständig} \right)$$

ergibt sich dann:

$$\langle A \rangle = \text{Sp}(\rho \hat{A}) = \sum_k \langle \varphi_k | \psi \rangle \langle \psi | \hat{A} | \varphi_k \rangle$$

✓

Es gilt:

- Spur ist unabhängig von Basis
- $S_p(\rho) = 1$
- $\rho^2 = \rho$ (nur bei reinen Zuständen)
- $\rho^\dagger = \rho$ [Übungen]

Liegt das System in einem gewissen Zustand vor dem gilt:

$$\text{Wkt. für Zustand } i: p_i = a_i a_i^*, \quad \sum_i p_i = 1$$

$$\langle A \rangle = \sum_i p_i \langle \psi_i | A | \psi_i \rangle$$

$$\rho = \sum_i p_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i|$$

$$\langle A \rangle = S_p(\rho A)$$

$$S_p(\rho) = 1, \quad \rho^\dagger = \rho$$

Betrachte nun ρ_{UE} und gehe über zur $\mathcal{Q}\mathcal{E}$:

Innerhalb der Energieschale wird aus:

$$\rho_{UE} = \frac{1}{\Gamma(E)} \longrightarrow \hat{\rho}_{UE} = \sum_n \frac{1}{\Gamma(E_n)} |n\rangle\langle n|$$

wobei über alle Eigenzustände $|n\rangle$ von H mit
Eigenwerten E_n und $E < E_n < E + \Delta$ summiert wird.

Im KE wird hieraus:

$$\rho_{UE} = \frac{1}{Z} e^{-H/kT} \longrightarrow \hat{\rho}_{UE} = \frac{1}{Z} e^{-\hat{H}/kT} = \frac{1}{Z} \sum_n e^{-E_n/kT} |n\rangle\langle n|$$

$\hat{\rho}_{UE}$ agiert als Dichtoperator / Dichtematrix.

Analog zum klassischen Fall (Kapitel 4.1) bestimmen wir die Zustandssumme Z aus der Normierung:

$$1 = \text{Sp}(\rho_{uE}) = \sum_u \langle u | \frac{1}{Z} \sum_u e^{-E_u/kT} |u\rangle \langle u|u\rangle$$
$$= \frac{1}{Z} \sum_u \langle u | e^{-E_u/kT} |u\rangle$$

$$\rightarrow \boxed{Z = \text{Sp}(e^{-\beta \hat{H}})}$$

(d.h. $\int d\Gamma \rightarrow \text{Sp}$)

Es gilt: $\boxed{\langle \hat{A} \rangle_{uE} = \text{Sp}(\hat{A} \rho)}$

Aue log finden wir für das großkanonische Ensemble quantenmechanischer Systeme:

$$\rho_{\text{GKE}} = \frac{1}{Z} e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})}$$

$$Z_{\text{GKE}} = \text{Sp} \left(e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} \right) \\ = \sum_N \text{Sp}_N \left(e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} \right)$$

$$\langle \hat{A} \rangle_{\text{GKE}} = \text{Sp} \left(\rho_{\text{GKE}} \hat{A} \right)$$

Sp_N : Spur bei
fester
Teilchenzahl

7.3. Quantengase

Wir wollen im Folgenden ideale Gase aus quantenmechanischen Teilchen betrachten.

Betrachte N Teilchen im Volumen $V=L^3$ mit periodischen Randbedingungen.

$$\rightarrow \hat{H} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} \hat{p}_i^2, \quad \varphi_{\vec{p}}(\vec{x}) = \langle \vec{x} | \vec{p} \rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{p}\vec{x}/\hbar}$$

mit $\vec{p} = \frac{2\pi\hbar}{L} (u_1, u_2, u_3) \quad u_i = 0, \pm 1, \dots$

$$\rightarrow \hat{H} | \vec{p} \rangle = \varepsilon_{\vec{p}} | \vec{p} \rangle \quad \text{und} \quad \varepsilon_{\vec{p}} = \frac{\vec{p}^2}{2m}$$

Betrachte außerdem noch Spin und schreibe

$$| p \rangle := | \vec{p} \rangle | m_s \rangle \quad \text{Für Teilchen-Wellenfunktionen}$$

Gesamtwellenfunktionen:

unterscheidbar: $|p\rangle = |p_1\rangle |p_2\rangle |p_3\rangle \dots |p_N\rangle$

identisch: $|p^\pm\rangle = \mathcal{N} \sum_P (\pm)^P P(|p_1\rangle \dots |p_N\rangle)$

\hat{P} Permutationen P

p : Zahl der paarweise Vertauschungen

H_N^+ : Raum der symmetrischen Zustände

\rightarrow Bosonen, $S = 0, 1, 2, \dots$ (QFT)

H_N^- : Raum der antisymmetrischen Zustände

\rightarrow Fermionen, $S = 1/2, 3/2, 5/2, \dots$

Besetzungszahlen u_i der Zustände $|p\rangle$:

Bosonen: $u_i = 0, 1, 2, \dots$

Fermionen: $u_i = 0, 1$ aufgrund des Pauli-Prinzips

und
$$\mathcal{N} = \frac{1}{N! u_1! u_2! \dots} \quad (\text{Normierung})$$

Es gilt weiterhin:

$$N = \sum_p u_p, \quad E = \sum_p u_p \varepsilon_p$$

Dies gilt allgemein auch für wechselwirkende Systeme.

Betrachte nun großkanonische Zustandssumme:

$$Z = \sum_{N=0}^{\infty} \text{Sp} e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})}$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\substack{\{u_p\} \\ \sum_p u_p = N}} e^{-\beta(\sum_p u_p \epsilon_p - \mu \sum_p u_p)}$$

Summe über alle
möglichen Verteilungen
 $\{u_p\}$ mit $\sum_p u_p = N$

$$= \sum_{u_1} \sum_{u_2} \dots \sum_{u_p} \prod_p e^{-\beta(\epsilon_p - \mu)u_p}$$

$$\sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\substack{\{u_p\} \\ \sum u_p = N}} \leftrightarrow \sum_{u_1} \dots \sum_{u_p}$$

$$= \prod_p \left(\sum_{u_p} e^{-\beta(\epsilon_p - \mu)u_p} \right)$$

$$Z = \begin{cases} \prod_p \frac{1}{1 - \exp(-\beta(\epsilon_p - \mu))} \\ \prod_p (1 + \exp(-\beta(\epsilon_p - \mu))) \end{cases}$$

Bosonen
($\epsilon_p > \mu$)

Fermionen

geometrische Reihe

$$\sum_{k=0}^{\infty} a q^k = \frac{a}{1-q}$$

$$|q| < 1$$

Großkanonisches Potential:

$$\Omega = -\frac{1}{\beta} \ln Z = \pm \frac{1}{\beta} \sum_p \epsilon_p \left(1 \mp e^{-\beta(\epsilon_p - \mu)} \right)$$

Bosonen
Fermionen

mittlere Teilchenzahl:

$$\langle N \rangle = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = \mp \frac{1}{\beta} \sum_p \frac{1}{1 \mp e^{-\beta(\epsilon_p - \mu)}} \quad \left(\mp \beta e^{-\beta(\epsilon_p - \mu)} \right)$$

$$= \sum_p \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_p - \mu)} \mp 1}$$

$$=: \sum_p n(\epsilon_p)$$

$n(\epsilon_p)$: Verteilungsfunktion

$$u(\epsilon_p) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_p - \mu)} \pm 1}$$

ist die mittlere Besetzungszahl eines Zustands $|p\rangle$.

(Beweis siehe Übungen)

Bemerkung:

- (i) $u(\epsilon_p) \geq 0$: Fermionen: μ beliebig, $0 \leq u(\epsilon_p) \leq 1$
 Bosonen: $\mu < \min u(\epsilon_p)$ (mindestens...)
 → siehe später

(ii) große Energien ϵ_p : $u(\epsilon_p) \rightarrow e^{-\beta(\epsilon_p - \mu)}$ identisch für Fermionen/Bosonen

Berechne innere Energie:

$$U = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z + \mu \langle N \rangle = \dots = \sum_p \epsilon_p u_p(\epsilon_p) \quad [\text{Übungen}]$$

7.4. Ideales Fermi-Gas

Ziel: Berechnung von $\Omega(T, V, \mu) = -kT \sum_r \ln(1 + e^{-\beta(\epsilon_r - \mu)})$

- jedes Fermion besitzt zu jeder Energie $(2s+1)$
mögliche Spinzustände (Entartung, da \hat{H} unabhängig von \hat{S})

- Fermionen befinden sich in Box mit $V = L_x L_y L_z$

→ periodische Randbedingungen, z.B. $\psi(x+L_x) = \psi(x)$ usw.

$$\rightarrow e^{ixk_x} = e^{i(x+L_x)k_x} \rightarrow e^{iL_x k_x} = 1 \rightarrow k_x = \frac{2\pi}{L_x} \cdot n_x$$

i.A.: $k_{x,y,z} = \frac{2\pi}{L_{x,y,z}} n_{x,y,z}$ mit $n_{x,y,z} \in \mathbb{Z}$

→ jeder Zustand besetzt ein Volumen im \vec{p} -Raum von

$$\Delta k = \frac{(2\pi)^3}{L_x L_y L_z} = \frac{(2\pi)^3}{V}$$

Im thermodynamischen Limes ($V \rightarrow \infty$, $N \rightarrow \infty$, $n = \frac{N}{V} = \text{const.}$)
 geht $\Delta k \rightarrow 0$ und wir erhalten:

$$(2s+1) \sum_r \dots \rightarrow (2s+1) \frac{1}{\Delta k} \int d^3k \dots = (2s+1) \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k \dots$$

Daf $\bar{p} = \hbar k$ haben wir auch hier den gesuchten Faktor
 $1/(2\pi\hbar)^3$ vor dem Integral.

Für das großkanonische Potential erhalten wir

$$\text{mit } \varepsilon_r = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} :$$

$$-\beta \Omega(T, V, \mu) = (2s+1) \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi \int_0^\infty dk k^2 e_n \left[1 + \zeta \exp\left(-\beta \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right) \right]$$

$$\zeta = e^{\beta \mu}$$

Substitution: $x := \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{p}{2m}} u \Rightarrow u^2 du = \left(\frac{2m}{p h^2}\right)^{3/2} x^2 dx$

$$\Rightarrow -\beta \Omega = (2s+1) \frac{4V}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2\pi p h^2}\right)^{3/2} \int_0^{\infty} dx x^2 \mathcal{C}_u(1 + \xi e^{-x^2})$$

$$= \frac{2s+1}{\lambda^3} \frac{4V}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} dx x^2 \mathcal{C}_u(1 + \xi e^{-x^2})$$

mit $\lambda = \sqrt{\frac{2\pi p h^2}{m}}$
 de-Broglie-Wellenlänge

Auswertung des Integrals:

$$\int_0^{\infty} dx x^2 \mathcal{C}_u(1 + \xi e^{-x^2}) = \int_0^{\infty} dx x^2 \sum_{u=1}^{\infty} \frac{(-1)^{u+1} (\xi e^{-x^2})^u}{u} \quad |\xi e^{-x^2}| < 1$$

$$= \sum_{u=1}^{\infty} (-1)^{u+1} \frac{\xi^u}{u} \int_0^{\infty} dx x^2 e^{-ux^2}$$

$$= - \frac{d}{d\xi} \int_0^{\infty} dx e^{-\xi x^2}$$

$$\begin{aligned}
 \int_0^{\infty} dx x^2 \ln(1 + \xi e^{-x}) &= \sum_m^{\infty} (-1)^{m+1} \frac{\xi^m}{m} \left(-\frac{d}{dm} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{m}} \right) \\
 &= \frac{\sqrt{\pi}}{4} \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^{m+1} \frac{\xi^m}{m^{5/2}} \\
 &=: \frac{\sqrt{\pi}}{4} \int_{5/2}(\xi)
 \end{aligned}$$

$$\rightarrow \boxed{\ln \Omega(T, V, \mu) = -\frac{2S+1}{\lambda^3(T)} V \int_{5/2}(\xi)}$$

großkanonisches
 Potential des
 idealen Fermi-Gases

Jetzt wollen wir noch die thermische Zustandsgleichung ableiten:

$$\Omega = -pV \Rightarrow \ln p = \frac{2S+1}{\lambda^3(T)} \int_{5/2}(\xi) \quad (1)$$

→

und ξ lässt sich im Prinzip eliminieren

durch
$$\langle N \rangle = \frac{1}{\lambda} \frac{\partial \ln Z}{\partial \mu} = \xi \frac{\partial}{\partial \xi} (-\lambda \Omega) = V \xi \frac{\partial}{\partial \xi} (\lambda \rho)$$

$$\begin{aligned} \xi &= e^{\beta \mu} \\ Z &= e^{-\lambda \Omega} \\ \frac{\partial}{\partial \mu} &= \frac{\partial \xi}{\partial \mu} \frac{\partial}{\partial \xi} \\ &= \beta \xi \frac{\partial}{\partial \xi} \end{aligned}$$

$$\rightarrow u = \frac{\langle N \rangle}{V} = \frac{2s+1}{\lambda^3} \xi \frac{\partial}{\partial \xi} \int_{s/2}^{\infty} \sqrt{\epsilon} = \frac{2s+1}{\lambda^3} \int_{s/2}^{\infty} \sqrt{\epsilon} \quad (2)$$

(1) und (2) zusammen ergeben die thermische Zustandsgleichung $p(T, u)$.

Die kalorische Zustandsgleichung $u(T, u)$ ergibt sich aus:

$$u = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z + \mu \langle N \rangle$$

$$\mu \langle N \rangle = \mu V \frac{2s+1}{\lambda^3} \xi \frac{\partial}{\partial \xi} \int_{s/2}^{\infty} \sqrt{\epsilon} = \mu V \frac{2s+1}{\lambda^3} \xi \frac{\partial}{\partial \xi} \frac{-\lambda \Omega \lambda^3}{(2s+1)V}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \xi} &= \frac{\partial \lambda}{\partial \xi} \frac{\partial}{\partial \lambda} \\ &= \frac{1}{\mu \xi} \frac{\partial}{\partial \beta} \end{aligned}$$

$$= \frac{1}{\lambda^3} \frac{\partial}{\partial \beta} (-\lambda \Omega \lambda^3) = \frac{\partial}{\partial \beta} (\ln Z) + \frac{3}{2} \frac{1}{\lambda} \ln Z = \frac{\partial}{\partial \beta} (\ln Z) + \frac{3}{2} pV$$



$$\Rightarrow U = \frac{3}{2} pV = \frac{3}{2} kT v \frac{2s+1}{\lambda^3} \int_{s/2}(\xi)$$

kolonische
Zustandsgleichung

und wieder können wir die ξ -Abhängigkeit im
Prinzip durch eine n -Abhängigkeit ersetzen.

7.4.1. Klassischer Grenzfall

Jetzt betrachten wir den Grenzfall $\xi = e^{\beta\mu} \ll 1$

$$\rightarrow \langle n_p \rangle = \frac{1}{\exp[\beta(\epsilon_p - \mu)] + 1} = \frac{1}{\frac{1}{\xi} e^{\beta\epsilon_p} + 1} \rightarrow \xi e^{-\beta\epsilon_p}$$

Klassische
Maxwell-Boltzmann-
Verteilung

Für die Teilchendichte ergibt sich:

$$n = \frac{2s+1}{\lambda^3} \int \psi_L \approx \frac{2s+1}{\lambda^3} \xi + \dots \rightarrow \xi_0 = \frac{n \lambda^3}{2s+1} \quad \text{in niedrigster Näherung}$$

$$\Rightarrow \xi \ll 1 \leftrightarrow n \lambda^3 \ll 1$$

d.h. klass. Limit ist erreicht für geringe Teilchendichten n und kleine de-Broglie-Wellenlängen λ , d.h. hohe Temperaturen.

Mit der verbesserten Näherung

$$\frac{n \lambda^3}{2s+1} = \xi - \frac{\xi^2}{2^{5/2}} + \dots \rightarrow \xi \approx \xi_0 \left(1 + \frac{\xi}{2^{5/2}} \right) \approx \xi_0 \left(1 + \frac{\xi_0}{2^{5/2}} \right)$$

erhält man für die thermische Zustandsgleichung:

$$p \lambda^3 = (2s+1) \xi_0 \left(1 + \frac{\xi_0}{2^{5/2}} \right) = n \lambda^3 \left(1 + \frac{n \lambda^3}{(2s+1) 2^{5/2}} \right) \quad n = \frac{\langle N \rangle}{V}$$

$$\Rightarrow p V = \langle N \rangle k T \left(1 + \frac{n \lambda^3}{4 \sqrt{2} (2s+1)} \right)$$

Quantenkorrektur zum
klassischen idealen Gas

→ Druckerhöhung aufgrund Pauli-Abstoßung.

7.4.2. Niveaudichte

Wir kehren jetzt wieder zum quantenmech. Gas zurück und betrachten die Niveaudichte $g(E) = \frac{\partial \Sigma}{\partial E}$ (Kapitel 2.6)

$$g(E) = (2s+1) \frac{1}{\Delta k} \frac{d}{dE} \int_{E \leq E} d^3k \quad \text{vgl. S. 154, } \varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

$$= (2s+1) \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{d}{dE} \frac{4\pi}{3} k^3 \Big|_{\varepsilon(k)=E} \quad (\text{Kugel im } k\text{-Raum})$$

$$= (2s+1) \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{d}{dE} \frac{4\pi}{3} \left(\frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{3/2}$$

$$= (2s+1) \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{3} \frac{3}{2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E}$$

$$g(E) = (2s+1) \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \cdot \sqrt{E}$$

gilt für alle QR-Gase
und $\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$

Bemerkung:

- $g(E)$ beschreibt Dichte der Energieniveaus
- $\langle n_r \rangle = \int_{-}(\epsilon_r) = \frac{1}{e^{\beta(E-\mu)} + 1}$ beschreibt die

tatsächliche mittlere Besetzungszahl für
Fermi-Gase

$\Rightarrow g(E) \int_{-}(E)$ beschreibt Dichte der bei
Temperatur T besetzten Zustände.

$\int_{-}(E)$ heißt Fermi-Dirac-Funktion

7.4.3 Eigenschaften der Fermi-Dirac Funktion

- $f(\mu + \Delta) = \frac{1}{e^{\beta\Delta} + 1} = 1 - \frac{e^{\beta\Delta}}{e^{\beta\Delta} + 1} = 1 - f(\mu - \Delta)$

Wkt. für Besetzung eines Zustands mit $E = \mu + \Delta$

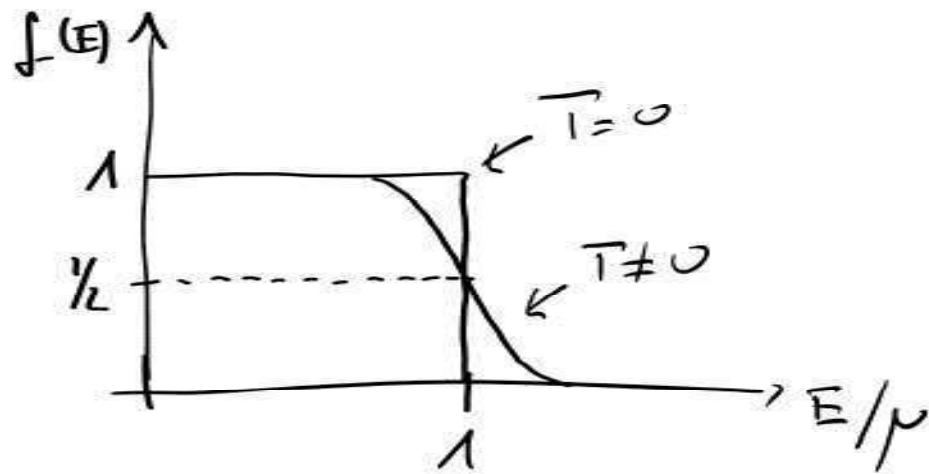
Wkt. für Nicht-Besetzung eines Zustands mit $E = \mu - \Delta$

- $f(\mu) = \frac{1}{2}$, unabhängig von der Temperatur.

- i.A. ist μ selbst temperaturabhängig (siehe später)

- $\begin{matrix} T \rightarrow 0: \\ (\beta \rightarrow \infty) \end{matrix} \frac{1}{e^{\beta(E-\mu)} + 1} \rightarrow \begin{cases} +1 & \text{für } (E-\mu) < 0 \\ 0 & \text{für } (E-\mu) > 0 \end{cases} = \Theta(\mu - E)$





• $T \neq 0$: Aufweichen der „fermi-Quelle“ an „fermi-Energie“ $E_f = \mu(T=0)$

Breite des Aufweichens:

$$f'(E) = - \frac{\beta e^{\beta(E-\mu)}}{(e^{\beta(E-\mu)} + 1)^2} \xrightarrow{E=\mu} - \frac{1}{4kT}$$

D.h. im Grundzustand ($T=0$) sind alle untersten Energie-niveaus einfach besetzt (Pauli-Prinzip), während bei thermischer Anregung einige Fermionen auf höhere Energie-niveaus angehoben werden.

Beispiel Metalle:

In Metallen können die Leitungselektronen durch ein solches Fermigas beschrieben werden.

typische Energien: $E_f = \mu(T=0) = 1 \dots 10 \text{ eV}$

$$kT [\text{eV}] = T [\text{K}] / 11605, \quad T \approx 300 \text{ K}$$

$\Rightarrow \frac{kT}{E_f} \approx \frac{1}{40}$, d.h. nur sehr kleiner Teil der Fermi-Niveau ist aufgeweckt.

7.4.4. Thermodynamische Eigenschaften

Jetzt wollen wir die mittlere Teilchenzahl berechnen.

Bei $T=0$ sind alle untersten Zustände einfach besetzt und es ergibt sich:

$$N = (2s+1) \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p \theta(p_F - p) = (2s+1) \frac{V p_F^3}{6\pi^2 \hbar^3}$$

mit dem maximalen, Fermi-Impuls \vec{p}_F .

Umgekehrt gilt: $p_F = \left(\frac{6\pi^2}{2s+1}\right)^{1/3} \hbar n^{1/3}$ und $n = \frac{N}{V}$

Und die Fermi-Energie beträgt:

$$\bar{E}_f = \frac{p_F^2}{2m} = \left(\frac{6\pi^2}{2s+1}\right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} n^{2/3}$$

Jetzt wollen wir $\mu(T)$ berechnen. Dazu werden wir aus:

$$N = \langle N \rangle = \int_0^{\infty} dE f_-(E) g(E)$$

Solche Integrale können mit der Sommerfeld-Entwicklung

$$\int_0^{\infty} dE f_-(E) g(E) = \int_0^{\mu} dE g(E) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 g'(\mu) + \frac{7\pi^4}{360} (kT)^4 g'''(\mu) + \dots$$

berechnet werden:

$$\langle N \rangle = \int_0^{\mu} dE \frac{3N}{2E_f^{3/2}} \sqrt{E} + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \frac{3N}{2E_f^{3/2}} \frac{1}{2\mu} + \dots$$

$$1 = \left(\frac{\mu}{E_f} \right)^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 \right]$$

$$\Rightarrow \mu = E_f \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{E_f} \right)^2 + \dots \right)$$

- T größer $\rightarrow \mu$ kleiner
- Änderung aber nur sehr klein.

Analog berechnen wir noch die innere Energie

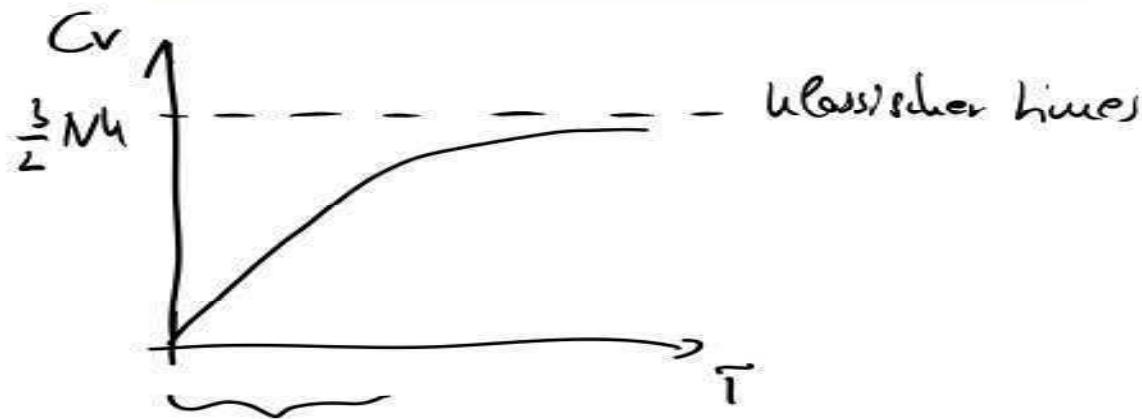
des Fermi-Gases:

[Übung]

$$U(T) = \frac{3}{5} N E_F \left(1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{E_F} \right)^2 \right)$$

$$\rightarrow C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} = Nk \frac{\pi^2}{2} \frac{T}{T_F}$$

$$\text{mit } T_F = \frac{E_F}{k}$$



in diesem Bereich können nur eine geringe Zahl von Fermionen um die Fermi-Energie herum thermische Energie aufnehmen.

Schliefßlich erhalten wir für das großkanonische Potential

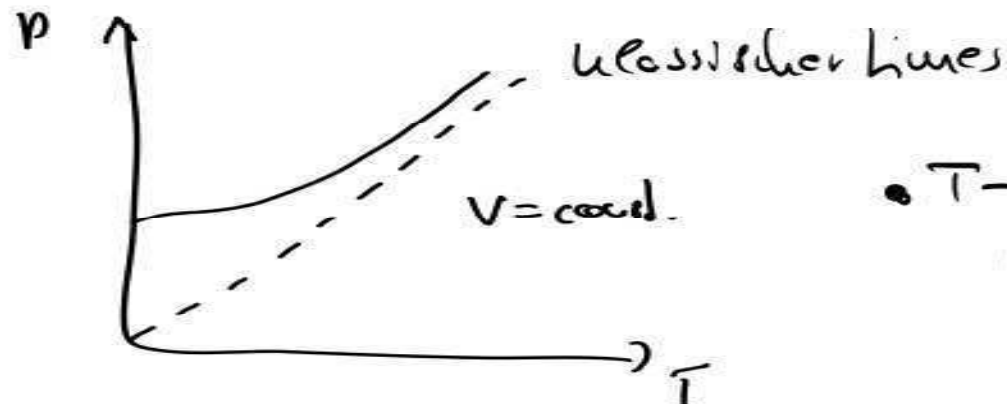
$$\Omega = - \frac{2}{5} N E_F \left\{ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{E_F} \right)^2 + \dots \right\}$$

[Übung]

und daraus Druck und Entropie

$$p = \frac{2}{5} \left(\frac{6\pi^2}{2s+1} \right)^{2/3} \frac{\hbar^3}{2m} \left(\frac{N}{V} \right)^{5/3} \left(1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{E_F} \right)^2 + \dots \right)$$

$$S = kN \frac{\pi^2}{2} \frac{T}{T_F}$$



- $T \rightarrow 0$: Druckerhöhung gegenüber klassischem Gas aufgrund Pauli-Prinzip.

7.5. Ideales Bose-Gas

Betrachte nichtrelativistisches Gas aus Bosonen mit Spin S in Volumen $V=L_x L_y L_z$.

Ein-Teilchen-Energien: $\varepsilon(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ (isotrop)

Aus Kapitel 7.3. wissen wir, dass

$$n(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1} \geq 0 \quad \rightarrow \quad \varepsilon - \mu > 0$$

$$\rightarrow \quad -\infty < \mu < 0$$

Außerdem gilt die Niveauchichte aus Kapitel 7.42.

$$g(\varepsilon) = (2S+1) \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon}$$

Statistische Thermodynamik

auch für das
Bose-Gas

In Kapitel 7.3. haben wir das großkanonische Potential des Bose-Gases bereits bestimmt.

$$\Omega = -\frac{1}{\beta} \ln Z = \frac{1}{\beta} \sum_p C_p (1 - e^{-\beta(\epsilon_p - \mu)})$$

Analog zum Fermi-Gas wollen wir auch hier die Summen durch Integrale ersetzen (vgl. Kap. 7.4).

Im Unterschied zum Fermi-Gas mit $0 \leq \langle n_p \rangle \leq 1$

können im Bose-Gas Zustände mit beliebig vielen Teilchen besetzt werden. Dies gilt insbesondere für den Grundzustand $\epsilon=0$:

$$\langle n_0 \rangle = \frac{1}{e^{-\beta\mu} - 1} \rightarrow \frac{1}{-\beta\mu} \rightarrow \text{sehr groß für } \mu \rightarrow 0^-$$

Andererseits gilt:

$$(2s+1) \sum_r \rightarrow (2s+1) \frac{1}{\Delta u} \int d^3k \dots \hat{=} \int dE g(E) \dots$$
$$\sim \int dE \sqrt{E} \dots \quad (\text{vgl. 7.4.2.})$$

d.h. das Integral zählt den Grundzustand $E=0$ gar nicht mit.

→ Berücksichtige Grundzustand zusätzlich explizit:

$$\Omega(T, V, \xi) = (2s+1) \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi \int_0^{\infty} dk k^2 e_{\alpha} \left[1 - \xi \exp\left(-\beta \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right) \right]$$
$$+ (2s+1) e_{\alpha}(1 - \xi)$$

Wie beim Fermi-Ges substituieren wir, unter der
 Reihenentwicklung

$$g_{5/2}(\xi) = -\frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} dx x^2 \operatorname{Ei}(\lambda - \xi e^{-x^2}) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\xi^n}{n^{5/2}}$$

und erhalten:

$$\ln \Omega(T, V, \xi) = -\frac{(2s+1)}{\lambda^3} V g_{5/2}(\xi) + (2s+1) \operatorname{Ei}(\lambda - \xi)$$

Für das großkanonische Potential des idealen Bose-Ges.
 wieder können wir die thermische Zustandsgleichung
 gewinnen aus

$$\ln p = \frac{-\ln \Omega}{V} = \frac{2s+1}{\lambda^3} g_{5/2}(\xi) - \frac{2s+1}{V} \operatorname{Ei}(\lambda - \xi) \longrightarrow$$

und

$$u = \frac{\langle N \rangle}{V} = \frac{2s+1}{\lambda^3} g_{3/2}(\xi) + \frac{2s+1}{V} \frac{\xi}{1-\xi}$$

Die kalorische Zustandsgleichung erhalten wir aus

$$U = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \Big|_{\xi, V} = \dots = \frac{3}{2} kT V \frac{2s+1}{\lambda^3} g_{5/2}(\xi)$$

Sehen wir hier wenn noch den Druck p ergibt sich:

$$U = \frac{3}{2} pV + \frac{3}{2} kT (2s+1) \ln(1-\xi)$$

↑
auch
T-abhängig

↑
Unterschied zum klassischen
idealen Gas und zum Fermi-Gas

7.5.1. Klassischer Grenzfall

Wieder betrachten wir $\xi = e^{\beta\mu} \ll 1$

$$\langle n_p \rangle = \frac{1}{\exp(\beta(\epsilon_p - \mu)) - 1} = \frac{1}{\frac{1}{\xi} e^{\beta\epsilon_p} - 1} \rightarrow \left\{ e^{-\beta\epsilon_p} \ll 1 \right.$$

klassische Boltzmann-Verteilung

$$u = \frac{\langle N \rangle}{V} = \frac{2s+1}{\lambda^3} g_{3/2} \approx \frac{2s+1}{\lambda^3} \xi + \dots \rightarrow \xi_0 = \frac{u \lambda^3}{2s+1} \quad \begin{array}{l} \text{aus der} \\ \text{Fermi-Gas} \end{array}$$

$$\frac{u \lambda^3}{2s+1} = g_{3/2} \approx \xi + \frac{\xi^2}{2^{3/2}} \approx \xi \left(1 + \frac{\xi^0}{2^{3/2}} \right) \rightarrow \xi \approx \xi_0 \left(1 - \frac{\xi_0^0}{2^{3/2}} \right)$$

\Rightarrow Durch im klassischen Limes:

$$pV = \langle N \rangle kT \left[1 - \frac{u \lambda^3}{4\sqrt{2}(2s+1)} \right]$$

Durchverwendung
durch
Quantenkorrekturen!

7.5.2. Bose-Einstein Kondensation

Klassischer Limes: große T , kleine Dichten

beachte jetzt: kleine T , große Dichten

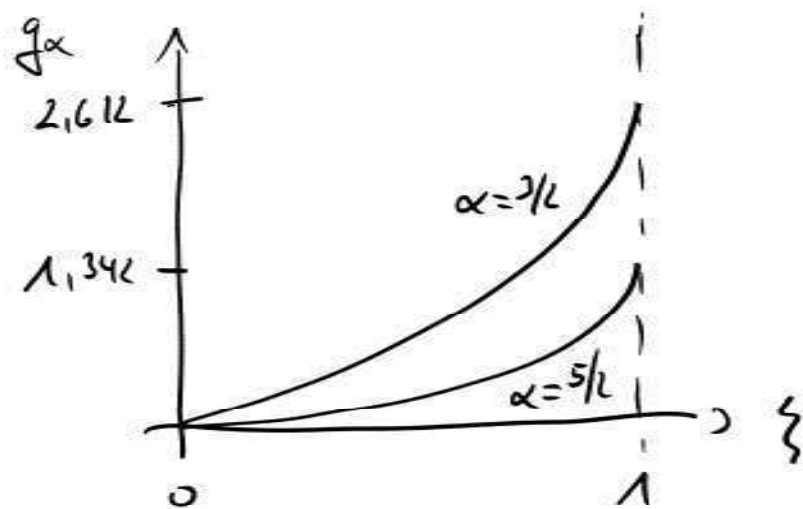
Wegen
$$n = \frac{\langle N \rangle}{V} = \frac{2s+1}{\lambda^3} g_{3/2}(\xi) + \frac{2s+1}{V} \frac{\xi}{1-\xi}$$

wollen wir diskutieren, wie sich $g_{3/2}(\xi)$ verhält
für $-\infty < \mu < 0 \rightarrow 0 < e^{\beta\mu} < 1$.

Im Allgemeinen gilt für

$$g_\alpha(\xi) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\xi^n}{n^\alpha} \quad \left(g_{\alpha-1} = \xi \frac{d}{d\xi} g_\alpha \right)$$

dass sie in $0 \leq \xi \leq 1$ streng monoton wachsen.



Für $\xi \rightarrow 1$ geht g_α in die Ricmannsche ζ -Funktion über.

Jetzt sei $\langle N \rangle$ und V fest vorgegeben, d.h. $u = \frac{\langle N \rangle}{V} = \text{const.}$

$$\Rightarrow \lambda^3 \sim \frac{1}{T^{3/2}} \sim g_{3/2}(\xi) \Rightarrow \xi \text{ wächst, wenn } T \text{ sinkt}$$

Betrachte nun die Teilchendichte des Grundzustandes:

$$u_0 = u - \frac{2S+1}{\lambda^3} g_{3/2}(\xi)$$

u_0 wird nur dann wesentlich von Null verschieden sein, wenn die Temperatur sehr klein ist, d.h. $\xi \rightarrow 1$

Dies folgt aus Bedingung:

$$u > \frac{2s+1}{\lambda^3} g_{3/2}(1)$$

Die kritische Temperatur, ab der ein solcher Zustand erreicht wird ist gegeben durch:

$$\lambda_c^3 \stackrel{!}{=} \frac{(2s+1)}{u} g_{3/2}(1)$$

wod $\lambda_c = \left(\frac{2\bar{v}h^2}{u k T_c} \right)^{1/2}$ ergibt sich

$$k T_c(u) = \frac{2\bar{v}h^2}{u} \left(\frac{u}{(2s+1) g_{3/2}(1)} \right)^{2/3}$$

Alternativ ergibt sich bei fester Temperatur die kritische Teilchendichte

$$u_c(T) = \frac{2S+1}{\lambda^3} g_{3/2}(1) = (2S+1) \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} g_{3/2}(1)$$

Für $T < T_c$ (festes n) bzw. $n > n_c$ (festes T) geht das Bose Gas in den Zustand eines

Bose-Einstein-Kondensats über

Wegen $n \sim \frac{1}{V} \sim \frac{1}{\Delta r^3} \sim \frac{1}{\lambda^3}$ stellt die de-Broglie Wellenlänge eine für das Kondensat charakteristische Größe dar \leadsto Kondensation setzt ein, wenn $\lambda \approx$ mittlerer Teilchenabstand.

Typische Temperaturen, z.B. für ^4He :

$$T_c \approx 3,13 \text{ K}$$

Vergleich mit hinwelter makroskopischer

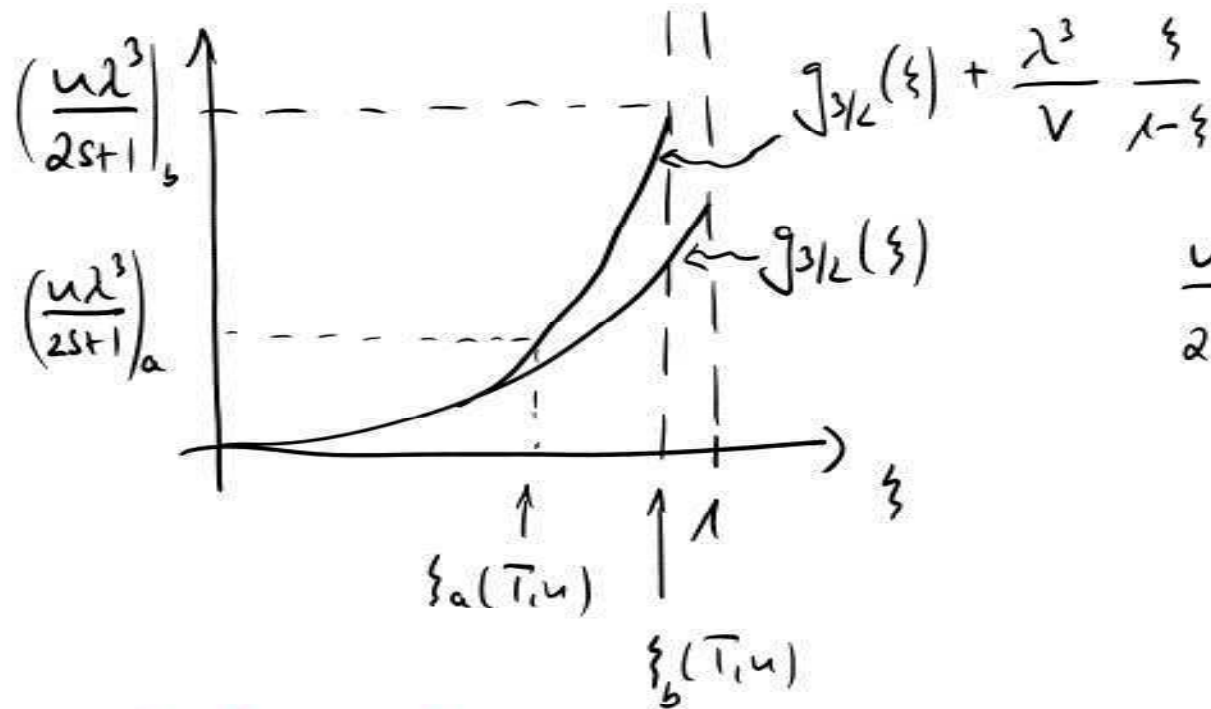
Besehung des Grundzustandes:

$$kT < \varepsilon_1 - \varepsilon_0 = \varepsilon_1 \sim 10^{-20} \text{ K}$$

→ Bose-Einstein-Kondensation tritt viel früher
ein, d.h. es handelt sich um einen echten

Phasenübergang.

Dies wollen wir genauer betrachten indem wir die Funktion $\xi(T, u)$ graphisch analysieren:



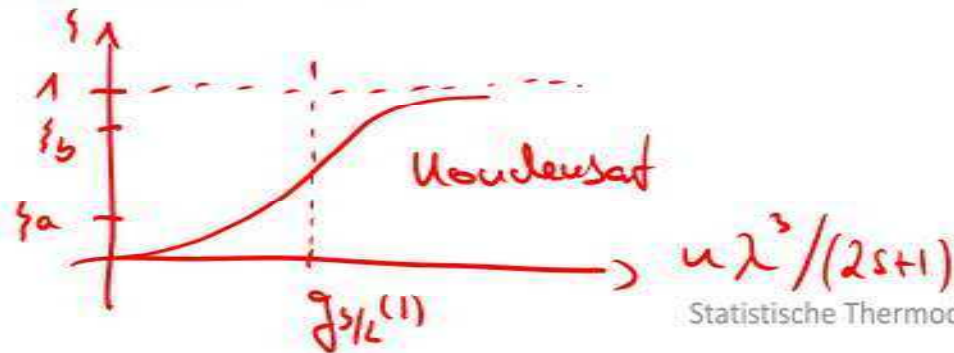
$$\frac{u\lambda^3}{2s+1} = J_{3/2}(\xi) + \frac{\lambda^3}{v} \frac{\xi}{1-\xi}$$

(vgl. S 173)

ξ_a : normale Phase

ξ_b : Bose-Einstein-Kondensat BEK

extrahiere ξ :



Betrachte nun thermodynamischer Limes $V \rightarrow \infty$
 im Kondensationsgebiet:

$$\frac{u\lambda^3}{2s+1} > g_{3/2}(\xi) \Rightarrow \frac{\lambda^3}{V} \xi \quad \text{muss endlich bleiben} \\
 \text{(bei } V \rightarrow \infty \text{)}$$

$$\Rightarrow \xi \rightarrow 1$$

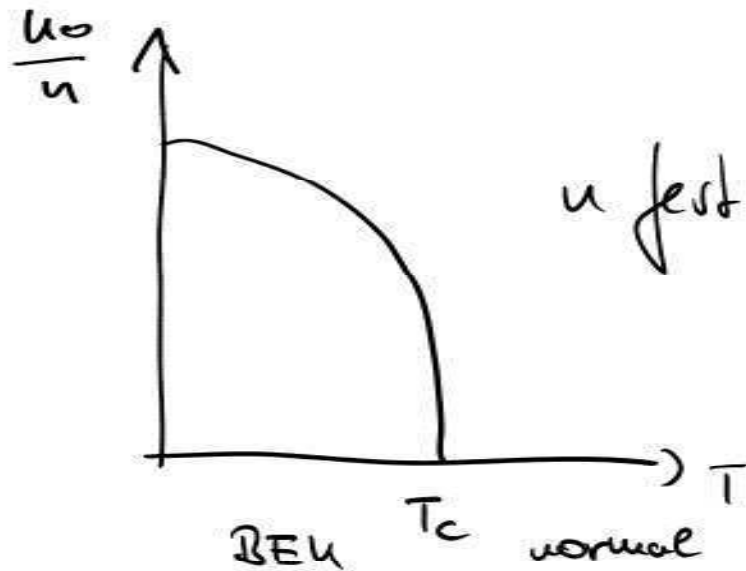
$$\xi(T, u) = \begin{cases} \text{Lsg. } \left[\frac{u\lambda^3}{2s+1} = g_{3/2}(\xi) \right] & \text{für } \frac{u\lambda^3}{2s+1} < g_{3/2}(1) \quad \text{normale Phase} \\ 1 & \text{für } \frac{u\lambda^3}{2s+1} \geq g_{3/2}(1) \quad \text{BEK} \end{cases}$$

Dies sehen wir auch im

$$\frac{u_0}{u} = 1 - \frac{2s+1}{u\lambda^3} g_{3/2}(\xi) \quad \text{und erhalten } \longrightarrow$$

$$\frac{n_0}{n} = 0 \quad \text{für} \quad \frac{n\lambda^3}{2s+1} < g_{3/2}(1) \quad \text{normale Phase}$$

$$\begin{aligned} \frac{n_0}{n} &\approx 1 - \frac{2s+1}{n\lambda^3} g_{3/2}(1) = 1 - \left(\frac{\lambda_c}{\lambda}\right)^3 \\ &= 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \end{aligned} \quad \begin{array}{l} \text{für} \quad \frac{n\lambda^3}{2s+1} \geq g_{3/2}(1) \\ \text{BEK} \end{array}$$



Phasenübergang bei
Temperatur $T = T_c$

Für $0 < T < T_c$ gibt es ein Gemisch aus
zwei Phasen.

Die Kondensatphase setzt sich aus den N_0 Teilchen
zusammen, die sich auf den niedrigsten
Energieniveaus befinden

$$N_0 = N \left(1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \right),$$

die gasförmige Phase aus dem Restanteil N_{rest}

$$N_{\text{rest}} = N - N_0 = N \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2}$$

Die N_{rest} Teilchen verteilen sich sehr dünn über
alle angeregten Energieniveaus.

7.5.3. Isotherme und Entropie des idealen Bose-Gases

Unflutte Änderung von u_0 bei $T = T_c \rightarrow$

Unflutte Änderung in thermodynamischen Größen
und thermodynamischen Potentialen.

Betrachte zunächst thermische Zustandsgleichung:

$$p_p = \frac{2s+1}{\lambda^3} g_{5/2}(\xi) - \frac{2s+1}{V} \zeta_n(1-\xi)$$

verschwimmt im thermodynamischen Limes

$V \rightarrow \infty$, da $\zeta_n(1-\xi)$ entweder endlich
(normale Phase) oder $\rightarrow 0$ im
Kondensationsgebiet.



Dann erhalten wir:

$$p_p = \begin{cases} \frac{2s+1}{\lambda^3} g_{5/2}(\xi) & \text{für } u < u_c \text{ und } T > T_c \\ \frac{2s+1}{\lambda^3} g_{5/2}(1) & \text{für } u > u_c \text{ oder } T < T_c \end{cases}$$

→ normale Phase : $p(T, u) \triangleq \text{Gas}$

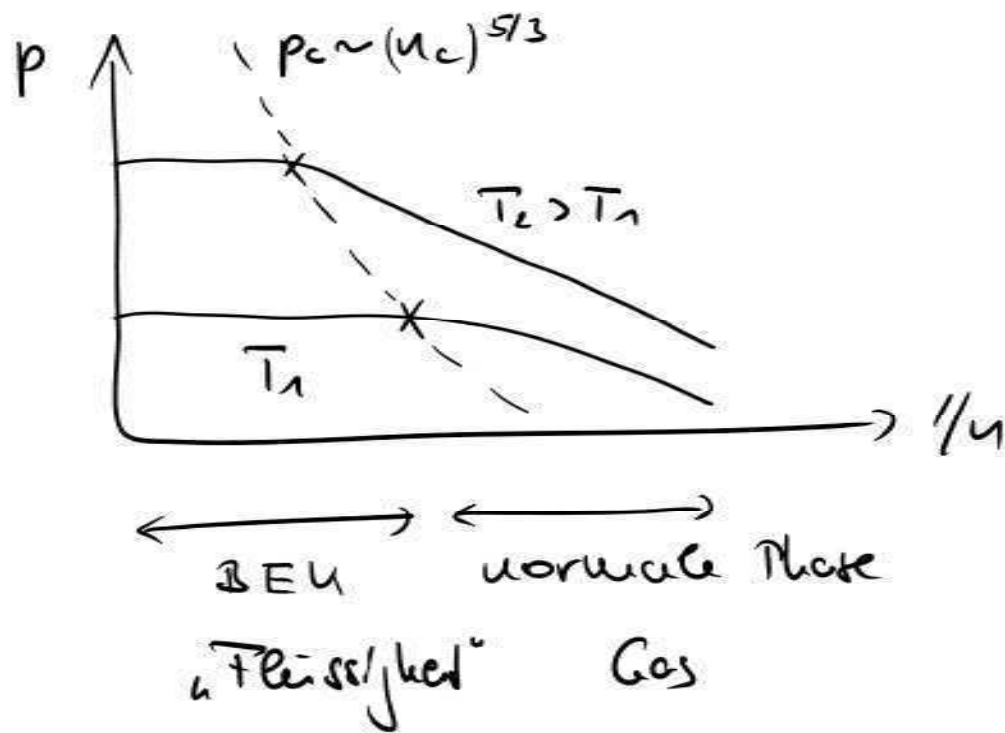
BEK : $p(T) \triangleq \text{Flüssigkeit}$

Also $p_c = \frac{2s+1}{\lambda^3} g_{5/2}(1)$ und $u_c = \frac{2s+1}{\lambda^3} g_{3/2}(1) = \left(\frac{u}{2\pi h^2 \lambda} \right)^{3/2} (2s+1) g_{3/2}(1)$

folgt:

$$p_c = \left(\frac{u}{2\pi h^2} \right)^{3/2} \frac{(2s+1)}{\lambda^{5/2}} g_{5/2}(1) = \left(\frac{u}{2\pi h^2} \right)^{3/2} (2s+1) g_{5/2}(1) \cdot \left(\frac{u_c}{(2s+1) g_{3/2}(1)} \right)^{5/3} \left(\frac{2\pi h^2}{u} \right)^{5/2}$$

$$p_c = \frac{2\pi h^2 (2s+1) g_{5/2}(1)}{u [(2s+1) g_{3/2}(1)]^{5/3}} \cdot (u_c)^{5/3}$$



Die Entropie des Bose-Gases findet man aus

$$S = - \frac{\partial \Omega}{\partial T} \Big|_{\mu, V} = \frac{\partial PV}{\partial T} \Big|_{\mu, V} = \begin{cases} Nk \left(\frac{5}{2} \frac{2s+1}{u \lambda^3} g_{5/2}(z) - \ln z \right) & u < u_c \\ Nk \left(\frac{5}{2} \frac{2s+1}{u \lambda^3} g_{5/2}(1) \right) & u > u_c \end{cases}$$

7.6. Das Photonengas

Bisher: N kann unabhängig von Temperatur und Volumen fest vorgegeben werden (KE) bzw. über die Wahl der chemischen Potentials reguliert werden (GKE).

Für Photonen gilt das nicht mehr. Diese können in beliebiger Zahl von Zuständen erzeugt oder absorbiert werden $\rightarrow N$ ist nicht erhalten. Im Gleichgewicht stellt sich das System so ein, dass die freie Energie minimiert wird, d.h.

$$\mu = \frac{\partial \bar{F}}{\partial N} = 0$$

Weitere Eigenschaften von Photonen:

- $\epsilon_p = c_p = \text{tick}$, d.h. Photonen sind masselos
- $S=1$ (Bosonen), aber es gibt nur zwei Zustellmöglichkeiten für den Spin, nämlich parallel oder antiparallel zur Ausbreitungsrichtung. Dem entsprechen rechts- bzw. linksdrehende Polarisation, d.h. die Polarisation ist immer transversal zur Ausbreitungsrichtung.
→ Entartungsfaktor nicht 2stl sondern 2.
- Wechselwirkung ist in sehr guter Näherung vernachlässigbar → reales Beispiel für
ideales Quantengas
- exakte Beschreibung: QED

- Einwirkung, klassisches elektrodynamisches Feld im Vakuum!

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} - \nabla^2 \vec{E} = 0 \quad (\text{Maxwell})$$

Lösung: $\vec{E}(\vec{r}, t) = E_0 e^{-i\omega t + i\vec{k}\vec{r}}$ ebene Welle mit

$$\frac{\omega^2}{c^2} = k^2 \quad \text{bzw.} \quad \omega = c|\vec{k}|$$

Außerdem: $\nabla \cdot \vec{E} = 0 \quad (\text{Maxwell})$

$$\Rightarrow \vec{k} \cdot \vec{E} = 0 \quad \text{, d.h. } \vec{E} \perp \vec{k} \text{ transversal}$$

- Quantenmechanisch wird ein Photon mit Energie

$E = \hbar\omega = \hbar c|\vec{k}| = cp$ als Anregungsenergie eines
 quantenmechanischen harmonischen Oszillators verstanden ...
 (→ QFT, Master) ¹⁸⁹

7.6.1. Kanonische Zustandssumme und Potentiale

Hamilton-Operator: $\hat{H} = \sum_{p,\lambda} \varepsilon_p \hat{u}_{p,\lambda} = \sum_{p,\lambda} \varepsilon_p \hat{a}_{p,\lambda}^+ \hat{a}_{p,\lambda}$

Kanonische Zustandssumme:

$$\begin{aligned}
 Z &= \text{Sp} e^{-\beta \hat{H}} = \sum_{\{u_{p,\lambda}\}} e^{-\beta \sum_{p,\lambda} \varepsilon_p u_{p,\lambda}} \\
 &= \sum_{u_1} \sum_{u_2} \dots \sum_{u_p} \prod_p e^{-\beta \varepsilon_p u_{p,\lambda}} \\
 &= \left(\sum_{u_1} e^{-\beta \varepsilon_1 u_{1,1}} \right) \left(\sum_{u_1} e^{-\beta \varepsilon_1 u_{1,2}} \right) \\
 &\quad \left(\sum_{u_2} e^{-\beta \varepsilon_2 u_{2,1}} \right) \left(\sum_{u_2} e^{-\beta \varepsilon_2 u_{2,2}} \right) \dots \\
 &= \left(\prod_p \sum_u e^{-\beta \varepsilon_p u_p} \right)^2
 \end{aligned}$$

$$Z = \left(\frac{\pi}{p} \frac{1}{1 - e^{-\beta \varepsilon_p}} \right)^2 \quad \text{wobei } \vec{p} \neq 0 \leftrightarrow \varepsilon_p \neq 0$$

Berechne daraus nun die freie Energie:

$$\overline{F}(\overline{T}, V) = -k\overline{T} \ln Z = \frac{2}{\beta} \sum_p \ln(1 - e^{-\beta \varepsilon_p})$$

$$= \frac{2}{\beta} \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p \ln(1 - e^{-\beta \varepsilon_p}) \quad x := \beta \varepsilon_p = \beta c p$$

$$= \frac{V}{\beta^4} \frac{1}{\pi^2 (\hbar c)^3} \int_0^\infty dx x^2 \ln(1 - e^{-x})$$

$= -2 \zeta(4) = -\frac{\pi^4}{45}$

$$\overline{F}(\overline{T}, V) = - \frac{V (k\overline{T})^4}{(\hbar c)^3} \frac{\pi^4}{45} = - \frac{4\sigma}{3c} V \overline{T}^4$$

wil $\sigma = \frac{\pi^4 k^4}{60 \hbar^3 c^2} = 5,7 \cdot 10^{-8} \frac{\text{J}}{\text{m}^2 \text{K}^4}$

Stefan-Boltzmann-Konstante 191

Daraus erhält man die Entropie

$$S = - \left(\frac{\partial \bar{F}}{\partial T} \right)_V = \frac{16\sqrt{V}}{3c} V T^3$$

die innere Energie

$$E = \bar{F} + TS = \frac{4\sqrt{V}}{c} V T^4$$

und den Druck

$$P = - \left(\frac{\partial \bar{F}}{\partial V} \right)_T = \frac{4\sqrt{V}}{3c} T^4$$

sowie die Wärmekapazität

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{16\sqrt{V}}{c} V T^3$$

klassische Zustandsgleichung

„Stefan-Boltzmann-Gesetz“

thermische Zustandsgleichung

7.6.2. Das Planck'sche Strahlungsgesetz

wirkliche Besetzungszahl:

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{2p/kT} - 1} \quad (\text{Bosonen, } \mu=0)$$

→ Zahl der besetzten Zustände im Element d^3p :

$$\langle n \rangle \frac{2V}{(2\pi\hbar)^3} d^3p \quad (\text{Faktor 2 wegen Polarisation})$$

$$= \langle n \rangle \frac{V}{\pi^2 \hbar^3} dp p^2 \quad \varepsilon = \hbar\omega = \hbar ck = cp$$

$$= \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^2}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1} d\omega$$

$\stackrel{1}{=}$ Zahl der Zustände im Frequenzbereich $d\omega$

⇒ spektrale Energiedichte

$$u(\omega) = \frac{\hbar \omega \cdot \# \text{ Zustände in } d\omega}{\text{Volumen} \cdot d\omega}$$

→
$$u(\omega) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\hbar \omega / kT} - 1}$$

Planck'sches
Strahlungsspektr

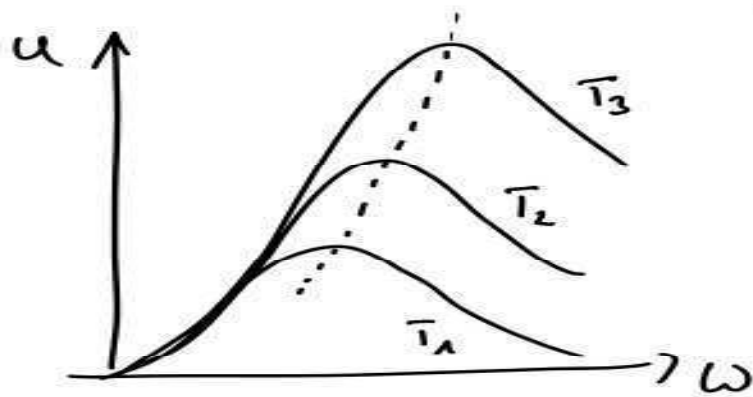
Bemerkungen:

- Grundvoraussetzung: Hamilton-Operator des
harmonischen Oszillators

↪ wie in der Quantentheorie

- $\langle u \rangle$ divergiert für $\rho \rightarrow 0$, da dann $\varepsilon \rightarrow 0$, das ist aber
nicht relevant, da # Zustände $\sim \langle u \rangle \omega^2 \rightarrow 0$

- Maximum von $u(\omega)$ hängt von \bar{T} ab:



$$\bar{T}_3 > \bar{T}_2 > \bar{T}_1$$

$$\hbar\omega_{\max} = 2,82 k\bar{T}$$

- Grenzfälle:

(i) $\hbar\omega \ll k\bar{T} \rightarrow u(\omega) = \frac{k\bar{T}\omega^2}{\pi^2 c^3}$ Rayleigh-Jeans Gesetz

$\hat{=}$ klassischer Grenzfall, da dann thermische Energie $k\bar{T}$ viel größer als Energieabstände im QO-Oszillator.

(ii) $h\nu \gg kT \rightarrow u(\nu) = \frac{h\nu^3}{\pi^2 c^3} e^{-h\nu/kT}$ Wien'sches Strahlungsgesetz

- Praktische Anwendung des Planck-Gesetzes:

Kosmische Hintergrundstrahlung

• Entstand etwa 300 000 Jahre nach Urknall nachdem Elektronen an Atome banden \Rightarrow Wertraum wird durchsichtig

• Ursprungstemp.: $T \approx 3000 \text{ K}$

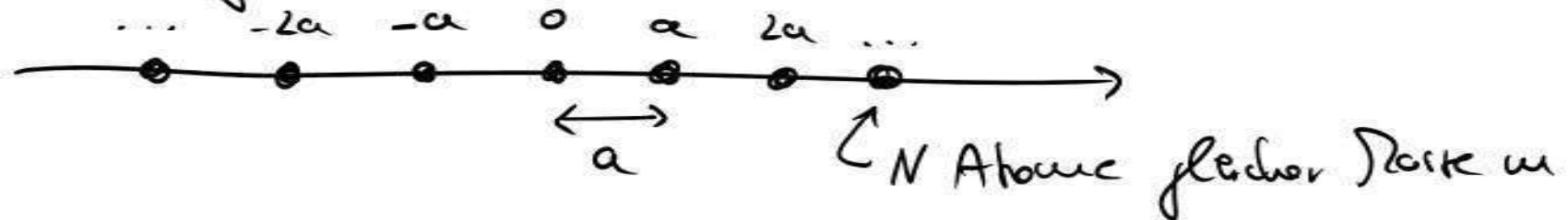
\rightarrow rotverschoben durch Doppler-Effekt des ausdehnenden Universums auf

$$T = 2,75 \text{ K}$$

7.7. Das Phononen-Gas in Festkörpern

7.7.1 Hamilton-Operator

Einfaches eindimensionales Modell: Lineare Kette
 N schwingender, miteinander wechselwirkender Atome



- jedes Atom ist mit seinen Nachbarn durch eine Federkraft $\sim \Delta x$ verbunden \Rightarrow Auslenkung eines Atoms führt zu Reaktion aller anderen Atome
- generalisierte Koordinaten $u_n(t)$ messen Auslenkung aus den jeweiligen Ruhelagen

kinetische Energie: $\frac{1}{2} m \dot{u}_n^2$

potentielle Energie: $\frac{1}{2} f \cdot (u_n - u_{n-1})^2$

$$\rightarrow H = \sum_{n=1}^N \left(\frac{m}{2} \dot{u}_n^2 + \frac{1}{2} f \cdot (u_n - u_{n-1})^2 \right) + \omega_0$$

↑
pot. Energie in
Gleichgewichtsphase

Folgt jetzt kanonische Trafo

$$u_n = \frac{1}{\sqrt{Nm}} \sum_k e^{ikna} Q_k \quad m \dot{u}_n = \sqrt{\frac{m}{N}} \sum_k e^{-ikna} P_k$$

auf die Normalkoordinaten Q_k, P_k durch und erhalte

$$H = \omega_0 + \sum_k \frac{1}{2} (P_k P_{-k} + \omega_k^2 Q_k Q_{-k}) \quad \text{mit } \omega_k = 2 \sqrt{\frac{f}{m}} \sin\left(\frac{ka}{2}\right)$$

Eigenfrequenzen des
Systems

- Bemerkungen:
- Zu den N Eigenfrequenzen ω_k des Systems gibt es N Wellenvektoren mit $|\vec{u}| \leq \pi/a$
 - Q_k und P_k können als quantenmechanische Operatoren aufgefasst werden mit $Q_k = Q_k^\dagger$ und $P_{-k} = P_k^\dagger$

$$\leadsto [Q_k, P_{k'}] = i\hbar \delta_{kk'}, \quad [Q_k, Q_{k'}] = [P_k, P_{k'}] = 0$$

Für je einen Erzeuger und Vernichter a_k ,

$$Q_k = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_k}} (a_k + a_k^\dagger) \quad P_k = -i\sqrt{\frac{\hbar m \omega_k}{2}} (a_k - a_k^\dagger)$$

erhält man:

$$H = \omega_0 + \sum_k \hbar \omega_k (\hat{n}_k + 1/2)$$

$$\text{mit } n_k = a_k^\dagger a_k$$

Die Ausgänger von H werden als Phononen bezeichnet.

Im Festkörper kann ein Atom nicht nur in eine Richtung, sondern in drei Richtungen schwingen \rightarrow zu jeder Wellenzahl \vec{k} gibt es drei Schwingungsarten, eine Longitudinale und zwei transversale Moden.

$$\Rightarrow H = \omega_0 + \sum_{\vec{k}, \lambda} \hbar \omega_{\vec{k}, \lambda} \left(n_{\vec{k}, \lambda} + \frac{1}{2} \right) =: \omega_0 + \sum_{\vec{k}} \hbar \omega_{\vec{k}} \left(n_{\vec{k}} + \frac{1}{2} \right)$$

$\hat{=}$ d.h. $\vec{k} = (\vec{k}, \lambda)$

\leadsto $3N$ Schwingungsfreiheitsgrade
im Gitter w. N Atomen

7.7.2. Thermodynamische Eigenschaften

Die freie Energie können wir analog zu den Photonen berechnen in:

$$\bar{F} = -kT \log Z = \omega_0 + \sum_k \left(\frac{\hbar \omega_k}{2} + kT \ln \left(1 - e^{-\hbar \omega_k / kT} \right) \right)$$

Die innere Energie ergibt sich aus:

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \bar{F} + TS = \bar{F} - T \left(\frac{\partial \bar{F}}{\partial T} \right)_V \\ &= \omega_0 + \sum_k \frac{\hbar \omega_k}{2} + \sum_k \hbar \omega_k \frac{1}{e^{\hbar \omega_k / kT} - 1} \\ &= \omega_0 + \bar{E}_0 + \int dE g(E) \frac{\hbar \omega}{e^{\hbar \omega / kT} - 1} \quad (1) \end{aligned}$$

mit Zustandsdichte $g(E)$ und Nullpunktenergie \bar{E}_0

Die (normierte) Zustandsdichte ist gegeben durch

$$g(E) = \frac{1}{3N} \sum_k \delta(\omega - \omega_k) \quad \text{so dass} \quad \int d\omega g(\omega) = 1$$

($3N$ Eigenfrequenzen ω_k)

Betrachte nun kleine k , dann ist

$$\omega_k \sim \sin(k) \sim k \quad \text{und wir erhalten}$$

Longitudinal: $\omega_{k,l} = c_l k$

2x transversal $\omega_{k,t} = c_t k$

mit Schallgeschwindigkeiten

c_l und c_t

$$\leadsto g(E) = \frac{1}{3N} \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k \left[\delta(\omega - c_l k) + 2 \delta(\omega - c_t k) \right]$$

$$= \frac{V}{3N} \frac{1}{2\pi^2} \int dk k^2 \left[\frac{1}{c_l} \delta(\omega/c_l - k) + \frac{2}{c_t} \delta(\omega/c_t - k) \right]$$



$$g(\mathbb{E}) = \frac{V}{N} \frac{\omega^2}{6\pi^2} \left(\frac{1}{c_e^3} + \frac{2}{c_t^3} \right) \quad \text{d.h.} \quad \sim \omega^2 \quad (2)$$

Jetzt berechnen wir $\mathbb{E}(T)$:

(i) tiefe Temperaturen:

→ große ω in (1) sind unterdrückt

→ nur kleine k tragen bei → benutze (2)

Integration liefert:

$$\mathbb{E} = \omega_0 + \mathbb{E}_0 + \frac{V\pi^2 k^4}{30 t^3} \left(\frac{1}{c_e^3} + \frac{2}{c_t^3} \right) T^4$$

(ii) große Temperaturen: $(e^{k\omega/kT} - 1)^{-1} \approx kT/k\omega$

$$\Rightarrow \mathbb{E} = \omega_0 + \mathbb{E}_0 + 3NkT$$

$$\text{mit } \int d\omega g(\omega) = 1$$

Daraus können wir die Wärmekapazität gewinnen:

$$(i) C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V, N} \sim T^3 \quad \text{Debye-Gesetz}$$

$$(ii) C_V \approx 3Nk \quad \text{Dulong-Petit-Gesetz}$$

Um zwischen diesen beiden Grenzbereichen zu interpolieren hat Debye das Modell

$$g_D(\omega) = \frac{3\omega^2}{\omega_D^3} \Theta(\omega_D - \omega)$$

$$\frac{1}{\omega_D^3} = \frac{1}{18\pi^2} \frac{V}{N} \left(\frac{1}{c_e^3} + \frac{2}{c_b^3} \right)$$

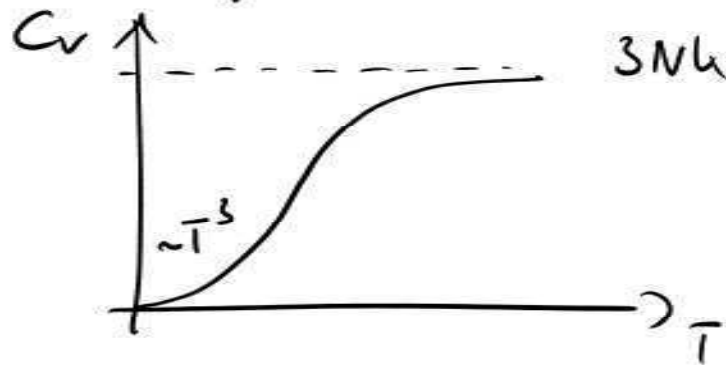
eingeführt. Es extrapoliert den Niederfrequenzansatz

(2) auf alle Frequenzbereiche und erfüllt die Normierungsbedingung $\int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega = 1$

Flugzeit in $E(T)$ ergibt sich

$$E = \omega_0 + \bar{E}_0 + 3NkT D\left(\frac{\hbar\omega_0}{kT}\right) \quad \text{mit } D(x) = \frac{3}{x^2} \int_0^x \frac{dy y^3}{e^y - 1}$$

Für die spezifische Wärme erhält man



\triangleq Wärmekapazität
eines Isolators

Vergleich der Debye-Näherung mit Realität:



- oft sehr gute Näherung!
 - reale Abweichungen durch $\omega_k \neq k$ für bestimmte Bereiche von k
- „van Hove Singularitäten“

8. Phasenübergänge

8.1. Allgemeine Begriffe

Phasenübergänge gehören zu den wichtigsten und interessantesten Phänomenen der statistischen Physik. Im Folgenden wollen wir einige der zentralen Begriffe dieses Feldes diskutieren.

Phasen: Zustandsformen der Materie, die klar voneinander durch sogenannte Ordnungsparameter unterschieden werden können.

Ordnungsparameter sind z.B.

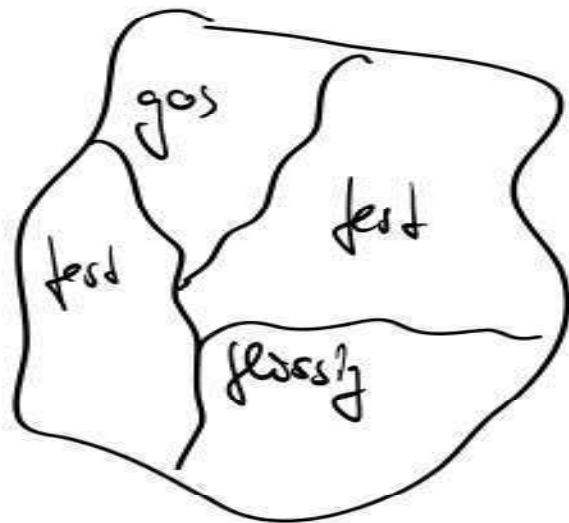
- (1) Dichte : Gas \leftrightarrow Flüssigkeit \leftrightarrow Festkörper
- (2) Magnetisierung: Paramagnet \leftrightarrow Ferromagnet
- (3) Elektrische Leitfähigkeit: Isolator \leftrightarrow Metall \leftrightarrow Supraleiter
- (4) Kristallstruktur

Übergänge zwischen den Phasen werden charakterisiert durch das Verhalten des Ordnungsparameters im durch äußere Parameter wie Druck, Temperatur oder chemisches Potential gesteuerten Übergangsbereich zwischen den Phasen.

8.1.1. Gibbs'sche Phasenregel

Bevor wir uns an einem Beispiel orientieren wollen wir die Gibbs'sche Phasenregel ableiten.

Betrachte dazu n chemisch verschiedene Stoffe, die sich in r Phasen befinden können. Fest seien die Teilchenzahlen $N^{(1)} \dots N^{(n)}$ der verschiedenen Stoffe, nicht aber deren Verteilung in die r Phasen.



Im Gleichgewicht gilt:

T, p und μ müssen überall für alle Komponenten gleich sein

(vgl. Kapitel 3)



$$\rightarrow T_1 = T_2 = \dots = T_r = T$$

$$p_1 = p_2 = \dots = p_r = p$$

→ verbleibende Freiheitsgrade des Systems

$$\left. T, p, N_1^{(1)}, \dots, N_r^{(1)}, \dots, N_1^{(u)}, \dots, N_r^{(u)} \right\} 2 + u \cdot r$$

Diese sind aber nicht unabhängig.

Das System wird vollständig beschrieben durch

$$T, p, \mu_i^{(u)} \text{ mit } i=1..r \text{ und } u=1..u$$

Jede intensive Variable $\mu_i^{(u)}$ hängt nicht von den (extensiven) Teilchenzahlen, sondern von den (intensiven) Konzentrationen $c_i^{(u)}$ ab.

Für diese gilt:

$$c_i^{(u)} = \frac{N_i^{(u)}}{N_i} ; \sum_{u=1}^u c_i^{(u)} = 1 \quad \text{in jeder Phase } i$$

d.h. wir erhalten r Nebenbedingungen beim Übergang von $N_i^{(u)}$ zu $\mu_i^{(u)}$

Zusätzlich gelten im Gleichgewicht:

$$\left. \begin{array}{l} \mu_1^{(1)} = \dots = \mu_r^{(1)} \\ \vdots \\ \mu_1^{(u)} = \dots = \mu_r^{(u)} \end{array} \right\} u(r-1) \text{ Bedingungen}$$

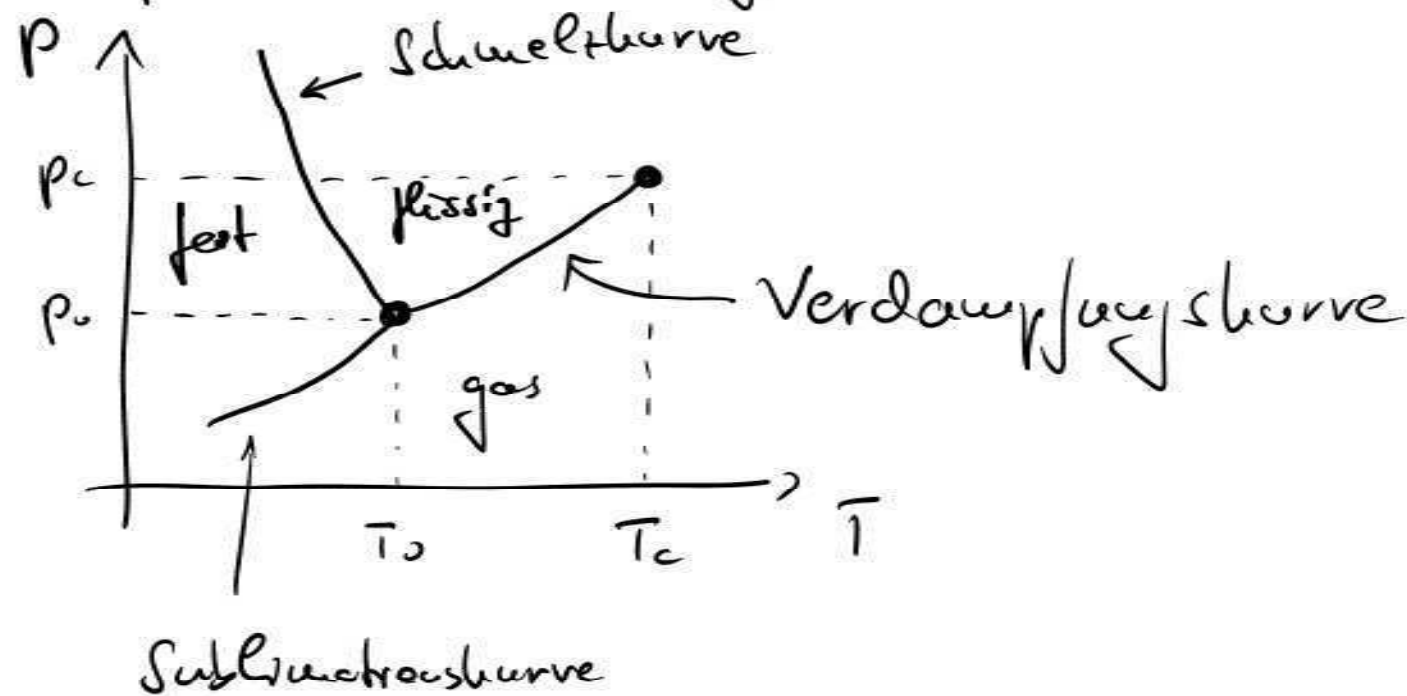
\Rightarrow

$$\text{Zahl der Freiheitsgrade } f = 2 + ur - r - u(r-1)$$

$$\rightarrow \boxed{f = 2 + n - r}$$

Gibbs'sche
Phasenteile

Beispiel: Phasendiagramm von Wasser



Wasser ist einhauigenartig $\rightarrow n=1 \rightarrow f=3-r$

- Auf den Übergangskurven zwischen zwei Phasen (Schmelzen, Verdampfen, Sublimieren) gilt: $f = 3 - 2 = 1$, d.h. ein externer Parameter (Druck oder Temperatur) ist noch frei.
- Innerhalb einer Phase gilt $f = 3 - 1 = 2$, d.h. Druck und Temperatur sind frei, alle $\mu_i^{(a)}$ festgelegt
- Im Tripelpunkt (p_0, T_0) sind drei Phasen im Gleichgewicht, $f = 0$
- Der kritische Punkt (p_c, T_c) ist ein Spezialfall, dort treffen sich die flüssige Phase, die gasförmige, und

eine Region in der nicht mehr zwischen flüssig und gasförmig unterschieden werden kann.

8.1.2 Dampfdruck-Kurve (Clausius-Clapeyron)

Betrachte Übergang zwischen Flüssigkeit (f) und Gas (g) in einem Einkomponentigen System.

Es gilt $\mu_f(T, p) = \mu_g(T, p)$

auf der Übergangskurve $p_0(T)$.

Da sich N entlang der Kurve nicht ändert gilt für die freie Enthalpie $G(T, p, N)$:

$$dG = -S dT + V dp = N dp$$

$$\Rightarrow -S_f d\bar{T} + V_f dp = -S_g d\bar{T} + V_g dp$$

$$\rightarrow \boxed{\frac{dp}{d\bar{T}} = \frac{S_g - S_f}{V_g - V_f}} \quad \text{auf der Kurve } p_0(T)$$

Das ist die Clausius-Clapeyron-Gleichung.

• flüssig \rightarrow gasförmig: $\left. \begin{array}{l} \Delta S = S_g - S_f > 0 \\ \Delta V = V_g - V_f > 0 \end{array} \right\} \frac{dp}{d\bar{T}} > 0$

• fest \rightarrow flüssig: $\Delta S > 0$

meist: $\Delta V > 0$

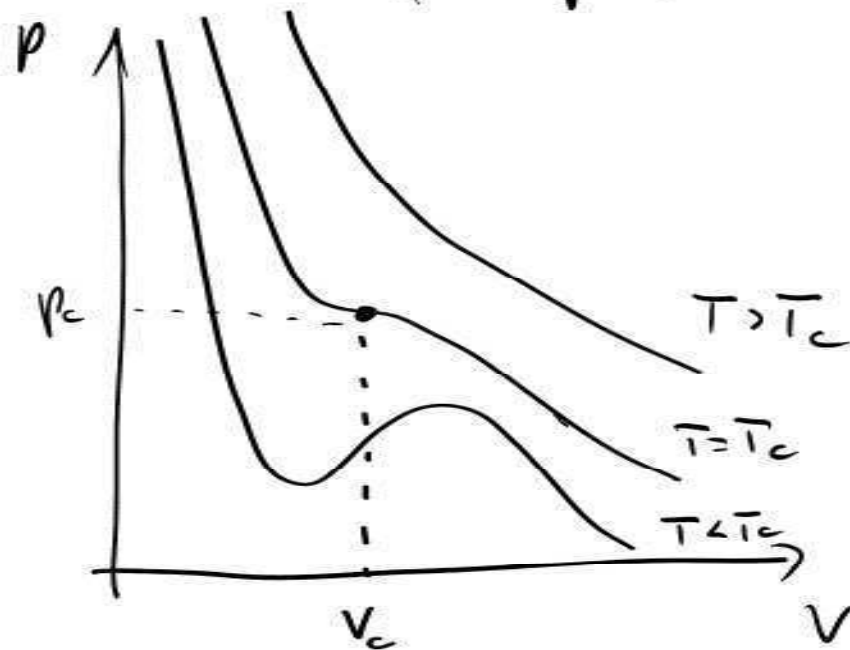
aber: $\Delta V < 0$ bei Wasser: Anomalie

$$\Rightarrow \frac{dp}{d\bar{T}} < 0 \text{ im Diagramm in Kap. 8.1.1.}$$

8.2. Ordnungen von Phasenübergängen

Wir betrachten zunächst nochmal das van-der-Waas-Gas aus Kapitel 7.1.

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = NkT$$



Für $T < T_c$ gibt es
ein Gebiet mit

$$\frac{\partial p}{\partial v} > 0 \rightarrow \text{instabil}$$

→

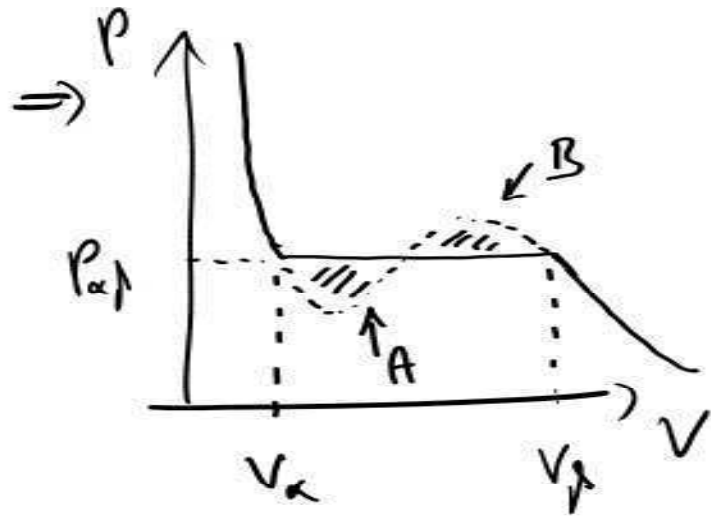
Bei der Ableitung der Zustandsgleichung sind wir von einem homogenen Zustand des Gases ausgegangen. Tatsächlich handelt es sich hier aber um ein Zwe-Phasen-Gebiet in dem Flüssigkeit und Gas miteinander koexistieren.

→ Modifikation der Isothermen nötig!

Aus $\mu_l(T, p) = \mu_g(T, p)$ (vgl. 8.1) sehen wir, dass

in einem solchen Gebiet der Druck nur von der Temperatur und damit nicht von Volumen abhängt.

⇒ horizontale Isothermen im
Zwe-Phasen-Gebiet.



$$\mu_f(T, p_{\alpha\beta}) = \mu_g(T, p_{\alpha\beta})$$

an V_{α} : alle N flüssig

an V_{β} : alle N gasförmig

$$\rightarrow G_{\alpha}(T, p_{\alpha\beta}) = G_{\beta}(T, p_{\alpha\beta})$$

freie Enthalpie

$$\begin{aligned} \Rightarrow \bar{F}_{\alpha} - \bar{F}_{\beta} &= -p_{\alpha\beta} V_{\alpha} + p_{\alpha\beta} V_{\beta} \\ &= p_{\alpha\beta} (V_{\beta} - V_{\alpha}) \end{aligned}$$

$$\left(\begin{array}{l} \bar{F} = -pV + G \\ \text{vgl. Kap. 6.3} \end{array} \right)$$



Aus der ursprünglichen van-der-Waals-Kurve erhält man mit $dF = -pdV$:

$$\bar{F}_\alpha - \bar{F}_\beta = - \int_{V_\beta}^{V_\alpha} p dV = \int_{V_\alpha}^{V_\beta} p dV \quad \text{mit } p(V) \text{ aus van-der-Waals}$$

$$\Rightarrow p_{\alpha\beta} (V_\beta - V_\alpha) = \int_{V_\alpha}^{V_\beta} p dV$$

$$\Rightarrow \boxed{\text{Fläche A} = \text{Fläche B}}$$

Das ist die sogenannte Maxwell-Konstruktion, aus der sich die Lage von $p_{\alpha\beta}$ eindeutig bestimmen lässt.

Bemerkung:

- Neun Kurven zeigen, dass entlang der Horizontale bei p_{at} die freie Energie minimal ist. \rightarrow stabile
- Im two-Phasengebiet führt eine Wärmezufuhr ausschließlich dazu, dass Flüssigkeit in Gas umgewandelt wird, d.h. zum Überwinden der attraktiven Wechselwirkungskräfte zwischen den Teilchen
 \rightarrow "Umwandlungswärme" bzw. "latente Wärme"
- Durch die Umwandlung steigt die Entropie, d.h. $S_g - S_l > 0$ und das Volumen $V_g - V_l > 0$
(vgl. Clausius-Clapeyron)

Aus der freien Enthalpie erhält man S, V über:

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

\Rightarrow Da S und V untefy auf der Phasen-
grenze im p - T -Diagramm sind auch die
ersten Ableitungen der freien Enthalpie G untefy!

Einen solchen Phasenübergang nennt man

Phasenübergang 1. Ordnung

Flu

Phasenübergang 2. Ordnung

Beit vor, wenn sich zwar S und V stetig ändern, aber deren Ableitungen nicht.
Dies sind die Response-Funktionen

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = - T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p \quad \text{spez. Wärme}$$

$$\kappa_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right)_T \quad \begin{array}{l} \text{isotherme} \\ \text{Kompressibilität} \end{array}$$

Im van-der-Waals Gas findet ein solcher Übergang am kritischen Punkt T_c, p_c, V_c statt.
 Betrachte z.B. isotherme Kompressibilität:

$$(K_T)^{-1} = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = n \left(\frac{\partial p}{\partial n} \right)_T \quad u = \frac{N}{V}, \quad N = \text{const.}$$

Mit der van-der-Waals-Gleichung folgt:

$$\begin{aligned} n \frac{\partial p}{\partial n} &= n \frac{\partial}{\partial n} \left\{ \frac{NkT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \right\} && b = N \cdot V_{\text{molekül}} \\ & && = N \cdot b_0 \\ & && a = N^2 \cdot a_0 \quad \text{vgl. S.137} \\ &= n \frac{\partial}{\partial n} \left\{ \frac{nkT}{1-ub_0} - u^2 a_0 \right\} \\ &= \frac{nkT}{1-ub_0} + \frac{u^2 b_0 kT}{(1-ub_0)^2} - 2u^2 a_0 = \frac{nkT}{(1-ub_0)^2} - 2u^2 a_0 \end{aligned}$$

An (T_c, p_c) gilt (vgl. Kap. 7.1): $u_c = \frac{N}{V_c}$

$$p_c = \frac{a}{3V_c^2} = \frac{ab}{V_c^3} \rightarrow p_c = \frac{a_0 u_c^2}{3} = a_0 b_0 u_c^3 \rightarrow u_c = \frac{1}{3b_0}$$

$$T_c = \frac{3V_c - b}{Nk} p_c = \frac{p}{27} \frac{a_0}{b_0} \frac{1}{k}$$

Für u_c ergibt sich dann: $(T \rightarrow T_c)$

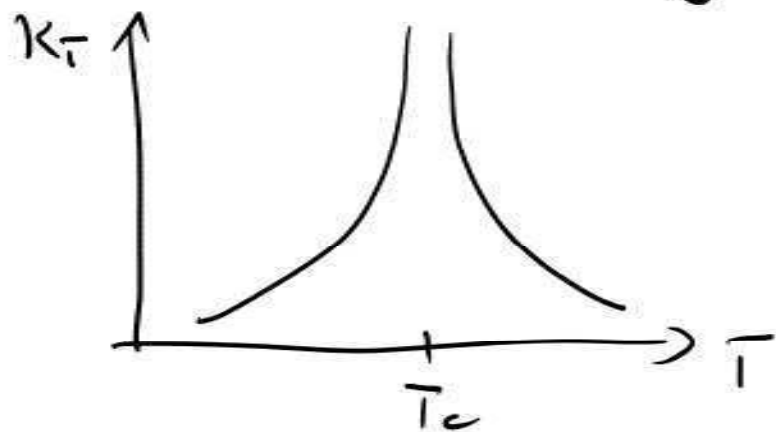
$$(K_T)^{-1} = u_c \frac{\partial p}{\partial u} \Big|_{u_c = \frac{1}{3b_0}} = \frac{1}{3b_0} \left(\frac{9}{4} kT - \frac{2}{3} \frac{a_0}{b_0} \right)$$

$$= \frac{3}{4} \frac{k}{b_0} (T - T_c)$$

d.h.

$$K_T = \frac{3}{4} \frac{k}{b_0} (T - T_c)^{-\gamma} \quad \text{mit } \gamma = 1$$

Die Größe δ wird als „kritischer Exponent“ bezeichnet. Solche Größen sind charakteristisch für Phasenübergänge zweiter Ordnung.



Wir finden also, dass K_T an T_c divergiert und damit unendlich ist, $K_T \sim |T - T_c|^{-\delta}$

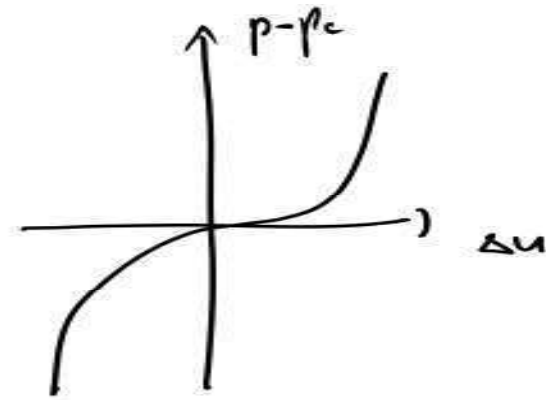
Für $p = p_c$ betrachten wir p als Funktion von u für kleine Abweichungen $\Delta u = u - u_c$:

$$p - p_c = \frac{g a_0}{27 b_0} \frac{u}{1 - b_0 u} - a_0 u^2 - \frac{a_0}{27 b_0^2} = \frac{a_0}{2} \frac{\Delta u^3}{u_c - \Delta u/2} \sim \Delta u^3$$

d.h. $|p - p_c| \sim |\Delta u|^\delta$

bzw. $|\Delta u| \sim |p - p_c|^{1/\delta}$

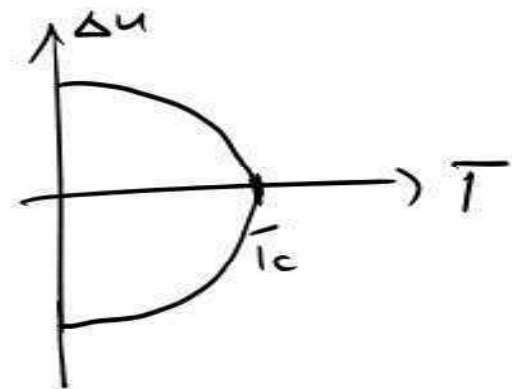
mit dem kritischen Exponenten $\delta = 3$



Analog findet man für Δu als Funktion von T an $p = p_c$:

$$\Delta u \sim (\bar{T}_c - T)^\beta$$

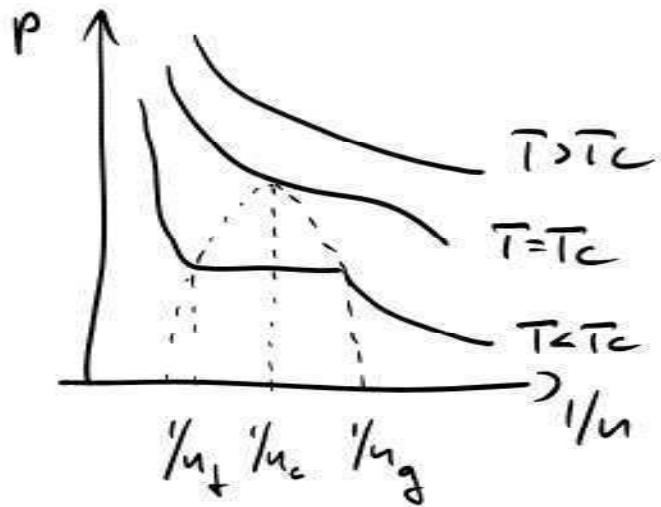
mit dem kritischen Exponenten $\beta = 1/2$



D.h. die kritischen Exponenten des van-der-Waals-Gas an (\bar{T}_c, p_c) sind:

$$\delta = 3, \quad \beta = 1/2$$

Die relative Teilchendichte $\Delta u = u - u_c$
 bzw. $\Delta u = u_f - u_g$ spielt die Rolle eines
Ordnungsparameters im Flüssig-Gas-Übergang:



unterhalb T_c :

$\Delta u > 0$: Flüssigkeit

$\Delta u < 0$: Gas

an T_c :

$\Delta u = 0$

oberhalb T_c bedeutungslos.

8.3. Korrelationsfunktionen und Skalengesetze

8.3.1. Korrelationsfunktionen

Eine wichtige Größe, die das Verhalten eines thermodynamischen Systems in der Nähe eines Phasenübergangs beschreibt ist die Korrelationsfunktion einer Größe X :

$$g(\vec{r}, \vec{r}') = \langle X(\vec{r}) X(\vec{r}') \rangle - \langle X(\vec{r}) \rangle \langle X(\vec{r}') \rangle$$

$$\text{mit } X = \int d^3r x(\vec{r}) \quad \text{d.h. } x(\vec{r}) \text{ ist Dichte von } X$$

$g \neq 0$ gdw. $x(\vec{r})$ und $x(\vec{r}')$ miteinander korreliert sind.

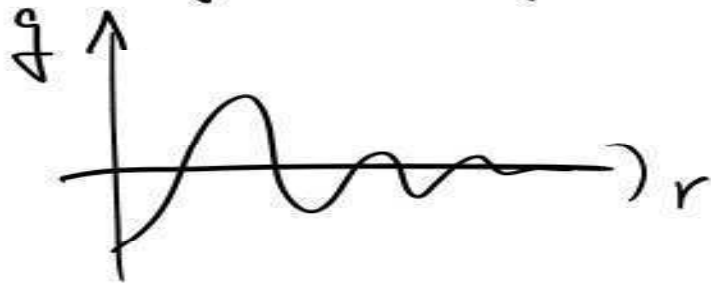
Beispiele:

1) Dichte-Korrelationen:

$\chi(\vec{r}) = u(\vec{r})$ Teilchendichte

$$g(\vec{r}, \vec{r}') = \langle u(\vec{r}) u(\vec{r}') \rangle - \langle u(\vec{r}) \rangle \langle u(\vec{r}') \rangle$$

$g(\vec{r}, \vec{r}')$ oft homogen, d.h. $g(\vec{r}, \vec{r}') = g(|\vec{r} - \vec{r}'|)$



typisches oszillatorisches

Verhalten, wobei Amplitude

immer schwächer wird,

$$\langle u(\vec{r}) u(\vec{r}') \rangle \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \langle u(\vec{r}) \rangle \langle u(\vec{r}') \rangle = \left(\frac{N}{V} \right)^2$$

2) Spin-Korrelationen

Betrachte einfaches Modell für Ferro- oder Antiferromagneten.

$$H = -J \sum_{ij} S_i S_j - \mu B_0 \sum_i S_i \quad S_i = \pm 1$$

paarweise Wechselwirkung
der Spins untereinander
mit Stärke J

Einfluss eines äußeren
Magnetfelds $B_0 = \mu_0 H_0$
auf die ungen. Momente
 $\mu_i = \mu S_i$

→ „Ising-Modell“

↑ ↓ ↑ ↑ ↑ ↓ ↑ ↓ ...
i = 1 2 3 4 5 6 7 8 ...

Die physikalische Größe, die wir beobachten wollen ist das gesamte magnetische Moment

$$X = m = \mu \sum_i S_i \quad \text{mit Dichte } x(\vec{r}_i) = \mu S_i$$

$$\rightarrow g_{ij} = \langle S_i S_j \rangle - \langle S_i \rangle \langle S_j \rangle$$

Nun kann außerdem zeigen, dass in der Nähe von Phasenübergängen Korrelationsfunktionen näherungsweise

durch
$$g(\vec{r}, \vec{r}') \sim \frac{\exp\left(-\frac{|\vec{r} - \vec{r}'|}{\xi(T)}\right)}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$
 gegeben sind.

Die Korrelationslänge $\xi(T)$ ist ein Maß für die Reichweite von Korrelationen.

Für das Ising-Modell wollen wir nun einen Zusammenhang zwischen $g(\bar{r}, \bar{r}')$ und der isothermen Suszeptibilität χ_T herleiten.

$$Z(T, B_0) = \text{Sp} e^{-\beta H} = \sum_{\{s_i\}} \exp[-\beta(-J \sum_{ij} s_i s_j - \mu B_0 \sum_i s_i)]$$

$$\begin{aligned} \rightarrow u &= \frac{1}{Z} \sum_{\{s_i\}} \left(\mu \sum_i s_i \right) \exp[\beta J \sum_{ij} s_i s_j + \beta \mu B_0 \sum_i s_i] \\ &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial B_0} \ln Z(T, B_0) = \left\langle \mu \sum_i s_i \right\rangle = \mu \sum_i \langle s_i \rangle \end{aligned}$$

$$\rightarrow \chi_T = \frac{\mu_0}{V} \left(\frac{\partial u}{\partial B_0} \right)_T = \frac{\mu_0}{V} \left\{ -\frac{1}{Z} \cdot \beta \sum_{\{s_i\}} \left(\mu \sum_i s_i \right) \cdot \sum_{\{s_i\}} \left(\mu \sum_i s_i \right) \exp[\beta J \sum_{ij} s_i s_j + \beta \mu B_0 \sum_i s_i] \right\}$$

$$\chi_T = \beta \mu^2 \frac{\mu_0}{V} \sum_{ij} g_{ij}$$

"Fluktuations-Dispersions-Theorem"

d.h. Suszeptibilität und Spinkorrelationen hängen zusammen.

Betrachte nun χ_T für Phasenübergang 2. Ordnung:

Experiment: χ_T divergiert, vgl. χ_T aus Kap. 8.2.

aber: jeder Term auf der rechten Seite ist endlich,

$$\text{da } -1 \leq \langle S_i S_j \rangle \leq +1 \Rightarrow |g_{ij}| \leq 2$$

- ⇒
- # Gitterplätze muss unendlich groß sein!
 - Korrelationslänge muss divergieren da nur dann unendlich viele Terme auf rechter Seite $\neq 0$ sind

D.h. steht gewissermaßen kann ein Phasenübergang 2. Ordnung nur im thermodynamischen Limes $N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$, $N/V = n = \text{const.}$ auftreten.

Es gilt dann: $\xi(T) \xrightarrow{T \rightarrow T_c} \infty$

Man spricht von kritischen Fluktuationen.

z.B. $\left| \frac{T - T_c}{T_c} \right| \approx 10^{-2} \leftrightarrow \xi \approx 100 \text{ \AA}$

d.h. ξ wird wiel größer als der typische Bereich mikroskopischer Wechselwirkungen.

\Rightarrow Physik des 2. Ordnungsphasenübergangs ist universell
d.h. unabhängig von mikroskopischer Wechselwirkung

8.3.2. Kritische Exponenten

Die Physik sehr großer Korrelationslängen wird als „kritische Phänomene“ betrachtet; kritische Exponenten spielen hier eine wichtige Rolle.

Folgt reduzierte Temperatur ε :

$$\varepsilon = \frac{T - T_c}{T_c}$$

Dann können typische physikalische Observable in der Nähe von T_c geschrieben werden als:

$$F(\varepsilon) = a \varepsilon^\varphi (1 + b \varepsilon + \dots) \quad \varepsilon \rightarrow 0$$

so dass $F(\varepsilon) \sim \varepsilon^\varphi$

im kritischen Bereich nahe T_c .

Allgemein definiert man kritische Exponenten

$$\varphi = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \frac{\ln |F(\varepsilon)|}{\ln \varepsilon} \quad \varphi' = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^-} \frac{\ln |F(\varepsilon)|}{\ln(-\varepsilon)}$$

und es kann $\varphi = \varphi'$ sein, muss aber nicht.

Beispiele für kritische Exponenten haben wir in Kapitel 8.2. für das van-der-Waals-Gas kennen gelernt.

9. Kinetische Theorie: Boltzmann-Gleichung

Ziel: Beschreibung von Nicht-Gleichgewichtsverhalten
thermodynamischer Systeme wie z.B.

Strömungen in Flüssigkeiten und Gasen

Dies kann auf unterschiedlichen Ebenen erfolgen:

- mikroskopische Beschreibung: Stoßprozesse auf und
elementarer Wechselwirkungen

- makroskopische Beschreibung durch Kontinuums-
mechanik: Navier-Stokes-Gleichungen

Zwischen diesen Extremen steht die meso-
 skopische Beschreibung durch die
 Boltzmann-Gleichung. Hier werden auf
 mikroskopischer Ebene nur zwei-Teilchen-
 Stöße betrachtet. Diese Näherung ist dann
 gut, wenn die Zeit $\tilde{\tau}$ zwischen den Stößen viel
 größer als die Zeit $\tilde{\tau}_c$ der Stöße selber ist,

$$\tilde{\tau} \gg \tilde{\tau}_c \approx \frac{r_c}{\bar{v}} \leftarrow \text{Reichweite der WW}$$

$$\leftarrow \text{mittlere Geschwindigkeit}$$

\leadsto verdünntes, klassisches Gas

9.1. Herleitung der Boltzmann Gleichung

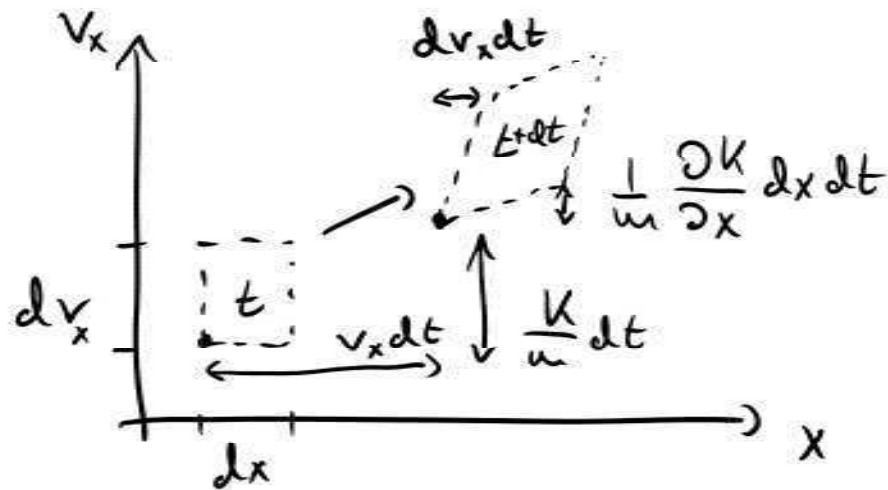
Zentrales Element: Ein-Teilchen-Verteilungsfunktion

$\int f(\vec{x}, \vec{v}, t) d^3x d^3v = \# \text{ Teilchen im Volumen } d^3x \text{ um } \vec{x}$
mit Geschwindigkeit d^3v um \vec{v}

$$\int \int f(\vec{x}, \vec{v}, t) d^3x d^3v = N$$

- Der Raum $\{\vec{x}, \vec{v}\}$ heißt μ -Raum
- Verwende $\vec{v} = \vec{p}/m$ anstatt Impulse
- $d^3x d^3v$ groß gegenüber Teilchen aber klein gegenüber makroskopischen Skalen

Betrachte Bewegung eines Elements $d^3v d^3x$ in $[t, t+dt]$:



$$\frac{dv}{dt} = \frac{1}{m} \frac{dp}{dt} = \frac{K}{m}$$

$$K(x+dx) = K + \frac{\partial K}{\partial x} dx$$

Volumina zu $t, t+dt$ sind gleich: $d^3x d^3v = d^3x' d^3v'$

$N = N'$ außer es finden Stoßprozesse statt \Rightarrow

$$\left[\int (\vec{x} + \vec{v} dt, \vec{v} + \frac{\vec{K}}{m} dt, t+dt) - \int (\vec{x}, \vec{v}, t) \right] d^3x d^3v = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{Stoß}} dt d^3x d^3v$$

Durch Taylor-Entwicklung der Cuben links erhalten wir:



$$\left(\vec{v} \vec{\nabla}_x + \frac{k_B}{m} \vec{\nabla}_v + \frac{\partial}{\partial t} \right) f(\vec{x}, \vec{v}, t) = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{Sto}}$$

Boltzmann-
Gleichung

Strömungsterm

Stoßterm

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{Sto}} =: g - v$$

mit $g d^3x d^3v$: „Gewinn“, d.h. Teilchen
die durch Stöße in $d^3x d^3v$
hineingeschleudert werden

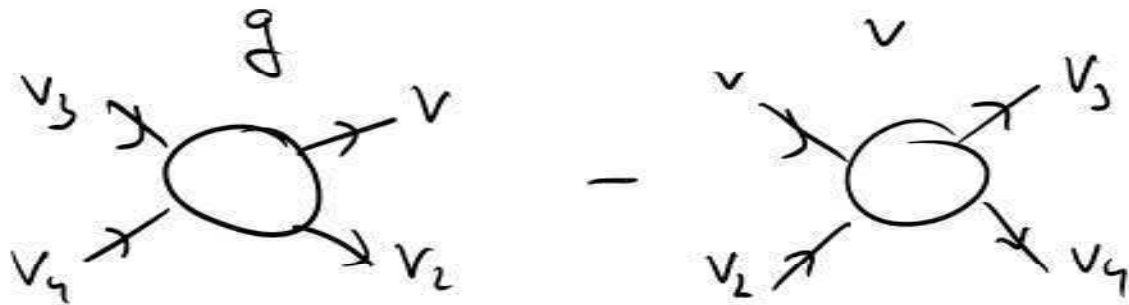
$v d^3x d^3v$: „Verlust“ analog Gewinn

[Annahme: $d^3x d^3v$ so klein, dass jeder Stoß zu einem
Wechsel des g -Volumenelements führt.]

Für den Stoßterm machte Boltzmann den
 „Stoßtahlansatz“:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Stoß}} = \int d^3v_2 d^3v_3 d^3v_4 \left[\omega(\vec{v}_3, \vec{v}_4; \vec{v}, \vec{v}_2) \cdot f(\vec{x}, \vec{v}_3, t) f(\vec{x}, \vec{v}_4, t) \right. \\ \left. - \omega(\vec{v}, \vec{v}_2; \vec{v}_3, \vec{v}_4) \cdot f(\vec{x}, \vec{v}, t) f(\vec{x}, \vec{v}_2, t) \right]$$

$\omega(\vec{v}, \vec{v}_2, \vec{v}_3, \vec{v}_4)$: Wkt. eines Stoßes mit Eingangsgeschwindig-
 keiten \vec{v}, \vec{v}_2 und Ausgangsgeschw. \vec{v}_3, \vec{v}_4



- Es gilt:
- $\omega(\vec{v}_1, \vec{v}_2; \vec{v}_3, \vec{v}_4) = \omega(\vec{v}_2, \vec{v}_1; \vec{v}_3, \vec{v}_4)$
 - $\omega(-\vec{v}_1, -\vec{v}_2; -\vec{v}_3, -\vec{v}_4) = \omega(\vec{v}_1, \vec{v}_2; \vec{v}_3, \vec{v}_4)$ Inversion
 - $\omega(\vec{v}_1, \vec{v}_2; \vec{v}_3, \vec{v}_4) = \omega(-\vec{v}_3, -\vec{v}_4, -\vec{v}_1, -\vec{v}_2)$ Zeitumkehr

$$\Rightarrow \omega(\vec{v}_1, \vec{v}_2, \vec{v}_3, \vec{v}_4) = \omega(\vec{v}_3, \vec{v}_4, \vec{v}_1, \vec{v}_2)$$

\Rightarrow

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \vec{\nabla}_x + \frac{k}{m} \vec{\nabla}_v \right] f(\vec{x}, \vec{v}, t) = \int dv_2 \int dv_3 \int dv_4 \omega(\vec{v}, \vec{v}_2; \vec{v}_3, \vec{v}_4) \cdot \left[f(\vec{x}, \vec{v}_3, t) f(\vec{x}, \vec{v}_4, t) - f(\vec{x}, \vec{v}_2, t) f(\vec{x}, \vec{v}, t) \right]$$

\leadsto nicht lineare Integral-Differentialgleichung

9.2. Folgerungen: H-Theorem und Irreversibilität

Behauptung: Die Boltzmann-Gleichung beschreibt irreversibles Streben des Systems ins thermodynamische Gleichgewicht.

Zum Beweis führe die H-Entropie ein:

$$H(\vec{x}, t) = \int d^3v f(\vec{x}, \vec{v}, t) \log(f(\vec{x}, \vec{v}, t)) \quad f := f(\vec{x}, \vec{v}, t)$$

$$\dot{H}(\vec{x}, t) = \int d^3v f (1 + \log f) \dot{f} \quad \text{verwende Boltzmann}$$

$$= - \int d^3v (1 + \log f) (\vec{v} \vec{\nabla}_x + \frac{k}{m} \vec{\nabla}_v) f - \overline{I}_{\text{Stoß}}$$

$$= - \vec{\nabla}_x \int d^3v (f \log f) \vec{v} - \overline{I}_{\text{Stoß}}$$

$$\text{da } \int d^3v \vec{\nabla}_v \dots = \int_{\partial \vec{v}} \vec{v} \dots \stackrel{243}{=} 0$$

Dah $\vec{j}_H(\vec{x}, t) := \int d^3v \sqrt{\rho_0} \vec{v} \sqrt{\rho_0}$ folgt:

$$\dot{H}(\vec{x}, t) = -\vec{\nabla}_x \cdot \vec{j}_H(\vec{x}, t) - \frac{\dot{I}}{I_{\text{rot}}}$$

↑
Änderung der Entropie
aufgrund von Strömung

↑ Änderung aufgrund von
Stößen

Vorgehen von $\frac{\dot{I}}{I_{\text{rot}}}$:

$$\begin{aligned} \frac{\dot{I}}{I_{\text{rot}}} &= \int d^3v_1 d^3v_2 d^3v_3 d^3v_4 \omega(\vec{v}_1, \vec{v}_2, \vec{v}_3, \vec{v}_4) (v_1 v_2 - v_3 v_4) (1 + \log v_1) \\ &= \frac{1}{4} \int \text{"} \text{"} \text{"} \text{"} \text{"} ((1 + \log v_1) + (1 + \log v_2) \\ &\quad - (1 + \log v_3) - (1 + \log v_4)) \\ &= \frac{1}{4} \int \text{"} \text{"} \text{"} \text{"} \text{"} \log(v_1 v_2 / v_3 v_4) \end{aligned}$$

$\frac{\dot{I}}{I_{\text{rot}}} \geq 0$ da $(x-y) \log(x/y) \geq 0$

Diskussion:

(i) Spezialfall $\int(\vec{x}, \vec{v}, t) = \int(\vec{v}, t) \Rightarrow \vec{\nabla}_x \vec{j}_H(\vec{x}, t) = 0$

$\rightarrow \dot{H} = -\underline{I} \leq 0$ d.h. H strebt Minimum zu.

\leadsto am Min. feld: $\int \hat{=} \text{Maxwell-Verteilung } (\rightarrow \text{g.z.})$
 $\hat{=} \text{Gleichgewicht!}$

(ii) System \in in Volumen V abgeschlossen, dann

$$\int_V d^3x \vec{\nabla}_x \vec{j}_H(\vec{x}, t) = \int_{\partial V} d\vec{l} \vec{j}_H(\vec{x}, t) = 0$$

$$\rightarrow \dot{H}_H = \int d^3x \dot{H}(\vec{x}, t) = - \int d^3x \underline{I} \leq 0$$

d.h. Abnahme der H -Entropie $\hat{=} \text{Irreversibilität } \checkmark$

9.3. Erhaltungsgrößen und -sätze

Teilchenzahldichte $n(\vec{x}, t) = \int d^3v f$

Impulsdichte $mn(\vec{x}, t) \cdot u(\vec{x}, t) = m \int d^3v \vec{v} f$

↑
mittlere lokale Geschwindigkeitsdichte

Energiedichte

$$\frac{u(\vec{x}, t) m u^2(\vec{x}, t)}{2} + u(\vec{x}, t) e(\vec{x}, t) = \int d^3v \frac{m v^2}{2} f$$

↑
kin. Energie der lokalen Strömung

↑
mittlere kin. Energie im lokalen Ruhesystem

wird $v = u + \phi$
↑
Relativgeschwindigkeit

Außerdem verschwindet der Stoßterm, wenn
für alle Stoffe $\rho_1 \rho_2 - \rho_3 \rho_4 = 0$ gilt, d.h.

$$\rho_1 \rho_2 + \rho_3 \rho_4 - \rho_3 \rho_3 - \rho_4 \rho_4 = 0$$

Dies gilt gdw. ρ_j eine Linearkombination der

ρ_j Stoßinvarianten $X_i = m v_i \quad i=1,2,3$

$$X_4 = m v^2 / 2$$

$$X_5 = 1$$

ist, d.h.

$$\rho_j(\vec{x}, \vec{v}, t) = \alpha(\vec{x}, t) + \beta(\vec{x}, t) \left(\vec{u}(\vec{x}, t) \cdot m \vec{v} - \frac{m}{2} v^2 \right)$$

Dies kann umgeschrieben werden in

$$f(\vec{x}, \vec{v}, t) = n(\vec{x}, t) \left(\frac{m}{2\pi kT(\vec{x}, t)} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m}{2kT(\vec{x}, t)} (\vec{v} - \vec{u}(\vec{x}, t))^2 \right)$$

wird $T(\vec{x}, t) = \frac{1}{k\beta(\vec{x}, t)}$ lokale Temperatur

$n(\vec{x}, t) = \left(\frac{2\pi}{m\beta(\vec{x}, t)} \right)^{3/2} \exp\left(\alpha(\vec{x}, t) + \beta(\vec{x}, t) \frac{m\vec{u}^2(\vec{x}, t)}{2} \right)$
lokale Teilchendichtedichte

\int^e heißt lokale Maxwell-Verteilung, da lokal idealisiert

wird Maxwell $\int^o = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp(-mv^2/2kT)$

\int^e löst Boltzmann-Gleichung im Gleichgewicht, d.h. wenn Erhaltungskräfte verschwinden.

\leadsto Boltzmann-Gleichung und beliebig inhomogener
 Anfangsverteilung relaxiert irgendwann ins
 Gleichgewicht mit Maxwell-Verteilung und $g=v$.

Zur Herleitung der Erhaltungssätze benutzen wir
 die Stosinvarianten:

$$n(\vec{x}, t) = \int d^3v \chi_5 f$$

$$u n(\vec{x}, t) u_i(\vec{x}, t) = \int d^3v \chi_i f$$

$$u(\vec{x}, t) \left(\frac{m \vec{u}^2(\vec{x}, t)}{2} + e(\vec{x}, t) \right) = \int d^3v \chi_4 f$$

Leite jetzt Bewegungsgleichungen für Erhaltungspotential aus Boltzmann-Gleichung ab:

$$\int d^3v \chi_\alpha(\vec{v}) \left[\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla}_x + \frac{\vec{v}}{m} \cdot \vec{\nabla}_v \right] f(\vec{x}, \vec{v}, t) = 0, \text{ da}$$

$$\begin{aligned} & \int d^3v d^3v_2 d^3v_3 d^3v_4 \omega(v, v_2, v_3, v_4) (\sqrt{v_2} - \sqrt{v_4}) \chi_\alpha \\ &= \frac{1}{4} \int \dots \dots (\sqrt{v_2} - \sqrt{v_4}) (\chi_\alpha + \chi_\alpha^2 - \chi_\alpha^3 - \chi_\alpha^4) \\ &= 0 \text{ per Divergenz der Stoßinvarianten} \end{aligned}$$

Setze oben jetzt $\chi_\alpha \in \{\chi_1, \dots, \chi_5\}$ ein und erhalte:

$\chi_5 = 1$: Teilchenzahlerhaltung

(w.1. $\int d^3v \nabla_{\vec{v}} \dots = 0$)

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \vec{\nabla}_{\vec{x}} \cdot \vec{j} = 0$$

w.1. $\vec{j} = \int d^3v \vec{v} f$

$\chi_{i=1,2,3} = m v_i$: Impulserhaltung

$$m \frac{\partial}{\partial t} u(\vec{x}, t) u_i(\vec{x}, t) + \vec{\nabla}_{\vec{x}} \cdot \int d^3v m \vec{v} v_i f - K_i(\vec{x}) u(\vec{x}) = 0$$

(part. int.)

bzw. $m \frac{\partial}{\partial t} n u_i + \frac{\partial}{\partial x_j} (m n u_i u_j + m \int d^3v \phi_i \phi_j f) = K_i u$

$=: P_{ij}$ (w.1. $\vec{v} = \vec{u} - \phi$)

$\chi_4 = \frac{m v^2}{2}$: Energieerhaltung

$$\frac{\partial}{\partial t} \int d^3v \frac{m v^2}{2} f + \vec{\nabla}_{\vec{x}} \cdot \int d^3v (u_i + \phi_i) \frac{m}{2} (u^2 + 2 \vec{u} \cdot \vec{\phi} + \phi^2) f - \vec{j} \cdot \vec{K} = 0$$



$$\rightarrow \frac{\partial}{\partial t} \left(n \frac{mu^2}{2} + ue \right) + \nabla_i \left[nu_i \left(\frac{mu^2}{2} + e \right) + u_j P_{ij} + q_j \right] = \vec{j} \cdot \vec{k}$$

$$\text{mit } P_{ij} = n \int d^3v \phi_i \phi_j$$

Drucktensor

$$\text{und } \vec{q} = \int d^3v \vec{\phi} \left(\frac{u\phi^2}{2} \right)$$

Wärmestromdichte

Diese Erhaltungssätze liefern kein geschlossenes Gleichungssystem, so lange Störgrößen unbekannt sind. Diese können nur im hydrodynamischen Grenzfall (lokales Gleichgewicht) wieder durch Erhaltungssätze ausgedrückt werden.