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 Kühlschrank?
- 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: $N_{Avogadro} \approx 6 \cdot 10^{23}$ (Moleküle pro Mol)

→ makroskopische Systeme mit sehr vielen mikroskopischen Freiheitsgraden

→ neue Skalen: Länge L >> mittlerer Teilchenabstand

Zeit t >> Zeitskalen mikroskopischer 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 (≙ Emergenz neuer Phänomene)
- oft sehr genauen 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

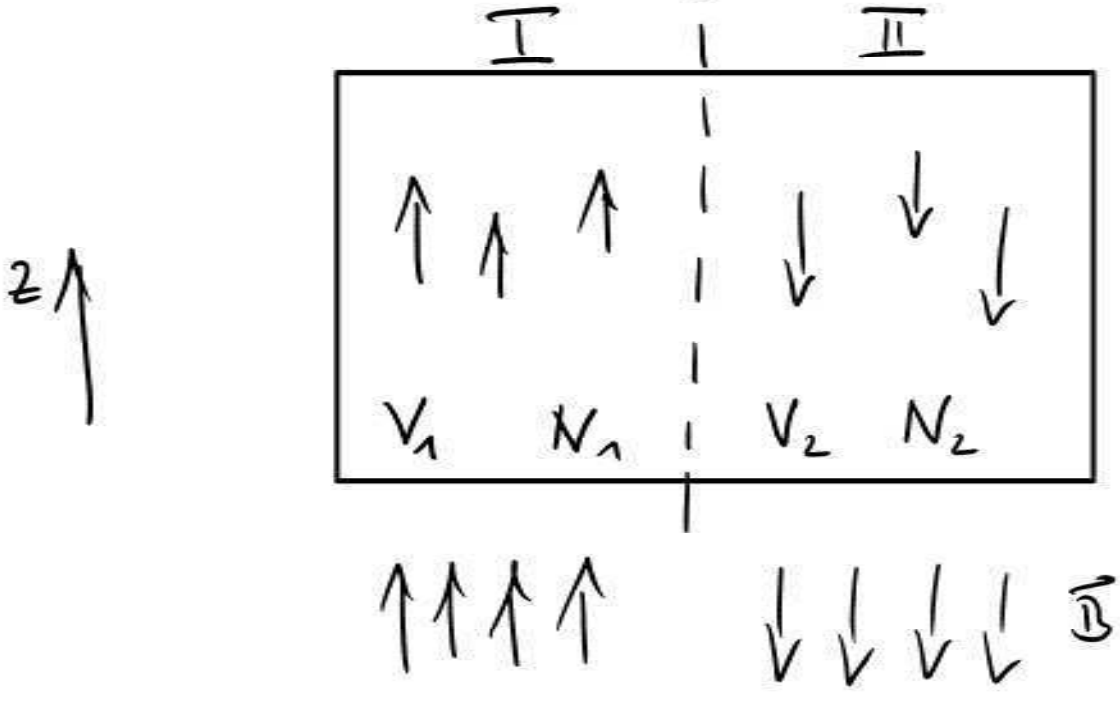
können als (statistische) Quantenfeldtheorien mit unendlich vielen Freiheitsgraden formuliert werden.

→ Zentraler Pfeiler der modernen Physik!

1. Grundlagen der statistischen Thermodynamik

1.1. Einfaches statistisches Modell

Betrachte N Teilchen in folgendem isolierten, abgeschlossenen System:



Volumen $V = V_1 + V_2$

Teilchen $N = N_1 + N_2$

mit magnetischem Moment ↑ oder ↓

$\vec{B}$: Magnetfeld

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

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

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

- Mikrozustand: charakterisiert durch Zustand 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 $|N, \Pi\rangle$ 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 Entartungsgrad viel geringer, da Teilchen derselben Sorte prinzipiell ununterscheidbar sind.

Konsistenzcheck: Summe über Entartungsgrad aller Makrozustände muss Zahl der Mikrozustände 2^N ergeben:

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

↑ Binomial-Formel ✓

Wahrscheinlichkeiten für Aufenthalt eines Teilchen in Kammer I oder II:

$$p_1 = \frac{V_1}{V} \quad , \quad p_2 = \frac{V_2}{V}$$

(da jedes Volumenelement gleichberechtigt)

und es gilt: $p_1 + p_2 = 1$

Außerdem gilt:

Jeder Zustand ist mit gleicher Wkt. realisiert.

$\Rightarrow$ Wkt. eines Zustands $|N, \Gamma\rangle$:

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

(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

$\rightsquigarrow$ aufwändig und oft unnötig, da viele Mikrozustände entartet sind, d.h. dasselbe O_i haben.

Mittle über Makrozustände $|k\rangle$:

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

mit $\omega(k)$: Wkt. für Auftreten von $|k\rangle$

O_k: Wert der Observable im Makrozustand k

mittlere quadratische Schwankung (Fluktuation):

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

$$= \langle O^2 + \langle O \rangle^2 - 2O\langle O \rangle \rangle$$

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

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

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

wg. Symmetrie

$$\Rightarrow \langle N_1 \rangle = \frac{N}{2} = \langle N_2 \rangle \qquad (\text{i. A. } \langle N_1 \rangle = N p_1 \,,\ \langle N_2 \rangle = N p_2)$$

$$\Rightarrow \langle \mathcal{M} \rangle = 2m \langle R \rangle = 0$$

Berechne $\Delta\mathcal{R}$ aus Fluktuation der Magnetisierung $\Delta\mathcal{M}$:

$$(\Delta\mathcal{M})^2 = \langle\mathcal{M}^2\rangle - \langle\mathcal{M}\rangle^2 = \langle\mathcal{M}^2\rangle$$

$$= \left\langle \left(\sum_{i=1}^{N} m_i \right)^2 \right\rangle = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \langle m_i m_j \rangle$$

$$= \sum_{i=1}^{N} \sum_{\substack{j=1 \\ i\neq j}}^{N} \langle m_i \rangle \langle m_j \rangle + \sum_{i=1}^{N} \langle m_i^2 \rangle$$

$$= 0 + \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{m^2 + (-m)^2}{2} \right)$$

$$= N \cdot m^2$$

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

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

$\rightarrow$ Allgemeine Eigenschaft von statistischen Systemen.

i.A. $\frac{\Delta N}{N} \approx 10^{-11}$, also sehr gering

Warum ist das so?

Vermutung: Entartungsgrad besitzt sehr scharfes Maximum bei $N_1 = 0$

Tatsächlich kann man mit Hilfe der

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

und der daraus folgenden Näherung

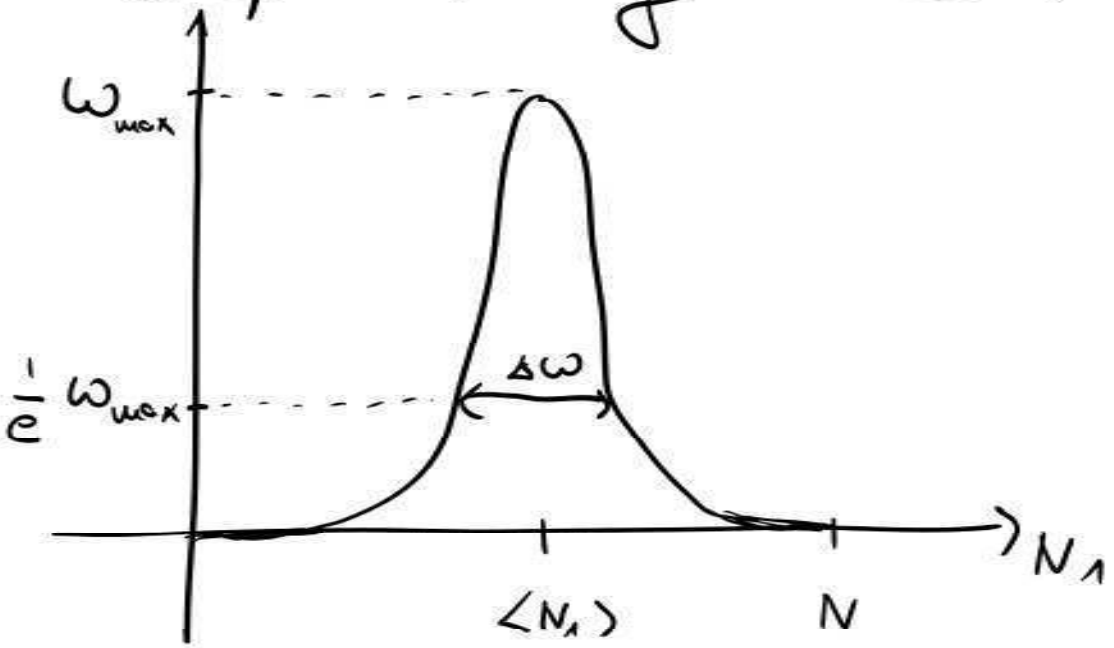
$$\ln(N!) \approx N(\ln N - 1) \quad \text{für große } N$$

abschätzen, dass

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

(Details vgl. Nolting Bd. 6 Kapitel 1.1.2) →

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



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

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

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 miteinander nicht wechselwirken. ⟶

Der Kasten V besteht 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_ν, p_ν) $\nu = 1 \dots 3N$

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

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

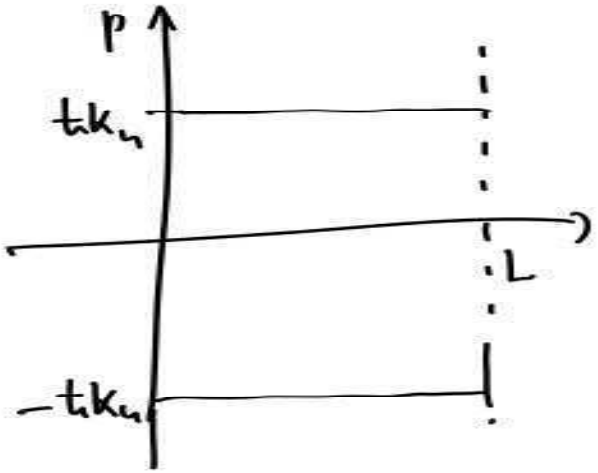
Lösung: $\varphi(q) \sim \sin(k_\nu q)$ mit $k_\nu = \frac{\nu \pi}{L}$

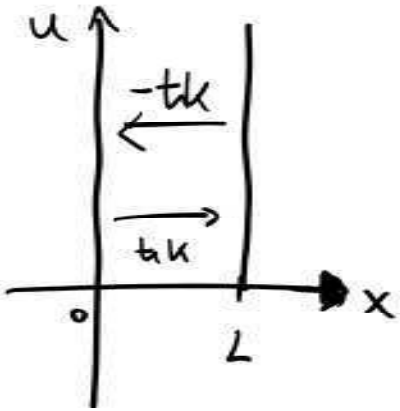
(Potentialtopf mit undurchdringlichen Wänden)

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

⟶

Phasenraum:





Fläche im Phasenraum = Wirkungsintegral ω_n

$$\omega_n = \oint dq\, p_n(q) = 2L\hbar k_n = 2\pi\hbar n$$

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

D.h. jeder Quantenzustand nimmt im Phasenraum das Volumen $2\pi\hbar = h$ ein.

Bei hohen Teilchenenergien gilt das für beliebige anziehende Potentiale.

In einem Phasenraumelement $dpdq$ befinden sich demnach $d\Gamma = \frac{dpdq}{2\pi\hbar}$ 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 ein klassisches System mit $s = 3N$ Freiheitsgraden beschrieben durch (q_λ, p_λ) $\lambda = 1 \dots s$

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

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 $F(q, p, t)$:

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

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

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

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

Im Experiment sehen wir immer nur zeitliche Größen:

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

und $\langle F \rangle = \lim_{T \to \infty} \overline{F}^T$ 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 $\Rightarrow \langle F \rangle = \overline{F}^T$ existiert und ist unabhängig vom Anfangszustand.

2.3. Quantitative Beschreibung von ergodischen Systemen: Scharmittel

Ziel: Verwandle Zeitmittel in Scharmittel.

Unterteile Zeitral $\overline{T}$ in n Intervalle: $\overline{T} = n \cdot \varepsilon$

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 Δn_r^T mal in Zelle $\Delta\Pi_r$

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

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

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

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

$$\longrightarrow \quad \Delta\omega_r = \Delta q_r \Delta p_r \cdot \rho_\Delta(p_r, q_r)$$

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

Gehe nun über zu infinitesimal kleinen $\Delta\Gamma_r$,

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

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.

$\Rightarrow$ Wir können eine zeitunabhängige Menge von Systemen finden, die mit derselben Dichte-funktion $\rho(p,q)$ im Phasenraum verteilt ist.

$\rightarrow$ stationäres Ensemble mit

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

Bemerkungen:

- Die Erwartungswerte von $\mathcal{F}$ im statistischen Ensemble sind dieselben, wie die zeitgemittelten Erwartungswerte des einzelnen Systems:

$$\text{Zeitmittel} = \text{Scharmittel}$$

(setzt Ergodizität voraus!)

- Wir können ρ nun interpretieren als Besetzungswahrscheinlichkeitsdichte des Phasenraumes durch das Ensemble von Systemen („Phasenraumverteilungsfkt.")

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 das Ensemble charakterisiert und deswegen erhalten bleiben muss.

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

kann nun die Poisson-Klammer umgeschrieben werden: →

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

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

$$= (\vec{\nabla}\rho) \cdot \vec{v} = \vec{\nabla}(\vec{v}\rho) - (\vec{\nabla}\vec{v})\rho = \vec{\nabla}\vec{j} - (\vec{\nabla}\vec{v})\rho$$

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 Stromdichte $\vec{j} = \vec{v}\rho$

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

$$\Rightarrow \quad 0 = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla}\vec{j} \qquad \text{Kontinuitätsgleichung}$$

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

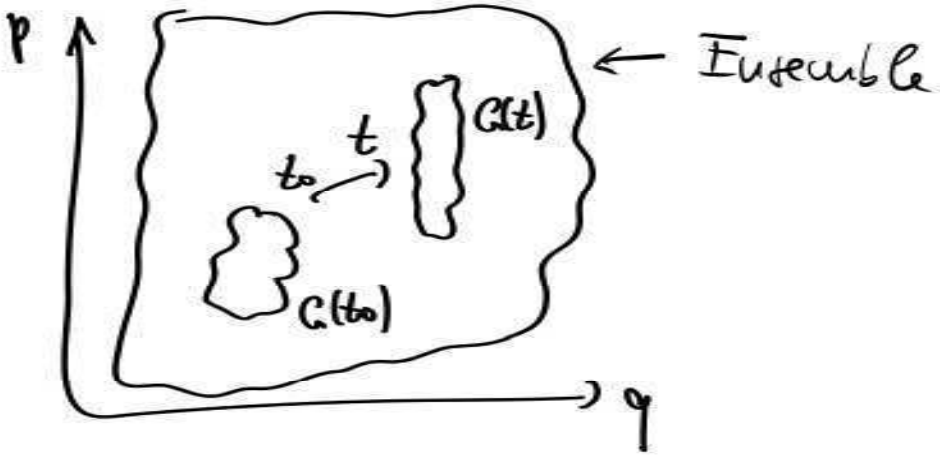
$\Rightarrow$

Liouville-Theorem: (ohne Beweis)

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

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

Anschaulich:



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:

$$0 = \frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} \qquad \text{, d.h. } \dot{\vec{\Gamma}} = 0$$

$$\Rightarrow \quad \{\rho, H\} = 0$$

d.h. ρ hängt nur über Erhaltungsgrößen $\vec{F}$ von p, q ab:

$$\{\rho(F), H\} = \frac{\partial \rho}{\partial F}\{F, H\} = 0 \qquad \checkmark$$

↑ Vektorgl.

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 hatten, dass alle Mikrozustände mit derselben Wkt. auftreten gilt:

$$\rho(p,q) = \rho_0 \, \delta(E - H(p,q)) \qquad \text{mit } \rho_0 = \text{const.}$$

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

2.6. Die mikrokanonische Gesamtheit

≙ Ensembles mit fest vorgegebenem Volumen V, Teilchenzahl N und Energie 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

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

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

Anzahl der Zustände in der Energieschale:

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

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

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

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

normierte Verteilungsfunktion

Später benötigen 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: $\Gamma(E) = \int_{E<H<\Delta E} d\Gamma = \Sigma(E+\Delta) - \Sigma(E)$

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

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

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

(vgl. Übungen)

2.7. Definition der Entropie

Unter statistischer Ensemble ist charakterisiert durch N, V, E und die Dichteverteilung ρ_{NVE}.
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 (wissen) ist der Entartungsgrad Γ eines Makrozustands.

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

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

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

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

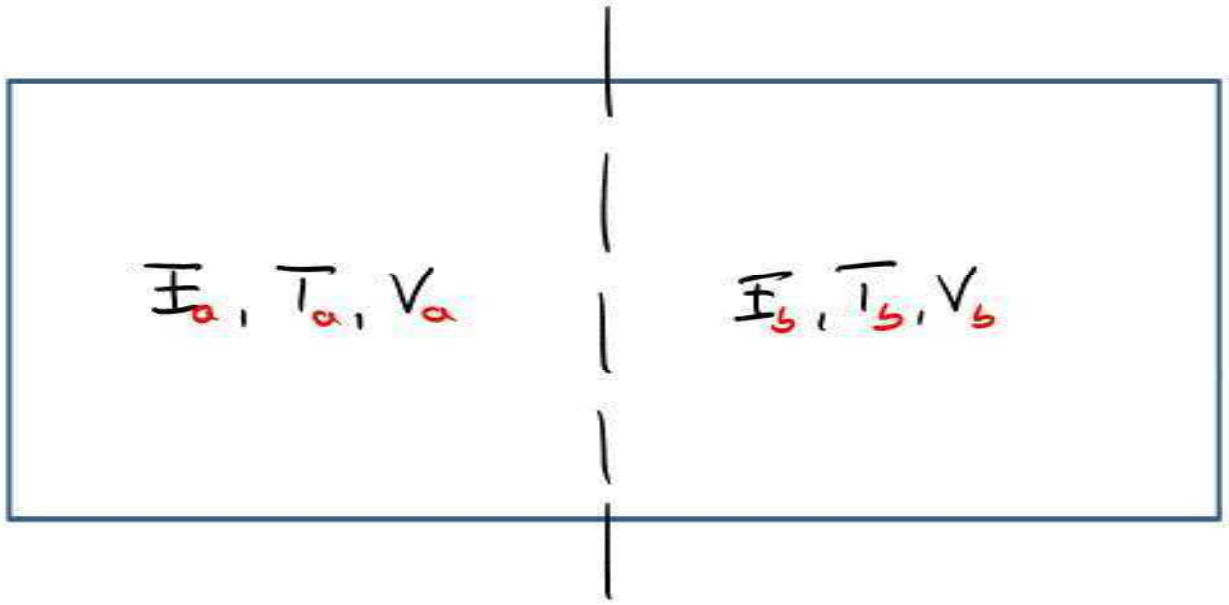
$$\Gamma = \Gamma_a \cdot \Gamma_b$$

$$\Rightarrow \quad S = S_a + S_b$$

3. Klassische statistische Systeme im thermischen Gleichgewicht

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

Betrachte NVE mit T, N, V und zerlege es in zwei Teile:



Voraussetzungen: – Trennwand klein im Vergleich zu ∂V_1 und ∂V_2

– keine Langreichweitige Wechselwirkung zwischen Teilchen

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

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

Das MKE des Gesamtsystems ist dann definiert durch den Entartungsgrad auf der Energieschale

$$E < H < E + 2\Delta$$

Betrachte diskrete Energien $E_i = i \cdot \Delta$ und $i = 1 \dots n$

$E \equiv E_n$

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

$\rightarrow$ Entropie $S = k \ln \sum_{i=0}^{n} \Gamma_a(E_i)\, \Gamma_b(E - E_i)$

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

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

$$\Rightarrow k \ln\left(\Gamma_a(\bar{E}_a)\, \Gamma_b(\bar{E}_b)\right) \leq S(E) \leq k \ln\left(\Gamma_a(\bar{E}_a)\, \Gamma_b(\bar{E}_b)\right) + k \ln n$$

$\rightarrow$

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

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

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

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

Die Entropie ist auch hier additiv.

Man bezeichnet 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:

$$0 = d\left(\Gamma_a(E_a)\,\Gamma_b(E_b)\right)$$

$$= \frac{\partial \Gamma_a(E_a)}{\partial E_a}\,\Gamma_b(E_b)\,dE_a + \Gamma_a(E_a)\,\frac{\partial \Gamma_b(E_b)}{\partial E_b}\,dE_b$$

$$= \frac{1}{\Gamma_a}\frac{\partial \Gamma_a}{\partial E_a}\,dE_a + \frac{1}{\Gamma_b}\frac{\partial \Gamma_b}{\partial E_b}\,dE_b$$

$$= \frac{\partial \ln \Gamma_a}{\partial E_a}\,dE_a + \frac{\partial \ln \Gamma_b}{\partial E_b}\,dE_b$$

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

$$\Rightarrow \boxed{\left.\frac{\partial S_a}{\partial E_a}\right|_{V_a,N_a} = \left.\frac{\partial S_b}{\partial E_b}\right|_{V_b,N_b}}$$

→

Zur 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 überdies auch:

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

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

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 Energieaustausch-werte $E_a < \Delta E < E_b$ summiert wird.

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

$\Rightarrow$ **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.

$\rightsquigarrow$ Intuitiv klar, da

vorher : $E_a = H_a$, $E_b = H_b$

nachher : $E = E_a + E_b = H_a + H_b$

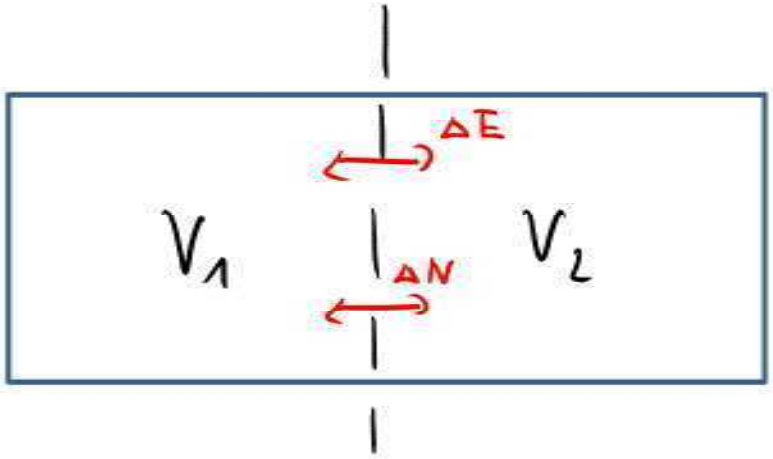
Die neue Bedingung ist weniger restriktiv und kann deswegen durch mehr Nichtgleichgewichtszustände erfüllt werden.

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

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

$T_1 > T_2 \Rightarrow \Delta E_1 < 0$ $\hat{=}$ Fluss von 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:

$$\Gamma(\bar{E}, N, V) = \sum_{\bar{E}_1, N_1} \Gamma_1(\bar{E}_1, N_1, V_1)\, \Gamma_2(\bar{E} - \bar{E}_1, N - N_1, V_2)$$

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

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

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

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

Definiere

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

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

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

Bemerkung:

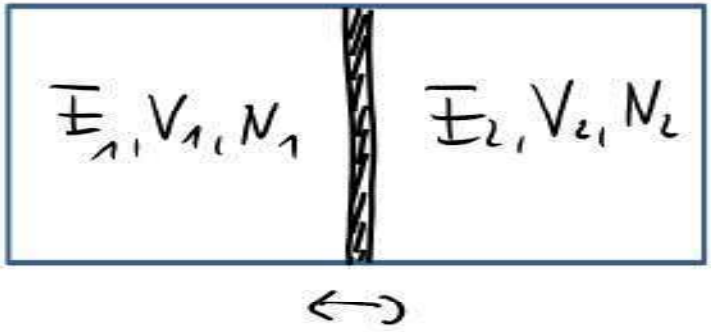
- $\mu = -T\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V} = -\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)^{-1}_{N,V}\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V} = -\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial E}\right)^{-1}_{N,V}\cdot\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial N}\right)_{E,V}$

  also gut aus Γ berechenbar

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

$\Rightarrow \quad \mu_2 > \mu_1 \;\leftrightarrow\; dN_1 > 0$, d.h. Fluss von System mit höherer Konzentration in System mit niedrigerer Konzentration

3.4. Thermodynamisches Gleichgewicht bzgl. Volumenaustausch



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

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

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

adiabatische Volumenänderung:

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

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

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

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

Im thermodynamischen Gleichgewicht wird wieder

$S = S_1(E_1, N_1, V_1) + S_2(E_2, N_2, V_2)$ mit $E = E_1 + E_2$, $V = V_1 + V_2$

und $N = N_1 + N_2$ maximal. ⟶

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

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

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

Bemerkungen:

- Druck gleicht sich schneller an als T, μ, da makroskopische Bewegung
- im Gleichgewicht: $p > 0$.
  Negative Drücke treten z.B. bei Ablöseprozessen 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. sobald $T, \mu, p = \text{const.}$ bleiben.

i.A. gilt dann:

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

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

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

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: $S(N,V,E) \to E(S,N,V)$

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

Vergleich mit erstem Hauptsatz liefert:

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

Daraus ergeben sich die Maxwell-Relationen:

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

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

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

3.6. Der Gleichverteilungssatz

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

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

Mikrokanonisches Ensemble:

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

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

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

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

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

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

$$= -\frac{\Delta}{\Gamma(E)} \frac{\partial}{\partial E} \int_{H<E} d\Gamma \, \frac{\partial \pi_i}{\partial \pi_j} (H-E) \qquad \Big\} \text{ da } \int d\Gamma \frac{\partial}{\partial \pi_j} (\pi_i \cdot (H-E))$$

$$= \int \prod_k \frac{d\pi_k}{2\pi\hbar} \frac{\partial}{\partial \pi_j} \left(\pi_i \cdot (H-E) \right)$$

$$= \frac{g_{ij}}{g(E)} \frac{\partial}{\partial E} \int_{H<E} d\Gamma \, (E-H) \qquad \overset{\text{Gauß}}{=} \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{H=E} d\vec{f} \left(\pi_i \cdot (H-E) \right) = 0$$

$$\rightsquigarrow \quad \left\langle \pi_i \frac{\partial H}{\partial \pi_j} \right\rangle = \frac{\gamma_{ij}}{g(E)} \int_{H<E} d\Gamma$$

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

$$= \gamma_{ij} \frac{\Sigma(E)}{\frac{\partial \Sigma(E)}{\partial E}}$$

$$= \gamma_{ij} \left(\frac{\partial}{\partial E} \ln \Sigma \right)^{-1}$$

$$\rightsquigarrow \boxed{\left\langle \pi_i \frac{\partial H}{\partial \pi_j} \right\rangle = \gamma_{ij} k \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)^{-1} = \gamma_{ij} k T}$$

, da $S = k \ln \Sigma$

verallgemeinerter Gleichverteilungssatz

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

Wir gehen aus von Standard-Hamiltonian:

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

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

$$\left\langle \sum_{i=1}^{s} q_i \frac{\partial V}{\partial q_i} \right\rangle = -\sum_{i=1}^{s} \langle q_i \dot{p}_i \rangle = s k\bar{T} \qquad (\text{„Viriale"})$$

$\Rightarrow$

- Jeder Freiheitsgrad trägt $\frac{1}{2} k\bar{T}$ 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:

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

Phasenraumvolumen:

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

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 <u>identische</u> Teilchen.

[Von jetzt an berücksichtigen wir diesen Faktor immer.]

Phasenraumvolumen:

$$\Sigma(E) = \frac{1}{N!}\int_{H<E} d\Gamma = \frac{1}{N!}\int_{H<E} \prod_{i=1}^{3N} \frac{dp_i\,dq_i}{2\pi\hbar} = \frac{V^N}{N!}\int_{H<E} \prod_{i=1}^{3N} \frac{dp_i}{2\pi\hbar}$$

$$= \frac{1}{N!}\left(\frac{V}{(2\pi\hbar)^3}\right)^N \underbrace{\int \prod_{i=1}^{3N} dp_i \;\; \Theta\left(E - \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}\right)}$$

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

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

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

der n-dimensionalen Kugel mit Radius R.

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

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

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

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

$$= \frac{n}{2}\ln\pi - \frac{n}{2}\ln\frac{n}{2} + \frac{n}{2}$$

$$= -\frac{n}{2}\left(\ln\frac{n}{2} - \ln\pi - 1\right) \longrightarrow$$

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

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

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

Entropie des idealen Gases (Sackur-Tetrode-Gleichung)

Daraus können wir die Energie gewinnen:

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

Energie des idealen Gases

Temperatur:

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}\Big|_{N,V} = \frac{3}{2} \frac{kN}{E}$$

kalorische Zustandsgleichung:

$$\overline{E} = \frac{3}{2} N k T = N u$$

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

Bemerkung: Dasselbe Ergebnis hätten wir aus dem Gleichverteilungssatz bekommen.

Druck:

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

$\Rightarrow$ thermische Zustandsgleichung

$$p \cdot V = N k T$$

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

$$S = Nk \ln\left(\frac{V}{N} u^{3/2}\right) + Nk S_0 \qquad (*)$$

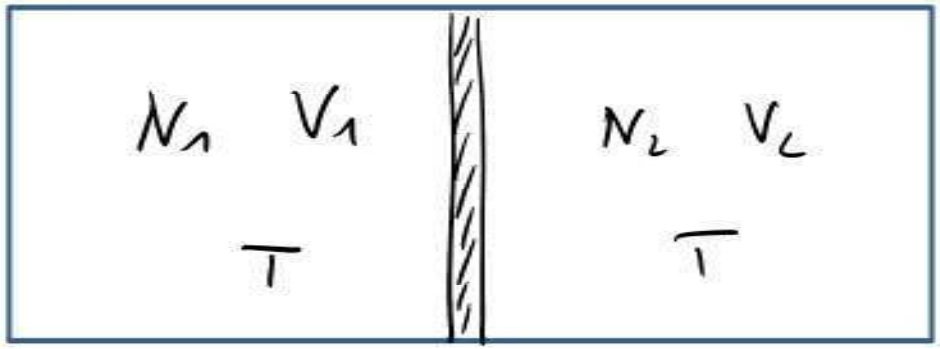
mit $S_0 = \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \ln\left(\frac{4\pi m}{3h^2}\right)$

Daraus folgt die Temperaturabhängigkeit der Entropie:

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

Die Temperatur wächst exponentiell mit der Entropie an.

3.8. Durchmischung zweier idealer Gase



↕ bewegliche Trennwand

Betrachte 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? →

Konstante Größen nach Entfernen der Trennwand:

$$T_1 = T_2 = T, \quad p_1 = p_2 = p \quad \Rightarrow \frac{V}{V} = \frac{V_1}{V_1} = \frac{V_2}{V_2} \quad \left(\overset{\text{wegen}}{pV = NkT}\right)$$

Für die Entropie gilt:

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

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

$$\Delta S = S_{nachher} - S_{vorher} = k\left(N_1 \ln\left(\frac{V}{N_1} u^{3/2}\right) + N_2 \ln\left(\frac{V}{N_2} u^{3/2}\right) \right.$$

$$\left. - N_1 \ln\left(\frac{V_1}{N_1} u^{3/2}\right) - N_2 \ln\left(\frac{V_2}{N_2} u^{3/2}\right) \right.$$

$$= k\left(N_1 \ln\left(\frac{V}{V_1}\right) + N_2 \ln\left(\frac{V}{V_2}\right) \right) > 0$$

D.h. die Entropie wächst an!

Check: Durchmischen gleicher Gase

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

$$\rightsquigarrow \Delta S = k\left(N \ln\left(\frac{V}{N} u^{3/2}\right) - N_1 \ln\left(\frac{V_1}{N_1} u^{3/2}\right) - N_2 \ln\left(\frac{V_2}{N_2} u^{3/2}\right)\right)$$

$$= k(N - N_1 - N_2) \ln\left(\frac{V}{N} u^{3/2}\right) = 0$$

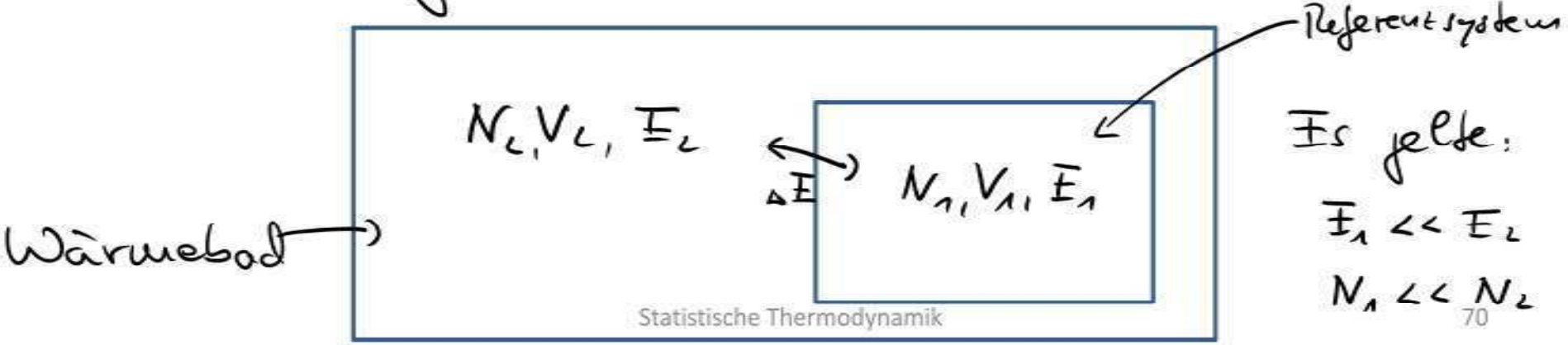
✓ konsistent.

Beachte: Wenn wir den Faktor $\frac{1}{N!}$ in $\Sigma(E)$ nicht mitgenommen hätten (vgl. S. 61), wäre $S = kN \ln(V u^{3/2}) + NkS_0'$ 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 begegnen uns viele thermodynamische Ensemble 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 einstellt:



Es gelte:

$E_1 << E_2$

$N_1 << N_2$

Kanonisches Ensemble: Gesamtheit der Mikrozustände über einen Nahmenstand mit festen Werten für T, N, V realisiert.

Betrachte zunächst mikrokanonisches Ensemble:

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

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

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

$$\sim \int d\Gamma_1 \, \rho_1(q,p) \qquad \text{(vgl. S. 36, MKE)}$$

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

D.h. die Dichte S_1 ist keine Konstante wie im RKE, sondern enthält als Funktion von H_1 den Einfluss des Wärmebades. Hierbei liefern Konfigurationen mit $(\bar{E}_1, \bar{E}_2 = \bar{E} - \bar{E}_1)$ den größten Beitrag.

$$\rightsquigarrow \quad k \ln\left(\Gamma_2(E - H_1)\right) = S_2(E - H_1)$$

$$= S_2(E) - H_1 \left.\frac{\partial S_2}{\partial E_2}\right|_{E_2 = E} + \ldots \qquad (E_1 \ll E)$$

Temperatur des Bades: $\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2}\right)_{V,N}$

$$\Rightarrow \quad \Gamma_2(E - H_1) = e^{S_2(E)/k} \; e^{-H_1/kT}$$

↑ Wärmebad ↑ Referenzsystem

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

Zustandsdichte des kanonischen Ensembles

Bestimme Z aus Normierung:

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

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

Zustandssumme des kanonischen Ensembles

→ wichtigste Größe der statistischen Thermodynamik!

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

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

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

$$\rightarrow \quad Z = \int d\Gamma \, e^{-\beta H} = \int d\Gamma \int dE \, e^{-\beta E} \delta(E-H)$$

$$= \int dE \, e^{-\beta E} \int d\Gamma \, \delta(E-H)$$

$$\boxed{Z = \int dE \, g(E) \, e^{-\beta E}}$$

(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:

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

$$\rightsquigarrow \quad \boxed{U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = k T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z}$$

U kann also durch Ableiten aus Z gewonnen werden.

Betrachte nun Druck:

Aus 1. HS hatten wir: $p = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S$

Aus kE verallgemeinert sich dies zu

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

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

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

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

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

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

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

$$= F + \beta \frac{\partial T}{\partial \beta} \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} \qquad \text{und} \quad \beta = \frac{1}{kT}$$

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

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

Für den Druck erhalten wir:

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

d.h. aus der freien Energie ableitbar.

4.3. Äquivalenz von MKE und KE

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

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

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 $E = U = \langle H \rangle_{KE}$.

$\Rightarrow$ Zustandssumme $Z = \int dE\, g(E)\, e^{-\beta E} = \int dE\, e^{\ln g - \beta E}$

hat Integranden mit sehr scharfem Maximum bei $E = U$.

Solche Integralen 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: $f(x) = f(x_0) + \frac{1}{2} a (x - x_0)^2 + \dots$

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

da $\int dx$ dominiert von $x \approx x_0$

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

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

Gaußsches 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 $\lambda \triangleq$ scharfes Min.

Anwendung auf untere Zustandssumme liefert:

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

$$= \frac{1}{k} S_{\text{mikE}} - \beta U$$

$$\stackrel{!}{=} -\beta F \qquad \text{, vgl. Def. von } F \text{ auf S. 77}$$

$$\Rightarrow \quad F = U - \frac{1}{k\beta} S_{\text{mikE}} = U - T S_{\text{mikE}}$$

Vergleich mit dem Resultat auf Seite 78 liefert:

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

als Def. für die Entropie im kanonischen Ensemble.

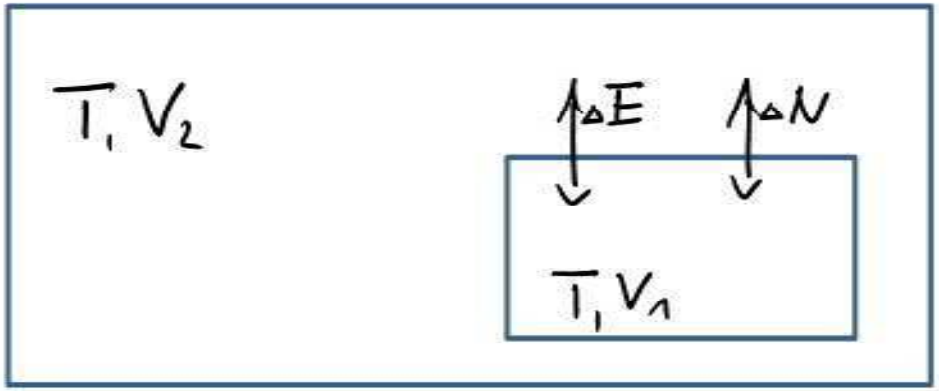
Wir finden also für das kanonische Ensemble eine Entropiefunktion, die gleich der mikrokanonischen Entropie ausgewertet an der wahrscheinlichsten Energie $E=U$ ist. Da das KE von dieser Energie dominiert ist, und sich alle thermodynamischen Größen aus der Entropie S bzw. aus der freien Energie $F = U - TS$ gewinnen lassen, ist die Äquivalenz von KE und MKE für sehr große Teilchenzahlen N gezeigt.

Insbesondere sind wegen $S_{KE} = S_{MKE}$ 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:



$\bar{E}_1 \ll \bar{E}_2$

$N_1 \ll N_2$

$V_1 \ll V_2$

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:

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

$$= \text{const.} \sum_{N_1, E_1} \int d\Gamma_1\, \delta(E_1 - H_1(N_1)) \int d\Gamma_2\, \delta(E - E_1 - H_2(N_2))$$

$$= \text{const.} \sum_{N_1} \int d\Gamma_1 \int d\Gamma_2\, \delta(E - H_1(N_1) - H_2(N - N_1))$$

$$= \text{const.} \sum_{N_1} \int d\Gamma_1\, \underbrace{\Gamma_2(E - H_1, V - V_1, N - N_1)}_{\sim \rho_1(H_1, N_1, V_1)}$$

Dichteverteilung im Referenzsystem aufgrund des Wärmebades

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

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

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

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

$$\rightsquigarrow \quad \boxed{\rho_{GKE}(H_1, N_1) = \frac{1}{Z} \exp(-\beta(H_1 - \mu N_1))}$$

Verteilungsfunktion des Referenzsystems

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

Bestimmung von ξ durch Normierung

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

Liefert die Zustandssumme

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

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

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

Der Erwartungswert einer Observable in GCE ist gegeben durch:

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

z.B. Teilchenzahl N:

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

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

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

innere Energie:

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

Druck:

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

$$\rightarrow \quad p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln \Xi(T, V, \mu)$$

Analog zum UE 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 KE durch

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

Definiere Entropie S analog zum KE durch:

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

Es gilt: $S_{GCE} = S_{\mu CE}\left(E = \langle H\rangle_{GCE},\ V,\ N = \langle N\rangle_{GCE}\right)$

Außerdem:

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

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

$$\Rightarrow \Omega = U - TS + \mu\langle N\rangle = F - \mu\langle N\rangle$$

5.2. Äquivalenz zum KE: Dichteschwankungen im GKE

Betrachte Wahrscheinlichkeitsverteilung der Teilchenzahl:

$$\omega_N(T,V) = \frac{\xi^N z_N}{Z} = \frac{1}{Z} e^{-\beta(F-\mu N)}$$

(da $z_N = e^{-\beta F}$, vgl. S. 77)

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

$$\rightarrow \left.\frac{\partial \omega_N}{\partial N}\right|_{N=\langle N\rangle} = 0 = -\beta\left(\frac{\partial F}{\partial N} - \underbrace{\mu}_{\mu_{GKE}}\right) \cdot \left(\omega_N - \frac{\omega_N}{Z}\sum_N e^{-\beta(F-\mu N)}\right)\Bigg|_{N=\langle N\rangle}$$

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

→

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

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

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

$\overline{F}(N,T,V)$ ist extensiv, d.h. $\overline{F}(N,T,V) = N f(v,T)$

mit spezifischem Volumen $v = \frac{V}{N}$

$$\rightsquigarrow \quad \frac{\partial \overline{F}}{\partial N} = f(v,T) + N \frac{\partial f}{\partial N} = f(v,T) - v \frac{\partial f}{\partial v}$$

$$\frac{\partial^2 \overline{F}}{\partial N^2} = \frac{\partial f}{\partial v}\frac{\partial v}{\partial N} - \frac{\partial v}{\partial N}\frac{\partial f}{\partial v} - v\frac{\partial^2 f}{\partial v \partial N} = \frac{v^2}{N}\frac{\partial^2 f}{\partial v^2}$$

erfordern:

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

im kanonischen Ensemble (vgl. S. 78)

Dann erhalten wir:

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

D.h. wir erhalten ein Maximum wenn

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

$\bar{V}$!

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:

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

$$\Rightarrow \quad \omega_N = \bar{\omega}_N \, e^{-\frac{1}{2} \beta \frac{\partial^2 \bar{F}}{\partial N^2} (N - \bar{N})^2}$$

Das ist eine Gauß-Verteilung mit der Breite

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

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

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

$$\Xi \approx \xi^{\bar{N}} Z_{\bar{N}} \quad , \quad \Omega \approx F - k T \bar{N} \ln \xi$$

Bemerkung: Unser Referenzsystem ist offenbar ein Teilvolumen des großen Wärmebades. Das GKE beschreibt Teilchen- bzw. Dichtefluktuationen in diesem Teilvolumen V. Diese werden groß, wenn die Maximumbedingung $\frac{\partial p}{\partial v} < 0$ 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 → kritische Opalescenz.

5.3. Zusammenfassung der statistischen Ensemble

mikrokanonisch: (E, V, N)

$$\rho_{mkE} = \frac{1}{\Gamma}\,\delta(E-H)$$

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

Thermodynamisches Potential: $S(E,V,N) = k_B \ln \Gamma \rightarrow E(S,V,N)$

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: $dS \geq 0$

KE: (T, V, N)

$$\rho_{KE} = \frac{1}{Z_N} e^{-\beta H(N)} \qquad \beta = \frac{1}{kT}$$

$$Z_N = \int d\Gamma e^{-\beta H} = e^{-\beta F}$$ Zustandssumme

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

Es gilt: $F(T, V, N) = E - TS$ (Legendre Trafo)

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

GCE: (μ, T, V)

$$\rho_{GCE} = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta(H-\mu N)}$$

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

Dadurch ist das großkanonische Potential $\Omega(\mu, T, V)$ definiert, das

$$\Omega(T, \mu, V) = E - TS - \mu N = F - \mu N$$

erfüllt.

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

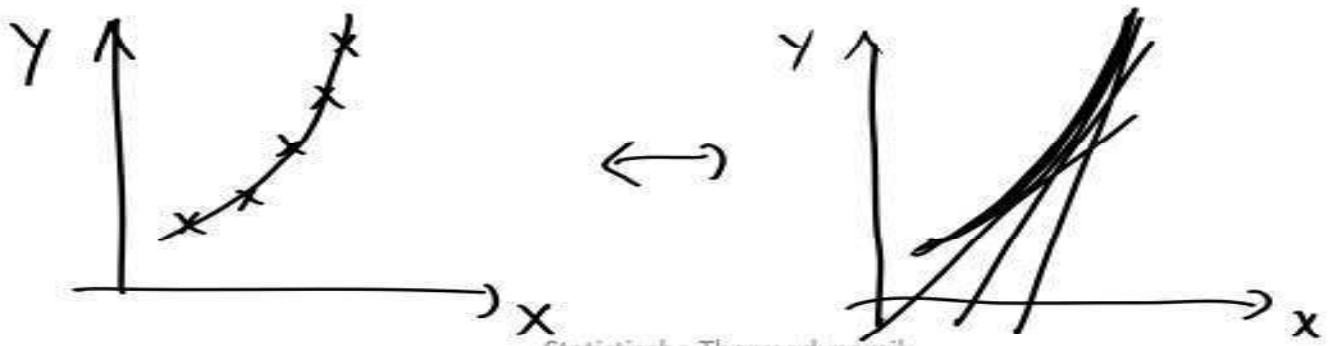
6. Thermodynamische Beziehungen und Prozesse

6.1. Wiederholung: Legendre Transformation

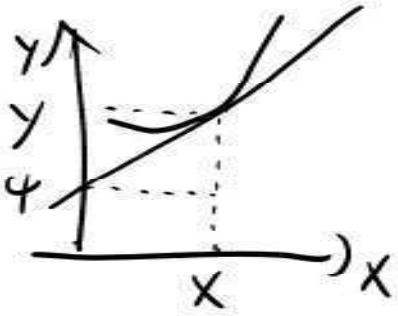
z.B. Mechanik: $H(p,q) = p\dot{q} - L(\dot{q},q)$ mit $p = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}}$

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 Schar von Tangenten dargestellt werden.



Jede Tangente ist durch Steigung $P = \frac{\partial Y}{\partial X}$ und Schnittstelle Ψ mit y-Achse eindeutig charakterisiert:



$(X, Y) \longleftrightarrow (P, \Psi)$ → Finde $\Psi(P)$

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

$$\rightarrow \boxed{\Psi(P) = Y(X) - \frac{dY}{dX} X}$$

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

Umgekehrt gilt: $d\Psi = dY - dPX - PdX$, $dY = PdX$

$$= -dPX \qquad \rightsquigarrow X = -\frac{d\Psi}{dP}$$

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

→ Symmetrie zwischen $Y(X)$ und $\Psi(P)$.
→ Verallgemeinerung auf mehrere Variablen möglich.

6.2. Anwendung auf thermodynamische Potentiale

Betrachte TDE: $E(S,V,N)$

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

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

freie Energie $F(T,V,N) = E - \frac{\partial E}{\partial S} S$

$= E - TS \quad |S = S(T)$

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

Weitere mögliche Legendre-Trafos:

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

$$G(T,N,p) = F - \frac{\partial F}{\partial V}\cdot V = F + pV$$ freie Enthalpie (Gibbs Potential)

$$\Omega(T,V,\mu) = F - \frac{\partial F}{\partial N} N = F - \mu N$$ großkanonisches Potential

extensive Variablen: S, N, V

$\updownarrow$

intensive Variablen: T, μ, p

(Diskussion anderer möglicher Varianten von Potentialen in Kapitel 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.

z.B. $d\Omega = dF - d\mu N - \mu dN$,

$= -SdT - pdV - Nd\mu$

1.HS: $dE = TdS + \mu dN - pdV$

$dF = dE - dTS - TdS$

$= -SdT - pdV + \mu dN$

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

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

6.3. Integrale Darstellung der Thermodynamischen Relationen

Intensive und extensive Variablen skalieren unterschiedlich mit der Teilchenzahl N:

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

Alle thermodynamischen Potentiale sind extensiv.

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

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

$$= \frac{\partial E}{\partial S} S + \frac{\partial E}{\partial V} V + \frac{\partial E}{\partial N} N$$

(Eulersches Theorem für homogene Funktionen)

→

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

$\Rightarrow$ $\boxed{E = TS - pV + \mu N}$ integrale Form des 1. Hauptsatz

Analog lässt sich aus den anderen Potentialen ableiten!

$$F = -pV + \mu N$$

$$H = TS + \mu N$$

$$G = \mu N$$

$$\Omega = -pV$$

Bemerkungen:

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

Bsp.: $X(T, p, \mu) = \Omega(T, V, \mu) - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_{T,\mu} V$

$= \Omega(T, V, \mu) - pV = 0$ ✓

2) Man konnte $\Psi(S, p, \mu)$ konstruieren, allerdings hat dieses Potential keine praktische Anwendung.

→ [Übung]

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

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

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

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

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

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

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

6.4. Extremaleigenschaften der thermodynamischen Potentiale

Erinnerung: Für MKE bei festen E, V, N war unser System im sehr hoher Wkt. im Gleichgewichtszustand mit maximaler Entropie:

$$S = k \ln \Gamma \to \max \quad \leftrightarrow \quad dS \geq 0$$

Prozesse mit festen 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 Entartungsgrad vorgegeben, d.h.

$$F(T, V, N) \to \min \quad \text{für } T, V, N \text{ fest.}$$

Analoges passiert im GKE:

$$\Omega(T, V, \mu) \to \min \quad \text{für } T, V, \mu \text{ fest.}$$

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, $S_1 = S_2 = 0$ $E_2 < E_1$

Betrachten wir nun auch irreversible Prozesse:

reversibel: $dQ = TdS$

irreversibel: $dQ < TdS$, z.B. abgeschlossener System $dQ = 0$ Gleichgewicht $dS > 0$

d.h. i.A. gilt: $\boxed{dQ \leq TdS}$

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

$$\boxed{TdS \geq dE + pdV - \mu dN}$$

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

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

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

$$\rightarrow \quad dE \leq T\,dS = d(TS)$$

$$\rightarrow \quad d(E - TS) \leq 0$$

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

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

Analog findet man:

$dG \leq 0$ für T, p, N fest

$dE \leq 0$ für S, V, N fest

$dH \leq 0$ für S, p, N 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

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

bzw. die spezifische Wärme

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

Können wir diese Größen aus den thermodynamischen Potentialen berechnen?

Betrachte abgeschlossenes System mit $dN = 0$:

Dann: $dQ = dE + p\,dV$ (1. HS)

$E(S, V)$ kann auch als $E(T, V)$ geschrieben werden.

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

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

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

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

Aus dem VE können wir ableiten dass $C_V \geq 0$:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,N} = -\frac{\partial}{\partial T}\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N$$

da $E = \langle H \rangle$,

$Z_N = \int d\Gamma\, e^{-\beta H}$

$\langle H \rangle = \frac{1}{Z_N} \int d\Gamma\, e^{-\beta H} H$

$$= k\beta^2 \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z_N$$

$$= k\beta^2 \frac{\partial}{\partial \beta}\left(\frac{1}{Z_N}\frac{\partial Z_N}{\partial \beta}\right) = k\beta^2\left[\frac{1}{Z_N}\frac{\partial^2 Z_N}{\partial \beta^2} - \frac{1}{Z_N^2}\left(\frac{\partial Z_N}{\partial \beta}\right)^2\right]$$

$$= k\beta^2\left[\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2\right] = k\beta^2 \left\langle (H - \langle H \rangle)^2 \right\rangle \geq 0$$

q.e.d.

Jetzt betrachten wir konstanten Druck:

Benutze dafür die Enthalpie

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

$$\rightsquigarrow \quad dQ = dH - Vdp$$

Bei konstantem Druck lesen wir ab:

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

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

Behauptung: $C_p > C_V$

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

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

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

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

q.e.d

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

Ein allgemeiner Beweis (Schwabl, S. **) 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

$$\bar{E} = \frac{3}{2} N k T$$ (kalorische Zustandsgleichung)

$$\rightarrow C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2} N k$$

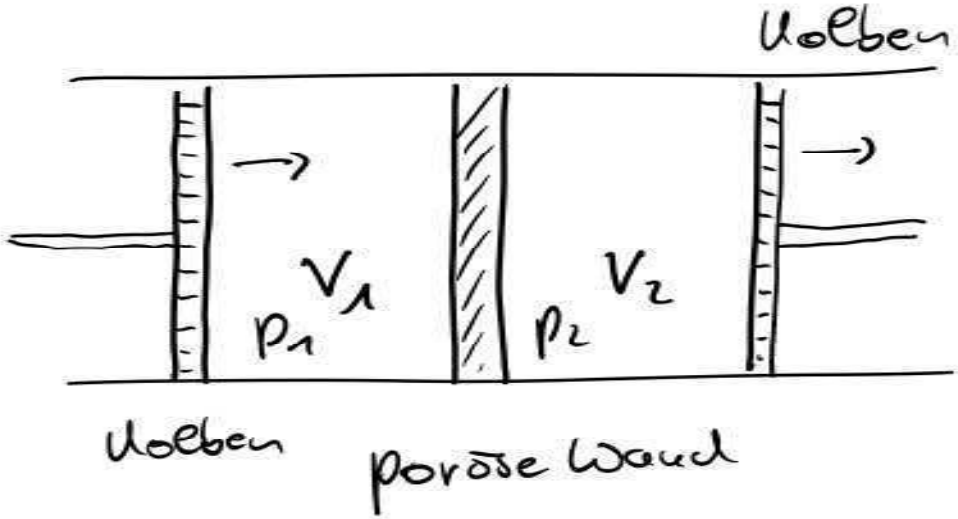
$$pV = NkT$$ (thermische Zustandsgleichung)

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

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

$$\rightarrow C_p - C_V = Nk > 0$$ ✓

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 diffundiere langsam durch die poröse Wand: „gedrosselte adiabatische Entspannung".

Der Prozess ist:

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

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

ΔE: Energieänderung im Gas

ΔW: mechanische Arbeit

Start mit $V_1, V_2 = 0$

Ende mit $V_1 = 0, V_2$

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

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

D.h. die Enthalpie bleibt erhalten.

Für kleine Druckdifferenzen $dp = p_2 - p_1 < 0$ wird der Prozess durch den Joule-Thompson-Koeffizienten beschrieben:

$$\mathcal{J} = \left(\frac{\partial \bar{T}}{\partial p}\right)_H \qquad \begin{array}{l} \mathcal{J} > 0 : \bar{T} \text{ wird kleiner} \\ \mathcal{J} < 0 : \bar{T} \text{ wird größer} \end{array}$$

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

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

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

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

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

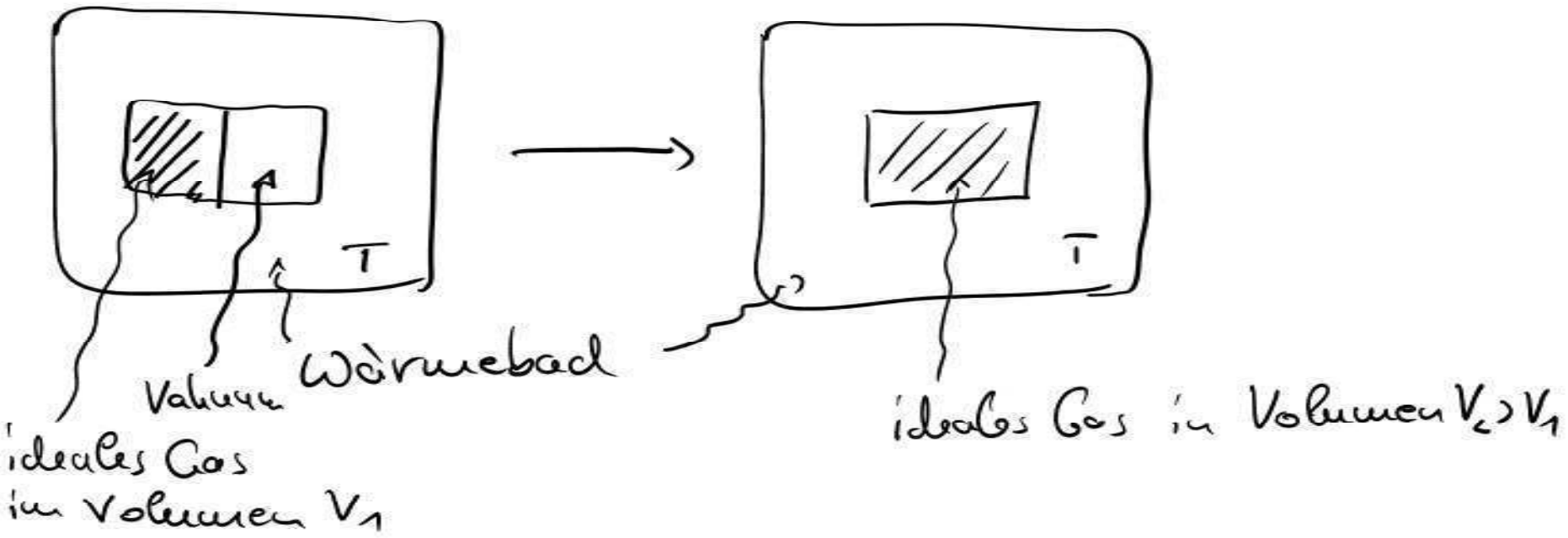
$$\rightarrow \quad \boxed{\mathcal{J} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \overset{dH=0}{=} \frac{1}{C_p}\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V \right]}$$

Beispiel <u>ideales Gas</u>: $p \cdot V = N k T$

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

<u>Reale Gase</u>: d.h. gilt $\mathcal{J} > 0$ $\rightarrow$ <u>T wird kleiner</u>
(z.B. Spraydose) [Übung]

6.7. Irreversible Expansion eines idealen Gases



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

$\Rightarrow \Delta \overline{E} = 0$, da $\overline{E} = \frac{3}{2} N k \overline{T}$

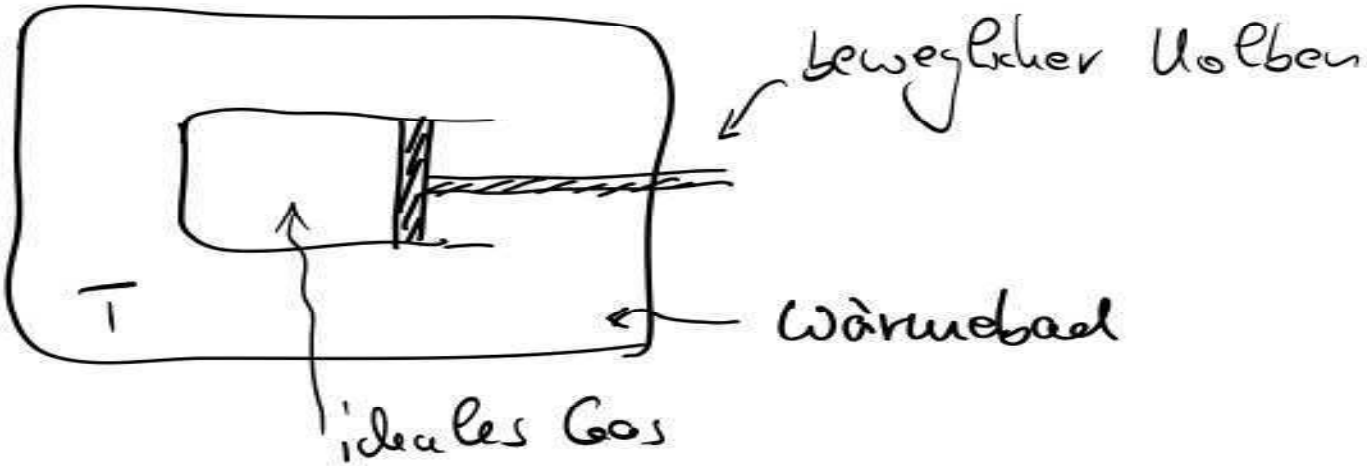
$\Delta W = 0$, da Gas keine Arbeit leistet

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

aber: $\Delta S = S_2 - S_1 \overset{\uparrow}{=} N k \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) > 0$ intuitiv klar...

vgl. S. 66

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 nahe Entartung, d.h. im thermodynamischen Gleichgewicht mit dem Wärmebad befindet: $T = \text{const.}$

$\rightsquigarrow$ reversibler Prozess

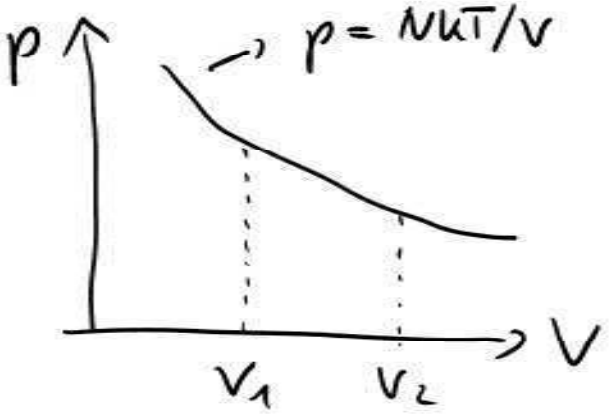
- Wenn V_1 und V_2 gleich wie bei der irreversiblen Expansion in Kapitel 7.2 folgt:

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

mechanische Arbeit:

$$\Delta W = -\int_{V_1}^{V_2} p\,dV$$

$$= -NkT \ln \frac{V_2}{V_1}$$



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

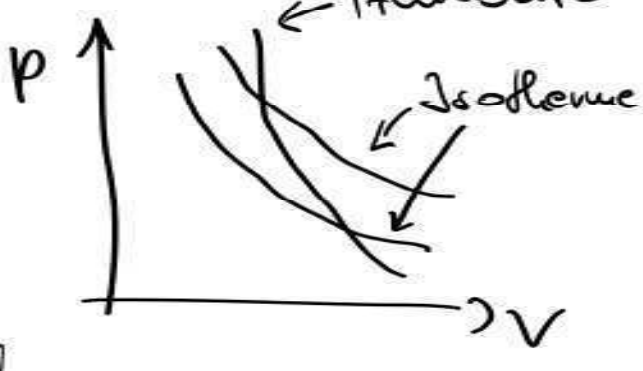
Betrachte nun (langsame) Expansion im thermodynamischen Gleichgewicht, ohne die Möglichkeit des Wärmeaustauschs mit der Umgebung: $\Delta Q = 0$, adiabatisch.

$\rightsquigarrow$ $dQ = T dS = 0$ $\leftrightarrow$ Entropie erhalten

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

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

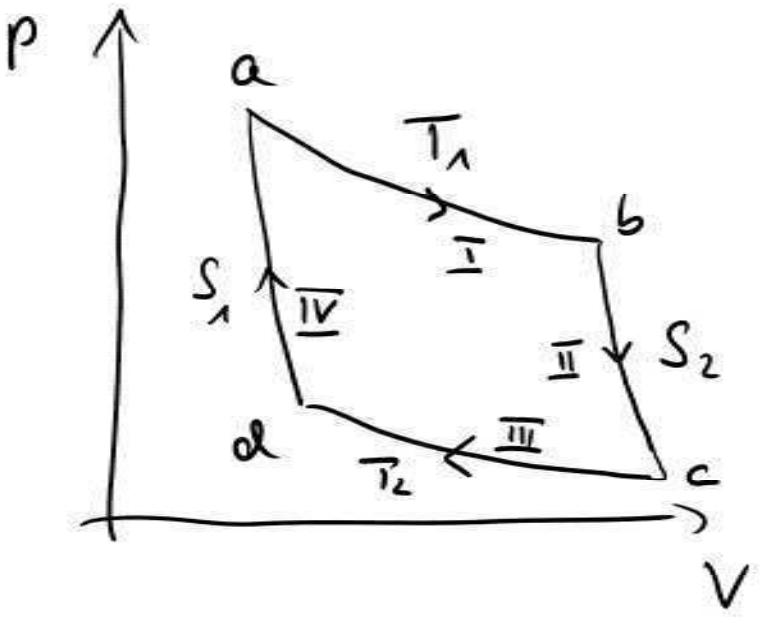
$$\Rightarrow \quad \boxed{p = \frac{NkT}{V} = \frac{\text{const}}{V^{5/3}}}$$ Adiabatengleichung

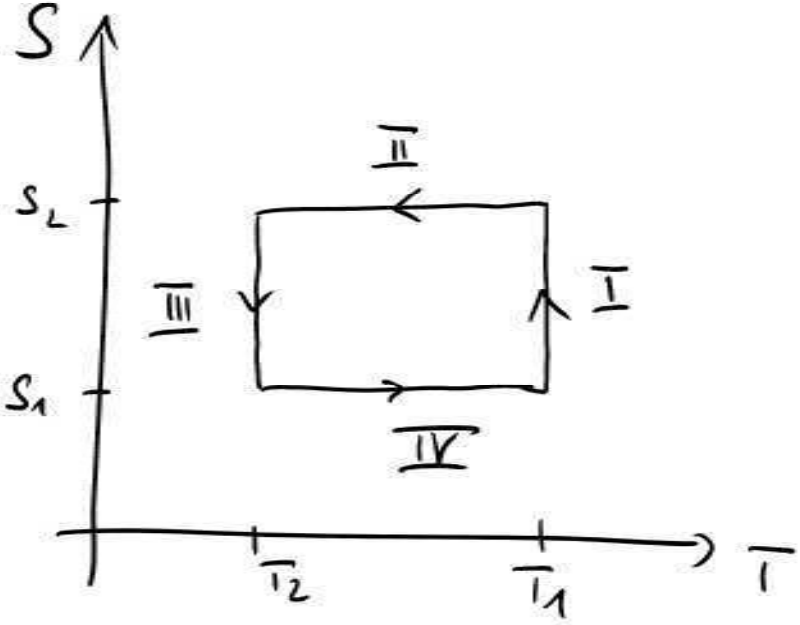


6.10. Der Carnot'sche Kreisprozess

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

~> Kombiniere adiabatische und isotherme Prozesse.





$a \to b$, $c \to d$ } isotherm

$b \to c$, $d \to a$ } adiabatisch

Da der Prozess zyklisch ist, muss gelten:

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

✓

Die abgegebene Arbeit wird berechnet aus:

$$\Delta W = -\oint p\,dV > 0$$

$\underline{I}$: isotherm $\rightsquigarrow$ $\Delta Q_{\underline{I}} = T_1 (S_2 - S_1)$, $E_{\underline{I}} \sim T_1 = \text{const.}$

$\underline{III}$: isotherm $\rightsquigarrow$ $\Delta Q_{\underline{III}} = T_2 (S_1 - S_2)$, $E_{\underline{III}} \sim T_2 = \text{const.}$

$\underline{II}, \underline{IV}$: adiabatisch $\rightsquigarrow$ $\Delta Q = 0$, $\Delta E = \pm \frac{3}{2} N k (T_2 - T_1)$

Zyklisch:

$$0 = \oint dE = \oint dQ + \oint dW = \Delta Q_{\underline{I}} + \Delta Q_{\underline{II}} + \Delta W$$

→

$$\Rightarrow \quad -\Delta W = \Delta Q_I + \Delta Q_{III} = T_1 (S_2 - S_1) + T_2 (S_1 - S_2)$$

$$= (T_1 - T_2)(S_2 - S_1) \quad > 0 \text{ für } T_1 > T_2$$

Wirkungsgrad:

$$\eta = \frac{\text{mech. Arbeit}}{\text{aufgenommene Wärme}} = \frac{-\Delta W}{\Delta Q_I} = \frac{\Delta Q_I + \Delta Q_{III}}{\Delta Q_I} = 1 + \frac{\Delta Q_{III}}{\Delta Q_I}$$

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

- η ist immer kleiner als 1 für $T_2 > 0$
- $T_2 = 0$: perpetuum mobile 2 Art
- real : $T_2 \ll T_1$ wichtig. (Anwendung z.B. in Solarthermie)
- η ist unabhängig vom Arbeitsgas

- Bei jedem Durchlauf des Zyklus wird Wärme in Arbeit umgewandelt. Da realen, endlichen Wärmebädern stets aber nur der Zeit dann, dass $T_2 \to T_1$ und somit $\eta \to 0$.
- Der Carnot-Prozess kann auch in umgekehrter Richtung durchlaufen werden, d.h. Arbeit wird zur Kühlung verwendet. ⇝ - Kühlschrank - 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=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=const.)

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

- Diesel-Prozess: isentropisch und isobar/isochor

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

isentropisch = adiabatisch und reversibel

7. Ideale und reale Gase

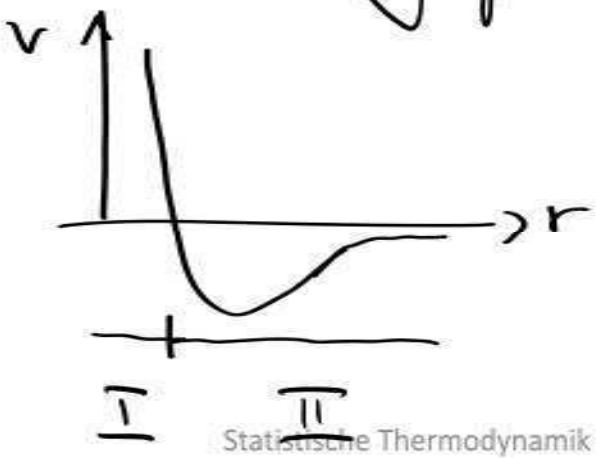
7.1. Das van-der-Waals'sche Gas

Klassisches, reales Gas aus Molekülen mit

- Eigenvolumen
- Wechselwirkung

Diese beiden Eigenschaften wollen wir nun berücksichtigen.

Typisches Wechselwirkungspotential:

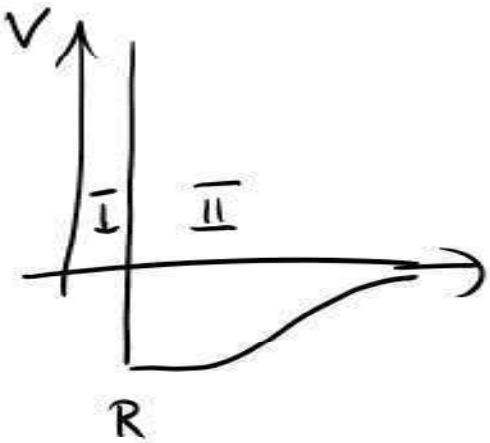


Bereich I: Coulomb-Abstoßung der Elektronenhüllen der Moleküle

Bereich II: Moleküle besitzen ausgedehnte Ladungsverteilung $\rho_{el.}$, die Coulomb-reichweitig ist und sich gegenseitig beeinflusst $\rightsquigarrow$ gegenseitige Polarisation

$\Rightarrow$ elektrostatische Wechselwirkung über Dipolmomente (Monopol-Term verschwindet da Moleküle elektrisch neutral)

Näherung der Wechselwirkung:



„Hartkugelpotential"

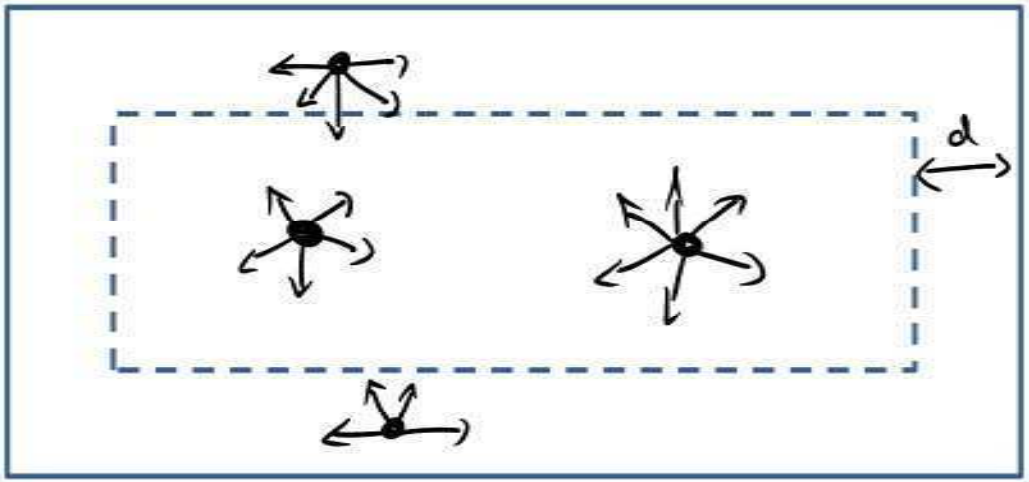
(I) Reduktion des Volumens, das einer Molekül zur Verfügung steht um das Volumen aller anderen Moleküle:

$$V_{eff} = V - N V_{Molekül} = V - b$$

(II) Molekule 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

⇒ <u>Reduktion</u> des Druckes auf die Wand



Wie groß ist die Reduktion des Druckes?

Zahl der Molekule in Schicht der Breite d:

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

Zahl der Molekülpaare 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 $\boxed{p = p_{\text{min}} - \frac{a}{V^2}}$

$\uparrow$ ohne WW

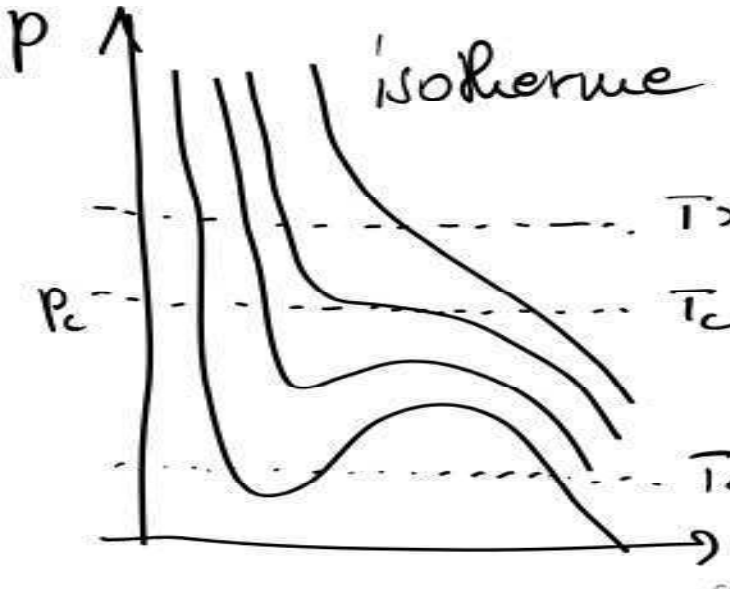
a hängt ab von Teilchenzahl und -sorte

$\rightsquigarrow$ Zustandsgleichung $p_{id.} V_{eff} = NkT$

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

van-der-Waal'sche Zustandsgleichung

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



eine reelle Lösung (+ 2 komplexe)

eine dreifache Lösung

: drei Lösungen

- Verhalten am kritischen Punkt (T_c, p_c):

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

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

$\Rightarrow$ Lösung von zwei Gleichungen aus T_c, V_c, p_c liefert Materialkonstanten a und b.

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

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

universal gültig für alle Materialien

„Gesetz der korrespondierenden Zustände"

- $T < T_c$: Es gibt jetzt ein Gebiet mit

$$\frac{\partial p}{\partial V} > 0 \rightsquigarrow \text{instabil!}$$

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

Wie schreiben wir dann die Zustandssumme Z?

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

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

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

$$Sp(X) = \sum_n \langle u|X|u\rangle \qquad \left(\{|u\rangle\}: \text{orthonormal, vollständig}\right)$$

ergibt sich dann:

$$\boxed{\langle A\rangle = Sp(\rho A) = \sum_k \langle\varphi_k|\psi\rangle\langle\psi|A|\varphi_k\rangle} \quad \checkmark$$

Es gilt:

- Spur ist unabhängig von Basis
- $\mathrm{Sp}(\rho) = 1$
- $\rho^2 = \rho$ (nur bei reinen Zuständen)
- $\rho^+ = \rho$ [übungen]

Liegt das System in einem gemischten Zustand vor dann gilt:

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

$$\langle A \rangle = \sum_i p_i \langle \psi_i | A | \psi_i \rangle \quad , \quad \boxed{\rho = \sum_i p_i |\psi_i\rangle\langle\psi_i|}$$

$$\boxed{\langle A \rangle = \mathrm{Sp}(\rho A)} \qquad \mathrm{Sp}(\rho) = 1, \ \rho^+ = \rho$$

Betrachte nun NVE und gehe über zur QM:

Innerhalb der Energieschale wird aus:

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

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

Im KE wird hieraus:

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

$\hat{\rho}_{KE}$ agiert als Dichteoperator / Dichtematrix.

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

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

$$= \frac{1}{Z} \sum_u \langle u| e^{-E_u/kT} |u\rangle$$

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

(d.h. $\int d\Gamma \rightarrow Sp$)

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

Analog finden wir für das großkanonische Ensemble quantenmechanischer Systeme:

$$\rho_{GrE} = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}$$

$$\Xi_{GrE} = Sp\left(e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}\right)$$

$$= \sum_N Sp_N\left(e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}\right)$$

$$\langle\hat{A}\rangle_{GrE} = Sp\left(\rho_{GrE}\,\hat{A}\right)$$

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.

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

$$\text{mit } \vec{p} = \frac{2\pi\hbar}{L} (n_1, n_2, n_3) \quad n_i = 0, \pm 1, \ldots$$

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

Betrachte außerdem noch Spin und schreibe

$$|p\rangle := |\vec{p}\rangle |m_s\rangle$$

Ein-Teilchen-Wellenfunktionen

Gesamtwellenfunktionen:

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

identisch: $|p^{\pm}\rangle = N \sum_P (\pm 1)^P P(|p_1\rangle \dots |p_N\rangle)$

$\hat{=}$ Permutationen P
p: Zahl der paarweise Vertauschungen

H_N^+: Raum der symmetrischen Zustände
→ Bosonen, $S = 0, 1, 2, \dots$ (QFT)

H_N^-: Raum der antisymmetrischen Zustände
→ Fermionen, $S = 1/2, 3/2, 5/2, \dots$

Besetzungszahlen n_i der Zustände $|p_i\rangle$:

Bosonen: $n_i = 0, 1, 2, \ldots$

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

und $N = \frac{1}{\sqrt{N!\, n_1!\, n_2! \ldots}}$ (Normierung)

Es gilt weiterhin:

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

Dies gilt allgemein auch für wechselwirkende Systeme.

Betrachte nun großkanonische Zustandssumme:

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

$$= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\substack{\{n_p\} \\ \sum_p n_p = N}} e^{-\beta\left(\sum_p n_p \varepsilon_p - \mu \sum_p n_p\right)}$$

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

$$= \sum_{n_1} \sum_{n_2} \cdots \sum_{n_p} \prod_p e^{-\beta(\varepsilon_p - \mu) n_p}$$

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

$$\sum_N \sum_{\substack{\{n_p\} \\ \sum n_p = N}} \longleftrightarrow \sum_{n_1} \cdots \sum_{n_p}$$

$$\mathcal{Z} = \begin{cases} \prod_p \dfrac{1}{1 - \exp(-\beta(\varepsilon_p - \mu))} & \text{Bosonen } (\varepsilon_p > \mu) \\ \prod_p \left(1 + e^{-\beta(\varepsilon_p - \mu)}\right) & \text{Fermionen} \end{cases}$$

geometrische Reihe

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

$|q| < 1$

Großkanonisches Potential:

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

Bosonen
Fermionen

mittlere Teilchenzahl:

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

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

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

$n(\varepsilon_p)$: Verteilungsfunktion

$$u(\varepsilon_p) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_p - \mu)} \mp 1}$$

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

(Beweis siehe Übungen)

Bemerkung:

(i) $u(\varepsilon_p) \geq 0$: Fermionen: μ beliebig, $0 \leq u(\varepsilon_p) \leq 1$

Bosonen: $\mu < \min(\varepsilon_p)$ (mindestens...)

→ siehe später

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

Berechne innere Energie:

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

7.4. Ideales Fermi-Gas

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

- Jedes Fermion besitzt zu jeder Energie $(2S+1)$ möglichen 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. $\varphi(x+L_x) = \varphi(x)$ usw.

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

  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 belegt ein Volumen im $\vec{p}$-Raum von

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

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

$$(2S+1) \sum_r \ldots \to (2S+1) \frac{1}{\Delta k} \int d^3k \ldots = (2S+1) \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k \ldots$$

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

Für das großkanonische Potential erhalten wir mit $\varepsilon_r = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$:

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

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

Substitution: $x := k\sqrt{\frac{\beta}{2m}} \rightsquigarrow k^2 dk = \left(\frac{2m}{\beta\hbar^2}\right)^{3/2} x^2 dx$

$$\rightsquigarrow -\beta\Omega = (2S+1)\frac{4V}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{3/2}\int_0^\infty dx\, x^2 \ln\left(1+\zeta e^{-x^2}\right)$$

$$= \frac{2S+1}{\lambda^3}\frac{4V}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty dx\, x^2 \ln\left(1+\zeta e^{-x^2}\right) \qquad \text{mit } \lambda = \sqrt{\frac{2\pi\beta\hbar^2}{m}}$$

thermische de-Broglie-Wellenlänge

Auswertung des Integrals:

$$\int_0^\infty dx\, x^2 \ln\left(1+\zeta e^{-x^2}\right) = \int_0^\infty dx\, x^2 \sum_{n=1}^\infty (-1)^{n+1}\frac{\left(\zeta e^{-x^2}\right)^n}{n} \qquad |\zeta e^{-x^2}| < 1$$

$$= \sum_{n=1}^\infty (-1)^{n+1}\frac{\zeta^n}{n}\int_0^\infty dx\, x^2 e^{-nx^2}$$

$$= -\frac{d}{dn}\int_0^\infty dx\, e^{-nx^2}$$

$$\int_0^\infty dx\, x^2 \ln\left(1+\zeta e^{-x^2}\right) = \sum_m^\infty (-1)^{m+1} \frac{\zeta^m}{m}\left(-\frac{d}{dm}\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{m}}\right)$$

$$= \frac{\sqrt{\pi}}{4}\sum_{m=1}^\infty (-1)^{m+1}\frac{\zeta^m}{m^{5/2}}$$

$$=: \frac{\sqrt{\pi}}{4} f_{5/2}(\zeta)$$

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

großkanonisches Potential des idealen Fermi-Gases

Jetzt wollen wir noch die thermische Zustandsgleichung ableiten:

$$\Omega = -pV \Rightarrow \Delta p = \frac{2S+1}{\lambda^3(T)} f_{5/2}(\zeta) \qquad (1)$$

$\rightarrow$

und ζ lässt sich im Prinzip eliminieren durch

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\lambda} \frac{\partial \ln Z}{\partial \mu} = \zeta \frac{\partial}{\partial \zeta}(-\lambda^3 Q) = V \zeta \frac{\partial}{\partial \zeta}(\lambda^3 p)$$

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

$Z = e^{-\beta Q}$

$\frac{\partial}{\partial \mu} = \frac{\partial \zeta}{\partial \mu}\frac{\partial}{\partial \zeta} = \beta \zeta \frac{\partial}{\partial \zeta}$

$$\rightarrow \quad u = \frac{\langle N \rangle}{V} = \frac{2s+1}{\lambda^3} \zeta \frac{\partial}{\partial \zeta} g_{5/2} = \frac{2s+1}{\lambda^3} g_{3/2} \qquad (2)$$

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

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

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

$$\mu \langle N \rangle = \mu V \frac{2s+1}{\lambda^3} \zeta \frac{\partial}{\partial \zeta} g_{5/2}(\zeta) = \mu V \frac{2s+1}{\lambda^3} \zeta \frac{\partial}{\partial \zeta} \frac{-\beta Q \lambda^3}{(2s+1) V}$$

$\frac{\partial}{\partial \zeta} = \frac{\partial V}{\partial \zeta}\frac{\partial}{\partial V} = \frac{1}{\beta \zeta}\frac{\partial}{\partial \mu}$

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

$$\Rightarrow \quad \boxed{U = \frac{3}{2} pV = \frac{3}{2} kT V \frac{2s+1}{\lambda^3} f_{5/2}(\zeta)}$$

kalorische Zustandsgleichung

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

7.4.1. Klassischer Grenzfall

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

$$\rightsquigarrow \langle n_p \rangle = \frac{1}{\exp[\beta(\varepsilon_p - \mu)] + 1} = \frac{1}{\frac{1}{\zeta} e^{\beta\varepsilon_p} + 1} \longrightarrow \zeta e^{-\beta\varepsilon_p}$$

klassische Maxwell-Boltzmann-Verteilung

Für die Teilchendichte ergibt sich:

$$n = \frac{2s+1}{\lambda^3} f_{3/2} \approx \frac{2s+1}{\lambda^3} \xi + \dots \rightarrow \xi_0 = \frac{n\lambda^3}{2s+1}$$ in niedrigster Näherung

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

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

Für die verbesserte 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:

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

$$\Rightarrow \boxed{pV = \langle N \rangle kT \left(1 + \frac{n\lambda^3}{4\sqrt{2}(2s+1)}\right)}$$

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)

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

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

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

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

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

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

Bewertung:

- $g(E)$ beschreibt Dichte der Energieniveaus
- $\langle n_r \rangle = f_-(E = \varepsilon_r) = \frac{1}{e^{\beta(E-\mu)} + 1}$ beschreibt die tatsächliche mittlere Besetzungszahl für Fermi-Gase

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

$f_-(E)$ heißt Fermi-Dirac-Funktion

7.4.3 Eigenschaften der Fermi-Dirac Funktion

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

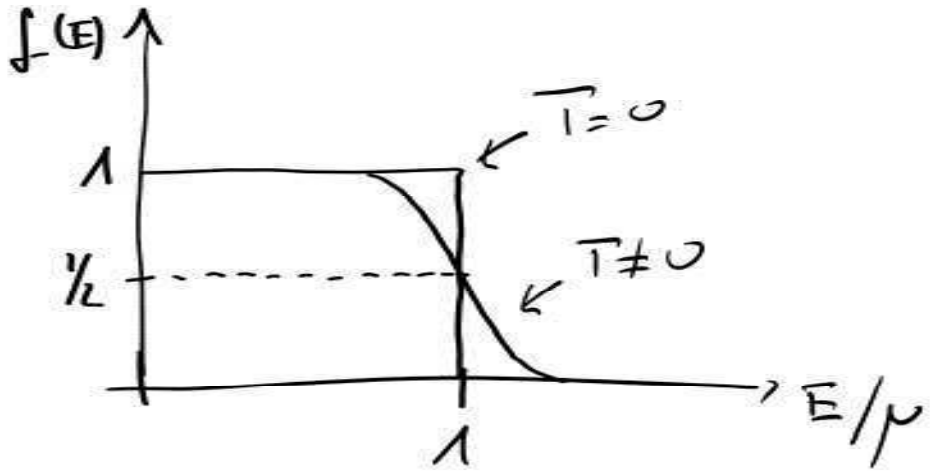
  Wkt. für Besetzung eines Zustands mit $E = \mu+\Delta$

  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)

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



- $T \neq 0$: Aufweichen der „Fermi-Kante" 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 Energieniveaus einfach besetzt (Pauli-Prinzip), während bei thermischer Anregung einige Fermionen auf höhere Energieniveaus angehoben werden.

Beispiel Metalle:

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

typische Energien: $E_f = \mu(T=0) = 1 \ldots 10\,eV$

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

$$\Rightarrow \frac{kT}{E_f} \approx \frac{1}{40}$$

, d.h. nur sehr kleiner Teil der Fermi-Kante ist aufgeweicht.

7.4.4. Thermodynamische Eigenschaften

Jetzt wollen wir die mittlere Teilchenzahl betrachten.

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: $p_F = \left(\frac{6\pi^2}{2S+1}\right)^{1/3}\hbar\, n^{1/3}$ mit $n = \frac{N}{V}$

Und die Fermi-Energie beträgt:

$$E_F = \frac{p_F^2}{2m} = \left(\frac{6\pi^2}{2S+1}\right)^{2/3}\frac{\hbar^2}{2m}n^{2/3}$$

Jetzt wollen wir $\mu(T)$ berechnen. Daraus 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:

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

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

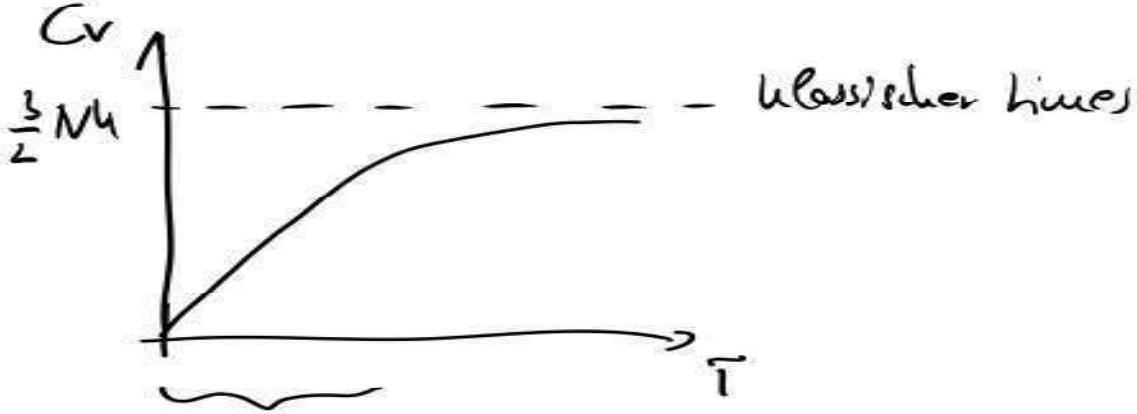
$$\Rightarrow \quad \boxed{\mu = E_f\left(1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{E_f}\right)^2 + \dots\right)}$$

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

Analog berechnen wir noch die innere Energie des Fermi-Gases: [übung]

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

$$\rightsquigarrow \quad C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} = Nk \frac{\pi^2}{2} \frac{T}{T_F} \qquad \text{mit} \quad T_F = \frac{E_F}{k}$$



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

Schließlich erhalten wir für das großkanonische Potential

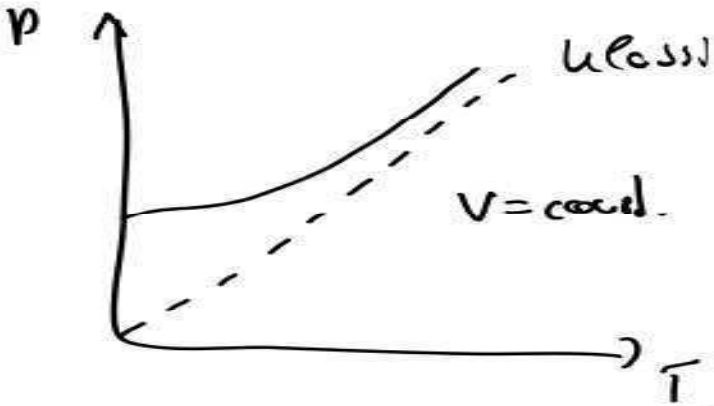
$$\Omega = -\frac{2}{5} N E_F \left\{ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{E_F} \right)^2 + \dots \right\}$$

[Übung]

und daraus Druck und Entropie

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

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



- $T \to 0$: 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

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

$$\rightsquigarrow \boxed{-\infty < \mu < 0}$$

Außerdem gilt die Niveaudichte aus Kapitel 7.4.2.

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

auch für das Bose-Gas

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

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

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 vielen Teilchen besetzt werden. Dies gilt insbesondere für den Grundzustand $\varepsilon = 0$:

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

Andererseits gilt:

$$(2s+1)\sum_{\vec{r}} \longrightarrow (2s+1)\,\frac{1}{\Delta^3 k}\int d^3k \ldots \;\hat{=}\; \int dE\, g(E) \ldots$$

$$\sim \int dE\, \sqrt{E} \ldots \quad \text{(vgl. 2.4.2.)}$$

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

$\longrightarrow$ Berücksichtige Grundzustand explizit:

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

$$+(2s+1)\ln(1-\xi)$$

Wie beim Fermi-Gas substituieren wir, um die Rechenentwicklung

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

und erhalten:

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

für das großkanonische Potential des idealen Bose-Gas. Wieder können wir die thermische Zustandsgleichung gewinnen aus

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

und

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

Die kalorische Zustandsgleichung erhalten wir aus

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \Big|_{\zeta, V} - \ldots = \frac{3}{2} k T V \frac{2S+1}{\lambda^3} g_{5/2}(\zeta)$$

Sehen wir hier nun noch den Druck ein ergibt sich:

$$U = \frac{3}{2} pV + \frac{3}{2} k T (2S+1) \ln(1-\zeta)$$

↑ auch T-abhängig

↑ Unterschied zum klassischen idealen Gas und zum Fermi-Gas

7.5.1. Klassischer Grenzfall

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

$$\langle n_p \rangle = \frac{1}{\exp(\beta(\varepsilon_p - \mu)) - 1} = \frac{1}{\frac{1}{\xi} e^{\beta\varepsilon_p} - 1} \to \xi e^{-\beta\varepsilon_p} \ll 1$$

klassische Boltzmann-Verteilung

$$n = \frac{\langle N \rangle}{V} = \frac{2s+1}{\lambda^3} g_{3/2} \approx \frac{2s+1}{\lambda^3} \xi + \dots \to \xi_0 = \frac{n\lambda^3}{2s+1}$$ analog Fermi-Gas

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

$\Rightarrow$ Druck im klassischen Limes:

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

Druckverminderung durch Quantenkorrektur!

7.5.2. Bose-Einstein Kondensation

klassischer Limes: große T, kleine Dichten

betrachte jetzt: kleine T, große Dichten

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

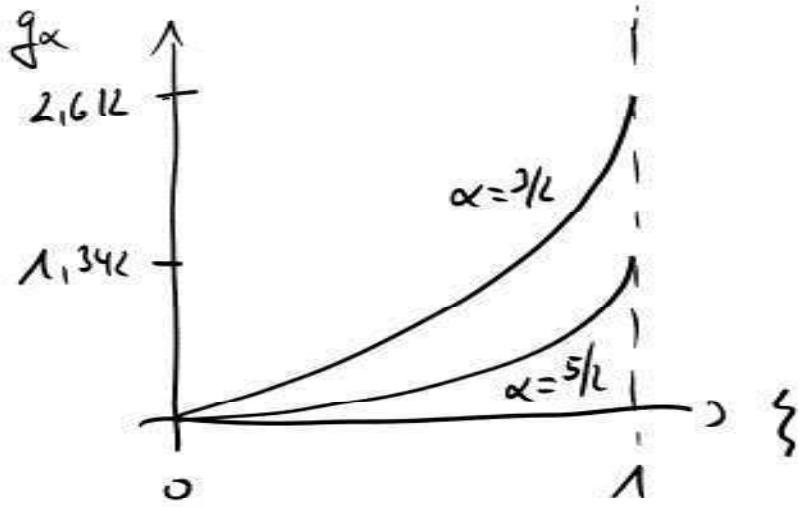
wollen wir diskutieren, wie sich $g_{3/2}(\zeta)$ verhält

für $-\infty < \mu < 0 \rightarrow 0 < e^{\beta\mu} < 1$.

Im Allgemeinen gilt für

$$g_\alpha(\zeta) = \sum_{u=1}^{\infty} \frac{\zeta^u}{u^\alpha} \qquad \left(g_{\alpha-1} = \zeta \frac{d}{d\zeta} g_\alpha \right)$$

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



Für $\zeta \to 1$ geht g_α in die Riemann-sche ζ-Funktion über.

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

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

Betrachte nun die Teilchendichte des Grundzustandes:

$$n_0 = n - \frac{2S+1}{\lambda^3} g_{3/2}(\zeta)$$

n_0 wird nur dann wesentlich von Null verschieden sein, wenn die Temperatur sehr klein ist, d.h. $\zeta \to 1$ $\longrightarrow$

Dies führt zur Bedingung:

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

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

$$\lambda_c^3 \doteq \frac{1}{n} (2S+1)\, g_{3/2}(1)$$

mit $\lambda_c = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m k T_c}\right)^{1/2}$ ergibt sich

$$k T_c(n) = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \left(\frac{n}{(2S+1) g_{3/2}(1)} \right)^{2/3}$$

Alternativ ergibt sich bei fester Temperatur die kritische Teilchendichte

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

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 $\rightsquigarrow$ Kondensation setzt ein, wenn $\lambda \simeq$ mittlerer Teilchenabstand.

Typische Temperaturen, z.B. für ^4He:

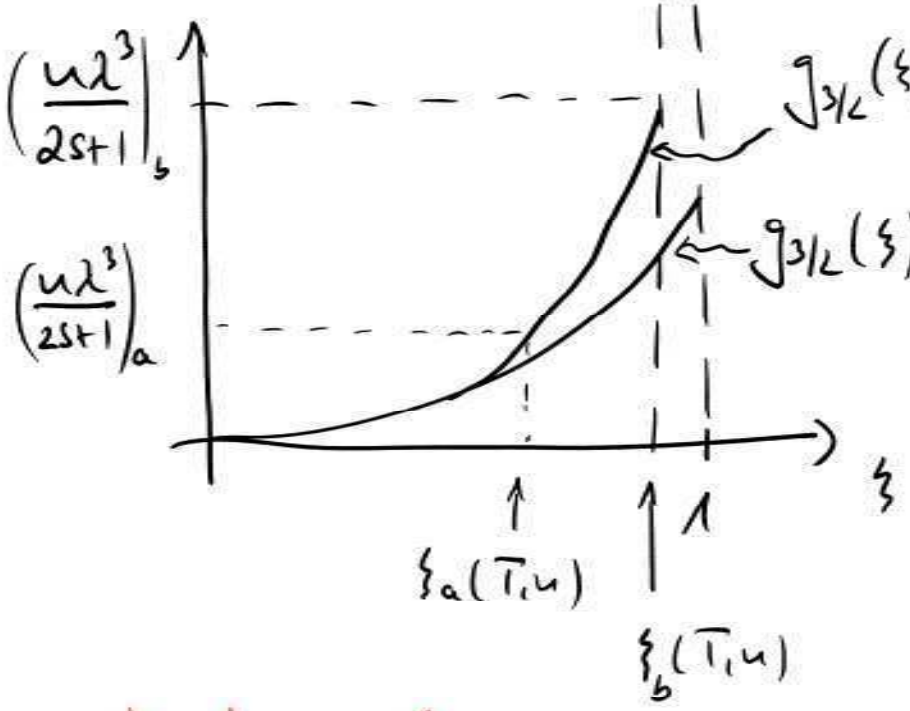
$$T_c \approx 3{,}13\ K$$

Vergleich mit thermischer makroskopischer Besetzung des Grundzustandes:

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

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

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



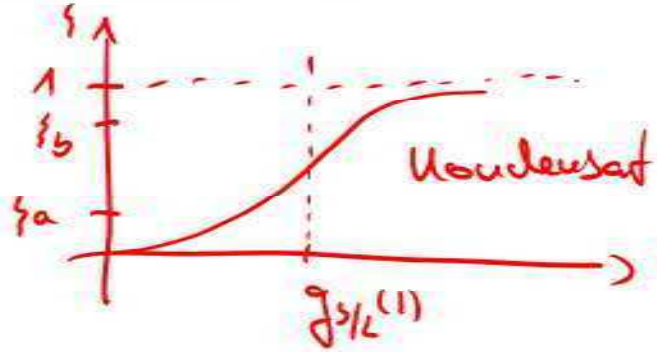
$$\frac{u\lambda^3}{2s+1} = g_{3/2}(\zeta) + \frac{\lambda^3}{v}\frac{\zeta}{1-\zeta}$$

(vgl. S 173)

ζ_a: normale Phase

ζ_b: Bose-Einstein-Kondensat BEK

extrahiere ζ:



Betrachte nun thermodynamischen Limes $V \to \infty$ im Kondensationsgebiet:

$$\frac{n\lambda^3}{2s+1} > g_{3/2}(\zeta) \quad \Rightarrow \frac{\lambda^3}{V}\frac{\zeta}{1-\zeta} \quad \text{muss endlich bleiben}$$

(be $V \to \infty$)

$$\Rightarrow \zeta \to 1$$

$$\Rightarrow$$

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

Dies setzen wir ein in

$$\frac{n_0}{n} = 1 - \frac{2s+1}{n\lambda^3} g_{3/2}(\zeta)$$

und erhalten ⟶

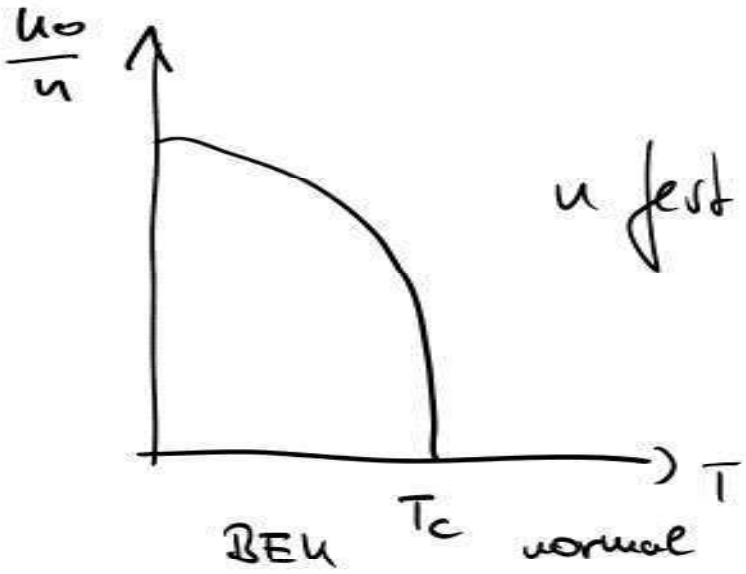
$$\frac{n_0}{n} = 0 \quad \text{für} \quad \frac{n\lambda^3}{2s+1} < g_{3/2}(1)$$ normale Phase

$$\frac{n_0}{n} \approx 1 - \frac{2s+1}{n\lambda^3} g_{3/2}(1) = 1 - \left(\frac{\lambda_c}{\lambda}\right)^3$$

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

für $\frac{n\lambda^3}{2s+1} \geq g_{3/2}(1)$

BEK



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 dem niedrigsten Energieniveau befinden

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

die gasförmige Phase aus den Restanteil N_{rest}

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

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

7.5.3. Isotherme und Entropie des idealen Bose-Gases

Unglatte Änderung von v_0 bei $T = T_c$ →
Unglatte Änderung in thermodynamischen Größen
und thermodynamischen Potentialen.

Betrachte zunächst thermische Zustandsgleichung:

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

verschwindet im thermodynamischen Limes
$V \to \infty$, da $\ln(1-\xi)$ entweder endlich
(normale Phase) oder $\to 0$ im
Kondensatgebiet.

→

Dann erhalten wir:

$$\Delta p = \begin{cases} \frac{2s+1}{\lambda^3} g_{5/2}(z) & \text{für } \mu < \mu_c \text{ und } T > T_c \\ \frac{2s+1}{\lambda^3} g_{5/2}(1) & \text{für } \mu > \mu_c \text{ oder } T < T_c \end{cases}$$

→ normale Phase : $p(T, \mu)$ ≙ Gas

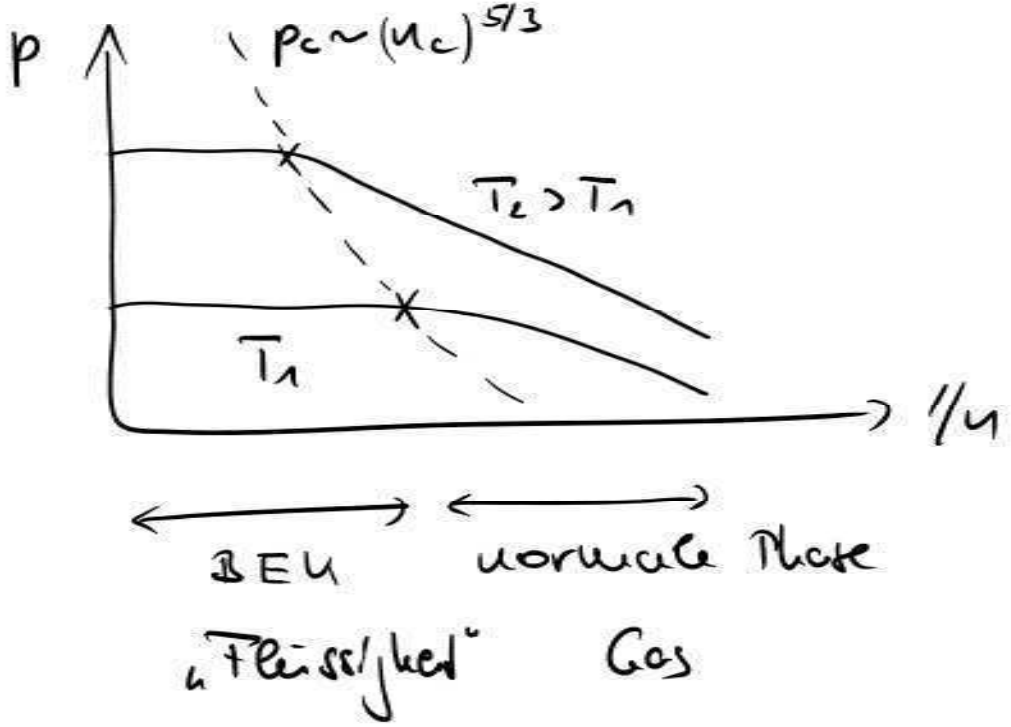
BEK : $p(T)$ ≙ Flüssigkeit

Aus $p_c = \frac{2s+1}{\Lambda \lambda^3} g_{5/2}(1)$ und $\mu_c = \frac{2s+1}{\lambda^3} g_{3/2}(1) = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2 \Lambda}\right)^{3/2} (2s+1)\, g_{3/2}(1)$

folgt:

$$p_c = \left(\frac{\mu_c}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2 (2s+1)} \frac{}{\Lambda^{5/2}} g_{5/2}(1) = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} (2s+1)\, g_{5/2}(1) \cdot \left(\frac{\mu_c}{(2s+1) g_{3/2}(1)}\right)^{5/3} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m}\right)^{5/2}$$

$$\boxed{p_c = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \frac{(2s+1)\, g_{5/2}(1)}{[(2s+1)\, g_{3/2}(1)]^{5/3}} \cdot (\mu_c)^{5/3}}$$



Die Entropie des Bose-Gases findet man aus

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

7.6. Das Photonengas

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

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

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

Weitere Eigenschaften von Photonen:

- $\varepsilon_p = cp = \hbar ck$, d.h. Photonen sind masselos
- $S = 1$ (Bosonen), aber es gibt nur zwei Einstell-möglichkeiten für den Spin, nämlich parallel oder antiparallel zur Ausbreitungsrichtung. Dem entsprechen rechts- bzw. linkshändige Polarisation, d.h. die Polarisation ist immer transversal zur Ausbreitungsrichtung.
  $\rightsquigarrow$ Entartungsfaktor nicht $2S+1$ sondern 2.
- Wechselwirkung ist in sehr guter Näherung vernachlässigbar $\rightarrow$ reales Beispiel für ideales Quantengas
- exakte Beschreibung: QED

- Erinnerung: Klassisches elektromagnetisches Feld im Vakuum:

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

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

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

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

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

- Quantenmechanisch wird ein Photon mit Energie $E = \hbar\omega = \hbar c|\vec{k}| = cp$ als Anregungsenergie eines quantenmechanischen harmonischen Oszillators verstanden ... (→ QFT, Raster)

7.6.1. Kanonische Zustandssumme und Potentiale

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

Kanonische Zustandssumme:

$$Z = \mathrm{Sp}\, e^{-\beta \hat{H}} = \sum_{\{n_{p\lambda}\}} e^{-\beta \sum_{p\lambda} \varepsilon_p n_{p\lambda}}$$

$$= \sum_{\lambda=1}^{2} \sum_{n_1} \cdots \sum_{n_p} \prod_p e^{-\beta \varepsilon_p n_{p\lambda}}$$

$$= \left(\sum_{n_1} e^{-\beta \varepsilon_1 n_{1,1}} \right) \left(\sum_{n_1} e^{-\beta \varepsilon_1 n_{1,2}} \right)$$

$$\left(\sum_{n_2} e^{-\beta \varepsilon_2 n_{2,1}} \right) \left(\sum_{n_2} e^{-\beta \varepsilon_2 n_{2,2}} \right) \cdots$$

$$= \left(\prod_p \sum_n e^{-\beta \varepsilon_p n_p} \right)^2$$

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

Berechne daraus nun die freie Energie:

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

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

$$= \frac{V}{\beta^4} \frac{1}{\pi^2 (\hbar c)^3} \underbrace{\int_0^\infty dx \, x^2 \ln\left(1 - e^{-x}\right)}_{= -2\zeta(4) = -\frac{\pi^4}{45}}$$

$$\boxed{F(T,V) = -\frac{V (kT)^4}{(\hbar c)^3} \frac{\pi^2}{45} = -\frac{4\sigma}{3c} V T^4}$$

mit $\sigma = \frac{\pi^2 k^4}{60 \hbar^3 c^2} = 5{,}7 \cdot 10^{-8} \frac{J}{s m^2 K^4}$

Stefan-Boltzmann-Konstante

Daraus erhält man die Entropie

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \frac{16\pi}{3c} V T^3$$

die innere Energie

$$E = F + TS = \frac{4\pi}{c} V T^4$$

kalorische Zustandsgleichung

und den Druck

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{4\pi}{3c} T^4$$

„Stefan-Boltzmann-Gesetz"

thermische Zustandsgleichung

sowie die Wärmekapazität

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{16\pi}{c} V T^3$$

7.6.2. Das Planck'sche Strahlungsgesetz

mittlere Besetzungszahl:

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\varepsilon_p / kT} - 1} \qquad \text{(Bosonen, } \mu = 0\text{)}$$

→ Zahl der besetzten Zustände im Element d^3p:

$$\langle n \rangle \frac{2V}{(2\pi\hbar)^3} d^3p \qquad \text{(Faktor 2 wegen Entartung)}$$

$$= \langle n \rangle \frac{V}{\pi^2 \hbar^3} dp\, p^2 \qquad \varepsilon = \hbar\omega = \hbar c k = cp$$

$$= \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^2}{\exp(\hbar\omega / kT) - 1} d\omega$$

$\hat{=}$ Zahl der Zustände im Frequenzbereich $d\omega$ ⟶

$\Rightarrow$ spektrale Energiedichte

$$u(\omega) = \frac{\hbar\omega \cdot \#\text{Zustände in } d\omega}{\text{Volumen} \cdot d\omega}$$

$\rightarrow$ $$u(\omega) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}$$

Planck'sches Strahlungsgesetz

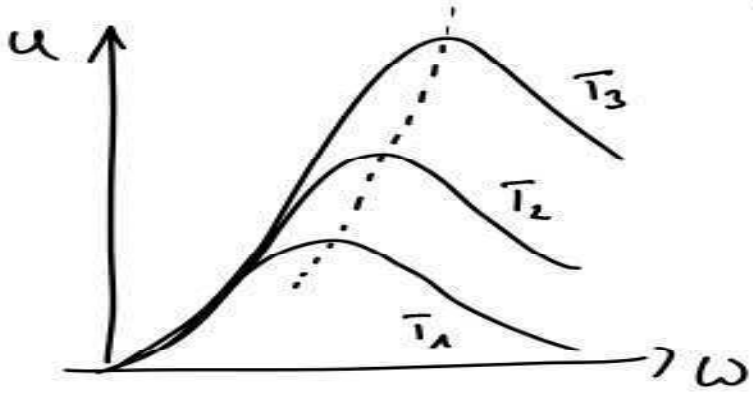
Bemerkungen:

- Grundvoraussetzung: Hamilton-Operator des harmonischen Oszillators

  $\rightsquigarrow$ Wiege der Quantentheorie

- $\langle u \rangle$ divergiert für $p \to 0$, da dann $\varepsilon \to 0$, das ist aber nicht relevant, da $\#\text{Zustände} \sim \langle u \rangle \omega^2 \to 0$

- Maximum von $u(\omega)$ hängt von T ab:



$T_3 > T_2 > T_1$

$\hbar\omega_{max} = 2{,}82\, kT$

- Grenzfälle:

(i) $\hbar\omega \ll kT \longrightarrow u(\omega) = \dfrac{kT\omega^2}{\pi^2 c^3}$ Rayleigh-Jeans Gesetz

$\hat{=}$ klassischer Grenzfall, da dann thermische Energie kT viel Größer als Energieabstände im QM-Oszillator.

(ii) $\hbar\omega \gg kT \rightarrow u(\omega) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} e^{-\hbar\omega/kT}$ Wien'sches Strahlungsgesetz

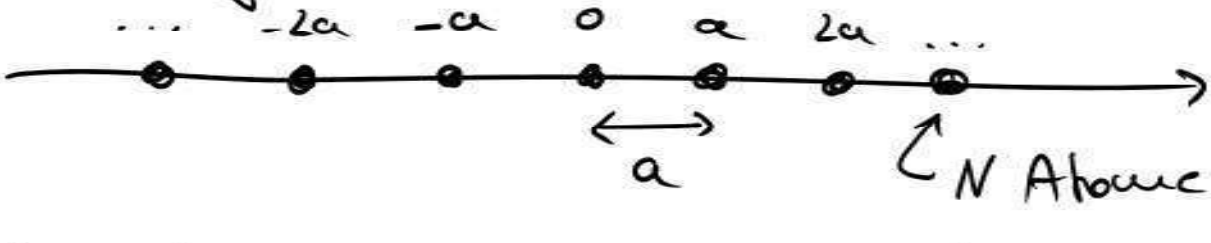
- Praktische Anwendung des Planck-Gesetzes:
  Kosmische Hintergrundstrahlung
  - Entstand etwa 300 000 Jahre nach Urknall nachdem Elektronen an Atome banden ⇒ Weltraum wird durchsichtig
  - Ursprünglich: $T \approx 3000\,K$
    → rotverschoben durch Doppler-Effekt des expandierenden Universums auf
    $T = 2{,}73\,K$

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
- jeweils gelöste Differentialgleichungen $U_n(t)$ messen Auslenkung aus den jeweiligen Ruhelagen

kinetische Energie: $\frac{1}{2} m \dot{u}_n^2$

potentielle Energie: $\frac{1}{2} f \cdot (u_n - u_{n-1})^2$

$$\rightarrow \quad H = \sum_{n=1}^{N} \left(\frac{m}{2} \dot{u}_n^2 + \frac{1}{2} f \left(u_n - u_{n-1} \right)^2 \right) + \omega_0$$

↑ pot. Energie im Gleichgewichtslage

Führe jetzt komplexe Trafo

$$u_n = \frac{1}{\sqrt{Nm}} \sum_k e^{ikan} Q_n \qquad m\dot{u}_n = \sqrt{\frac{m}{N}} \sum_k e^{-ikan} P_k$$

auf die Normalkoordinaten Q_n, P_n durch und erhalte

$$H = \omega_0 + \sum_k \frac{1}{2} \left(P_k P_{-k} + \omega_k^2 Q_k Q_{-k} \right) \qquad \text{mit } \omega_k = 2\sqrt{\frac{f}{m}} \sin\left(\frac{ka}{2}\right)$$

Eigenfrequenzen des Systems

Bemerkungen:

- Zu den N Eigenfrequenzen ω_k des Systems gibt es N Wellenvektoren mit $|\vec{k}| \leq \pi/a$
- Q_k und P_k können als quantenmechanische Operatoren aufgefasst werden mit $Q_k = Q_k^+$ und $P_{-k} = P_k^+$

$\rightsquigarrow [Q_k, P_{k'}] = i\hbar \delta_{kk'}$, $[Q_k, Q_{k'}] = [P_k, P_{k'}] = 0$

Führe jetzt Erzeuger und Vernichter ein,

$$Q_k = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_k}} (a_k + a_k^+) \qquad P_k = -i\sqrt{\frac{\hbar\omega_k}{2}} (a_k - a_k^+)$$

erhält man:

$$H = \omega_0 + \sum_k \hbar\omega_k \left(\hat{n}_k + \tfrac{1}{2}\right)$$

mit $n_k = a_k^+ a_k$

Die Anregungen von H werden als Phononen bezeichnet.

Im Festkörper können die Atome nicht nur in eine Richtung, sondern in drei Richtungen schwingen $\rightsquigarrow$ zu jeder Wellenzahl $\vec{k}$ gibt es drei Schwingungsarten, eine Longitudinale und zwei transversale Moden.

$$\Rightarrow \quad \boxed{H = \omega_0 + \sum_{\vec{k},\lambda} \hbar\omega_{\vec{k},\lambda}\left(n_{\vec{k},\lambda} + \tfrac{1}{2}\right) =: \omega_0 + \sum_k \hbar\omega_k\left(n_k + \tfrac{1}{2}\right)}$$

$\hat{=}$ d.h. $k = (\vec{k}, \lambda)$

$\rightsquigarrow$ $3N$ Schwingungsfreiheitsgrade im Gitter mit N Atomen

7.7.2. Thermodynamische Eigenschaften

Die freie Energie können wir analog zu den Photonen berechnen zu:

$$F = -kT \log Z = \omega_0 + \sum_k \left(\frac{\hbar\omega_k}{2} + kT \ln\left(1 - e^{-\hbar\omega_k/kT}\right) \right)$$

Die innere Energie ergibt sich aus:

$$E = F + TS = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$$

$$= \omega_0 + \sum_k \frac{\hbar\omega_k}{2} + \sum_k \hbar\omega_k \frac{1}{e^{\hbar\omega_k/kT} - 1}$$

$$= \omega_0 + E_0 + \int dE\, g(E) \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega_k/kT} - 1} \qquad (1)$$

mit Zustandsdichte $g(E)$ und Nullpunktenergie E_0

Die (normierte) Zustandsdichte ist gegeben durch

$$g(E) = \frac{1}{3N} \sum_k \delta(\omega - \omega_k) \qquad \text{so dass} \quad \int d\omega\, g(\omega) = 1$$

($3N$ Eigenfrequenzen ω_k)

Betrachte man kleine k, dann ist

$$\omega_k \sim \sin(k) \sim k$$ und wir erhalten

Longitudinal: $\omega_{k,l} = c_l k$

2× transversal $\omega_{k,t} = c_t k$ mit Schallgeschwindigkeiten c_l und c_t

$$\rightsquigarrow \quad g(E) = \frac{1}{3N} \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k \left[\delta(\omega - c_l k) + 2\,\delta(\omega - c_t k) \right]$$

$$= \frac{V}{3N} \frac{1}{2\pi^2} \int dk\, k^2 \left[\frac{1}{c_l} \delta(\omega/c_l - k) + \frac{2}{c_t} \delta(\omega/c_t - k) \right]$$



$$g(E) = \frac{V}{N}\frac{\omega^2}{6\pi^2}\left(\frac{1}{c_e^3} + \frac{2}{c_t^3}\right) \qquad \text{d.h.} \sim \omega^2 \qquad (2)$$

Jetzt berechnen wir $E(T)$:

(i) tiefe Temperaturen:

$\rightsquigarrow$ große ω_n in (1) sind unterdrückt

$\rightsquigarrow$ nur kleine k tragen bei $\rightarrow$ benutze (2)

Integration liefert:

$$\boxed{\bar{E} = \omega_0 + E_0 + \frac{V\pi^2 k^4}{30\hbar^3}\left(\frac{1}{c_e^3} + \frac{2}{c_t^3}\right) T^4}$$

(ii) große Temperaturen: $\left(e^{\hbar\omega/kT} - 1\right)^{-1} \approx kT/\hbar\omega$

$$\Rightarrow \boxed{\bar{E} = \omega_0 + E_0 + 3NkT}$$

mit $\int d\omega\, g(\omega) = 1$

Daraus können wir die Wärmekapazität gewinnen:

(i) $C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,N} \sim T^3$ Debeye-Gesetz

(ii) $C_V \approx 3Nk$ Dulong-Petit-Gesetz

Um zwischen diesen beiden Grenzbereichen zu interpolieren hat Debeye das Modell

$$g_D(\omega) = \frac{3\omega^2}{\omega_D^3}\,\Theta(\omega_D - \omega)$$

$$\frac{1}{\omega_D^3} = \frac{1}{18\pi^2}\frac{V}{N}\left(\frac{1}{c_e^3} + \frac{2}{c_t^3}\right)$$

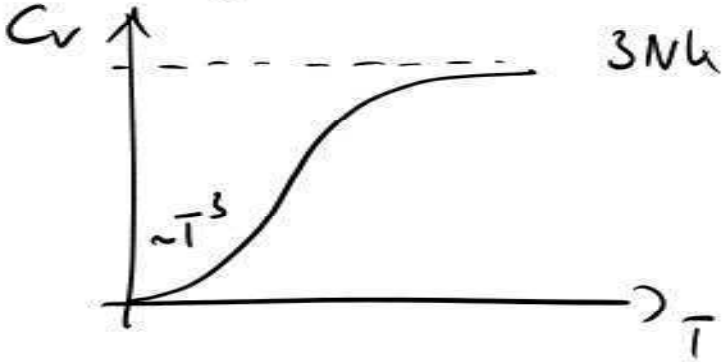
eingeführt. Es extrapoliert den Niederfrequenzbereich (2) auf alle Frequenzbereiche und erfüllt die Normierungsbedingung $\int d\omega\, g(\omega) = 1$

Eingesetzt in $E(T)$ ergibt sich

$$E = \omega_0 + E_0 + 3NkT\, D\left(\frac{\hbar\omega_D}{kT}\right)$$

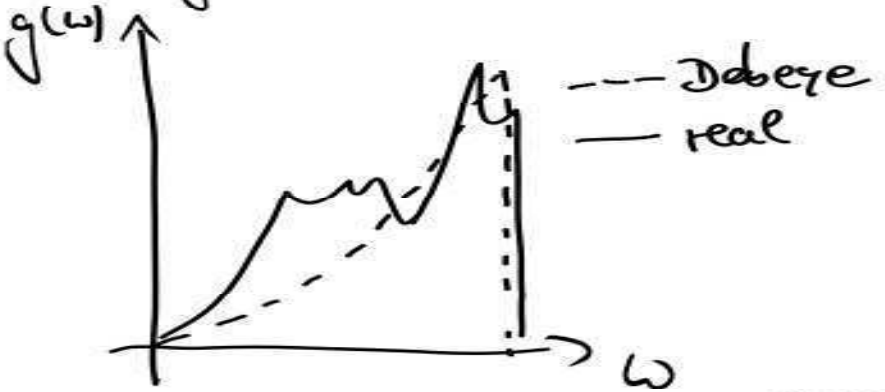
mit $D(x) = \frac{3}{x^3}\int_0^x \frac{dy\, y^3}{e^y - 1}$

Für die spezifische Wärme erhält man



$\triangleq$ Wärmekapazität eines Isolators

Vergleich der Debey-Näherung mit Realität:



- oft sehr gute Näherung!
- reale Abweichungen durch $\omega_n \neq k$ für bestimmte Bereiche von k „van Hove Singularitäten"

8. Phasenübergänge

8.1. Allgemeine Begriffe

Phasenübergänge gehören zu den wichtigsten und interessantesten Phänomene 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 ↔ Flüssigkeit ↔ Festkörper

(2) Magnetisierung: Paramagnet ↔ Ferromagnet

(3) Elektrische Leitfähigkeit: Isolator ↔ Metall ↔ Supraleiter

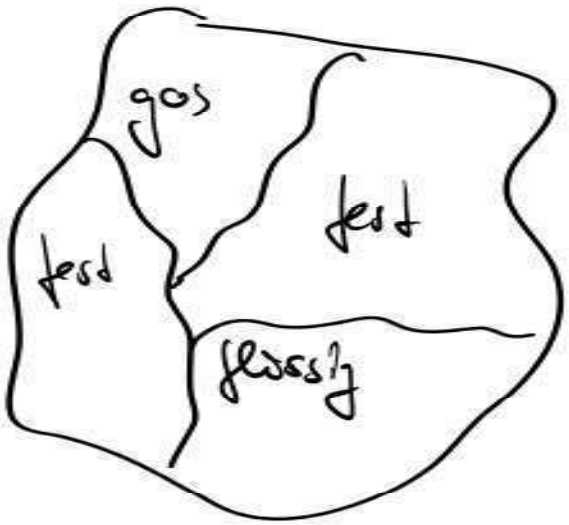
(4) Kristallstruktur

Übergänge zwischen den Phasen werden charakterisiert durch das Verhalten des Ordnungsparameters im durch äußere Parameter wie Druck, Temperatur oder chemischen 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) ⟶

$$\rightarrow \quad T_1 = T_2 = \ldots = T_r = T$$

$$p_1 = p_2 = \ldots = p_r = p$$

→ verbleibende Freiheitsgrade des Systems

$$\left.\begin{matrix} T, p, N_1^{(1)} \ldots N_r^{(1)}, \ldots, N_1^{(u)} \ldots N_r^{(u)} \end{matrix}\right\} \quad 2 + u \cdot r$$

Diese sind aber nicht unabhängig.

Das System wird vollständig beschrieben durch

$$T, p, \mu_i^{(b)} \quad \text{mit } i = 1 \ldots r \text{ und } b = 1 \ldots u$$

Jede intensive Variable $\mu_i^{(b)}$ hängt nicht von den (extensiven) Teilchenzahlen, sondern von den (intensiven) Konzentrationen $c_i^{(b)}$ ab.

→

Für diese gilt:

$$c_i^{(\mu)} = \frac{N_i^{(\mu)}}{N_i} \quad ; \quad \sum_{\mu=1}^{u} c_i^{(\mu)} = 1 \qquad \text{in jeder Phase } i$$

d.h. wir erhalten r Nebenbedingungen beim Übergang von $N_i^{(\mu)}$ zu $\mu_i^{(\mu)}$

Zusätzlich gelten im Gleichgewicht:

$$\left.\begin{aligned} \mu_1^{(1)} &= \dots = \mu_r^{(1)} \\ &\vdots \\ \mu_1^{(u)} &= \dots = \mu_r^{(u)} \end{aligned}\right\} \quad u(r-1) \text{ Bedingungen}$$

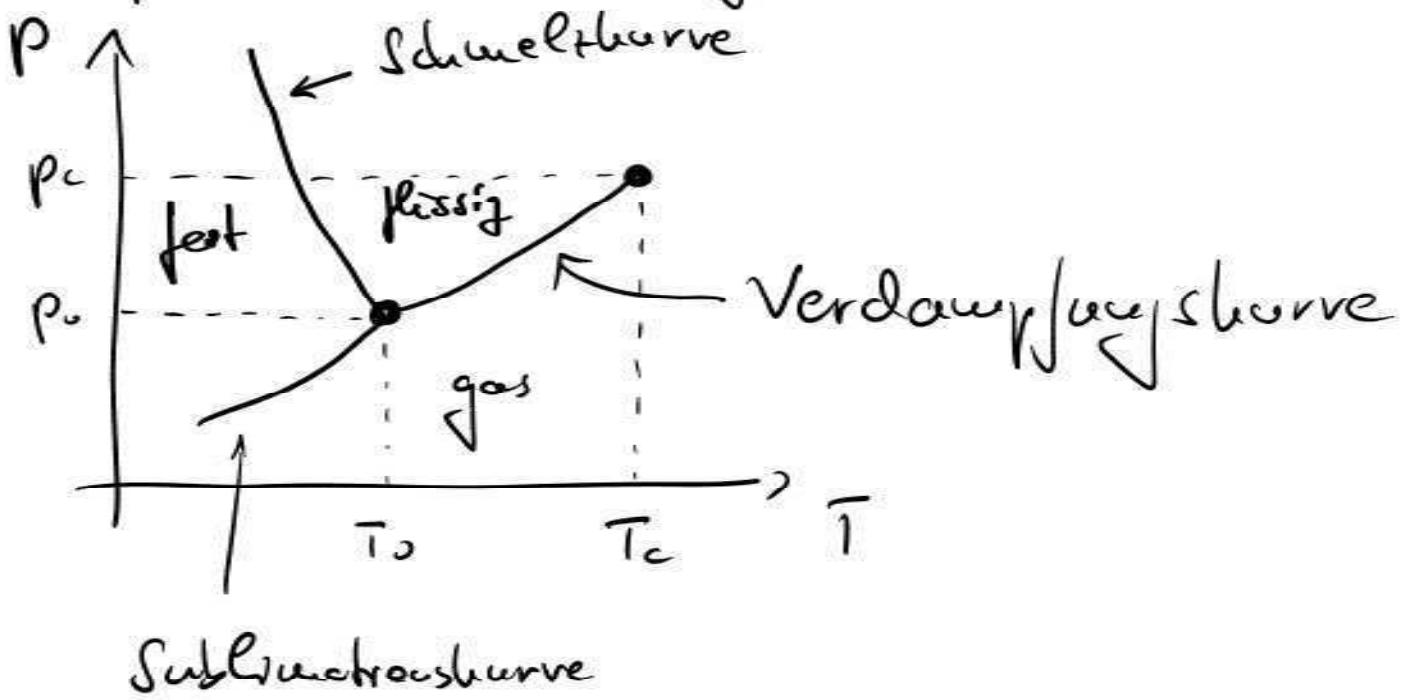
$\Rightarrow$

Zahl der Freiheitsgrade $f = 2 + ur - r - u(r-1)$ $\longrightarrow$

$$\rightarrow \quad \boxed{f = 2 + n - r}$$

Gibbs'sche Phasenregel

Beispiel: Phasendiagramm von Wasser



Wasser ist Einkomponentig $\rightarrow n = 1 \rightarrow f = 3 - r$

- Auf den Übergangskurven zwischen zwei Phasen (Schmelzen, Verdampfen, Sublimation) 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 $\mu_i^{(\alpha)}$ 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 $G(T,p,N)$:

$$dG = -S\,dT + V\,dp = N\,d\mu$$

$$\Rightarrow \quad -S_f\,dT + V_f\,dp = -S_g\,dT + V_g\,dp$$

$$\rightsquigarrow \quad \boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{S_g - S_f}{V_g - V_f}} \qquad \text{auf der Kurve } p_0(T)$$

Das ist die Clausius-Clapeyron-Gleichung.

- flüssig → gasförmig: $\Delta S = S_g - S_f > 0$, $\Delta V = V_g - V_f > 0$ $\Big\} \; \frac{dp}{dT} > 0$
- fest → flüssig: $\Delta S > 0$

  meist: $\Delta V > 0$

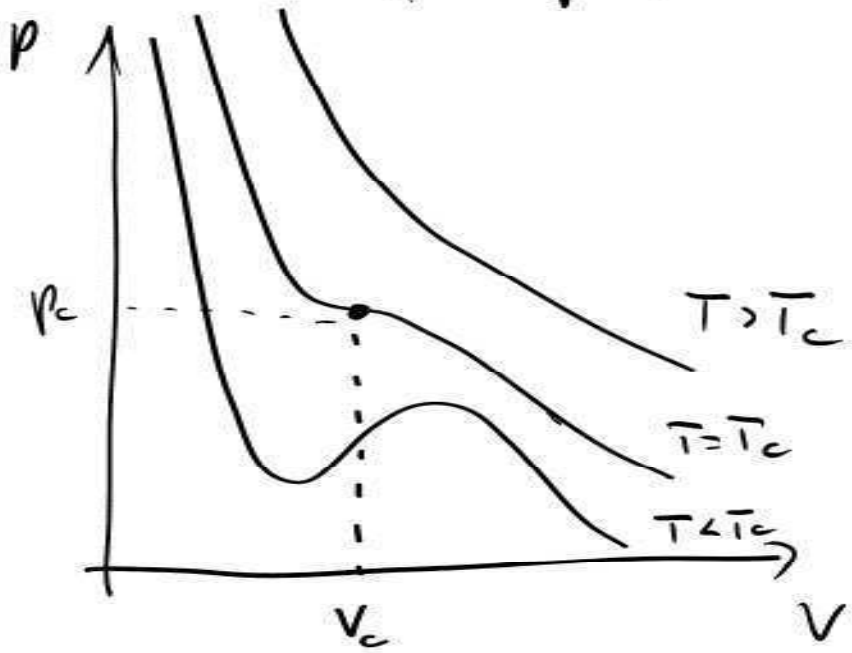
  aber: $\Delta V < 0$ bei Wasser: <u>Anomalie</u>

$$\Longrightarrow \frac{dp}{dT} < 0 \text{ im Diagramm in Kap. 8.1.1.}$$

8.2. Ordnungen von Phasenübergängen

Wir betrachten zunächst nochmals das van-der-Waals-Gas aus Kap. 7.1.

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



Für $T < T_c$ gibt es ein Gebiet mit

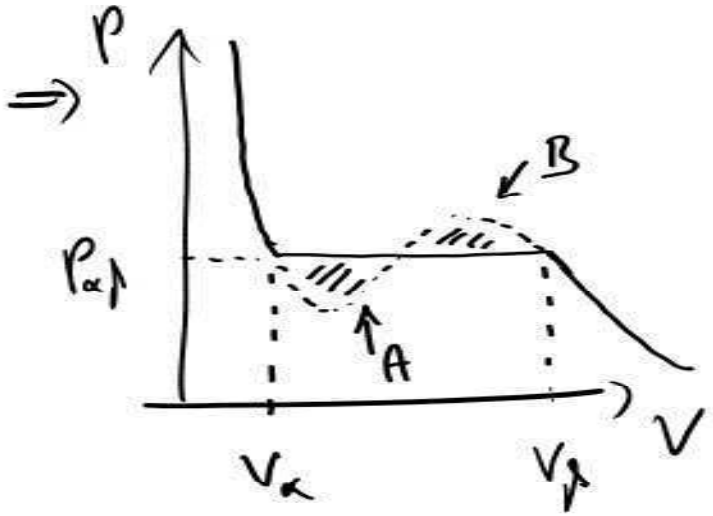
$\frac{\partial p}{\partial V} > 0$ → instabile

→

Bei der Ableitung der Zustandsgleichung sind wir von einem homogenen Zustand des Gases ausgegangen. Tatsächlich handelt es sich hier aber um ein Zwei-Phasen-Gebiet, in dem Flüssigkeit und Gas nebeneinander 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 vom Volumen abhängt. ⇒ horizontale Isothermen im Zwei-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

$$\rightarrow \quad G_\alpha(T, p_{\alpha\beta}) = G_\beta(T, p_{\alpha\beta})$$ freie Enthalpie

$$\Rightarrow \quad F_\alpha - F_\beta = -p_{\alpha\beta} V_\alpha + p_{\alpha\beta} V_\beta$$
$$= p_{\alpha\beta}(V_\beta - V_\alpha)$$

($F = -pV + G$, vgl. Kap. 6.3)

Aus der ursprünglichen van-der Waals-Kurve erhält man mit $dF = -p\,dV$:

$$\overline{F}_\alpha - \overline{F}_\beta = -\int_{V_\beta}^{V_\alpha} p\,dV = \int_{V_\alpha}^{V_\beta} p\,dV$$

mit $p(V)$ aus van-der-Waals

$$\Rightarrow \quad p_{\alpha\beta}\,(V_\beta - V_\alpha) = \int_{V_\alpha}^{V_\beta} p\,dV$$

$$\Rightarrow \quad \boxed{\text{Fläche A} = \text{Fläche B}}$$

Das ist die sogenannte Maxwell-Konstruktion, aus der sich die Lage von $p_{\alpha\beta}$ eindeutig bestimmen lässt.

Bemerkung:

- Man kann zeigen, dass entlang der Isothermen bei p$_{sat}$ die freie Energie minimal ist. $\rightsquigarrow$ stabile
- Im Zwei-Phasengebiet führt eine Wärmezufuhr ausschließlich dazu, dass Flüssigkeit in Gas verwandelt wird, d.h. zum Überwinden der attraktiven Wechselwirkungskräfte zwischen den Teilchen

  $\rightsquigarrow$ „Umwandlungswärme" bzw. „latente Wärme"
- Durch die Umwandlung steigt die Entropie, d.h. $S_g - S_f > 0$ und das Volumen $V_g - V_f > 0$ (vgl. Clausius–Clapeyron)

Aus der freien Enthalpie erhält man S, V über:

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

$\Rightarrow$ Da S und V unstetig auf der Phasengrenze im p-T-Diagramm sind auch die ersten Ableitungen der freien Enthalpie G unstetig!

Einen solchen Phasenübergang nennt man

Phasenübergang 1. Ordnung

Ehr

Phasenübergang 2. Ordnung

Liegt vor, wenn sich zwar S und V stetig ändern, aber deren Ableitungen nicht.
Dies sind die Response-Funktionen

$$C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p$$ spez. Wärme

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T$$ isotherme Kompressibilität

Im van-der-Waals Gas findet ein solcher Übergang am kritischen Punkt T_c, p_c, V_c statt.
Betrachte z.B. isotherme Kompressibilität:

$$(K_T)^{-1} = -V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = n\left(\frac{\partial p}{\partial n}\right)_T \qquad n = \frac{N}{V},\ N = \text{const.}$$

Mit der van-der Waals-Gleichung folgt:

$$n\frac{\partial p}{\partial n} = n\frac{\partial}{\partial n}\left\{\frac{NkT}{V-b} - \frac{a}{V^2}\right\}$$

$b = N \cdot V_{\text{molekül}}$
$=: N \cdot b_0$
$a =: N^2 \cdot a_0$ vgl. S.137

$$= n\frac{\partial}{\partial n}\left\{\frac{nkT}{1-nb_0} - n^2 a_0\right\}$$

$$= \frac{nkT}{1-nb_0} + \frac{n^2 b_0 kT}{(1-nb_0)^2} - 2n^2 a_0 = \frac{nkT}{(1-nb_0)^2} - 2n^2 a_0$$

Am (T_c, p_c) gilt (ges. Aufg. 7.1): $\quad u_c = \frac{N}{V_c}$

$$p_c = \frac{a}{3V_c^2} = \frac{ab}{V_c^3} \rightsquigarrow p_c = \frac{a_0 u_c^2}{3} = a_0 b_0 u_c^3 \rightsquigarrow u_c = \frac{1}{3b_0}$$

$$T_c = \frac{3V_c - b}{Nk} p_c = \frac{8}{27} \frac{a_0}{b_0} \frac{1}{k}$$

Für u_c ergibt sich dann: $(T \geq T_c)$

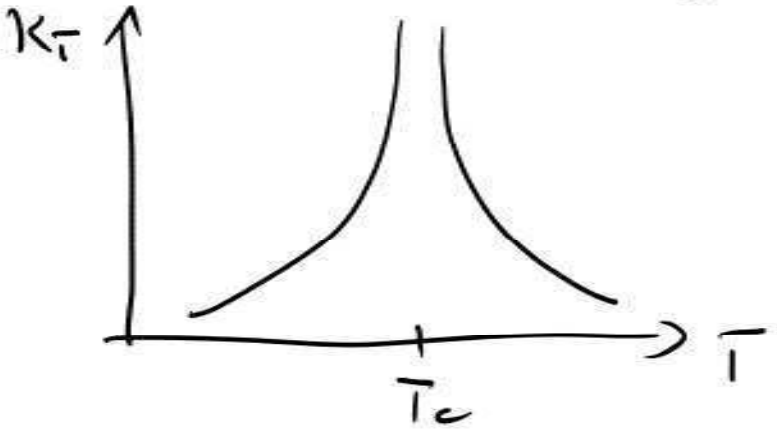
$$(K_T)^{-1} = u_c \frac{\partial p}{\partial u}\Big|_{u_c = \frac{1}{3b_0}} = \frac{1}{3b_0} \left(\frac{9}{4} kT - \frac{2}{3} \frac{a_0}{b_0} \right)$$

$$= \frac{3}{4} \frac{k}{b_0} \left(T - T_c \right)$$

d.h.

$$K_T = \frac{3}{4} \frac{k}{3b_0} (T - T_c)^{-\gamma} \quad \text{mit} \quad \gamma = 1$$

Die Größe γ wird als „kritischer Exponent" bezeichnet. Solche Größen sind charakteristisch für Phasenübergänge zweiter Ordnung.



Wir finden also, dass κ_T an T_c divergiert und damit umstetig ist, $\kappa_T \sim |T - T_c|^{-\gamma}$

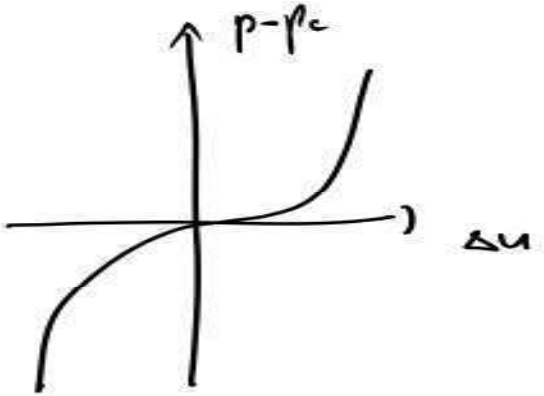
Für $p = p_c$ betrachten wir p als Funktion von v für kleine Abweichungen $\Delta v = v - v_c$:

$$p - p_c = \frac{RT_c}{2Tb_0}\frac{v}{1-b_0 v} - a_0 v^2 - \frac{a_0}{2Tb_0^2} = \frac{a_0}{2}\frac{\Delta v^3}{v_c - \Delta v/2} \sim \Delta v^3$$

d.h. $|p - p_c| \sim |\Delta u|^{\delta}$

bzw. $|\Delta u| \sim |p - p_c|^{1/\delta}$

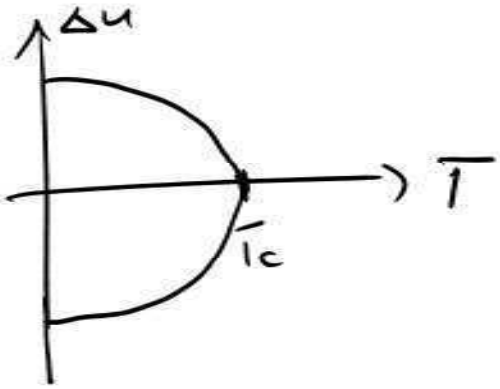
mit dem kritischen Exponenten $\delta = 3$



Analog findet man für Δu als Funktion von T an $p = p_c$:

$$\Delta u \sim (T_c - T)^{\beta}$$

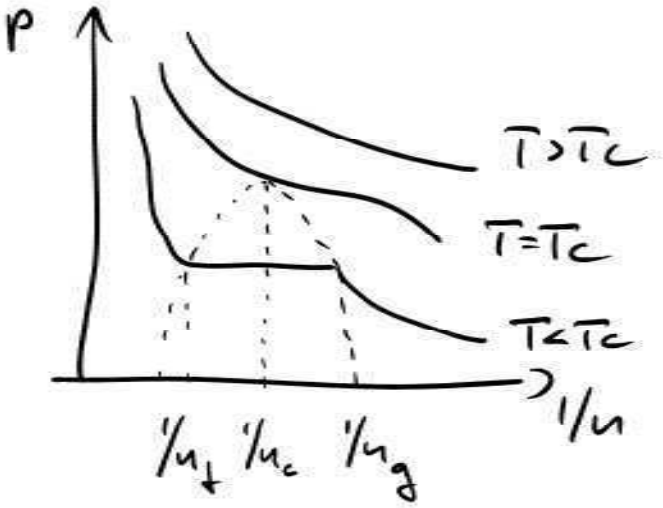
mit dem kritischen Exponenten $\beta = 1/2$



D.h. die kritischen Exponenten des van-der-Waals-Gas an (T_c, p_c) sind:

$$\gamma = 1, \quad \delta = 3, \quad \beta = 1/2$$

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

am 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:

$$g(\vec{r}, \vec{r}') = \langle X(\vec{r})\, X(\vec{r}') \rangle - \langle X(\vec{r}) \rangle \langle X(\vec{r}') \rangle$$

mit $X = \int d^3r\, x(\vec{r})$ d.h. $x(\vec{r})$ ist Dichte von X

$g \neq 0$ gdw. $X(\vec{r})$ und $x(\vec{r}')$ miteinander korreliert sind.

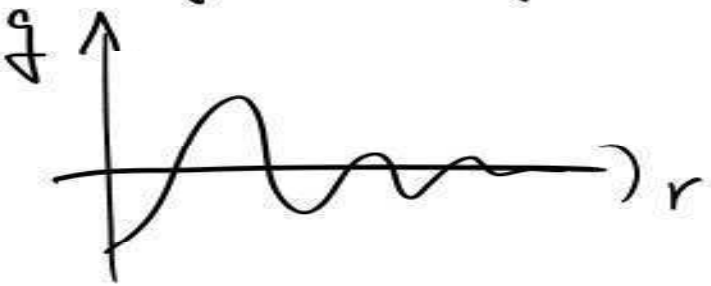
Beispiele:

1) Dichte-Korrelationen:

$x(\vec{r}) = n(\vec{r})$ Teilchendichte

$g(\vec{r}, \vec{r}') = \langle n(\vec{r})\, n(\vec{r}') \rangle - \langle n(\vec{r}) \rangle \langle n(\vec{r}') \rangle$

$g(\vec{r}, \vec{r}')$ oft homogen, d.h. $g(\vec{r}, \vec{r}') = g(|\vec{r} - \vec{r}'|)$



typisches oszillatorisches Verhalten, wobei Amplitude immer schwächer wird,

$$\langle n(\vec{r})\, n(\vec{r}') \rangle \xrightarrow[r \to \infty]{} \langle n(\vec{r}) \rangle \langle n(\vec{r}') \rangle = \left(\frac{N}{V}\right)^2$$

2) Spin-Korrelationen

Betrachte einfaches Modell für Ferromagneten.

$$H = -J \sum_{ij} S_i S_j - \mu B_0 \sum_i S_i \qquad S_i = \pm 1$$

paarweise Wechselwirkung der Spins untereinander mit Stärke J

Einfluss eines äußeren Magnetfelds $B_0 = \mu_0 H_0$ auf die magn. 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

$$X = M = \mu \sum_i S_i \quad \text{mit Dichte} \quad x(\vec{r}_i) = \mu S_i$$

$$\rightarrow \quad g_{ij} = \langle S_i S_j \rangle - \langle S_i \rangle \langle S_j \rangle$$

Man 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 $g(\vec{r},\vec{r}')$ und der isothermen Suszeptibilität χ_T herleiten.

$$Z(T,B_0) = \mathrm{Sp}\, e^{-\beta H} = \sum_{\{S_i\}} \exp\left[-\beta\left(-J\sum_{ij} S_i S_j - \mu B_0 \sum_i S_i\right)\right]$$

$$\rightsquigarrow \quad M = \frac{1}{Z}\sum_{\{S_i\}}\left(\left(\mu\sum_i S_i\right)\exp\left[\beta J\sum_{ij} S_i S_j + \beta\mu B_0 \sum_i S_i\right]\right)$$

$$= \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial B_0}\ln Z(T,B_0) = \left\langle \mu\sum_i S_i \right\rangle = \mu\sum_i \langle S_i\rangle$$

$$\rightsquigarrow \quad \chi_T = \frac{\mu_0}{V}\left(\frac{\partial M}{\partial B_0}\right)_T = \frac{\mu_0}{V}\left\{-\frac{1}{Z^2}\cdot\beta\sum_{\{S_i\}}(\,)\cdot\sum_{\{S_i\}}(\,) + \frac{\beta}{Z}\sum_{\{S_i\}}\left(\left(\mu\sum_i S_i\right)\left(\mu\sum_i S_i\right)\exp[\,]\right)\right\}$$

$\longrightarrow$

$$\chi_T = \beta\mu^2 \frac{\mu_0}{V} \sum_{ij} g_{ij}$$

„Fluktuations-Dissipations-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,

da $-1 \leq \langle S_i S_j \rangle \leq +1 \Rightarrow |g_{ij}| \leq 2$

$\Rightarrow$
- # Gitterplätze muss unendlich groß sein!
- Korrelationslänge muss divergieren da nur dann unendlich viele Terme auf rechter Seite $\neq 0$ sind

D.h. strebt genommen kann an Phasenübergang 2. Ordnung nur im thermodynamischen Limes

$N \to \infty$, $V \to \infty$, $N/V = n = \text{const.}$ durchgeführt.

Es gilt dann: $\xi(T) \underset{T \to T_c}{\longrightarrow} \infty$

Man spricht von kritischen Fluktuationen.

z.B. $\left|\frac{T - T_c}{T_c}\right| \approx 10^{-2} \longleftrightarrow \xi \approx 100\,\text{Å}$

d.h. ξ wird viel 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" bezeichnet; kritische Exponenten spielen hier eine wichtige Rolle.

Führe reduzierte Temperatur ein:

$$\varepsilon = \frac{T - T_c}{T_c}$$

Dann können typische physikalische Observable in der Nähe von T_c geschrieben werden als:

$$F(\varepsilon) = a\,\varepsilon^{\varphi}\,(1 + b\,\varepsilon^{\varepsilon} + \dots) \qquad \varepsilon > 0$$

so dass $F(\varepsilon) \sim \varepsilon^{\varphi}$

im kritischen Bereich nahe T_c.

Allgemein definiert man kritische Exponenten

$$\varphi = \lim_{\varepsilon \geq 0} \frac{\ln |F(\varepsilon)|}{\ln(\varepsilon)} \qquad \varphi' = \lim_{\varepsilon \leq 0} \frac{\ln |F(\varepsilon)|}{\ln(-\varepsilon)}$$

und es kann $\varphi = \varphi'$ sein, muss aber nicht.

Beispiele für kritische Exponenten haben wir im Kapitel 8.2. für das van-der-Waals-Gas kennengelernt.

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 → elementarer Wechselwirkungen
- makroskopische Beschreibung durch Kontinuumsmechanik: Navier-Stokes-Gleichungen

Zwischen diesen Extremen steht die mesoskopische 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,

$$\tilde{\tau} \gg \tilde{\tau}_c \approx \frac{r_c}{\bar{v}}$$

r_c ← Reichweite der WW

$\bar{v}$ ← mittlere Geschwindigkeit

⇝ verdünntes, klassisches Gas

9.1. Herleitung der Boltzmann Gleichung

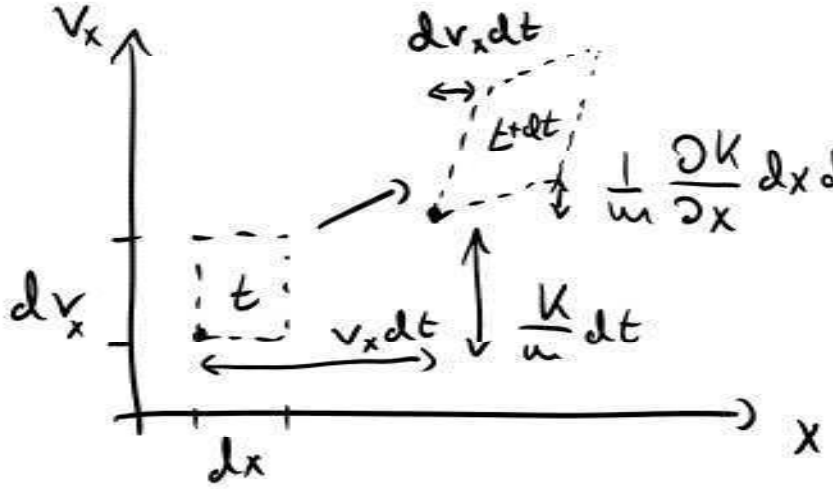
Zentrales Element: Ein-Teilchen-Verteilungsfunktion

$f(\vec{x},\vec{v},t)\, d^3x\, d^3v$ = # Teilchen im Volumen d^3x um $\vec{x}$ und Geschwindigkeit d^3v um $\vec{v}$

$$\int f(\vec{x},\vec{v},t)\, d^3x\, d^3v = N$$

- 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 an t, $t+dt$ sind gleich: $d^3x\,d^3v = d^3x'\,d^3v'$

$N = N'$ außer es finden Stoßprozesse statt $\Rightarrow$

$$\left[f(\vec{x}+\vec{v}dt, \vec{v}+\frac{\vec{K}}{m}dt, t+dt) - f(\vec{x},\vec{v},t)\right] d^3x\,d^3v = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Stoß}} dt\,d^3x\,d^3v$$

Durch Taylor-Entwicklung der Funktion erhalten wir:

→

$$\left(\vec{v} \vec{\nabla}_x + \frac{\vec{K}}{m} \vec{\nabla}_v + \frac{\partial}{\partial t} \right) f(\vec{x}, \vec{v}, t) = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{Stoß}$$

Boltzmann-Gleichung

Strömungsterm — Stoßterm

$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{Stoß} =: g - v$ 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

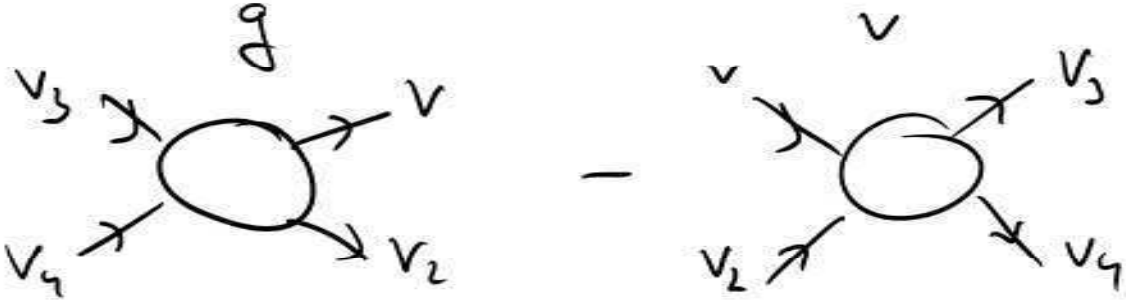
[Annahme: $d^3x d^3v$ so klein, dass jeder Stoß zu einem Wechsel des μ-Volumenelements führt.]

→

Für den Stoßterm nutzt Boltzmann den „Stoßzahlansatz“:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{Stöß} = \int d^3v_2\, d^3v_3\, d^3v_4 \left[W(\vec{v}_3, \vec{v}_4; \vec{v}, \vec{v}_2) \cdot f(\vec{x}, \vec{v}_3, t) f(\vec{x}, \vec{v}_4, t) - W(\vec{v}, \vec{v}_2; \vec{v}_3, \vec{v}_4) \cdot f(\vec{x}, \vec{v}, t)\, f(\vec{x}, \vec{v}_2, t) \right]$$

$W(\vec{v}, \vec{v}_2, \vec{v}_3, \vec{v}_4)$: Wkt. eines Stoßes mit Eingangsgeschwindigkeiten $\vec{v}, \vec{v}_2$ 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

$$\Rightarrow \omega(\vec{v}_1, \vec{v}_2, \vec{v}_3, \vec{v}_4) = \omega(\vec{v}_3, \vec{v}_4, \vec{v}_1, \vec{v}_2)$$

$\Rightarrow$

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v}\vec{\nabla}_x + \frac{\vec{K}}{m}\vec{\nabla}_v\right] f(\vec{x}, \vec{v}, t) = \int dv_2 \int dv_3 \int dv_4\, \omega(\vec{v}, \vec{v}_2; \vec{v}_3, \vec{v}_4) \cdot \left[f(\vec{x}, \vec{v}_3, t) f(\vec{x}, \vec{v}_4, t) - f(\vec{x}, \vec{v}_2, t) f(\vec{x}, \vec{v}, t)\right]$$

$\rightsquigarrow$ nicht lineare Integro-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:

$$H(\vec{x},t) = \int d^3v \, f(\vec{x},\vec{v},t) \log\left(f(\vec{x},\vec{v},t)\right) \qquad f := f(\vec{x},\vec{v},t)$$

$$\dot{H}(\vec{x},t) = \int d^3v \, \dot{f}\,(1+\log f) \qquad \text{verwende Boltzmann}$$

$$= -\int d^3v \,(1+\log f)\left(\vec{v}\vec{\nabla}_x + \frac{\vec{K}}{m}\vec{\nabla}_v\right) f - \underline{I}_{Stöß}$$

$$= -\vec{\nabla}_x \int d^3v \,(f \log f)\,\vec{v} - \underline{I}_{Stöß} \qquad \text{da } \int d^3v \,\vec{\nabla}_v \ldots = \int_{\partial\vec{v}} d\vec{f}_v \,\vec{v} \ldots = 0$$

$\vec{j}_H(\vec{x},t) := \int d^3v \, f \log f \, \vec{v}$ folgt:

$$\dot{H}(\vec{x},t) = -\vec{\nabla}_x \vec{j}_H(\vec{x},t) - \frac{I}{\text{Stoß}}$$

↑ Änderung der Entropie aufgrund von Strömung

↑ Änderung aufgrund von Stößen

Vorzeichen von $\frac{I}{\text{Stoß}}$:

$$\frac{I}{\text{Stoß}} = \int d^3v_1 d^3v_2 d^3v_3 d^3v_4 \, \omega(\vec{v}_1,\vec{v}_2,\vec{v}_3,\vec{v}_4)(f_1 f_2 - f_3 f_4)(1+\log f_1)$$

$$= \frac{1}{4} \int \text{''} \quad \text{''} \quad \text{''} \quad ((1+\log f_1)+(1+\log f_2) - (1+\log f_3) - (1+\log f_4))$$

$$= \frac{1}{4} \int \text{''} \quad \text{''} \quad \text{''} \quad \log(f_1 f_2 / f_3 f_4)$$

$\frac{I}{\text{Stoß}} \geq 0$ da $(x-y)\log(x/y) \geq 0$

Diskussion:

(i) Spezialfall $f(\vec{x},\vec{v},t) = f(\vec{v},t) \Rightarrow \vec{\nabla}_x \vec{j}_H(\vec{x},t) = 0$

$\rightarrow \dot{H} = -I \leq 0$ d.h. H strebt Minimum zu.

$\rightsquigarrow$ am Min. Feld: $f \triangleq$ Maxwell-Verteilung (→ 9.3.)
$\triangleq$ Gleichgewicht!

(ii) System sei in Volumen V abgeschlossen, dann

$$\int_V d^3x \, \nabla_x \vec{j}_H(\vec{x},t) = \int_{\partial V} d\vec{f} \, \vec{j}_H(\vec{x},t) = 0$$

$$\rightarrow \quad \dot{H}_{tot} = \int d^3x \, \dot{H}(\vec{x},t) = -\int d^3x \, I \leq 0$$

d.h. Abnahme der H-Entropie $\triangleq$ Irreversibilität!

9.3. Erhaltungsgrößen und -sätze

Teilchenzahldichte $n(\vec{x},t) = \int d^3v\, f$

Impulsdichte $mn(\vec{x},t)\cdot u(\vec{x},t) = m\int d^3v\, \vec{v} f$

$\hat{=}$ mittlere lokale Geschwindigkeitsdichte

Energiedichte

$$\frac{n(\vec{x},t)\, m u^2(\vec{x},t)}{2} + n(\vec{x},t)\, e(\vec{x},t) = \int d^3v\, \frac{mv^2}{2} f$$

$\uparrow$ kin. Energie der lokalen Strömung

$\uparrow$ mittlere kin. Energie im lokalen Ruhesystem

mit $v = u + \phi$ (ϕ: Relativgeschwindigkeit)

Außerdem verschwindet der Stoßterm, wenn für alle Stöße $f_1 f_2 - f_3 f_4 = 0$ gilt, d.h.

$$\log f_1 + \log f_2 - \log f_3 - \log f_4 = 0$$

Dies gilt gdw. $\log f$ eine Linearkombination der fünf Stoßinvarianten

$$\chi_i = m v_i \qquad i = 1,2,3$$
$$\chi_4 = m v^2/2$$
$$\chi_5 = 1$$

ist, d.h.

$$\log f(\vec{x}, \vec{v}, t) = \alpha(\vec{x}, t) + \beta(\vec{x}, t)\left(\vec{u}(\vec{x}, t) \cdot m\vec{v} - \frac{m}{2}\vec{v}^2\right)$$

Dies kann umgeschrieben werden in

$$f^e(\vec{x},\vec{v},t) = n(\vec{x},t)\left(\frac{m}{2\pi kT(\vec{x},t)}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m}{2kT(\vec{x},t)}\left(\vec{v}-\vec{u}(\vec{x},t)\right)^2\right)$$

mit $T(\vec{x},t) = \dfrac{1}{k\beta(\vec{x},t)}$ lokale Temperatur

$$n(\vec{x},t) = \left(\frac{2\pi}{m\beta(\vec{x},t)}\right)^{4/3} \exp\left(\alpha(\vec{x},t) + \beta(\vec{x},t)\, m\frac{\vec{u}^2(\vec{x},t)}{2}\right)$$

lokale Teilchenzahldichte

f^e heißt lokale Maxwell-Verteilung, da lokal identisch mit Maxwell $f^0 = n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp(-mv^2/2kT)$

f^e löst Boltzmann-Gleichung im Gleichgewicht, d.h. wenn Ortsabhängigkeiten verschwinden. ⟶

$\rightsquigarrow$ Boltzmann-Gleichung mit beliebig inhomogener Anfangsverteilung relaxiert irgendwann ins Gleichgewicht mit Maxwell-Verteilung und $g = v$.

Zur Herleitung der Erhaltungssätze benutzen wir die Stoßinvarianten:

$$n(\vec{x},t) = \int d^3v \; \chi_5 f$$

$$m\, n(\vec{x},t)\, u_i(\vec{x},t) = \int d^3v \; \chi_i f$$

$$u(\vec{x},t)\left(\frac{m\vec{u}^2(\vec{x},t)}{2} + e(\vec{x},t) \right) = \int d^3v \; \chi_4 f$$

Lese jetzt Bewegungsgleichung für Erhaltungsgrößen aus Boltzmanngleichung ab:

$$\int d^3v\, \chi_\alpha(\vec{v}) \left[\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v}\vec{\nabla}_x + \frac{\vec{K}}{m}\vec{\nabla}_v\right] f(\vec{x},\vec{v},t) = 0 \quad , \text{ da}$$

$$\int d^3v\, d^3v_2\, d^3v_3\, d^3v_4\, \omega(v\, v_2, v_3 v_4)(f f_2 - f_3 f_4)\, \chi_\alpha$$

$$= \frac{1}{4} \int \quad " \quad " \quad (f f_2 - f_3 f_4)(\chi_\alpha + \chi_\alpha^2 - \chi_\alpha^3 - \chi_\alpha^4)$$

$$= 0 \quad \text{per Definition der Stoßinvarianten}$$

Setze oben jetzt $\chi_\alpha \in \{\chi_1 \dots \chi_5\}$ ein und erhalte:

$\chi_5 = 1$: Teilchenzahlerhaltung $\quad (\text{u.U.} \int d^3r \nabla_r \ldots = 0)$

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \vec{\nabla} \vec{j} = 0 \qquad \text{mit } \vec{j} = \int d^3v \, \vec{v} f$$

$\chi_{i=1,2,3} = m v_i$: Impulserhaltung

$$m \frac{\partial}{\partial t} n(\vec{x},t) u_i(\vec{x},t) + \vec{\nabla}_x \int d^3v \, m \vec{v} v_i f - K_i(\vec{x}) n(\vec{x}) = 0$$

(part. Int.)

bzw. $\quad m \frac{\partial}{\partial t} n u_i + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(m n u_i u_j + \underbrace{m \int d^3v \, \phi_i \phi_j f}_{=: P_{ij}} \right) = K_i n$

$(\text{u.U. } \vec{v} = \vec{u} - \vec{\phi})$

$\chi_4 = \frac{m v^2}{2}$: Energieerhaltung

$$\frac{\partial}{\partial t} \int d^3v \, \frac{m v^2}{2} f + \nabla_{x_i} \int d^3v \, (u_i + \phi_i) \frac{m}{2} \left(u^2 + 2 \vec{u}\vec{\phi} + \phi^2 \right) f - \vec{j} \vec{K} = 0$$

$$\rightarrow \frac{\partial}{\partial t}\left(n\frac{mu^2}{2}+ne\right)+\nabla_i\left[nu_i\left(\frac{mu^2}{2}+e\right)+u_j P_{ij}+q_j\right]=\vec{j}\cdot\vec{k}$$

mit $P_{ij}=m\int d^3v\, \phi_i\phi_j f$

Drucktensor

und $\vec{q}=\int d^3v\, \vec{\phi}\left(\frac{m\phi^2}{2}\right) f$

Wärmestromdichte

Diese Erhaltungssätze gelten bei geschlossenen Gleichgewichtssystemen so lange Störungsdichten unbekannt sind. Diese können nur im <u>hydrodynamischen Grenzfall</u> (lokales Gleichgewicht) wieder durch Erhaltungsgrößen ausgedrückt werden.