

Prof. Dr. Hans-Peter Büchler, Universität Stuttgart

Theoretische Physik IV

Statistische Mechanik und Thermodynamik

Stuttgart, Wintersemester 2013 / 2014

Revision: 29. März 2014

Für Hinweise auf Druckfehler und Kommentare jeder Art bin ich dankbar.¹

¹Henri Menke, henrimenke@gmail.com

Übertragung in L^AT_EX durch Henri Menke, Michael Schmid, Marcel Klett und Jan Schnabel.

Literatur

- [1] G. Blatter. *Thermodynamik*. ETH Zürich, 2007.
- [2] K. Huang. *Statistical mechanics*. Wiley, 1987. ISBN: 978-0-471-81518-1.
- [3] L. Landau und E. Lifshitz. *Statistical Physics*. v. 5. Elsevier Science, 1996. ISBN: 978-0-080-57046-4.
- [4] F. Schwabl. *Statistische Mechanik*. Springer, 2006. ISBN: 978-3-541-31095-2.

Dieses Werk ist unter einer Creative Commons Lizenz vom Typ Namensnennung - Nicht-kommerziell - Weitergabe unter gleichen Bedingungen 3.0 Deutschland zugänglich. Um eine Kopie dieser Lizenz einzusehen, konsultieren Sie <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/de/> oder wenden Sie sich brieflich an Creative Commons, 444 Castro Street, Suite 900, Mountain View, California, 94041, USA.

- van der Waals Gas, 42
 - van der Waals'sche Zustandsgleichung, 44
 - Varianz, 93
 - Versuch von
 - Gay-Lussac, 9
 - Joule-Kelvin, 11
 - **W** —
 - Wärmeleitungsgleichung, 53
 - Wirkungsgrad, 16
 - **Z** —
 - Zustandsänderung
 - Adiabatisch, 4
 - Isobar, 4
 - Isochor, 4
 - Isothem, 4
 - Zustandsgleichung des idealen Gases, 7
 - Zustandsgrößen, 1
 - extensive, 2
 - intensive, 2
- # Inhaltsverzeichnis
- 1 Einführung** 1
 - 1.1 Reversible und irreversible Prozesse 4
 - 1.2 Wärme und Arbeit 5
 - 1.3 Einheiten 5
 - 1.4 Materialkoeffizienten 6
 - 2 Zum idealen Gas** 7
 - 3 Der erste Hauptsatz der Thermodynamik** 9
 - 3.1 Versuch von Gay-Lussac 9
 - 3.2 Versuch von Joule-Kelvin 11
 - 3.3 Adiabatisch-reversible Expansion 12
 - 3.4 Wärme und Entropie des idealen Gases 14
 - 4 Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik** 15
 - 4.1 Kreisprozess von Carnot 15
 - 4.2 Entropie 19
 - 4.3 Irreversible Prozesse 20
 - 4.4 Bedeutung der Entropie als thermodynamisches Potential 22
 - 4.5 Zusammenhang zwischen thermischer und kalorischer Zustandsgleichung 23
 - 4.6 Gehemmte Gleichgewichte und Stabilität 26
 - 4.7 Innere Energie U als thermodynamisches Potential 28
 - 4.8 Mehrkomponenten- und Mehrphasensysteme 30
 - 5 Thermodynamische Potentiale** 31
 - 5.1 Legendre-Transformation 31
 - 5.2 Freie Energie 32
 - 5.3 Enthalpie H 33
 - 5.4 Gibbs Potential oder freie Enthalpie G 33
 - 5.5 Das große Potential Ω 34
 - 5.6 Maxwell-Relationen 34
 - 5.7 Homogenität und Gibbs-Duhem-Gleichung 34
 - 5.8 Experimentelle Bestimmung der Potentiale 35
 - 6 Dritter Hauptsatz der Thermodynamik** 37
 - 6.1 Ausdehnungs- und Spannungskoeffizient 37
 - 6.2 Spezifische Wärme 37
 - 6.3 Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes 38
 - 7 Phasenübergänge und Phasengleichgewichte** 39
 - 7.1 Gibbs'sche Phasenregel und Phasendiagramme 39
 - 7.2 Gibbs'sche Flächen 40
 - 7.2.1 Clausius-Clapeyron-Gleichung 41

7.2.2	Freie Energie	42
7.3	van der Waals Gas	42
7.3.1	Universelles Gasgesetz	44
7.3.2	Maxwell-Konstruktion	45
7.4	Das Eis-Wasser-Dampf System	48
7.5	Nukleation an Phasenübergängen erster Ordnung	49
8	Thermodynamik irreversibler Prozesse / Transport	51
8.1	Wärmeleitung	51
9	Statistische Beschreibung	55
10	Kinetische Gastheorie	57
10.1	Boltzmannsche H-Theorem	61
10.2	Relaxation und Transport	67
10.2.1	Linearisierung	67
10.2.2	Relaxationszeitapproximation	69
11	Hydrodynamik	71
11.1	Nullte Ordnung, Euler Gleichungen	72
11.2	Erste Ordnung, Navier-Stokes-Gleichung	74
11.2.1	Bernoullis Gesetz	76
11.2.2	Schallwellen	77
12	Klassische Statistische Mechanik	79
12.1	Mikrokanonisches Ensemble	79
12.1.1	Ideales Gas im mikrokanonischen Ensemble	82
12.1.2	Äquipartitionsgesetz	84
12.2	Kanonisches Ensemble	85
12.3	Großkanonisches Ensemble	88
12.4	Fluktuationen	90
12.4.1	Energiefluktuationen im kanonischen Ensemble	90
13	Quantenstatistik	93
13.1	Ensembles in der Quantenstatistik	96
A	Anwendungen	97
A.1	Freies Teilchen im kanonischen Ensemble	97
A.2	Ideale Quantengase	99
A.2.1	Relevante Begriffe der Quantenstatistik	99
A.2.2	Großkanonisches Ensemble	101
A.2.3	Ideales Fermi-Gas im Tieftemperatur-Limes	104
A.2.4	Ideales Bose-Gas	105
A.3	Landau Theorie von zweite Ordnung Phasenübergängen	110
A.3.1	Kritische Exponenten	112
A.3.2	XY-Modell / Superfluidität	114
A.3.3	Merrin-Wagner-Theorem	114

Index

— Sonstige —	
Äquipartitionsgesetz,	84
— A —	
Adiabaten Gleichung,	13
Ausdehnungskoeffizient,	6, 24
— B —	
Bernoullis Gesetz,	76
Boltzmann-Transport-Gleichung,	67
Boltzmann-Transportgleichung,	57
Boltzmann-Verteilung,	64
Boltzmannsche H-Theorem,	61
— C —	
Clausius-Clapeyron-Gleichung,	41
— D —	
Dichteoperator,	94
Diffusionsgleichung,	52
— E —	
Ensemble	
klassisch kanonisch,	85
klassisch großkanonisch,	88
klassisch mikrokanonisch,	79
quantenmechanisch großkanonisch,	96
quantenmechanisch kanonisch,	96
quantenmechanisch mikrokanonisch,	96
Ensemble Mittelwert,	55
Enthalpie,	12, 33
Entropie,	14
Ergodenhypothese,	56
Euler Gleichungen,	72
— F —	
Fermi-Dirac-Statistik,	102
Fermi-Energie,	104
Freie Energie,	32
freie Enthalpie,	33
Fugazität,	88
— G —	
Gesetz von	
Boyle-Mariotte,	7
Gay-Lussac,	7
Gibbs-Duhem-Gleichung,	35
Gibbs-Potential,	40
Gibbs'sche Phasenregel,	40
Große Potential,	34
— H —	
Hauptsätze der Thermodynamik	
Dritter Hauptsatz,	4
Erster Hauptsatz,	4
Zweiter Hauptsatz,	4
— I —	
Ising Modell,	108
Isotropie,	5
— K —	
kalorischen Zustandsgleichung	
ideales Gas,	2, 10
Kompressibilität	
adiabatisch,	6, 24
isotherm,	6, 24
— L —	
Legendre-Transformation,	31
Liouvilles Theorem,	56
— M —	
Maxwell-Konstruktion,	46
Maxwell-Relation,	32
Mean-field Näherung,	109
— S —	
Spannungskoeffizient,	6
Stirling Formel,	83
— T —	
thermische Zustandsgleichung	
ideales Gas,	1
— V —	

A.3.2 XY-Modell / Superfluidität**Index** 115

$$\begin{aligned} F[\psi] &= \frac{\gamma}{2} |\psi|^2 + u |\psi|^4 \\ &= \psi^* \psi + (\psi^* \psi)^2 \end{aligned}$$

A.3.3 Mermin-Wagner-Theorem

Es gibt keine langreichweitige Ordnung für eine kontinuierliche Symmetrie für $T > 0$ und $D \leq 2$ sowie für $T = 0$ und $d = 1$.

Relation zwischen ϕ und h bei $T = T_c$

$$\phi \sim h^{\frac{1}{\delta}}, \quad \delta = 3$$

► Der nächste Exponent beschreibt das Verhalten der spezifischen Wärme.

$$C_V = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2}$$

$$F = \begin{cases} 0 & T > T_c \\ \frac{(T-T_c)^2}{16u} r_0^2 & T < T_c \end{cases}$$

$$C_V = \begin{cases} 0 & T > T_c \\ \frac{T r_0^2}{8u} & T < T_c \end{cases}$$

$$C_V \sim \frac{1}{|T - T_c|^\alpha}, \quad \alpha = 0$$

► Kohärenzlänge ξ

$$\xi(T) \sim \frac{1}{|T - T_c|^\nu}$$

$$\langle S_i^x S_j^x \rangle \xrightarrow{|i-j| \rightarrow \infty} \phi^2$$

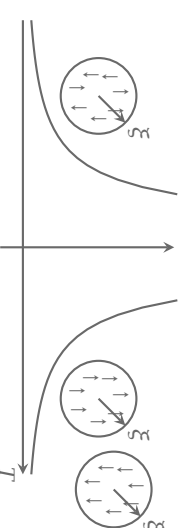
$$Z = \int \mathcal{D}[\phi(\mathbf{x})] e^{-\beta F[\phi(\mathbf{x})]}$$

$$F[\phi(\mathbf{x})] = \int d\mathbf{x} \left(x(\nabla\phi)^2 + \frac{r}{2}\phi^2 + u\phi^4 \right)$$

$$= \int \frac{dr}{(2\pi)^4} \left(x q^2 |\phi|^2 + \frac{r}{2} |\phi|^2 \right)$$

$$\begin{aligned} \langle \phi(\mathbf{x}) \phi(\mathbf{y}) \rangle &\sim \int dq \frac{e^{iqr}}{c q^2 + r} = \int dq e^{iqr} \frac{1}{c q^2 \xi^2 + 1}, \quad \xi = \sqrt{\frac{c}{r}} \sim \frac{1}{|T - T_c|^{1/2}} \\ &\sim \frac{1}{r^{d-2}} Y\left(\frac{r}{s}\right) \end{aligned}$$

wobei $Y(x)$ eine komplizierte Funktion ist mit $Y(x) \sim e^{-x}$.



► 54 Es existieren auch ungeordnete Bereiche.

$$Z = \int \mathcal{D}[\phi] e^{-\beta F[\phi(\mathbf{x})]}$$

	$d = 2$	$d = 3$	$d \geq 4$
α	0	0.11	0
β	1/8	0.33	1/2
γ	7/4	1.24	1
δ	15	4.79	3
ν	1	0.63	1/2

- 3 Übersicht über kritische Exponenten.

In der klassischen Statistik gilt

$$\begin{aligned}
 Z &= e^{-\beta F} \\
 &= \sum_{\{\text{Zustände}\}} e^{-\beta H} \\
 &= \sum_{\phi} \sum_{\phi = \{S_z\}} e^{-\beta H} \\
 &= \sum_{\phi} Z[\phi] \\
 &= \sum_{\phi} e^{-\beta F[\phi]}
 \end{aligned}$$

Damit gilt für das Ising-Modell

$$\begin{aligned}
 F[\phi] &= F_0 + \frac{\gamma}{2} \phi^2 + u \phi^4 \\
 \rightsquigarrow Z &= \int d\phi e^{-\beta (F_0 + \frac{\gamma}{2} \phi^2 + u \phi^4)} = e^{-\beta F[\phi_{\min}]}
 \end{aligned}$$

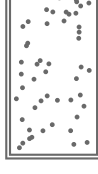
A.3.1 Kritische Exponenten

- $\phi \sim (T_c - T)^\beta$, $\beta = \frac{1}{2}$
- Suszeptibilität

$$\begin{aligned}
 F[\phi] &= \frac{\gamma}{2} \phi^2 + u \phi^4 + h \phi \\
 0 &= \frac{\partial F}{\partial \phi} = \gamma \phi + 4u \phi^3 + h \\
 h &= -\gamma \phi - 4u \phi^3 \\
 \frac{\partial \phi}{\partial h} &= \left[\frac{\partial h}{\partial \phi} \right]^{-1} = -\frac{1}{\gamma + 12u \phi^2} = \begin{cases} \frac{1}{\gamma} & T > T_c \\ \frac{1}{2|\gamma|} & T < T_c \end{cases} \\
 \rightsquigarrow \chi &= \frac{\partial \phi}{\partial h} \sim \frac{1}{|T - T_c|^\gamma}, \quad \gamma = 1
 \end{aligned}$$

I Einführung

Die Thermodynamik befasst sich mit den makroskopischen Eigenschaften eines Systems im thermodynamischen Gleichgewicht.



- 1 Abgeschlossenes System dargestellt durch eine Box mit einer großen Anzahl Atome darin.

Die Thermodynamik ist bestimmt durch *Zustandsgrößen*. Die messbaren Zustandsgrößen sind zum Beispiel:

- Der Druck p
- Die Temperatur T
- Das Volumen V
- Die Teilchenzahl N
- Das chemische Potential μ
- Das Magnetfeld H
- Die Magnetisierung M

Davon können verschiedene Größen abgeleitet werden:

- Die innere Energie U
- Die Entropie S
- Die freie Energie F
- Das thermodynamische Potential Ω

Die meisten dieser Zustandsgrößen hängen voneinander ab. Wir können also nur wenige festlegen.

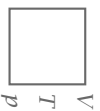
- *Beispiel* Ein ideales Gas.

Die *thermische Zustandsgleichung* lautet:

$$f(T, p, V, \dots) = 0$$

Für ein ideales Gas gilt

$$pV = nRT$$



- 2 Ein ideales Gas in einer Box mit verschiedenen Zustandsgrößen.

Ebenso kann eine *kalorische Zustandsgleichung* gefunden werden

$$U(T, V, \dots)$$

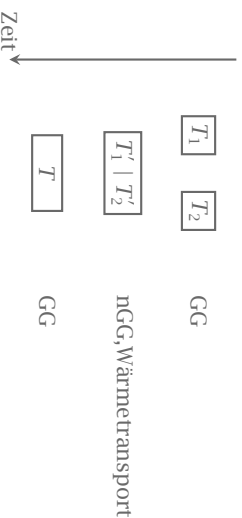
Für ein ideales Gas erhält man

$$U = \frac{f}{2} nRT, \quad f = 3$$



Die Zustandsgrößen gliedern sich in *extensive* und *intensive*. Zu den extensiven Größen gehören z. B. N , V oder U . Diese skalieren mit der Systemgröße.

Intensive Größen sind T , p oder μ . Beim Zusammenschluss von zwei Systemen S_1 und S_2 zu S schließen sich auch diese Größen zusammen. Zum Beispiel $T_1 \oplus T_2 = T$.



- 3 Zusammenschluss zweier Systeme

Eine Zustandsgröße Z besitzt die Eigenschaft, dass sie nur vom Zustand (A, B) abhängt und nicht von der Art und Weise, auf die der Zustand erreicht wird.

$$\begin{aligned} Z_B &= Z_A + \int_{y_1}^{y_2} dZ \\ &= Z_A + \int_{y_2}^{y_1} dZ \end{aligned}$$

$$\int_{y_1}^{\int_{y_1}} dZ - \int_{y_2}^{\int_{y_2}} dZ = \oint_y dZ = 0$$

Beispiele für Größen, die keine Zustandsgrößen sind:

$$\delta W = -p dV$$

$$\delta Q$$

2.) Es kommen nur Terme vor, die durch die Symmetrie erlaubt sind. Aber alle die erlaubt sind, müssen vorkommen.

3.) Wir erlauben einen ortsunabhängigen Parameter $O_i(\lambda)$ und nehmen die tiefsten Gradiententerme mit.

Die freie Energie ist somit

$$F[\phi(x)] = \int \left[\frac{c}{2} (\nabla \phi)^2 + \frac{r(T)}{2} \phi^2 + u \phi^4 + h \phi \right]$$

Der Parameter r weist folgende Abhängigkeit auf

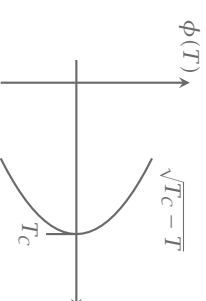
$$r(T) = (T - T_C)r_0.$$

Stellt sich noch die Frage nach dem Aussehen von $m(T)$ für $T < T_C$?

$$r_0(T - T_C)\phi + 4u\phi^3 = 0$$

$$\Rightarrow \phi \propto \sqrt{T_C - T}$$

Vergleiche hierzu Abbildung 53. D.h. insbesondere



- 53 Veranschaulichung zu $\phi \propto \sqrt{T_C - T}$, wobei T_C die kritische Temperatur ist, m. a. W. ein Phasensprung

$$\phi \propto \text{const}(T_C - T)^\beta$$

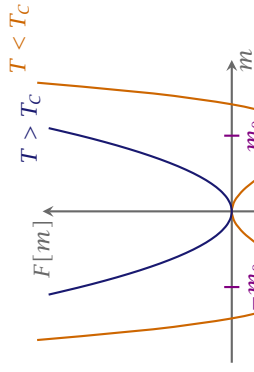
Innerhalb der »mean field« Näherung ist der Exponent

$$\beta = \frac{1}{2}.$$

Bemerkung: Für 3 Dimensionen ist $\beta = 1/3$, d.h. β ist abhängig von der Dimension. ~

Bemerkung: Die Landau-Theorie beschreibt die Theorie thermischer Phasenübergänge. Diese wurde entwickelt anhand des Ising-Modells mit dem Ordnungsparameter ϕ . Nun kann die freie Energie entwickelt werden in ϕ

$$F[\phi] = F_0 + \frac{r}{2} \phi^2 + u \phi^4$$

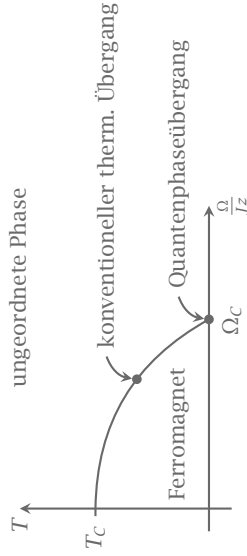


► 51 Standardbild eines Phasenübergangs 2. Ordnung

F muss invariant sein unter Symmetrietransformationen, d.h. keine linearen Terme in der Entwicklung, da m nicht entartet. Abbildung 51 zeigt ein typisches Bild eines Phasenüberganges. Die Korrelationsfunktion hat dann die Form

$$\langle \sigma_i^z \sigma_j^z \rangle = \begin{cases} 1 & , i = j \\ m^2 & , i \neq j \end{cases}$$

Vergleiche hierzu auch Abbildung 52.



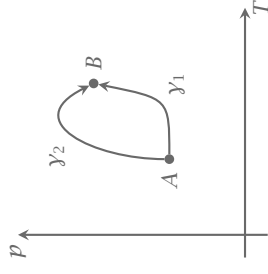
► 52 Mean-field Phasenübergang

A.3 Landau Theorie von zweite Ordnung Phasenübergängen

Wir haben einen Phasenübergang mit einem Ordnungsparameter O_i (bestimmt durch die Symmetrie die gebrochen wird).

- 1.) In der Nähe des Phasenübergangs ist der Ordnungsparameter klein und wir entwickeln die freie Energie in Ordnungsparameter

$$F = F_0 + F(O_i)$$



► 4 Änderung einer Zustandsgröße.

Differentiale

Sei $Z = Z(x, y)$, dann gilt

$$dZ = \left. \frac{\partial Z}{\partial x} \right|_y dx + \left. \frac{\partial Z}{\partial y} \right|_x dy = X dx + Y dy$$

Damit folgt

$$\frac{\partial X}{\partial y} = \frac{\partial^2 Z}{\partial y \partial x} = \frac{\partial^2 Z}{\partial x \partial y} = \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial Z}{\partial y} = \frac{\partial Y}{\partial x}$$

Also gilt für jede Zustandsgröße

$$\frac{\partial X}{\partial y} = \frac{\partial Y}{\partial x}$$

Integrität

Betrachten wir nun das Differential $dZ = X dx + Y dy$

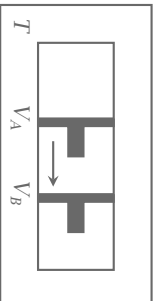
$$\oint dZ = 0 \Leftrightarrow \frac{\partial X}{\partial y} = \frac{\partial Y}{\partial x} \\ = \int_A \left(\frac{\partial X}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial x} \right) dA = 0$$

In drei Dimensionen gilt damit

$$dZ = X dx + Y dy + W dw \\ = Z \left(\begin{matrix} dx \\ dy \\ dz \end{matrix} \right) \\ \nabla \wedge Z = 0$$

1.1 Reversible und irreversible Prozesse

Man kann den Kolben so langsam bewegen, dass das System zu jedem Zeitpunkt im Gleichgewicht bleibt. Dieser Prozess ist reversibel.



- 5 Ein Kolben drückt ein Gas zusammen.

Ein Beispiel für einen irreversiblen Prozess wäre ein Kasten, in dessen Mitte ein Schieber eingebracht ist. Auf der einen Seite des Schiebers befindet sich Gas, auf der anderen Vakuum. Entfernt man den Schieber, so strömt das Gas ins Vakuum. Will man nun den Schieber wieder einbringen, so müsste das Gas wieder auf die eine Seite zurückwandern und das Vakuum auf der anderen Seite wiederherstellen. Dies ist nicht möglich. Der Prozess ist also irreversibel.

Läuft ein Prozess ab mit

konstanter Temperatur so heißt er *isotherm*.

konstantem Druck so heißt er *isobar*.

konstantem Volumen so heißt er *isochor*.

$\delta Q = 0$ so heißt er *adiabatisch*.

Die Thermodynamik basiert auf drei Hauptsätzen.

Erster Hauptsatz Jedes thermodynamische System besitzt die charakterisierende Zustandsgröße U (innere Energie). Die innere Energie ändert sich durch die Arbeit, die am System verrichtet wird und die Wärme, die mit der Umgebung ausgetauscht werden kann.

$$dU = \delta Q - \delta W$$

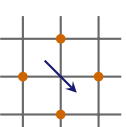
Der erste Hauptsatz ist nichts anderes als eine Energieerhaltung.

Zweiter Hauptsatz Jedes thermodynamische System besitzt eine Zustandsgröße S (Entropie). Die Änderung der Entropie ist die zugeführte Wärme (in einem reversiblen Prozess) dividiert durch eine geeignet definierte Temperatur.

In einem abgeschlossenen System nimmt die Entropie immer zu.

Dritter Hauptsatz Die Entropie für ein System bei $T = 0$ (absoluter Nullpunkt) ist eine Konstante.

$$S = 0$$



- 50 Gitter mit Spins nach dem Ising Modell und der mean-field Näherung

- *Mean-field Näherung* mit folgendem Ansatz:

$$\langle \sigma_i^z \rangle = m$$

Vergleiche dazu Abbildung 50, den es zeigt sich, dass bei vielen Nachbarn sich die Fluktuationen herausmitteln.

$$\sigma_i^z \sum_{j'} \sigma_j^z \rightarrow \sigma_i^z \sum_{j'} \langle \sigma_j^z \rangle = \sigma_i^z z m$$

Damit reduziert sich der Hamiltonoperator zu

$$H = \sum_i H_i$$

$$H_i = -J m z \sigma_i^z + \Omega \sigma_i^x$$

$$E^\pm = \pm \sqrt{J^2 m^2 z^2 + \Omega^2} |\pm\rangle$$

- Der kanonische Dichteoperator ist

$$\varrho = e^{-\beta H}$$

$$= e^{-\beta \sum_i H_i}$$

$$= \prod_i e^{-\beta H_i}$$

$$= \prod_i (e^{-\beta E^-} |-\rangle \langle -| + e^{-\beta E^+} |+\rangle \langle +|)$$

- Die freie Energie ist

$$F[m] = k_B T \log(\text{tr}[\varrho])$$

$$= k_B T \log Z$$

- Die Magnetisierung ist eine Hemmung, d.h. der optimale Wert folgt durch Minimierung:

$$\partial_m F[m] = 0 \Leftrightarrow m = \frac{\text{tr}[\sigma_i^z \varrho]}{\text{tr}[\varrho]}$$

Wir entwickeln $F[m]$ um kleine m und erhalten

$$F[m] \approx F_0 + \frac{r(T)}{2} m^2 + u m^4 + \dots$$

Druck

- ▶ Hochtemperatur-Limes $T \gg T_c$:

$$p = k_B T n \left[1 - \frac{n\lambda^3}{4\sqrt{2}} + \dots \right]$$

Es zeigt sich, dass die erste Quantenkorrektur einen attraktiven Effekt hat.

- ▶ Tieftemperatur-Limes:

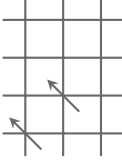
$$p \rightarrow 0$$

Phasenübergänge

Im folgenden wollen wir am Beispiel der magnetischen Ordnung im transversalen *Ising Modell* Phasenübergänge untersuchen. Dazu gehen wir von Abbildung 49 aus. Es gilt

$$\mathbf{S}_i = \frac{\hbar}{2} \mathbf{G} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} G^x \\ G^y \\ G^z \end{pmatrix}.$$

Hierbei gehen wir von folgenden Hamiltonoperator aus:



- ▶ 49 Gitter mit Spins nach dem Ising Modell

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i^z \sigma_j^z + \Omega \sum_i \sigma_i^x \quad (\text{A.3})$$

Für $\Omega \gg J$ handelt es sich hierbei um einen Paramagnet und für $\Omega \ll J$ und $J \gg T$ um einen Ferromagnet. Der Hamiltonoperator (A.3) besitzt hierbei folgende Symmetrie:

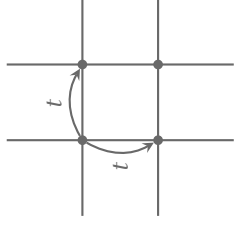
$$\sigma_i^z \rightarrow -\sigma_i^z \quad \forall i.$$

Man spricht auch von einer \mathbb{Z}_2 Symmetrie. Ein Ferromagnet bricht diese Symmetrie, d.h. sein Grundzustand ist 2-fach entartet. Er stellt deshalb ein Beispiel für die Symmetriebrechung dar.

- ▶ Mathematische rigorose Definition über die Korrelationsfunktionen, d.h.

$$\lim_{|i-j| \rightarrow \infty} \langle \sigma_i^z \sigma_j^z \rangle \rightarrow m^2 = \text{const} \neq 0.$$

Damit erhalten wir einen Ordnungsparameter m .



- ▶ 6 Zustände gehen mit Austauschraten t ineinander über.

In der Festkörperphysik spielt auch die *Isotropie* eine Rolle. Das bedeutet, dass die Teilchen gleichverteilt sind und es keine Vorzugsrichtung gibt.

Damit ein Prozess isotherm oder isobar sein kann wird ein Reservoir benötigt. Um die Temperatur konstant zu halten wird ein Wärmereservoir benötigt, welches beliebig viel Wärme zu- bzw. abführt.

Es gibt ebenso Teilchen- oder Druckreservoirs.

1.2 Wärme und Arbeit

Der Begriff der Arbeit ist bereits aus der klassischen Mechanik bekannt und lautet

$$\delta W = F dx$$

Der Druck p ist die Kraft pro Fläche und somit

$$\delta W = p \cdot A dx = p dV$$

Das δ signalisiert, dass es sich nicht um ein vollständiges Differential handelt.

Die auf ein System übertragene Wärmemenge ist

$$\delta Q = C dT$$

wobei C die spezifische Wärme darstellt. Wird die spezifische Wärme pro Mol eines Stoffes angegeben, so schreibt man c .

1.3 Einheiten

Temperaturen werden in K oder $^\circ\text{C}$ gemessen. Bei $T = 0^\circ\text{C}$ gefriert Wasser, $T = 0\text{K}$ ist der absolute Nullpunkt.

Der Druck p wird in torr, atm, bar oder Pa gemessen. Die Umrechnungen sind

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ torr}$$

$$1 \text{ atm} = 9.81 \cdot 10^4 \text{ Nm}^{-2} = 0.981 \text{ bar}$$

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Nm}^{-2} = 10^5 \text{ Pa}$$

Die Wärmemenge δQ wird in cal, kcal, J, Ws oder erg gemessen. Dabei gilt

$$1 \text{ kcal} = 4187 \text{ J}$$

$$1 \text{ J} = 1 \text{ Ws} = 10^7 \text{ erg}$$

Das Maß für die Stoffmenge N ist mol oder g. Dabei entspricht 1 mol = $6.022 \cdot 10^{23}$ Moleküle. Die Normierung findet über das Kohlenstoffatom statt mit $1 \text{ mol}^{12}\text{C} = 12 \text{ g}$.

1.4 Materialkoeffizienten

Materialkoeffizienten sind oft benutzte Verknüpfungen zwischen p, V, T . Sie dienen der Charakterisierung von Medien.

- ▶ Ausdehnungskoeffizienten

$$\alpha = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p$$

- ▶ Spannungskoeffizienten

$$\beta = \frac{1}{p} \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V$$

- ▶ (isotherme) Kompressibilität

$$k_T = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T$$

- ▶ (adiabatische) Kompressibilität

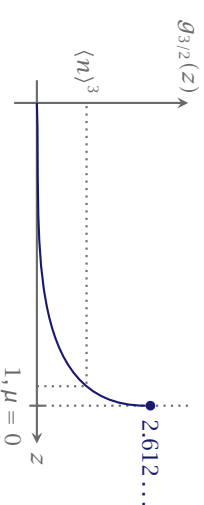
$$k_S = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_S$$

mit

$$g_{3/2}(x) = -\frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx \frac{x^2}{1 - \frac{1}{2} e^{x^2}} = \sum_{\ell=1}^\infty \frac{x^\ell}{\beta^{3/2}}$$

Damit

$$\lambda^3 (\langle n \rangle - \langle n_0 \rangle) = g_{3/2}(z).$$



- ▶ 47 Graph der Funktion $g_{3/2}(z)$.

Bei hohen Temperaturen ist $\mu < 0$, also $\langle n_0 \rangle = 0$, daher

$$\langle n \rangle \lambda^3 = g_{3/2}(z).$$

Bei T_c mit $\langle n \rangle \lambda^3 = 2.612$ wird das chemische Potential null und $\langle n_0 \rangle$ wird makroskopisch besetzt. Für $T < T_c$ gilt

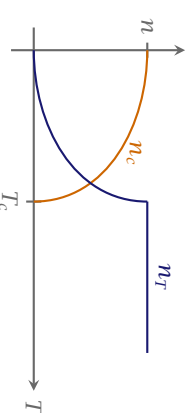
$$n_c = \langle n_0 \rangle \neq 0$$

$$n_T = \frac{2.612}{\lambda^3}$$

mit

$$n = n_T + n_c$$

wobei n_c die Kondensatdichte und n_T die thermische Dichte ist. Bei $T = 0$ sind alle Teilchen im Kondensat.



- ▶ 48 Kondensationsprozess als Funktion der beiden Teilbedichten.

Für $\varepsilon_0 = 0$ muss $\mu < 0$ sein, damit keine Divergenz auftritt. Druck und Teilchenzahl ergeben sich zu

$$\begin{aligned} p &= \frac{k_B T}{V} \log Z \\ &= -\frac{k_B T}{V} \sum_k \log[1 - e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)}], \\ \langle n \rangle &= \frac{1}{V} \sum_k \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} - 1} \\ &= \frac{2}{V} \frac{\partial}{\partial z} \log Z, \end{aligned}$$

in einer einzelnen Mode

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} - 1}.$$

Betrachte nun die $k = 0$ Mode für den Fall $\mu < 0$

$$\langle n_0 \rangle = \frac{1}{V} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_0 - \mu)} - 1} \rightarrow \frac{1}{V}.$$

Dies verschwindet im thermodynamischen Limes, eine einzelne Mode spielt also keine Rolle.

Falls $\mu \rightarrow 0$ mit $\mu \sim \frac{1}{V}$

$$\begin{aligned} \langle n_0 \rangle &= \frac{1}{V} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_0 - \mu)} - 1} \\ &= \frac{1}{V} \frac{1}{e^{-\beta\mu} - 1} \\ &= \frac{1}{V} \frac{1}{-\beta\mu} \\ &= \frac{1}{\beta} \frac{1}{-V\mu} \end{aligned}$$

$$\rightarrow \text{const falls } \mu \sim \frac{1}{V}.$$

In diesem Fall ist die Mode $k = 0$ makroskopisch besetzt:

$$N_0 = \langle n_0 \rangle V \sim V.$$

Somit schreiben wir die Teilchendichte und den Druck:

$$\begin{aligned} \langle n \rangle &= \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} - 1} + \langle n_0 \rangle \\ &= \langle n_0 \rangle + \frac{1}{\lambda^3} g_{3/2}(z), \\ p &= -k_B T \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \log[1 - e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)}] \\ &= \frac{k_B T}{\lambda^3} g_{5/2}(z), \end{aligned}$$

2

Zum idealen Gas

Ein reales Gas approximiert ein ideales Gas umso besser, je tiefer sein Siedepunkt ist. Bei 760 Torr findet man die in Tabelle 1 aufgetragenen Werte.

Nach *Boyle-Mariotte* gilt

$$pV|_T = \text{const}$$

und *Gay-Lussac* findet

$$pV = \text{const } T$$

Damit ergibt sich für α, β, κ

$$\begin{aligned} \alpha &= \beta = \frac{1}{T} \\ \kappa &= \frac{1}{p} \end{aligned}$$

Wird die Skaleneinteilung von T an die Centigradeinteilung angepasst, so gilt

$$T = T_0 + t$$

wobei t die Celsius Temperatur und $T_0 = 273.15^\circ\text{C}$ sind.

Nach Avogadro gilt, dass alle Gase unter gleichen Bedingungen von Druck p und Temperatur T im gleichen Volumen V die gleiche Anzahl an Molekülen enthalten.

Das Molvolumen ist definiert als

$$V_{\text{mol}}|_{p=760\text{Torr}, t=0^\circ\text{C}} = 22.4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 22.4 \text{ dm}^3$$

Damit ergibt sich die Gaskonstante R zu

$$pV_{\text{mol}} = RT$$

mit $R = 8.314 \text{ J}^\circ\text{C}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Mit n (Anzahl der Mole) erhalten wir die *Zustandsgleichung des idealen Gases*

$$pV = nRT$$

Gas	He	H ₂	N ₂	O ₂	H ₂ O
t_s [$^\circ\text{C}$]	-269	-253	-196	-183	100

► 1 Siedetemperaturen verschiedener Gase.

Ergänzung Gaskonstante pro Teilchen

$$k_B = \frac{R}{L} = 1.381 \cdot 10^{-23} \text{ J}^\circ\text{C}^{-1}$$

mit $L = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, der Lochschmidtschen Zahl.

Die erlaubt das Einführen des spezifischen Volumens

$$\begin{aligned} v &= \frac{V}{n} \\ \Rightarrow p v &= RT \end{aligned}$$

→

$$\begin{aligned} p &= k_B T \int_{|k| < k_F} \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \log[e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)}] \\ &= k_B T \int_{|k| < k_F} \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} [-\beta(\epsilon_k - \mu)] \\ &= \int_{|k| < k_F} \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \underbrace{(\mu - \epsilon_k)}_{\epsilon_F} \\ &= \epsilon_F \int_{|k| < k_F} \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} - \int_{\epsilon_F} \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \\ &= \frac{2}{5} \epsilon_F n. \end{aligned}$$

Eine vollständige Rechnung mit der Sommerfeld-Expansion liefert für die innere Energie

$$U = \langle H \rangle = V \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} + 1} \epsilon_k = \frac{3}{5} \epsilon_F n V \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^2 + \dots \right].$$

Außerdem

$$C_V = N k_B \frac{\pi^2}{2} \frac{k_B T}{\epsilon_F} \rightarrow 0 \text{ bei } T \rightarrow 0.$$

Damit folgt, dass $S = 0$ bei $T = 0$.

A.2.4 Ideales Bose-Gas

Für Bosonen gilt

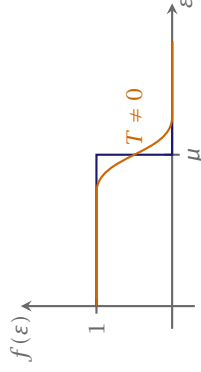
$$\begin{aligned} \sum_{n_k=0}^{\infty} (z e^{-\beta \epsilon_k})^{n_k} &= \sum_{n_k=0}^{\infty} (z e^{-\beta \epsilon_k})^{n_k} \\ &= \frac{1}{1 - z e^{-\beta \epsilon_k}}, \quad z < 1 \\ \rightsquigarrow Z(V, T, z) &= \prod_k \left[\frac{1}{1 - z e^{-\beta \epsilon_k}} \right] \\ &= \prod_k \left[\frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)}} \right]. \end{aligned}$$

A.2.3 Ideales Fermi-Gas im Tieftemperatur-Limes

Tieftemperatur-Limes bedeutet natürlich $T \rightarrow 0$. Bereits hergeleitet wurden

$$\langle n \rangle = \frac{N}{V} = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} + 1},$$

$$p = k_B T \int \frac{d^3k}{2\pi} \log[1 + e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)}].$$

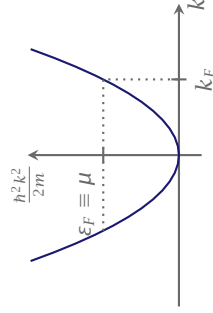


► 45 Ausschmierung der Fermi-Kante für $T \neq 0$.

Bei $T = 0$ erhalten wir für die Teilchendichte:

$$\begin{aligned} \langle n \rangle &= \int_{\frac{\hbar^2 k^2}{2m} \leq \mu} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} 1 \\ &= \int_{|k| < k_F} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \\ &= \frac{4\pi}{3} \frac{1}{(2\pi)^3} k_F^3 \\ &= \frac{k_F^3}{6\pi^2} \end{aligned}$$

Für die Dispersionsrelation $\epsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ sind somit alle Impulse innerhalb einer Kugel mit Radius k_F besetzt. Unter Benutzung der **Fermi-Energie** $\epsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$ und des Fermi-Impulses k_F .



► 46 Jedem $k < k_F$ kann ein Elektron zugeordnet werden.

3 Der erste Hauptsatz der Thermodynamik

Sei δQ die dem System in einer beliebigen Zustandsänderung zugeführte Wärme und δW die vom System geleistete Arbeit, dann ändert sich die im System enthaltene innere Energie U um das vollständige Differential

$$dU = \delta Q - \delta W$$

Das heißt dU ist unabhängig vom Weg der Zustandsänderung.

$$\oint dU = 0$$

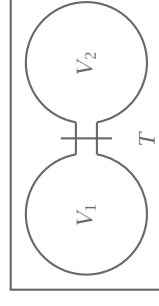
für jeden Kreisprozess.

Der erste Hauptsatz lässt sich auf die spezifischen Größen u, q, v übertragen

$$du = \delta q - p \delta v$$

3.1 Versuch von Gay-Lussac

Die experimentelle Versuchsanordnung ist in Abbildung 7 zu sehen.



► 7 Versuchsaufbau von Gay-Lussac.

T_1 ist die Anfangstemperatur des Gases in V_1, T_2 ist die Endtemperatur des Gases in $V_1 + V_2$.

Das experimentelle Ergebnis ist, dass sich die Temperatur nicht ändert und $T_1 \approx T_2$. Für ein ideales Gas würde gelten $T_1 = T_2$.

Das Gas entzieht der Umgebung während der Expansion keine Wärme

$$\delta Q = 0$$

außerdem wird keine Arbeit verrichtet

$$\delta W = 0$$

Es folgt, dass U unabhängig von V sein muss

$$U_{\text{ideales Gas}} = U(T)$$

$$\partial_V U|_T = 0$$

Mit der Definition der spezifischen Wärme $\delta Q = C_V(T) dT$ folgt die *kalorischen Zustandsgleichung des idealen Gases*

$$U(T) = \int_0^T dT' C_V(T')$$

Für ein monatomares Gas ist C_V eine Konstante

$$U(T) = C_V T$$

Für ein diatomiges Gas ist C_V stückweise konstant.

Anwendung: Betrachte zwei Zustandsänderungen bei $v = \text{const}$ und $p = \text{const}$.

$$\blacktriangleright v = \text{const: } du_v = \delta q = c_v dT$$

$$[c_v = \partial_T u|_v]$$

$$\blacktriangleright p = \text{const: } du_p = \delta q - \delta w$$

$$= c_p dT - p dv$$

$$[c_p = \partial_T (u + p v)|_p]$$

Einsetzen von $p dv = R dT$ bei $p = \text{const}$ liefert

$$du_p = (c_p - R) dT = du_v = c_v dT$$

wobei die Temperaturänderung dT in den Prozessen gleich ist.

$$\Rightarrow \boxed{c_p - c_v = R > 0}$$

Die Relation $c_p > c_v$ ist eine Konsequenz aus der Tatsache, dass bei $p = \text{const}$ zusätzliche Arbeit geleistet wird. ↪

Substituiere $x = \sqrt{\frac{\beta h^2}{2m}} k$

$$= \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty dx \frac{1}{\left(\beta \frac{h^2}{2m}\right)^{3/2}} x^2 \log[1 + ze^{-x^2}]. \quad \blacksquare$$

$$\frac{N}{V} = n = \frac{1}{\lambda^3} f_{3/2}(z), \quad \text{mit } f_{3/2} = z \partial_z f_{5/2}(z) = \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{(-1)^{\ell+1} z^\ell}{\beta^{3/2}}.$$

Nun betrachten wir zwei interessante Grenzfälle:

$$\blacktriangleright n\lambda^3 \ll 1 \text{ (Hohe Temperatur)}$$

$$\blacktriangleright n\lambda^3 \gg 1 \text{ (Tiefe Temperatur)}$$

Hochtemperatur-Limes:

$$1 \gg n\lambda^3 = f_{3/2}(z)$$

Folglich ist z klein

$$z \ll 1$$

Weil $z = e^{\beta\mu}$ folgt

$$\mu \rightarrow -\infty.$$

Für kleine Werte von z gilt

$$f_{5/2}(z) = z - \frac{1}{\sqrt{8}} z^2 + \mathcal{O}(z^3)$$

$$f_{3/2}(z) = z - \frac{z^2}{2^{3/2}} + \mathcal{O}(z^3) \approx n\lambda^3$$

$$\rightsquigarrow z = n\lambda^3 + \frac{1}{2\sqrt{2}} (n\lambda^3)^2,$$

damit

$$pV = \frac{k_B T}{\lambda^3} V f_{5/2}(z)$$

$$= \frac{k_B T}{\lambda^3} V \left[z - \frac{1}{2^{3/2}} z^2 \right]$$

$$= \frac{k_B T}{\lambda^3} V \left[n\lambda^3 + (n\lambda^3)^2 \left(\frac{1}{2\sqrt{2}} - \frac{1}{2^{3/2}} \right) \right]$$

$$= k_B T N \left[1 + (n\lambda^3) \frac{1}{2^{5/2}} + \dots \right].$$

Dies sind also die quantenmechanischen Korrekturen zum klassischen idealen Gasgesetz $pV = k_B T N$.

Für Fermionen gilt explizit

$$\begin{aligned} \sum_{n_k=0}^1 (ze^{-\beta \varepsilon_k})^{n_k} &= \sum_{n_k=0}^1 (ze^{-\beta \varepsilon_k})^{n_k} \\ &= 1 + ze^{-\beta \varepsilon_k} \\ \rightsquigarrow Z(V, T, z) &= \prod_k [1 + ze^{-\beta \varepsilon_k}]. \end{aligned}$$

Das große Potential ist proportional zum Druck und es folgt

$$\begin{aligned} pV &= k_B T \log Z(V, T, z) \\ &= k_B T \log \prod_k [1 + ze^{-\beta \varepsilon_k}] \\ &= k_B T \sum_k \log [1 + ze^{-\beta \varepsilon_k}] \\ &= k_B T V \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \log [1 + ze^{-\beta \varepsilon_k}]. \end{aligned}$$

Aus den großen Potential lassen sich nun alle interessierenden thermodynamischen Größen ableiten. Der Mittelwert der Teilchenzahl kann ebenfalls aus der Zustandssumme berechnet werden

$$\begin{aligned} \langle N \rangle &= z \partial_z \log Z(V, T, z) \\ &= z \partial_z V \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \log [1 + ze^{-\beta \varepsilon_k}] \\ &= V \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \frac{ze^{-\beta \varepsilon_k}}{1 + ze^{-\beta \varepsilon_k}} \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} &= V \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \frac{e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)}}{1 + e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)}} \\ &= V \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} + 1}. \end{aligned}$$

Als Verteilungsfunktion ergibt sich also die *Fermi-Dirac-Statistik*

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} + 1}.$$

Sie entspricht der mittleren Besetzungszahl des Zustands $|k\rangle$. Der Druck ergibt sich mittels

$$p = \frac{k_B T}{\lambda^3} f_{5/2}(z), \quad \text{mit } f_\nu(z) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx x^2 \log [1 + ze^{-x^2}] = \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{(-1)^{\ell+1} z^\ell}{\ell^\nu}.$$

Beweis:

$$\begin{aligned} &\int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \log [1 + ze^{-\beta \varepsilon_k}] \\ &= \int \frac{dQ}{(2\pi)^3} \int_0^\infty dk k^2 \log [1 + ze^{-\beta \frac{\hbar^2 k^2}{2m}}] \end{aligned}$$

Später wird gezeigt, dass

$$c_v = \frac{f}{2} R$$

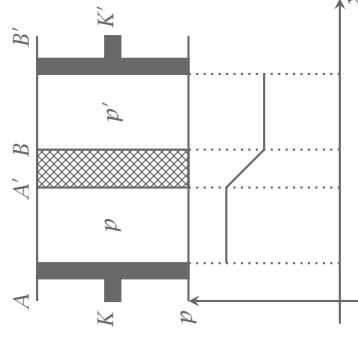
wobei f die Anzahl der Freiheitsgrade ist. Für ein monoatomiges Gas gilt $f = 3$ (drei kinetische Freiheitsgrade), für leichte diatomige Moleküle $f = 5$ und für schwere diatomige Moleküle $f = 7$.

Für ein monoatomiges Gas gilt

$$u = \frac{3}{2} RT, \quad U = \frac{3}{2} nRT$$

3-2 Versuch von Joule-Kelvin

Der Versuch wird adiabatisch durchgeführt bei $\delta Q = 0$. Das Volumen des Gases ändert sich dabei von $V_{AA'}$ zu $V_{BB'}$, wobei eine Wattlebausch ein Druckgefälle aufrecht erhält. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 8 abgebildet.



► 8 Versuchsaufbau von Joule-Kelvin mit Verlauf des Drucks über die beiden Kammern

Der Kolben K drückt das Gas mit konstanter Kraft ($p = \text{const}$) durch den Wattlebausch. Der Kolben K' weicht mit konstanter Kraft zurück ($p' = \text{const}$).

Im stationären Prozess sind $p(x)$ und $T(x)$ stationär, aber nicht-trivial. Die Energiebilanz für diesen adiabatischen Prozess bei $\delta Q = 0$ ist

$$U - U' = -pV + p'V' \quad (*)$$

wobei $V = V_{AA'}$ und $V' = V_{BB'}$ die von den Kolben K und K' überstrichenen Volumina sind. Umsortieren liefert

$$H = U + pV = U' + p'V' = H'$$

H ist die *Enthalpie*. Diese bleibt während des Prozesses erhalten. Die Enthalpie beschreibt den durch den Zylinder strömenden Energiefluss.

Spezialfall: Ideales Gas

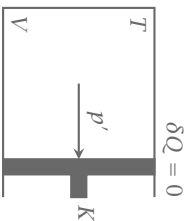
Wir setzen die Zustandsgleichung in (*) ein und erhalten

$$U - U' = nR(T - T')$$

Im Experiment zeigt sich, dass $T - T' \approx 0$. Für ein ideales Gas sollte jedoch $T - T' = 0$ sein. Es folgt, dass $U_{\text{ideales Gas}}(T)$ unabhängig von V ist.

3.3 Adiabatisch-reversible Expansion

Wir betrachten adiabatisch-reversible Prozesses der Gaseexpansion als auch Gaskompression. Hierzu wird ein thermisch isoliertes Zylinder-Kolben-System verwendet mit dem Aufbau in Abbildung 9.



► 9 Versuchsaufbau zur adiabatisch-reversiblen Expansion

Mit $\delta q = 0$ ergibt der erste Hauptsatz

$$\delta w = p \, dv$$

Die kalorische Gleichung für ein ideales Gas lautet

$$du = c_v \, dT$$

Wieder in den ersten Hauptsatz eingesetzt erhält man

$$\Rightarrow c_v \, dT = du = \delta q - \delta w = p \, dV$$

Setzt man nun die Zustandsgleichung des idealen Gases ein

$$dT = \frac{p \, dV + v \, dp}{R}$$

$$\Rightarrow (c_v + R)p \, dv + c_v v \, dp = 0$$

A.2.2 Großkanonisches Ensemble

Für die Zustandssumme gilt

$$\begin{aligned} Z(V, T, z) &= \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N(V, T) \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} z^N \operatorname{tr} e^{-\beta H} \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} z^N \sum_{\substack{\{n_k\} \\ \sum_k n_k = N}} e^{-\beta \sum_k \epsilon_k n_k} \end{aligned}$$

wobei $\epsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$. Die Berechnung der großkanonischen Zustandssumme verlangt, dass zunächst für eine feste Teilchenzahl über alle damit verträglichen Zustände summiert wird und dann über alle Teilchenzahlen $n = 0, 1, 2, \dots$. Deshalb die Einschränkung $\sum_k n_k = N$. Darum folgt

$$\begin{aligned} &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\substack{\{n_k\} \\ \sum_k n_k = N}} e^{-\beta \sum_k \epsilon_k n_k} z^{\sum_k n_k} \\ &= \sum_{\{n_k\}} \prod_k \left(e^{-\beta \epsilon_k n_k} z^{n_k} \right) \\ &= \sum_{\{n_k\}} \prod_k \left(e^{-\beta \epsilon_k} z \right)^{n_k} \end{aligned}$$

nun vertauschen wir Summe und Produkt

$$\begin{aligned} &= \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \sum_{n_3=0}^{\infty} \dots \left(z e^{-\beta \epsilon_{k_1}} \right)^{n_1} \left(z e^{-\beta \epsilon_{k_2}} \right)^{n_2} \left(z e^{-\beta \epsilon_{k_3}} \right)^{n_3} \dots \\ &= \prod_k \left[\sum_{n_k=0}^{\infty} \left(z e^{-\beta \epsilon_k} \right)^{n_k} \right]. \end{aligned}$$

Bemerkung: Je nachdem ob Bosonen oder Fermionen vorliegen erhalten wir für die Zustandssumme folgendes Ergebnis (genauere Herleitung später):

$$Z(V, T, z) = \prod_k \left[\sum_{n_k=0}^{\infty} \left(z e^{-\beta \epsilon_k} \right)^{n_k} \right] \quad (\text{A.1})$$

$$= \begin{cases} \prod_k \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)}} & \text{Bosonen} \\ \prod_k (1 + e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)}) & \text{Fermionen} \end{cases} \quad (\text{A.2})$$

dessen Eigenenergien gegeben sind durch

$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m},$$

mit den Eigenzuständen $|k\rangle$.

Wir sind interessiert am großkanonischen Ensemble. Dabei haben wir eine feste Temperatur T durch ein Wärmebad, sowie ein chemisches Potential μ , das den Teilchenaustausch regelt. Der Teilchenaustausch wird über die Zweitquantisierung des Hamiltonoperators ausgedrückt. Dabei werden die Zustände geschrieben als Besetzungszahl einer Mode. Der Hilbertraum setzt sich zusammen als direkte Summe der Ein-Teilchen-Hilberträume \mathcal{H}_1

$$\mathcal{H} = \bigoplus_{N=0}^{\infty} \left(\bigotimes_{l=1}^N \mathcal{H}_1 \right),$$

mit der Basis

$$|\{n_k\}\rangle = |n_1, n_2, \dots\rangle,$$

dabei ist n_k die Anzahl der Teilchen in der Mode k . Die gesamte Teilchenzahl ist die Summe über die Besetzungen aller Moden

$$N = \sum_k n_k.$$

Der Zustand ohne Teilchen wird auch Vakuum genannt und ist funktional charakterisiert durch den Zustand $|0\rangle$. Der Hilbertraum zum Vakuum

$$(\mathcal{H}_1)^0 = \mathbb{1}.$$

Betrachten wir die Systematik der Besetzungszahldarstellung

- ▶ Kein Teilchen: $|0\rangle$
- ▶ Ein Teilchen in der Mode k : $|1_k\rangle \equiv |k\rangle$
- ▶ Zwei Teilchen, eins in der Mode k eins in der Mode q : $|1_k, 1_q\rangle \equiv |k\rangle |q\rangle$
- ▶ Drei Teilchen, zwei in der Mode k eins in der Mode q : $|2_k, 1_q\rangle \equiv |k\rangle |k\rangle |q\rangle$

Wir müssen unterscheiden zwischen Fermionen und Bosonen, denn für Fermionen gilt das Pauli-Ausschlussprinzip. Es dürfen sich keine zwei Fermionen im selben Zustand befinden. Daher gilt

- ▶ Fermionen: $n_k = 0, 1$
- ▶ Bosonen: $n_k = 0, 1, \dots, \infty$

Für die Energie eines solchen Vielteilchensystems gilt

$$E = \sum_k \frac{\hbar^2 k^2}{2m} n_k.$$

oder mit $c_p + R = c_v$

$$\frac{dp}{p} + \frac{c_p}{c_v} \frac{dv}{v} = 0$$

Integration liefert

$$\log p + \log v^{c_p/c_v} = \text{const}$$

$$p v^{c_p/c_v} = \text{const}$$

Es gilt

$$\frac{c_p}{c_v} = \gamma$$

wobei für ein monoatomares Gas $\gamma = 5/3$ gilt.

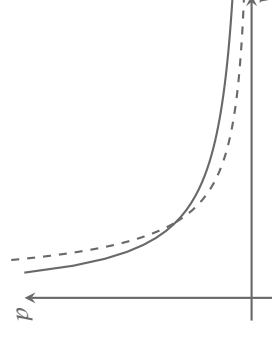
Umgeschrieben auf Variablenpaare p, T erhalten wir **Adiabatengleichungen** v, T

$$p v^\gamma = \text{const}, \quad p v^{5/3} = \text{const}, \quad \rightarrow p, v$$

$$p^{-1/\gamma} T = \text{const}, \quad p^{-2/3} T = \text{const}, \quad \rightarrow p, T$$

$$v^{\gamma-1} T = \text{const}, \quad v^{2/3} T = \text{const}, \quad \rightarrow v, T$$

Im Vergleich zur Isotherme $p v = \text{const}$ fällt die Adiabate steiler ab, siehe Abbildung 10. Dies wird beim Carnot-Prozess verwendet.



▶ 10 Im p, V -Diagramm fällt eine Adiabate (gestrichelt) steiler ab, als eine Isotherme (durchgezogen).

Beachte: Die adiabatisch-reversible Expansion des Gases liefert Arbeit, wobei dem Gas via Abkühlung die innere Energie $c_v dT$ entzogen wird. Diese innere Energie wurde dem Gas irgendwann zugeführt.

3-4 Wärme und Entropie des idealen Gases

Betrachte die Definition

$$\delta q = du + p \, dv$$

mit $du = c_v \, dT$ und $p = RT/v$.

$$\delta q = c_v \, dT + R \frac{T}{v} \, dv$$

δq ist kein vollständiges Differential, aber $\delta q/T$:

$$ds = \frac{\delta q}{T} = c_v(T) \frac{dT}{T} + \frac{R}{v} \, dv$$

für $c_v = \text{const}$:

$$\begin{aligned} s(T, v) &= \int_{T_0, v_0}^{T, v} ds = c_v \log \frac{T}{T_0} + R \log \frac{v}{v_0} \\ \Rightarrow S(T, V) = n s(T, v) &= nR \left[\log \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} + \log \left(\frac{V}{V_0} \right) \right], \quad \text{für } s_0 = 0 \end{aligned}$$

Der Faktor $1/T$ ist der integrierende Faktor des Differentials δq . Wir haben eine neue Zustandsgröße erhalten: Die *Entropie* S .

Die Wärme lässt sich ausdrücken als $\delta q = T \, ds$ womit der Energiesatz wird zu

$$\boxed{du = T \, ds - p \, dv}$$

Weiter ist $u = u(s, v)$, $\partial_s u|_v = T$, $\partial_v u|_s = -p$ und

$$\frac{\partial^2 u}{\partial v \partial s} = \frac{\partial^2 u}{\partial s \partial v}$$

Damit ergibt sich die Zustandssumme zu

$$\begin{aligned} Z_1 &= \text{tr} \left[e^{-\beta H} \right] \\ &= \sum_n e^{-\beta E_n} \\ &= \sum_{n_x, n_y, n_z \in \mathbb{Z}} e^{-\beta \frac{\hbar^2}{2m} k_n^2} \\ &= \sum_k e^{-\beta \frac{\hbar^2}{2m} k^2} \\ &= \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 \sum_{n_x, n_y, n_z \in \mathbb{Z}} \left(\frac{2\pi}{L} \right)^3 e^{-\beta \frac{\hbar^2}{2m} k_n^2} \end{aligned}$$

Diese Summe entspricht einer riemannschen Summe, welche gegen das Integral konvergiert für $L \rightarrow \infty$

$$\begin{aligned} &= V \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} e^{-\beta \frac{\hbar^2 k^2}{2m}} \\ &= V \left(\frac{mk_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \end{aligned}$$

Die Ergebnisse der klassischen statistischen Mechanik und der Quantenstatistik stimmen also überein.

Die de-Broglie-Wellenlänge entspricht gerade der Wellenlänge eines Teilchens bei der Energie $E = \pi \hbar k_B T$. Die de-Broglie-Wellenlänge beschreibt gerade die Distanz auf der quantenmechanische Korrelationen noch messen können. Auf größeren Distanzen verhält sich das Teilchen klassisch. Um die Längenskala dieser Korrelationen zu ermitteln muss die folgende Größe bestimmt werden.

$$G(x, y) = \langle |x\rangle \langle y| \rangle = \text{tr}[|x\rangle \langle y|] e^{-\beta H}$$

Für eine ebene Wellen kann man dies leicht ausrechnen

$$\begin{aligned} \text{tr}[|x\rangle \langle y| \psi\rangle \langle \psi|] &= \langle \psi|x\rangle \langle y|\psi\rangle \\ &= \psi^*(x) \psi(y) \\ &= e^{ik(x-y)} \\ \sum_k e^{ik(x-y)} e^{-\beta \frac{\hbar^2 k^2}{2m}} &\sim e^{-\frac{(\lambda x - y)^2}{\lambda \lambda_B}} \end{aligned}$$

A.2 Ideale Quantengase

A.2.1 Relevante Begriffe der Quantenstatistik

Der Hamiltonoperator für ein einzelnes Teilchen lautet

$$H_1 = \frac{p^2}{2m},$$

Es bleibt noch die Normierungskonstante N zu berechnen. Dazu verwenden wir die Normierungsbedingung

$$\begin{aligned} 1 &\stackrel{!}{=} \langle \psi_n | \psi_n \rangle \\ &= \int d\mathbf{x} \psi_n^*(\mathbf{x}) \psi_n(\mathbf{x}) \\ &= \int d\mathbf{x} |\psi_n^*(\mathbf{x})|^2 \\ &= \int d\mathbf{x} \frac{1}{N} = \frac{V}{N} \\ &\rightsquigarrow N = V \end{aligned}$$

Damit lauten die Eigenzustände in Ortsdarstellung endgültig

$$\psi_n(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{ik_n \cdot \mathbf{x}}$$

Es stellt sich noch die Frage, welche Werte für k_n erlaubt sind.

Das Quantisierungsvolumen V verlangt Randbedingungen. Die Wahl der Randbedingungen spielt keine Rolle, wenn wir unser Quantisierungsvolumen nach ∞ schicken. Daher wählen wir die einfachsten, nämlich periodische Randbedingungen. In funktionaler Form lauten diese

$$\psi(\mathbf{x} + \mathbf{e}_\alpha L) = \psi(\mathbf{x}), \quad \alpha = x, y, z$$

mit \mathbf{e}_α dem Einheitsvektor in α -Richtung. Wir setzen dies nun explizit für die x -Richtung ein.

$$\begin{aligned} \psi(x+L) &= e^{ik_x n(x+L)} \\ &= e^{i\frac{2\pi}{L} n_x (x+L)} \\ &= e^{i\frac{2\pi}{L} n_x x} + e^{i2\pi n_x} \\ &= e^{i\frac{2\pi}{L} n_x x} (e^{i2\pi})^{n_x} \\ &= e^{ik_x n x} \mathbb{1}^{n_x} \\ &= e^{ik_x n x} = \psi(x) \end{aligned}$$

Wir erhalten damit

$$\mathbf{k}_n = \begin{pmatrix} n_x \\ n_y \\ n_z \end{pmatrix} 2\pi L, \quad n_\alpha \in \mathbb{Z}$$

4 Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik

Der zweite Hauptsatz bildet den Kern der Thermodynamik. Er spezifiziert, welche (energetisch erlaubten) Prozesse in der Natur vorkommen dürfen. Der zweite Hauptsatz beruht auf Erfahrungen und wird nicht bewiesen. Er ist somit ein Axiom der Thermodynamik — Die Zurückführung auf einfache, scheinbar selbstverständliche Prinzipien muss genügen. Dies wird durch die Postulate von Clausius und Kelvin erreicht, in Kombination mit der Carnot-Maschine.

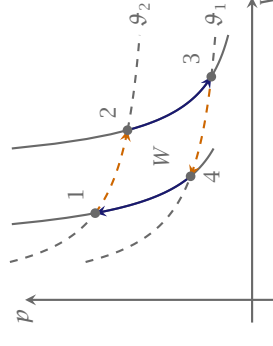
Clausius: Wärme kann nicht von selbst aus einem niederen zu einem höheren Temperaturniveau übergehen.

Kelvin: Es ist unmöglich, fortlaufend Arbeit zu erzeugen durch bloße Abkühlung eines einzelnen Körpers.

Gemäß Kelvin gibt es keine Wärmemaschine mit nur einem Wärmereservoir. Eine Wärmemaschine erzeugt immer eine Abwärme.

4.1 Kreisprozess von Carnot

Wir untersuchen eine zyklisch arbeitende Maschine mit einem beliebigen homogenen Arbeitsmedium, dessen Zustand sich durch die mechanischen Variablen p und V beschreiben lässt.



► 11 p, V -Diagramm der Carnot-Maschine.

Die thermische Variable ϑ folgt aus der Zustandsgleichung des Mediums. Der Kreisprozess besteht aus den Isothermen I_{12} , I_{34} und den Adiabaten A_{23} und A_{41} .

Entlang der Isothermen I_2/I_3 werden dem Wärmereservoir bei den Temperaturen ϑ_1/ϑ_2 die Wärmemengen Q_1/Q_2 entzogen, woraus sich die Wärmezufuhr pro Zyklus ergibt als

$$\oint \delta Q = Q_1 - Q_2$$

Die geleistete Arbeit pro Zyklus ist

$$\oint \delta W = \oint dVp = W$$

Gemäß dem ersten Hauptsatz gilt

$$W = Q_1 - Q_2$$

Nach Kelvin muss die Wärmemaschine daher Abwärme erzeugen. Der thermische *Wirkungsgrad* ist

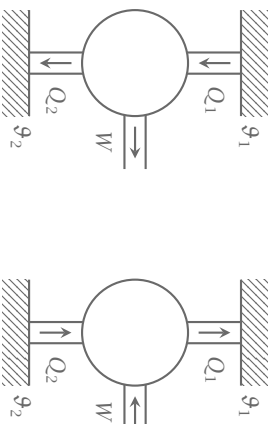
$$\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

Der Wirkungsgrad ist die Fähigkeit einer Maschine Wärme in Arbeit zu verwandeln. Es gilt stets $\eta < 1$.

Die Maschine kann auch als Kältemaschine bzw. Wärmepumpe benutzt werden. Der Wirkungsgrad der Wärmepumpe

$$\eta = \frac{Q_1}{W} = \frac{1}{1 - \frac{Q_2}{Q_1}}$$

Eine Kraftmaschine entzieht dem Medium höherer Temperatur die Wärme Q_1 und verwandelt diese in Arbeit W und Abwärme Q_2 , wobei $Q_1 - Q_2 - W = 0$. Für eine Wärmepumpe unterscheidet sich die Bilanz dahingehend, dass $Q_2 + W - Q_1 = 0$ gilt. Die Wärmepumpe entzieht dem Reservoir bei tiefer Temperatur die Wärme Q_2 und führt die Wärme Q_1 dem Reservoir höherer Temperatur zu, wobei Arbeit zu leisten ist.



► 12 Vergleich von Kraftmaschine und Wärmepumpe

Im weiteren betrachten wir reversible Carnot-Maschinen die, abgesehen von der thermodynamischen Abwärme, keine inneren Verluste aufweisen.

A Anwendungen

A.1 Freies Teilchen im kanonischen Ensemble

Wir betrachten ein einzelnes freies Teilchen im kanonischen Ensemble.

Der Hamiltonoperator hat also die Form

$$H = \frac{p^2}{2m}$$

Zuerst rechnen wir klassisch. Die Zustandssumme lautet

$$\begin{aligned} Z_1 &= \int \frac{d^3p d^3q}{h^3 \mathbb{1}} e^{-\frac{p^2}{2mk_B T}} \\ &= \frac{V}{h^3} \int d^3p e^{-\frac{p^2}{2mk_B T}} \\ &= V \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \end{aligned}$$

mit der de-Broglie-Wellenlänge $\lambda_{dB} = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}}$

$$= \frac{V}{\lambda_{dB}^3}$$

Nun die quantenmechanische Rechnung. Hier lautet der Hamiltonoperator

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$$

Die Eigenzustände des Hamiltonoperators sind ebene Wellen mit

$$\psi_n(\mathbf{x}) = \langle \mathbf{x} | n \rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{x}}$$

In der stationären Schrödingergleichung ergibt sich damit

$$\begin{aligned} H\psi_n(\mathbf{x}) &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{x}} \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} \underbrace{\mathbf{k}^2}_{E_n} \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{x}} \\ &= E_n \psi_n(\mathbf{x}) \end{aligned}$$

13.1 Ensembles in der Quantenstatistik

Mikrokanonisches Ensemble

- ▶ klassisch

$$\varrho(p, q) = \begin{cases} \frac{1}{h^{3N}N!}, & E < H(p, q) < E + \Delta \\ 0, & \text{sonst} \end{cases}$$

$$\Gamma(E) = \int dp dq \varrho(p, q) = \int_{E < H(p, q) < E + \Delta} \frac{dp dq}{h^{3N}N!}$$

$$S(U = E, V, N) = k_B \log \Gamma(E)$$

- ▶ quantenmechanisch

$$\varrho = \sum_n p_n |n\rangle \langle n|, \quad p_n = \begin{cases} 1, & E < E_n < E + \Delta \\ 0, & \text{sonst} \end{cases}$$

$$\Gamma(E) = \text{tr } \varrho = \omega(E) \cdot \Delta, \quad \omega(E): \text{Spektrale Dichte}$$

$$S(U = E, V, N) = k_B \log \Gamma(E)$$

Kanonisches Ensemble

- ▶ quantenmechanisch

$$\varrho = \sum_n p_n |n\rangle \langle n| = e^{-\beta H}, \quad p_n = e^{-\beta E_n} = e^{-\frac{E_n}{k_B T}}$$

$$Z_N = \text{tr } \varrho = \text{tr } e^{-\beta H}$$

$$F(T, V, N) = -k_B T \log [\text{tr } e^{-\beta H}] = -k_B T \log Z_N$$

Bemerkung: $U(t) = e^{-\frac{i\hbar}{\hbar} H t}$

Setze die Zeit analytisch fort $\tau = -it$

$$U(\tau) = e^{-\frac{\hbar\tau}{\hbar} H}$$

$$U(\beta\hbar) \equiv \varrho = e^{-\beta H}$$

Großkanonisches Ensemble

- ▶ quantenmechanisch

$$\varrho = e^{-\frac{\mu V}{k_B T}} e^{-\beta(H - \mu N)}$$

$$Z = \text{tr } e^{-\beta(H - \mu N)} = \sum_{N=0}^{\infty} z^N \text{tr} [e^{-\beta H}]_N$$

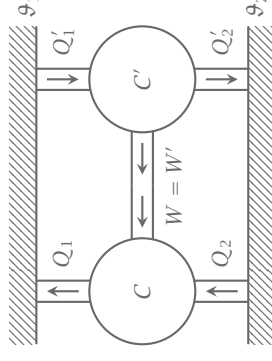
$$\Omega = -pV = -k_B T \log Z$$

Satz Alle zwischen ϑ_1 und ϑ_2 operierenden (reversiblen) Carnot-Maschinen besitzen unabhängig vom Medium denselben Wirkungsgrad.

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

✕

Beweis Beweis durch Widerspruch.



▶ 13 Illustration zum Beweis

Zwei Carnot-Maschinen C und C' arbeiten zwischen denselben Temperaturen ϑ_1 und ϑ_2 , wobei die als Kraftmaschine eingesetzte Carnot-Maschine C die als Wärmemaschine eingesetzte C' mit ihrer erzeugten Arbeit W antreibt.

Wir behaupten nun, dass

$$\eta' > \eta$$

Die Arbeit W , die von C' erzeugt wird ist gerade die von C benötigte Arbeit, also

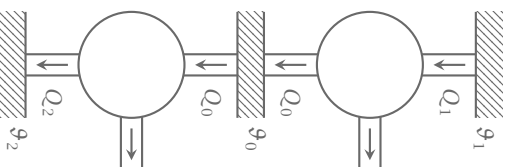
$$W = W' = Q'_1 - Q'_2 = Q_1 - Q_2$$

Das bedeutet für den Wirkungsgrad

$$\begin{aligned} \eta' &= \frac{W}{Q'_1} > \frac{W}{Q_1} = \eta \\ Q'_1 &< Q_1 \\ \Rightarrow Q_1 - Q'_1 &> 0 \end{aligned}$$

Das bedeutet, dass man das Reservoir ϑ_1 allein durch abkühlen von ϑ_2 aufheizen kann. Dies ist ein Widerspruch zum zweiten Hauptsatz. ■

Betrachten wir die zusammengesetzte Carnot-Maschine aus Abbildung 14. Dann erhalten wir



► 14 Zwei Carnot-Maschinen zwischen drei Wärmereservoirs

für die Beziehungen zwischen den aufgenommenen und abgegebenen Wärmemengen

$$\frac{Q_0}{Q_1} = f(\vartheta_1, \vartheta_0)$$

$$\frac{Q_2}{Q_0} = f(\vartheta_0, \vartheta_2)$$

Es gilt außerdem

$$f(\vartheta_0, \vartheta_2) = \frac{1}{f(\vartheta_2, \vartheta_0)}$$

Dann

$$\frac{Q_2}{Q_1} = f(\vartheta_1, \vartheta_2)$$

$$= \frac{Q_0 Q_2}{Q_1 Q_0}$$

$$= f(\vartheta_1, \vartheta_0) f(\vartheta_0, \vartheta_2)$$

$$= \frac{f(\vartheta_1, \vartheta_0)}{f(\vartheta_2, \vartheta_0)}$$

$$= \frac{\varphi(\vartheta_1)}{\varphi(\vartheta_2)}$$

Damit führen wir eine Temperaturskala ein so, dass $T = \varphi^{-1}(\varphi)$. Am besten eignet sich die

Falls $p_\alpha = 0$ außer für ein α , so gilt

$$\varrho = |\alpha\rangle \langle \alpha|$$

Der Erwartungswert für gemischte Zustände ist

$$\langle A \rangle = \sum_{\alpha} p_{\alpha} \langle \alpha | A | \alpha \rangle$$

num sei $\varrho = \sum_n p_n |n\rangle \langle n|$

$$\langle A \rangle = \sum_n p_n \langle n | A | n \rangle$$

$$= \sum_n p_n \langle n | \mathbb{1} A | n \rangle$$

$$= \sum_{n, n'} p_n \langle n | n' \rangle \langle n' | A | n \rangle$$

$$= \sum_{n'} \left\langle n' \left| \sum_n p_n |n\rangle \langle n | A | n' \right. \right\rangle$$

$$= \sum_{n'} \langle n' | \varrho A | n' \rangle$$

$$= \text{tr}(\varrho A)$$

Der Erwartungswert wird zu

$$\langle A \rangle = \text{tr}(\varrho A) = \text{tr}(A \varrho)$$

$$\text{tr} \varrho = 1$$

$$\text{tr} \varrho^2 \leq 1$$

In der Quantenstatistik werden wir ϱ nicht normieren.

Allgemeine Bedingung an ϱ :

► $\varrho \in \{\text{Spurklasse}\}$

► ϱ selbstadjungiert, $\varrho = \varrho^\dagger$

► ϱ ist positiv $\langle \beta | \varrho | \beta \rangle \geq 0$

Welcher Dichteoperator beschreibt unser thermodynamisches Gleichgewicht.

Erinnerung: Spezialfall

$$\varrho = \sum_n p_n |n\rangle \langle n|, \quad \text{mit } H |n\rangle = E_n |n\rangle$$

Klassisch	↔	Quantenmechanisch
$(p, q) \in \mathbb{R}^{GN}$	↔	$\psi \in \mathcal{H} \equiv L_2(\mathbb{R}^{3N})$
Hamiltonfunktion $H(p, q)$	↔	$\psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \int d\mathbf{x}^{3N} \psi ^2 = 1$
	↔	Hamiltonoperator H . Die Quantisierung verlangt, dass die kanonischen Variablen die kanonischen Vertauschungsrelationen erfüllen: $[x_i, p_j] = \delta_{ij} \frac{\hbar}{i}$. In der Ortsdarstellung erfüllt der Impulsoperator $p_i = \frac{\hbar}{i} \partial_{q_i}$.

$$H = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i \neq j} V(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)$$

$$= \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{i \neq j} V(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)$$

Es existiert eine vollständige orthonormierte Basis in \mathcal{H} $\{\psi_n\}$ mit $E_n \psi_n = H \psi_n$. Jeder beliebige Zustand kann ausgedrückt werden durch das Superpositionsprinzip $\psi = \sum_n c_n \psi_n$.

► 2 Vergleich zwischen klassischer Mechanik und Quantenmechanik.

Wir sehen, dass $|c_n|^2$ die Wahrscheinlichkeit ist, den Eigenwert E_n zu messen.

c_n ist die Amplitude und im Allgemeinen komplex und erlaubt Interferenzen. ✚

Bei einer Messung kollabiert die Wellenfunktion, d.h. wenn wir den Energieeigenwert E_n messen, ist das System danach im Zustand $|n\rangle$.

Als Messwerte bekommen wir Eigenzustände der Observablen A und die Wellenfunktion kollabiert auf den Eigenzustand.

Wenn wir den Messwert nicht ablesen bekommen wir den *Dichteoperator*

$$\varrho = \sum_n |c_n|^2 |n\rangle \langle n|$$

Jeder Zustand $|\alpha\rangle$ ist eine Superposition der Basis $|n\rangle$.

$$|\alpha\rangle = \sum_n c_n^\alpha |n\rangle$$

In Analogie zur Dichtefunktion $\varrho(p, q)$ in der klassischen statistischen Mechanik müssen wir das Konzept des Dichteoperators einführen.

$$\begin{aligned} \varrho &= \sum_\alpha p_\alpha |\alpha\rangle \langle \alpha| \\ &= \sum_{n, n'} p_\alpha (c_n^\alpha)^* c_n^\alpha |n\rangle \langle n'| \end{aligned}$$

absolute Temperaturskala (Kelvin-Temperaturskala), weil dann

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

4-2 Entropie

Für eine reversible Carnot-Maschine gilt

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$$

Die Reversibilität drückt sich aus durch

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

Die Größe $dS = \delta Q_{\text{rev}}/T$ definiert ein vollständiges Differential und wir erhalten eine neue Zustandsgröße, die Entropie, als

$$S_B = S_A + \int_y \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

wobei y ein reversibler Pfad und A und B Zustände sind.

Dies setzt voraus, dass man einen beliebigen reversiblen Pfad durch infinitesimale Carnot-Prozesse parametrisieren kann.

Mit Hilfe des ersten Hauptsatzes folgt somit, dass

$$\blacktriangleright dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + p dV}{T} = \frac{dU}{T} + p \frac{dV}{T}$$

▶ Für ein ideales Gas gilt

$$pV = nRT \Leftrightarrow p = \frac{nRT}{V}$$

$$dU = n c_v dT$$

$$dS = n c_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

$$S = nR \log \frac{V}{V_0} + n c_v \log \frac{T}{T_0} + S_0$$

4.3 Irreversible Prozesse

Betrachte zwei Carnot-Maschinen C und C' , wobei C reversibel und C' irreversibel ist mit den Wirkungsgrade η und η' . Auch hier führt $\eta' > \eta$ auf einen Widerspruch, $\eta' < \eta$ ist jedoch erlaubt. Das bedeutet

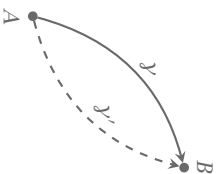
$$\begin{aligned} 1 - \frac{T_2}{T_1} &= 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = \eta > \eta' = 1 - \frac{Q'_2}{Q'_1} \\ \Rightarrow \frac{Q'_1}{Q'_2} &< \frac{T_1}{T_2} \\ \Rightarrow \int \frac{\delta Q}{T} &< 0 \end{aligned}$$

Für einen beliebigen geschlossenen irreversiblen Prozess gilt

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0$$

Für einen irreversiblen Prozess von A nach B gilt mit Abbildung 15:

$$\begin{aligned} \oint \frac{\delta Q}{T} &= \int_y \frac{\delta Q}{T} - \int_{y'} \frac{\delta Q}{T} < 0 \\ &= \int_y \frac{\delta Q}{T} - (S_B - S_A) < 0 \\ \Rightarrow S_B &> S_A + \int_y \frac{\delta Q}{T} \end{aligned}$$



► 15 Die Zustände A und B lassen sich sowohl durch einen irreversiblen Prozess y , als auch einen reversiblen Prozess y' verbinden.

Repetition: Carnot-Maschine

reversible Prozesse Für eine reversible Carnot-Maschine hängt der Wirkungsgrad nur von den Temperaturen der Wärmebäder ab, zwischen denen sie operiert.

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

13 Quantenstatistik

Braket-Notation

Es gilt

$$|n\rangle \in \mathcal{H}$$

$$E_n |n\rangle = H |n\rangle$$

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle$$

In der Ortsdarstellung

$$\psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \langle \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N | \psi \rangle$$

Für Messgrößen (Observablen) definieren wir den Erwartungswert

$$\langle A \rangle = \langle \psi | A | \psi \rangle = \int d\mathbf{x}^{3N} \psi^*(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) A \psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)$$

Der Erwartungswert einer Observable ist das Mittel aus vielen Experimenten.

Fluktuationen um den Erwartungswert (**Varianz**) ist definiert als

$$\sqrt{\langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle} = (\Delta A)$$

Die Wahrscheinlichkeit Teilchen 1 am Ort \mathbf{x}_1 , Teilchen 2 am Ort \mathbf{x}_2 , etc. zu finden ist

$$|\psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)|^2$$

► **Beispiel** Wählen wir als Observable die Energie: $A = H$.

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle$$

$$\langle H \rangle = \langle \psi | H | \psi \rangle$$

$$= \sum_{n,n'} c_n^* c_n \langle n' | H | n \rangle$$

$$= \sum_{n,n'} c_n^* c_n E_n \langle n' | n \rangle$$

$$= \sum_{n,n'} c_n^* c_n E_n \delta_{n,n'}$$

$$= \sum_n |c_n|^2 E_n$$

Nach dieser Entwicklung:

$$\begin{aligned} Z_N &= e^{-\beta F} \approx e^{-\beta(U-TS(U))} \int_0^\infty dE e^{-\frac{(E-U)^2}{2k_B T^2 C_V}} \\ &= e^{-\beta F} \approx e^{-\beta(U-TS(U))} \sqrt{2k_B T^2 C_V} \end{aligned}$$

Der Unterschied zwischen der freien Energie in kanonischen und mikrokanonischen Ensemble ist:

$$F_{\text{kanon.}} = F_{\text{mikro.}} + k_B T \log \sqrt{2k_B T C_V}$$

Dies erlaubt das Einführen einer absoluten Temperaturskala.

Für einen reversiblen Prozess gilt

$$\oint \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = 0$$

Wir erhalten daraus eine neue Zustandsgröße: Die Entropie

Für ein System im Zustand B lässt sich die Entropie ausdrücken durch

$$\begin{aligned} S_B &= \int_y \frac{\delta Q}{T} + S_A \\ dS &= \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV \Rightarrow S(U, V) \end{aligned}$$

irreversible Prozesse

$$S_B \geq S_A + \int_y \frac{\delta Q}{T}$$

In einem thermisch isolierten System ($\delta Q = 0$) kann die Entropie nur zunehmen

$$S_B \geq S_A$$

► **Beispiel** Beim Versuch von Gay-Lussac öffnet man die Wand zwischen zwei getrennten Kammern und das Gas in der einen Kammer kann sich in die leere Kammer ausbreiten.



► 16 Beispiel für einen irreversiblen Weg.

Sei $V_2 = 2V_1$, wir wissen zudem $pV = nRT$

$$\begin{aligned} dS &= \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV \\ \Delta S &= \int_{V_1}^{V_2} dV \frac{p}{T} \\ &= \int_{V_1}^{V_2} dV \frac{nR}{V} \\ &= nR \log \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \\ &= nR \log 2 \end{aligned}$$

4.4 Bedeutung der Entropie als thermodynamisches Potential

Die am System geleistete Arbeit wird verallgemeinert durch

$$\delta W = \sum_k a_k dA_k$$

womit wir für dS erhalten

$$dS = \frac{1}{T} dU - \frac{1}{T} \sum_k^N a_k dA_k$$

wobei a_k die intensive und dA_k die extensive Größe ist.

Wir fassen nun die Entropie als Funktion der Zustandsvariablen U, A_1, \dots, A_N auf

$$S(U, A_1, \dots, A_N)$$

Bemerkung: Im Folgenden reduziert sich die Entropie auf

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV$$

also $S = S(U, V)$.

Wenn wir die Entropie als Funktion von den Variablen U und V kennen, können wir alle thermodynamischen Größen herleiten; insbesondere die thermische und kalorische Zustandsgleichung.

Zunächst finden wir einen Ausdruck für die Temperatur aus der Entropie

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_V = \frac{\partial S}{\partial U}(U, V) \\ \Rightarrow T &= T(U, V) = \frac{1}{\left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_V}(U, V) \end{aligned}$$

aufösen nach U liefert die kalorische Zustandsgleichung

$$\Rightarrow U(T, V)$$

► *Beispiel* Explizit durchgeführt für ein ideales Gas:

$$S = nC_V \log \frac{T}{T_0} + nR \log \frac{V}{V_0} + S_0$$

Aus der kalorischen Zustandsgleichung $U = \frac{3}{2} nRT$ erhält man

$$S(U, V) = nC_V \log \frac{U}{T_0 \frac{3}{2} nR} + nR \log \frac{V}{V_0} + S_0$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial U}{\partial \beta} &= \frac{\partial U}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \beta} = C_V \frac{\partial T}{\partial \beta} = -\frac{1}{k_B \beta^2} C_V = -k_B T^2 C_V \\ \langle (H - \langle H \rangle)^2 \rangle &= k_B T^2 C_V \end{aligned}$$

$$\frac{\Delta H}{\langle H \rangle} = \frac{\sqrt{\langle (H - \langle H \rangle)^2 \rangle}}{\langle H \rangle} = \frac{\sqrt{k_B T^2 C_V}}{\langle H \rangle} \sim \frac{\sqrt{N}}{N} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0$$

Eine alternative Herleitung ist folgende Betrachtung:

$$Z_N = \int \frac{d^3 p d^3 q}{h^{3N} N!} e^{-\beta H} = \int_0^\infty dE \omega(E) e^{-\beta E}$$

Erinnerung: $\omega(E) = \frac{\partial \Sigma(E)}{\partial E}$

$$\begin{aligned} \Sigma(E) &= \int_{H < E} \frac{d^3 p d^3 q}{h^{3N} N!} = \int \frac{d^3 p d^3 q}{h^{3N} N!} \Theta(E - H(p, q)) \\ \frac{\partial \Sigma(E)}{\partial E} &= \int \frac{d^3 p d^3 q}{h^{3N} N!} \frac{\partial \Theta(E - H)}{\partial E} \\ &= \int \frac{d^3 p d^3 q}{h^{3N} N!} \delta(E - H) = \omega(E) \end{aligned}$$

Damit:

$$\begin{aligned} Z_N &= \int \frac{d^3 p d^3 q}{h^{3N} N!} e^{-\beta H} \\ &= \int_0^\infty dE \omega(E) e^{-\beta E} \\ &= \int_0^\infty dE e^{-\beta[E - k_B T \log \omega(E)]} \\ &= \int_0^\infty dE e^{-\beta[E - TS(E)]} \\ &\equiv \int_0^\infty dE e^{-\beta \mathcal{F}(E)} \\ e^{-\beta \mathcal{F}} &= \int_0^\infty dE e^{-\beta \mathcal{F}(E)} \end{aligned}$$

Entwickle:

$$\mathcal{F}(E) = \mathcal{F}(\tilde{E}) + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial E^2} \right|_{\tilde{E}} (E - \tilde{E})^2$$

\tilde{E} ist Minimum von $\mathcal{F}(E)$:

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial E} = \frac{\partial}{\partial E} [E - TS(E)] = 1 - T \frac{\partial S}{\partial E} = 0$$

$$\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial E^2} = -T \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} = -T \frac{\partial \frac{1}{T}}{\partial E} = \frac{1}{TC_V}$$

mit $c_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V$.

Vergleich

- ▶ Mikrokanonisches Ensemble (N, V, E)

$$\Gamma(E) = \int_{E < H(p, q) < E + \Delta} d^{3N} p d^{3N} q \frac{1}{h^{3N} N!}$$

$$S(U, V, N) = k_B \log \Gamma(E)$$

- ▶ Kanonisches Ensemble (N, V, T)

$$Z_N(V, T) = \int d^{3N} p d^{3N} q \frac{e^{-\beta H(p, q)}}{h^{3N} N!}$$

$$F(T, V, N) = -k_B T \log Z$$

- ▶ Großkanonisches Ensemble (μ, V, T)

$$Z(V, T, Z) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N(V, T)$$

$$-\Omega(T, V, \mu) = k_B T \log Z = pV$$

12.4 Fluktuationen

Im folgenden befassen wir uns mit Fluktuationen in der Energie im kanonischen Ensemble und werden feststellen, dass diese klein in extensiven Größen sind.

12.4.1 Energiefluktuationen im kanonischen Ensemble

$$U = \langle H \rangle = \frac{1}{Z_N} \int d^3 p d^3 q e^{-\beta H} H$$

$$0 = \int d^3 p d^3 q e^{-\beta(H-F)} (U - H)$$

Ableiten nach β

$$0 = \int d^3 p d^3 q \left\{ -(U - H) \left[H - F - \beta \frac{\partial F}{\partial \beta} \right] + \frac{\partial U}{\partial \beta} \right\} e^{-\beta(H-F)}$$

$$-\frac{\partial U}{\partial \beta} = \int d^3 p d^3 q (U - H)^2 e^{-\beta(H-F)}$$

$$= \int d^3 p d^3 q \langle (H - H)^2 \rangle e^{-\beta(H-F)}$$

$$= \langle (H - \langle H \rangle)^2 \rangle = \langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2$$

Damit erhalten wir für T

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_V = n C_V \frac{1}{U}$$

$$T = \frac{U}{n C_V} \implies U = n C_V T$$

Ein ähnliches Vorgehen eignet sich zur Ableitung der thermischen Zustandsgleichung

$$\frac{p}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_U$$

$$p = T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_U = T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_U (U(T, V), V)$$

Durch Umkehrung erhalten wir ein weiteres thermodynamisches Potential

$$U(S, V), \quad dU = T dS - p dV$$

4.5 Zusammenhang zwischen thermischer und kalorischer Zustandsgleichung

Wir starten mit der Entropie $S(U, V)$ und der kalorischen Zustandsgleichung $U(T, V)$ und den Differentialen

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV$$

$$dU = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T dV$$

Wir wollen dS ausdrücken als Funktion von dT und dV , dazu betrachten wir $S(U(T, V), V)$

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V &= \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_V \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V = \frac{1}{T} \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V \\ \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T &= \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_T \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_U = \frac{1}{T} \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + \frac{p}{T} \end{aligned}$$

Damit ergibt sich

$$\begin{aligned} dS &= \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T dV \\ &= \frac{1}{T} \left(\left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT + \left[\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + p \right] dV \right) \\ &= \frac{1}{T} \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT + \left[\frac{1}{T} \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + \frac{p}{T} \right] dV \end{aligned}$$

Es gilt ganz allgemein

$$\frac{\partial S}{\partial V \partial T} = \frac{\partial S}{\partial T \partial V}$$

Betrachten wir nun

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right) &= \frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial V \partial T} \\ &= \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial V} + \frac{p}{T} \right) = -\frac{1}{T^2} \frac{\partial U}{\partial V} + \frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial T \partial V} + \frac{\partial p}{\partial T} \frac{1}{T} - p \frac{1}{T^2} \end{aligned}$$

Durch Gleichsetzen erhalten wir dann

$$\begin{aligned} \frac{1}{T^2} \frac{\partial U}{\partial V} &= \frac{1}{T} \frac{\partial p}{\partial T} - \frac{p}{T^2} \\ \boxed{\frac{\partial U}{\partial V} \Big|_T} &= T \frac{\partial p}{\partial T} - p \end{aligned}$$

Das ist der Zusammenhang zwischen der kalorischen und der thermischen Zustandsgleichung.

► **Beispiel** Für ein ideales Gas mit

$$pV = nRT$$

erhält man für den Zusammenhang

$$\begin{aligned} T \frac{\partial p}{\partial T} - p &= T \frac{nR}{V} - p = 0 \\ \frac{\partial U}{\partial V} \Big|_T &= 0 \end{aligned}$$

Materialkonstanten

► isotherme Kompressibilität

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \Big|_T$$

► adiabatische Kompressibilität

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \Big|_S$$

► Ausdehnungskoeffizient

$$\alpha = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p$$

Spezifische Wärme

► $c_v = \frac{\partial U}{\partial T} \Big|_V$

► $c_p = \frac{\partial U}{\partial T} \Big|_p + p \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p$

Damit lautet die Zustandssumme

$$Z = \sum_{N=0}^{\infty} \int \frac{d^{3N} p d^{3N} q}{h^{3N} N!} e^{-\beta(H(p,q) - \mu N)}$$

und wir finden das Große Potential G :

$$-\Omega(T, V, \mu) = pV \equiv k_B T \log Z(T, V, z)$$

Mit

$$1 = \sum_{N_1=0}^{\infty} \int d p_1 d q_1 e(p_1, q_1, N_1) = \sum_{N_1=0}^{\infty} \int d p_1 d q_1 \frac{Z_{N_1}}{Z_N} \frac{e^{-\beta(H(p_1, q_1)}}{h^{3N} N!}$$

folgt

$$\begin{aligned} Z e^{-\frac{\mu V}{k_B T}} &= 1 & | \log(\cdot) \\ \log Z - \frac{pV}{k_B T} &= 0 \\ pV &= k_B T \log Z \end{aligned}$$

Mit diesem Potential können wir alle anderen Potentiale finden.

$$\begin{aligned} U = \langle H \rangle &= \sum_N \int d^3 p d^3 q H(p, q) \varrho(p, q; N) \\ &= \frac{1}{Z} \sum_N z^N \int \frac{d^3 p d^3 q}{h^{3N} N!} H(p, q) e^{-\beta(H(p,q) - \mu N)} \\ &= \frac{1}{Z} \sum_N z^N \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} \right) \int \frac{d^3 p d^3 q}{h^{3N} N!} e^{-\beta(H(p,q) - \mu N)} \\ &= \frac{-\frac{\partial}{\partial \beta} Z}{Z} \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z \Big|_{V,z}, \quad \text{kalorische Zustandsgleichung} \end{aligned}$$

Analog finden wir die Teilchenzahl

$$\langle N \rangle = +z - \frac{\partial}{\partial z} \log Z(p, V, z) \Big|_{V,\beta}$$

Weiter können wir F konstruieren, nämlich

$$F = U - TS$$

wobei $U = \langle H \rangle$ ist und

$$S = \int_0^T dT \frac{C_V}{T}$$

12.3 Großkanonisches Ensemble

Ein System (1) sei gekoppelt an ein Teilchenreservoir (2), mit dem Teilchen ausgetauscht werden können. Reservoir und System seien eingebettet in ein Wärmebad der Temperatur T .

Wir suchen eine Dichtefunktion (Wahrscheinlichkeitsverteilung) für das System (1) mit Teilchen-Austausch. Dabei ist System (1) \ll (2).

$$Z_N = \int \frac{dp dq}{h^{3N} N!} e^{-\beta H}$$

Summiere über alle Aufteilungen mit N_1 Teilchen in (1) und $N - N_1$ Teilchen in (2)

$$= \sum_{N_1=0}^N \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!} \frac{1}{N_1!} \int \frac{d^{3N_1} p_1 d^{3N_1} q_1}{h^{3N_1}} \int \frac{d^{3N_2} p_2 d^{3N_2} q_2}{h^{3N_2}} e^{-\beta H_1(p_1, q_1)} e^{-\beta H_2(p_2, q_2)}$$

Bemerkung: Voraussetzung von schwacher Wechselwirkung zwischen den Systemen $H \approx H_1 + H_2$

$$= \sum_{N_1=0}^N \int d^{3N_1} p_1 d^{3N_1} q_1 \varrho(q_1, p_1, N_1) Z_N$$

$$\varrho(q_1, p_1, N_1) = \frac{1}{Z_N} \frac{e^{-\beta H_1(q_1, p_1)}}{h^{3N_1} N_1!} \int d p_2 d q_2 e^{-\beta H_2(q_2, p_2)} = \frac{1}{Z_N} \frac{e^{-\beta H_1(q_1, p_1)}}{h^{3N_1} N_1!} Z_{N_2}(T, V_2)$$

$$= \frac{Z_{N_2}}{Z_N} \frac{e^{-\beta H_1}}{h^{3N_1} N_1!}$$

$$\frac{Z_{N_2}}{Z_N} = \frac{e^{-\beta F(T, V_2, N_2)}}{e^{-\beta F(T, V, N)}}$$

$$= e^{-\beta[F(T, V, N) - F_1(N, N_1) - F_2(V, V, N)]}$$

$$= e^{-\beta(pV_1 - \mu N_1)}$$

$$= e^{-\beta pV_1} z^{N_1}, \quad z = e^{\beta \mu} \text{ Fugazität}$$

Wir führen die Zustandssumme ein

$$Z(T, V, z) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N(T, V) \\ = \sum_{N=0}^{\infty} \int \frac{d^{3N} p d^{3N} q}{h^{3N} N!} e^{-\beta(H(p, q) - \mu N)}$$

Erinnerung: Zustandssumme des Großkanonischen Ensembles

$$Z = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N(T, V)$$

mit der **Fugazität** $z = e^{-\beta \mu}$. Wobei μ das chemische Potential des Reservoirs ist.

$$\frac{Z_{N_2}}{Z_N} = e^{-\beta[F(T, V, N) - F_1(N, N_1) - F_2(T, V, N)]} \\ \approx e^{-\beta[pV_1 - \mu N_1]}$$

Weiterhin gilt

$$T dS = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT + T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V dV$$

Wir können das Spiel wiederholen mit $S(U(T, p), V(T, p)) = \hat{S}(T, p)$. Es gilt

$$T dS = \left(\left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_p + p \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \right) dT - T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p dp$$

Wir beginnen mit

$$\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V = - \frac{1}{\left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_p \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p} \\ = \frac{1}{\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p} \frac{1}{\left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_p} \\ = \frac{1}{\left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_p} \frac{1}{\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p} \\ = \frac{\alpha}{\kappa_T}$$

dann können wir schreiben

$$T dS = C_V dT + \frac{\alpha T}{\kappa_T} dV$$

$$T dS = C_p dT - \alpha T V dp$$

Zur Erinnerung:

$$C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V$$

$$C_p = \left. \frac{\partial}{\partial T} (U + pV) \right|_p$$

Es folgt

$$C_V dT + \frac{\alpha T}{\kappa_T} dV = C_p dT - \alpha T V dp$$

Wir benutzen nun

$$dT = \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_p dV + \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_V dp$$

und erhalten durch wieder einsetzen

$$\underbrace{\left[\frac{\alpha T}{\kappa_T} + C_V \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_p - C_p \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_p \right]}_{=0} dV + \underbrace{\left[\alpha T V + C_V \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_V - C_p \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_V \right]}_{=0} dp = 0$$

Also folgt

$$C_p - C_V = \frac{\partial V}{\partial T} \bigg|_p \frac{\alpha T}{k_T} = \frac{\alpha^2 V T}{k_T} \geq 0$$

Es wurde also gezeigt, dass C_p stets größer ist als C_V .

Für $S(T, V) = \text{const}$, bzw. $dS = 0$ gilt

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial T} : \quad 0 &= \left[C_V \frac{\partial V}{\partial T} + \frac{\partial p}{\partial T} \bigg|_V \frac{\partial V}{\partial T} \bigg|_S \right] dT \\ C_V &= -T \frac{\partial p}{\partial T} \bigg|_V \frac{\partial V}{\partial T} \bigg|_S \\ C_p &= T \frac{\partial V}{\partial T} \bigg|_p \frac{\partial p}{\partial T} \bigg|_S \end{aligned}$$

Bilden wir nun das Verhältnis von C_p zu C_V so ergibt sich

$$\frac{C_p}{C_V} = \frac{\frac{\partial V}{\partial T} \bigg|_p}{\frac{\partial p}{\partial T} \bigg|_V} \frac{\frac{\partial p}{\partial T} \bigg|_V}{\frac{\partial V}{\partial T} \bigg|_S} \frac{\frac{\partial V}{\partial T} \bigg|_S}{\frac{\partial p}{\partial T} \bigg|_S}$$

Es folgt also

$$\frac{C_p}{C_V} = \frac{\frac{\partial V}{\partial p} \bigg|_T}{\frac{\partial V}{\partial p} \bigg|_S} = \frac{k_T}{k_S}.$$

Somit erhalten wir weiterhin Ausdrücke für die spezifischen Wärmen

$$\begin{aligned} C_V &= TV \frac{\alpha^2 k_S}{(k_T - k_S) k_T} \\ C_p &= TV \frac{\alpha^2}{k_T - k_S}. \end{aligned}$$

4.6 Gehemmte Gleichgewichte und Stabilität

Wir betrachten ein Kolbensystem mit Gesamtvolumen V und innerer Energie U . Eine Verschiebung der mittleren Wand (vgl. Abb. 17) lässt das gesamte Volumen konstant.

$$\begin{aligned} V_1 + V_2 &= V \\ V_1 + \delta V_1 + V_2 + \delta V_2 &= V \\ \Rightarrow \delta V_1 &= -\delta V_2 \end{aligned}$$

Ein interner zusätzlicher Freiheitsgrad/Hemmung ist δV_1 .

BEWEIS DER RELATION $F(V, N, T) = -k_B T \log Z_N$

$$\begin{aligned} 1 &= \frac{1}{Z_N} \int d^{3N} p d^{3N} q \frac{1}{h^{3N} N!} e^{-\frac{H(p,q)}{k_B T}} \\ &= e^{\beta F} \int d^{3N} p d^{3N} q \frac{1}{h^{3N} N!} e^{-\beta H(p,q)} \end{aligned}$$

Ableiten dieser Identität nach β

$$\begin{aligned} 0 &= \int d^{3N} p d^{3N} q \frac{1}{h^{3N} N!} e^{\beta F} e^{-\beta H} \left[F + \beta \frac{\partial F}{\partial \beta} - H \right] \\ &= \int d^{3N} p d^{3N} q \frac{1}{h^{3N} N!} \frac{1}{Z_N} e^{-\beta H} \left[F + \beta \frac{\partial F}{\partial \beta} - H \right] \\ &= F + \beta \frac{\partial F}{\partial \beta} - \frac{1}{Z_N} \int d^{3N} p d^{3N} q \frac{1}{h^{3N} N!} \underbrace{H(p, q)}_{(H) \equiv U} e^{-\beta H} \\ &= F + \beta \frac{\partial F}{\partial \beta} - U = 0 \\ U &= F + \beta \frac{\partial F}{\partial \beta} = F + T \frac{\partial F}{\partial T} \end{aligned}$$

Legendre-Transformation von F ergibt innere Energie.

$$\begin{aligned} S &= -\frac{\partial F}{\partial T} \bigg|_{V, N} \\ U &= F + TS, \quad \text{kalorische Zustandsgleichung} \\ p &= -\frac{\partial F}{\partial V} \bigg|_{T, N}, \quad \text{thermische Zustandsgleichung} \\ \mu &= \frac{\partial F}{\partial N} \bigg|_{T, V} \end{aligned}$$

Für das ideale Gas gilt

$$\begin{aligned} H(p, q) &= \sum_i \frac{p_i^2}{2m} \\ Z_N &= \int \underbrace{d^{3N} q}_{V^N} d^{3N} p \frac{1}{h^{3N} N!} \prod_i e^{-\beta \frac{p_i^2}{2m}} \end{aligned}$$

- ▶ $E_2 = E - E_1$
- ▶ E_1

Damit können wir die Verteilungsfunktion aufschreiben

$$\varrho(p_1, q_1, E_1) \sim \Gamma_2(E - E_1) \int_{E_1} dp_1 dq_1 \underbrace{\int_{E-E_1} dp_2 dq_2 \frac{1}{N! h^{3N}}}}_{\Gamma_2(E-E_1)}$$

Da $E \gg E_1$ ist entwickeln wir $\Gamma_2(E - E_1)$ in E_1 :

$$\begin{aligned} \Gamma_2(E - E_1) &= \exp\{\log \Gamma_2(E - E_1)\} \\ &= \exp\{S_2(E - E_1)/k_B\} \\ &= \exp\left\{\frac{1}{k_B} \left(S_2(E) - \frac{\partial S_2}{\partial E} E_1\right)\right\} \\ &= \exp\left\{\frac{S_2(E)}{k_B}\right\} \exp\left\{-\frac{E_1}{k_B T}\right\} \\ &= \text{const} \cdot \exp\left\{-\frac{E_1}{k_B T}\right\} \\ &= \text{const} \cdot \exp\left\{-\frac{H(p_1, q_1)}{k_B T}\right\} \end{aligned}$$

Wir definieren die Wahrscheinlichkeitsverteilung (die Dichtefunktion) für ein System angekoppelt an ein großes Reservoir als

$$\varrho(p, q) = \frac{1}{h^{3N} N!} e^{-\frac{H(p,q)}{k_B T}}$$

Wir definieren die Zustandssumme als

$$\begin{aligned} Z_N(V, T) &= \int d^{3N} p d^{3N} q \varrho(p, q) \\ &= \int d^{3N} p d^{3N} q \frac{1}{h^{3N} N!} e^{-\frac{H(p,q)}{k_B T}} \end{aligned}$$

Die Zustandssumme ergibt uns die freie Energie mittels

$$F(V, N, T) = -k_B T \log Z_N$$

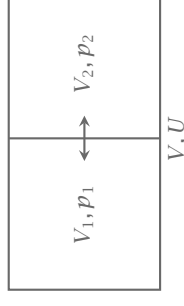
Dies liefert uns ein thermodynamisches Potential.

Vergleich mit dem mikrokanonischen Ensemble: Statt Zustandssumme wurde hier das Phasenraumvolumen definiert

$$\Gamma(E) = \int_{E < H(p,q) < E+\Delta} d^{3N} p d^{3N} q \varrho(p, q)$$

Die Entropie im mikrokanonischen Ensemble ist gegeben durch

$$S(U, V, N) = k_B \log \Gamma(E)$$



▶ 17 Zwei Subsysteme sind durch eine bewegliche Wand voneinander getrennt.

Ganz allgemein ist somit die Entropie eine Funktion von U, V, Y_1, \dots, V_l , wobei die Y_i die Hemmungen sind. Die Entropie ist also eine Funktion von $S = S(U, V, Y_1, \dots, Y_l)$ und es gilt

$$T dS = dU + p dV + \sum_i \gamma_i dY_i, \quad \gamma_i = T \left. \frac{\partial S}{\partial Y_i} \right|_{U, V}$$

Das Prinzip der maximalen Entropie besagt, dass bei festem U und V (thermisch und mechanisch abgeschlossen) das System genau dann im Gleichgewicht ist, wenn S maximal ist. Für ein gehemmes System gilt also

$$S(U, V) \geq S(U, V, \text{Hemmungen})$$

Eine virtuelle Zustandsänderung bewirkt

$$\begin{aligned} \delta S|_{U, V} &= 0 && \text{Gleichgewicht} \\ \delta^2 S|_{U, V} &< 0 && \text{Stabilität} \end{aligned}$$

Betrachten wir die Entropie mit einer Variation des Volumens δV_1

$$\begin{aligned} S(U, V, \delta V_1) &= S_1 + S_2 = S(U_1, V_1) + S(U_2, V_2) \\ \frac{\partial S}{\partial \delta V_1} &= 0 = \frac{\partial S_1}{\partial \delta V_1} + \frac{\partial S_2}{\partial \delta V_1} = \frac{p_1}{T} - \frac{p_2}{T} = \frac{1}{T} (p_1 - p_2) \end{aligned}$$

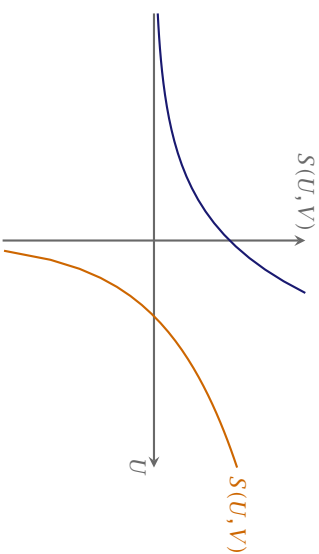
Das Prinzip der maximalen Entropie verlangt für das Gleichgewicht $p_1 = p_2$.

Wiederholen wir das Spiel nun mit der inneren Energie U als Hemmung. Dieser Fall liefert

$$\begin{aligned} S(U, V, U_1) &= S(U_1, V) + S(U - U_1, V) \\ \frac{\partial S}{\partial U_1} &= 0 = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = 0, \quad T_1 = T_2 \\ \frac{\partial^2 S}{\partial U_1^2} &= \frac{\partial}{\partial U_1} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = 2 \frac{\partial}{\partial U_1} \frac{1}{T_1} \end{aligned}$$

Weiterhin gilt

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} &< 0 \\ \frac{\partial S}{\partial U} &= \frac{1}{T} \\ \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} &= \frac{\partial}{\partial U} \frac{1}{T} = \frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial U} \Big|_V = -\frac{1}{T^2} C_V \\ &\Rightarrow C_V > 0\end{aligned}$$



► 18 Die Entropie als Funktion der inneren Energie

4.7 Innere Energie U als thermodynamisches Potential

Genau wie S kann nun auch U als thermodynamisches Potential aufgefasst werden. Also

$$U = U(S, V)$$

Damit ergibt sich

$$dU = \frac{\partial U}{\partial S} \Big|_V dS + \frac{\partial U}{\partial V} \Big|_S dV$$

Nun ist die Frage, was die einzelnen Differentiale bedeuten. Betrachte zunächst

$$\frac{\partial U}{\partial S} \Big|_V = \frac{1}{\frac{\partial S}{\partial U} \Big|_V} = T$$

Als nächstes benötigen wir zuerst

$$\frac{\partial}{\partial V} S(U(V), V) = 0 = \frac{\partial S}{\partial U} \Big|_V \frac{\partial V}{\partial U} \Big|_S + \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_U$$

Im letzten Schritt wurde die partielle Integration verwendet. Es zeigt sich außerdem, dass das linke Integral auf der rechten Seite verschwindet, da am Rand $H = E$ gelten soll. Damit finden wir

$$\begin{aligned}\left\langle x_j \frac{\partial H}{\partial x_i} \right\rangle &= \frac{1}{\Gamma} \int_{E < H < E + \Delta} x_j \frac{\partial H}{\partial x_i} dp dq \\ &= \frac{\Delta}{\Gamma} \frac{\partial}{\partial E} \left\{ \int_{H < E} x_j \frac{\partial H}{\partial x_i} dp dq \right\} \\ &= \frac{\Delta}{\Gamma} (-\delta_{ij}) \frac{\partial}{\partial E} \int_{H < E} (H - E) dp dq \\ &= \frac{\Delta}{\Gamma} \int \delta_{ij} + 0 dp dq \\ &= \frac{\delta_{ij}}{\partial_E \Sigma(E)} \Sigma(E) \\ &= \frac{\delta_{ij} \log \Sigma(E)}{\partial_E \log \Sigma(E)} \\ &= \frac{\delta_{ij} k_B}{\partial_E S(E, V, N)} \\ &= \delta_{ij} k_B T\end{aligned}$$

Erinnerung: Mikrokanonisches Ensemble.

► abgeschlossenes System

$$\text{► } \varrho = \frac{1}{N! h^{3N}}$$

► Das Volumen im Zustandsraum lautet:

$$\Gamma(E) = \int_{E < H(p, q) < E + \Delta} d^{3N} p d^{3N} q \varrho(p, q)$$

► $S(E = U, N, V) = k_B \log \Gamma(E)$

12.2 Kanonisches Ensemble

Sei nun ein Subsystem (E_1, N_1, V_1) in ein abgeschlossenes System (E_2, N_2, V_2) eingebettet. Zwischen den Systemen kann nun Energie ausgetauscht werden. Da das gesamte System abgeschlossen ist gilt weiterhin

$$\begin{aligned}E &= E_1 + E_2 \\ N &= N_1 + N_2 \\ V &= V_1 + V_2\end{aligned}$$

Daher ist die Thermodynamik durch das mikrokanonische Ensemble beschrieben.

Wir verteilen die Energien

12.1.2 Äquipartitionsgesetz

Im folgenden leiteten wir mittels der statistischen Mechanik das *Äquipartitionsgesetz* im mikrokanonischen Ensemble her. Dieses besagt, dass der Erwartungswert der Produkte $x_i \partial H / \partial x_j$ wobei $x_i, x_j \in \{p_i, q_i\}$ gegeben ist durch

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = \delta_{ij} k_B T. \tag{12.2}$$

Für das ideale Gas mit $H = \sum p_i^2 / 2m$ ergibt sich

$$\left\langle \frac{p_i^2}{2m} \right\rangle = \frac{k_B T}{2},$$

d.h., im Gleichgewicht trägt jeder Freiheitsgrad der Bewegung die Energie $k_B T / 2$. Für die Gesamtenergie bedeutet das

$$\begin{aligned} U &= \langle H \rangle \\ &= \left\langle \sum_i \frac{p_i^2}{2m} \right\rangle \\ &= \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=x,y,z} \left\langle \frac{p_{\alpha i}^2}{2m} \right\rangle \\ &= \frac{3N}{2m} \langle p_{x1}^2 \rangle \\ &\Rightarrow \langle p_{x1}^2 \rangle = m T k_B \end{aligned}$$

► **Beispiel** Für ein freies Gas mit $x_i = p_{ix}$ folgt

$$\frac{\partial H}{\partial x_i} = \frac{p_{x1}}{m} \Rightarrow \left\langle p_{ix}^2 \frac{1}{m} \right\rangle = k_B T$$

► Für einen harmonischen Oszillator gilt:

$$\left\langle \frac{p_i^2}{2m} \right\rangle = \left\langle \frac{m}{2} \omega^2 q_i^2 \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T$$

BEWEIS Wir betrachten folgende Umformung

$$\begin{aligned} \int_{H<E} x_j \frac{\partial H}{\partial x_i} dp dq &= \int_{H<E} x_j \frac{\partial(H-E)}{\partial x_i} dp dq \\ &= \int_{H<E} \underbrace{\frac{\partial}{\partial x_i} [x_j(H-E)] dp dq - \delta_{ij} \int_{H<E} (H-E) dq dp}_{=0} \end{aligned}$$

damit

$$\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S = - \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_U = - \frac{p}{T} = -p$$

Also ergibt sich

$$dU = T ds - p dV$$

Betrachten wir Hemmungen der Entropie und der inneren Energie:

$$S = S(U, A_1, \dots, A_\ell)$$

$$dS = \frac{1}{T} dU - \sum_{k=1}^{\ell} a_k dA_k$$

$$U = U(S, A_1, \dots, A_\ell)$$

$$dU = T ds - \sum_{k=1}^{\ell} a_k dA_k$$

► **Beispiel** Beispiele für solche Hemmungen sind die Paare (a_k, A_k) .

$$A_1 = V, \quad a_1 = -p$$

$$A_2 = n, \quad a_2 = \mu$$

Erinnerung zu irreversiblen Prozessen Es gilt

$$S_B \geq S_A + \int_A^B dy \frac{\delta Q}{T}$$

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

$$dS \geq \frac{1}{T} (dU + p dV)$$

Für festes S und V kann die innere Energie nur abnehmen

$$0 \geq dU$$

Die innere Energie erfüllt ein Minimalprinzip:

$$dU \leq 0, \quad \text{für festes } S, V$$

$$\delta U|_{S,V} = 0, \quad \text{Gleichgewicht}$$

$$\delta^2 U|_{S,V} \geq 0, \quad \text{Stabilität}$$

Wenden wir dies an, so erhalten wir

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} &= \frac{\partial T}{\partial S} \Big|_V \\ \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} &= - \frac{\partial p}{\partial V} \Big|_S = \frac{1}{V} \frac{1}{\kappa_S} \gg 0 \\ \kappa_S &= - \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p}\end{aligned}$$

4.8 Mehrkomponenten- und Mehrphasensysteme

Mehrere Komponente In einem gemischten System gilt das Externalprinzip. Die Komponenten haben denselben Druck und dieselbe Temperatur. Die Teilchenzahl n_i ist konstant. Die Systeme haben also unterschiedliche chemische Potentiale μ_i . Es gilt also

$$dU = T dS - p dV + \sum_i \mu_i dn_i$$

Mehrere Phasen Auch hier gilt das Externalprinzip. Die beiden Phasen haben dieselbe Temperatur, denselben Druck und dasselbe chemische Potential im Gleichgewicht. Es gilt also

$$dU = T dS - p dV + \mu dn$$

Somit erhalten wir

$$\Sigma(E) = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(3N/2 + 1)} (2mE)^{3N/2}.$$

Mit der *Stirlingschen Formel*

$$\Gamma(1+z) = z^z e^{-z} \sqrt{2\pi z} (1 + \dots)$$

$$N! = \Gamma(1+N) = N^N e^{-N} \sqrt{2\pi N}$$

finden wir für unser Phasenraumvolumen

$$\begin{aligned}\Sigma(E) &= \frac{V^N \pi^{3N/2}}{h^{3N} N^N e^{-N} \sqrt{2\pi N}} \frac{(2mE)^{3N/2}}{\left(\frac{3N}{2}\right)^{3N/2} e^{-3N/2} \sqrt{3\pi N}} \\ &= \frac{V^N}{h^{3N} N^N} \frac{1}{N\sqrt{6}} \pi^{3N/2-1} e^{5N/2} (2mE)^{3N/2}\end{aligned}$$

und für die Entropie des idealen Gases

$$\begin{aligned}S(E, V, N) &= k_B \log \Sigma(E) \\ &= k_B N \left[\log \left(\frac{V}{N} \right) + \frac{3}{2} \log \left(\frac{4mE\pi}{3h^3 N} \right) + \frac{5}{2} \right]\end{aligned}$$

Bemerkung: Dies scheint ein Widerspruch zum 3. HS zu sein. Erst die quantenmechanische Rechnung führt auf das richtige Ergebnis. Der Fehler liegt also an der klassischen Betrachtung.

Für die innere Energie U erhalten wir somit

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

Damit kann leicht die Temperatur und die kalorische Zustandsgleichung gefunden werden

$$\begin{aligned}T &= \frac{\partial U}{\partial S} \Big|_V \\ &= \frac{2U}{3Nk_B} \\ \Rightarrow U &= \frac{3}{2} N k_B T.\end{aligned}$$

Mit der spezifischen Wärme

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{3}{2} N k_B$$

erhalten wir für die Entropie den bekannten Ausdruck

$$S(T, V, N) = N k_B \log \left(\frac{V}{N} \right) + C_V \log T + \text{const}$$

Die thermische Zustandsgleichung folgt aus

$$p = - \frac{\partial U}{\partial V} \Big|_S = \frac{2U}{3V} = \frac{N k_B T}{V}.$$

Damit haben wir die Zustandsgleichung des idealen Gases mikroskopisch hergeleitet.

12.1.1 Ideales Gas im mikrokanonischen Ensemble

Wir betrachten ein freies Teilchen mit dem Hamiltonoperator

$$H = \frac{1}{2m} \sum_i^N p_i^2 = E \quad N, V = \text{const.} \quad (12.1)$$

Das Phasenraumvolumen $\Sigma(E)$ ist dementsprechend:

$$\Sigma(E) = \frac{1}{h^{3N} N!} \underbrace{\int d^3 q_1 \dots d^3 q_N}_{=V^N} \int d^3 p_1 \dots d^3 p_N$$

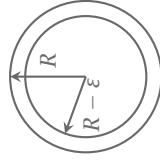
Die Integration über die $3N$ -dimensionalen Kugel mit Radius $\sqrt{\sum_i p_i^2} = \sqrt{2mE} \equiv R$ ergibt das Volumen:

$$S^{3N} = \frac{\pi^{n/2}}{\Gamma(\frac{n}{2} + 1)} R^n \Big|_{n=3N}$$

Bemerkung: Für die Gamma-Funktion gilt

$$\begin{aligned} \Gamma(1/2) &= \sqrt{\pi} \\ \Gamma(x+1) &= x\Gamma(x) \\ \Gamma(3/2) &= \Gamma(1/2 + 1) \\ &= \frac{1}{2}\Gamma(1/2) \\ &= \frac{\sqrt{\pi}}{2} \end{aligned}$$

► **Beispiel** Eigenschaften von hoch-dimensionalen Kugeln: Mit Abbildung 44 veranschaulicht



► 44 Querschnitt einer Hohlkugel mit Innenradius $R - \epsilon$ und Außenradius R

chen wir uns das Verhalten im N -dimensionalen Fall:

$$\begin{aligned} \frac{S^N(R) - S^N(R - \epsilon)}{S^N(R)} &= 1 - \frac{\pi^{N/2}}{\Gamma(N/2+1)} \frac{(R - \epsilon)^N}{\pi^{N/2} R^N} \\ &= 1 - \underbrace{\left(1 - \frac{\epsilon}{R}\right)^N}_{\xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0} \end{aligned}$$

Bei hochdimensionalen Kugeln ist das gesamte Volumen auf der Oberfläche der Kugel! ◀

5 Thermodynamische Potentiale

Die Entropie $S(U, V)$ ist eine konkave Funktion in U und V . Die innere Energie $U(S, V)$ ist konvex. Vergleiche auch Abbildung 18.

Die Eigenschaft konkav/konvex erlaubt es uns aus den beiden Potentialen S und U mittels Legendre-Transformation neue Potentiale zu definieren.

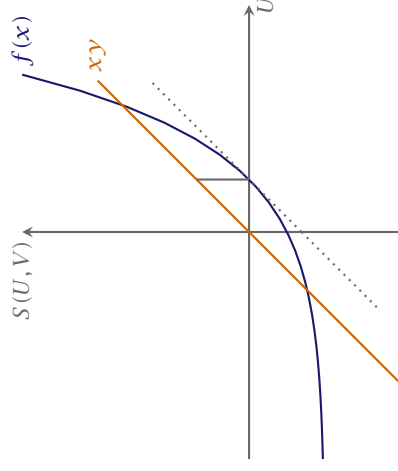
5.1 Legendre-Transformation

Für eine konvexe Funktion $f(x)$ ist die **Legendre-Transformation** definiert als

$$\mathcal{L}[f(x)] = g(y) = \sup_x [xy - f(x)]$$

Falls $f(x)$ differenzierbar ist gilt

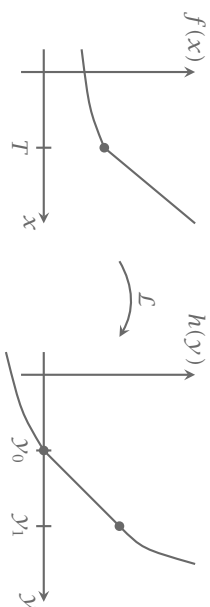
$$\frac{\partial}{\partial x} [xy - f(x)] = 0, \quad y = f'(x)$$



► 19 Illustration zur Legendre-Transformation

Falls $f(x)$ differenzierbar und streng konvex ist ($f''(x) > 0$) so gilt

$$\mathcal{L}\mathcal{L}f(x) = f(x) = \mathcal{L}h(y)$$



► 20 Phasenübergänge sind durch einen Knick bestimmt.

5.2 Freie Energie

Wir starten mit der inneren Energie $U(S, V, n)$ und führen eine Legendre-Transformation in der Variable S durch.

$$F(T, V, n) = \left[U - \frac{\partial U}{\partial S} \right]_{V, n} = [U - TS]$$

Das totale Differential von F lautet

$$\begin{aligned} dF &= dU - d(TS) = T dS - p dV - \mu dn \\ &= -p dV - S dT + \mu dn \end{aligned}$$

Wir erhalten also

- ▶ $\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V, n} = -S$
- ▶ $\left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T, n} = -p$
- ▶ $\left. \frac{\partial F}{\partial n} \right|_{T, V} = \mu$

Damit folgt sofort

$$\frac{\partial}{\partial V} \frac{\partial F}{\partial T} = -\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial F}{\partial V} = -\frac{\partial p}{\partial T}$$

Dies ist ein Beispiel für eine *Maxwell-Relation*.

F ist konvex in den extensiven Variablen V und n aber konkav in der intensiven Größe T .

- $dF \leq 0$, für Hemmungen in V und n
- $\delta F = 0$, Gleichgewicht
- $\delta^2 F > 0$, Stabilität

Betrachten wir nun wieder das Externalprinzip:

$$\begin{aligned} T dS &\geq dU + p dV \\ (dU - T dS)|_{T, V} &\leq 0 \\ dF|_{T, V} &= d(U - TS) = dU - T dS \leq 0 \end{aligned}$$

Es muss gelten

$$E < E_1 + E_2 < E + \Delta$$

Als nächstes relaxieren wir die Hemmung an der Energie

$$\Gamma(E) = \sum_{E < E_1 + E_2 < E + \Delta} \Gamma_1(E_1) \Gamma_2(E_2) = \sum_i^{E/\Delta} \Gamma_1(E_i) \Gamma_2(E - E_i)$$

mit $E_i = \Delta \cdot i$.

$$\Gamma(\bar{E}_1) \Gamma(\bar{E}_2) < \Gamma(E) < \frac{E}{\Delta} \Gamma(\bar{E}_1) \Gamma(\bar{E}_2)$$

Dabei sind \bar{E}_1 und \bar{E}_2 so definiert, dass $\Gamma_1(\bar{E}_1) \Gamma_2(\bar{E}_2)$ maximal ist.

$$\begin{aligned} S(E, V, N) &= k_B \log \Gamma(E) \leq k_B \log \frac{E}{\Delta} \Gamma_1(\bar{E}_1) \Gamma_2(\bar{E}_2) \\ &= k_B \log \frac{E}{\Delta} + k_B \log \Gamma_1(\bar{E}_1) + k_B \log \Gamma_2(\bar{E}_2) \\ &= \log N + S_1 + S_2 \end{aligned}$$

Im thermodynamischen Limes ($N \rightarrow \infty$) können wir den Term $\log N$ vernachlässigen. ■

Der Hauptbeitrag zur Entropie kommt von \bar{E}_1 und \bar{E}_2

$$\begin{aligned} \delta[\Gamma_1(\bar{E}_1) \Gamma_2(\bar{E}_2)]|_{\bar{E}_1, \bar{E}_2} &= 0 \\ \frac{\partial}{\partial \bar{E}_1} \log \Gamma_1|_{\bar{E}_1} &= \frac{\partial}{\partial \bar{E}_2} \log \Gamma_2|_{\bar{E}_2} \\ \frac{1}{T_1} = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} &= \frac{\partial S_2}{\partial E_2} = \frac{1}{T_2} \end{aligned}$$

Wir definieren

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

S ist maximal in allen Hemmungen des Systems. Mit der Identifizierung $U = E$ erhalten wir die gesamte Thermodynamik.

$$S(U = E, V, N) = k_B \log \Gamma(E)$$

$U(S, V, N)$ folgt aus invertieren von S

Erinnerung:

$$\begin{aligned} p &= - \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S, N} \\ \mu &= \left. \frac{\partial U}{\partial N} \right|_{S, V} \\ T &= \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V, N} \end{aligned}$$

Der Faktor $N!$ beruht auf einem Ansatz von Gibbs und löst das Gibbsche Paradoxon. Wir definieren das durch das mikrokanonische Ensemble besetzte Volumen im Zustandsraum.

$$\Gamma(E) = \int d^{3N} p d^{3N} q \varrho(p, q) = \int_{E < H(p, q) < E + \Delta} d^{3N} p d^{3N} q \frac{1}{h^{3N} N!}$$

$$\Sigma(E) = \int_{H(p, q) < E} d^{3N} p d^{3N} q \frac{1}{h^{3N} N!} \left\{ \Gamma(E) = \Sigma(E + \Delta) - \Sigma(E) \approx \omega(E) \cdot \Delta \right.$$

$$\omega(E) = \frac{d\Sigma(E)}{dE}$$

$\omega(E)$ ist hierbei die Zustandsdichte. Es zeigt sich, dass die Entropie bestimmt ist durch

$$S(E, V, N) = k_B \log \Gamma(E)$$

- ▶ S ist extensiv in E, V, N
- ▶ S ist maximal im abgeschlossenen System

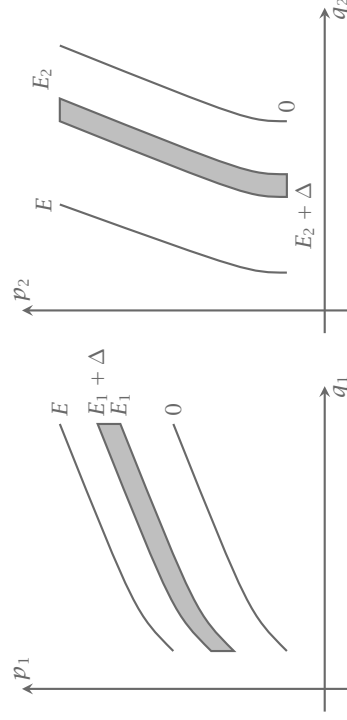
Aufgrund dieser Eigenschaften interpretieren wir die Größe $k_B \log \Gamma(E)$ als Entropie. Damit erkennen wir die Bedeutung der Entropie. Sie zählt die zur Verfügung stehenden Zustände im Γ -Raum und steuert das System in Richtung maximaler Unordnung.

BEWEIS dass S extensiv ist.

Wir teilen das System in zwei Teile mit E_1, V_1, N_1 und E_2, V_2, N_2 . Dann haben die isolierten Systeme die Entropie

$$S_1(E_1, V_1, N_1) = k_B \log \Gamma_1(E_1)$$

$$S_2(E_2, V_2, N_2) = k_B \log \Gamma_2(E_2)$$



- ▶ 43 Verteilung des Volumens Γ im Phasenraum.

Das gesamte System mit Hemmungen besitzt das Phasenraumvolumen

$$\Gamma_1(E_1)\Gamma_2(E_2)$$

5-3 Enthalpie H

Die Enthalpie folgt aus U durch eine Legendre-Transformation in der Variable V .

$$H \equiv U + pV$$

$$dH = T dS + V dp + \mu dn$$

Also ist $H = H(S, p, n)$.

Aus der Definition erhalten wir also

- ▶ $\left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_{p, n} = T$
- ▶ $\left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_{S, n} = V$
- ▶ $\left. \frac{\partial H}{\partial n} \right|_{S, p} = \mu$

Die Enthalpie H ist im Gleichgewichtszustand minimal.

5-4 Gibbs Potential oder freie Enthalpie G

Wir starten mit der Enthalpie und führen eine Legendre-Transformation in der Variable S durch.

$$G(T, p, n) \equiv U + pV - TS$$

$$dG = -S dT + V dp + \mu dn$$

Alternativ können wir von der freien Energie starten und eine Legendre-Transformation in V durchführen.

Aus der Definition erhalten wir also

- ▶ $\left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{p, n} = -S$
- ▶ $\left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_{T, n} = V$
- ▶ $\left. \frac{\partial G}{\partial n} \right|_{T, p} = \mu$

5.5 Das große Potential Ω

Wir haben die Variablen V, T, μ . Wir starten von der freien Energie und führen eine Legendre-Transformation in der Teilchenzahl durch.

$$\Omega(T, V, \mu) \equiv F - \mu n = U - TS - \mu n$$

$$d\Omega = -SdT - p dV - n d\mu$$

Der Vollständigkeit halber

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial \Omega}{\partial T} \right|_{V, \mu} &= -S \\ \left. \frac{\partial \Omega}{\partial V} \right|_{T, \mu} &= -p \\ \left. \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right|_{T, V} &= -n \end{aligned}$$

5.6 Maxwell-Relationen

Wenn wir ein Potential X als Funktion von zwei Variablen γ_1 und γ_k haben, dann gilt

$$\frac{\partial^2 X}{\partial \gamma_1 \partial \gamma_k} = \frac{\partial^2 X}{\partial \gamma_k \partial \gamma_1}$$

Wir kennen bereits

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} = \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial U}$$

5.7 Homogenität und Gibbs-Duhem-Gleichung

Eine Funktion heißt homogen in der Ordnung k , falls

$$f(\lambda x_1, \dots, \lambda x_n) = \lambda^k f(x_1, \dots, x_n)$$

► **Beispiel** Die innere Energie U ist homogen in S, V, n mit Ordnung $k = 1$.

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda n) = \lambda U(S, V, n)$$

Trick: Leite nach λ ab.

$$\begin{aligned} U(S, V, n) &= \frac{\partial U}{\partial S} S + \frac{\partial U}{\partial V} V + \frac{\partial U}{\partial n} n \\ &= TS - pV + \mu n \end{aligned}$$

12

Klassische Statistische Mechanik

Ein System von N Teilchen besitzt $6N$ Freiheitsgrade.

$$(p, q) = (p_1, \dots, p_N, q_1, \dots, q_N)$$

Die Teilchen sind verteilt mit der Dichte $\varrho(p, q)$. Es handelt sich also um das Konzept des $6N$ dimensionalen Phasenraumes Γ , dessen Punkte (p, q) den Zustand des Systems beschreiben.

Für Messgrößen $\mathcal{M}(p, q)$ gilt der Erwartungswert

$$\langle \mathcal{M} \rangle = \frac{\int dp dq \varrho(p, q) \mathcal{M}(p, q)}{\int dp dq \varrho(p, q)}$$

Ensembles

Mikrokanonisches Ensemble N, V, E fixiert (abgeschlossenes System)

Kanonisches Ensemble N, V fixiert (System im Kontakt mit einem Reservoir, Energieübertrag möglich)

Großkanonisches Ensemble V fixiert (System im Kontakt mit einem Reservoir, mit dem Energie ausgetauscht werden kann und einem Reservoir mit dem Teilchen ausgetauscht werden können)

12.1 Mikrokanonisches Ensemble

Die statistische Mechanik basiert auf dem Postulat gleicher Wahrscheinlichkeit für jeden Zustand im Phasenraum der mit festem E, V, N verträglich ist.

$$\varrho(p, q) = \begin{cases} 0 & \text{sonst} \\ \frac{1}{h^{3N} N!} & E < H(p, q) < E + \Delta \end{cases}$$

$$\begin{bmatrix} -\omega & \frac{1}{\kappa_s} \\ \frac{q^2}{n} & -\omega \end{bmatrix} \begin{pmatrix} p \\ \mathbf{q} \cdot \mathbf{u} \end{pmatrix} = 0$$

$$\det(\cdot) = 0 = \omega^2 - \frac{1}{n_0 \kappa_s} q^2$$

Lineare Schallgeschwindigkeit

$$c_s = \sqrt{\frac{1}{n_0 \kappa_s}}$$

Viskoser Fluss zwischen zwei Platten

Betrachte das eindimensionale Problem im stationären Zustand, also $u_y = u_z = 0$ und $n = \text{const.}$ Einsetzen

$$\begin{aligned} \partial_x(nu_x) &= 0 \\ \Rightarrow \partial_x u_x &= 0 \end{aligned}$$

Mit Navier-Stokes

$$D_t \mathbf{u} = 0$$

$$\nabla p \Rightarrow \partial_x p$$

$$n\mathbf{F} \Rightarrow F_x$$

$$[\hat{p}]_{ik} = -\eta \left[\partial_i u_k + \partial_k u_i - \frac{2}{3} \nabla \cdot \mathbf{u} \delta_{ik} \right] = -\eta \begin{bmatrix} \partial_z u_x \\ \partial_z u_x \end{bmatrix}$$

$$\nabla \hat{p} = -\eta \begin{pmatrix} \partial_z^2 u_x \\ \partial_x \partial_z u_x \end{pmatrix}$$

$$\eta \partial_z^2 u_x = F_x + \frac{\partial p}{\partial x} = a$$

$$u_x(z) = b + zc + \frac{a}{2\eta} z^2$$

$$\Rightarrow u_x(z) = \frac{a}{2\eta} (z^2 - d^2)$$

Randbedingungen $u_x(d) = u_x(-d) = 0$.

Falls keine Kraft wirkt: $F = 0$ so muss

$$\frac{\partial p}{\partial x} = a$$

Druckunterschied an den beiden Enden:

$$\Delta p = Lq$$

Dasselbe für F, Ω, H, G :

$$F(T, V, n) = U - TS = -pV + \mu n$$

$$\Omega(T, V, \mu) = F - \mu n = -pV \Rightarrow \frac{\Omega(T, V, \mu)}{V} = -p(T, V, \mu)$$

$$H = TS + \mu n$$

$$G = \mu n$$



Gibbs-Duhem-Gleichung

$$U = TS - pV + \mu n$$

Wir nehmen davon das totale Differential

$$dU = T dS + S dT - p dV - V dp + \mu dn + n d\mu$$

Es gilt aber

$$dU = T dS - p dV + \mu dn$$

Subtrahieren wir die beiden Gleichungen, so ergibt sich

$$0 = S dT - V dp + n d\mu$$

Das ist gerade die *Gibbs-Duhem-Gleichung*.

5.8 Experimentelle Bestimmung der Potentiale

Wie finden wir die Potentiale, wenn wir die kalorische und die thermische Zustandsgleichung gemessen haben? Wie finden wir die Entropie?

$$\triangleright \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V = \frac{1}{T} \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V$$

$$\triangleright \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T = \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V, \quad \text{Maxwell Relation}$$

Durch Integration erhalten wir $S(T, V) + S_0$.

Dies liefert uns eine Kontinuitätsgleichung

$$\partial_t n + \nabla(n\mathbf{u}) = n \nabla \cdot \mathbf{u} = 0$$

Wegen $\nabla \wedge \mathbf{u} = 0$ können wir ein Potential einführen mit $\nabla \phi = -\mathbf{u}$ (Potentialströmung). Es folgt

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = \nabla^2 \phi = 0$$

11.2.2 Schallwellen

$$\partial_t n + \nabla(n\mathbf{u}) = 0$$

$$\partial_t \mathbf{u} + (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = -\frac{\nabla p}{n}$$

$$n \sim n_0 + n'$$

$$p \sim p_0 + p'$$

$$\mathbf{u} \text{ klein}$$

Linearisieren der Gleichung

$$\partial_t n' + n_0 \nabla \cdot \mathbf{u} = 0$$

$$\partial_t \mathbf{u} = -\frac{\nabla p'}{n_0}$$

$$\nabla p' = \frac{\partial p'}{\partial n'} \bigg|_{s'/n} \nabla n' \\ = \frac{1}{n_0 \kappa_s}$$

$$\partial_t p' + n \frac{\partial p'}{\partial n'} \bigg|_{s'/n} \nabla \cdot \mathbf{u} = 0$$

$$\partial_t \mathbf{u} + \frac{\nabla p}{n} = 0$$

Durch Fouriertransformation folgt

$$-i\omega p' + \frac{1}{\kappa_s} i\mathbf{q} \cdot \mathbf{u} = 0$$

$$-i\omega \mathbf{u} + i\mathbf{q} \frac{p'}{n} = 0$$

$$\Rightarrow -\omega \mathbf{q} \cdot \mathbf{u} + q^2 \frac{p'}{n} = 0$$

11.2.1 Bernoullis Gesetz

Für eine ideale Flüssigkeit gelten die Euler Gleichungen im stationären Fall, also $\partial_t \mathbf{u} = 0$.

$$m D_t \mathbf{u} = \mathbf{F} - \frac{\nabla p}{n}$$

Bemerkung: $\nabla(\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}) = (\mathbf{a} \cdot \nabla) \mathbf{b} + (\mathbf{b} \cdot \nabla) \mathbf{a} + \mathbf{a} \wedge (\nabla \wedge \mathbf{b}) + \mathbf{b} \wedge (\nabla \wedge \mathbf{a})$

mit $\mathbf{a} = \mathbf{b} = \mathbf{u}$

$$\frac{1}{2} \nabla \mathbf{u}^2 = (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} + \mathbf{u} \wedge (\nabla \wedge \mathbf{u})$$

$$m(\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = \left[\frac{1}{2} \nabla \mathbf{u}^2 - \mathbf{u} \wedge (\nabla \wedge \mathbf{u}) \right] m$$

$$-m \mathbf{u} \wedge (\nabla \wedge \mathbf{u}) = -\frac{m}{2} \nabla \mathbf{u}^2 - \nabla \phi - \frac{\nabla p}{n}$$

► Wirbelfreie Strömungen (keine Turbulenzen)

$$0 = -\nabla \left(\frac{m}{2} \mathbf{u}^2 + \phi \right) - \frac{\nabla p}{n}$$

► Annahme von inkompressibler Flüssigkeit: $n = \text{const}$

$$0 = -\nabla \left(\frac{m}{2} \mathbf{u}^2 + \phi + \frac{p}{n} \right)$$

$$\text{const} = \frac{m}{2} \mathbf{u}^2 + \phi + \frac{p}{n}$$

Bernoullis Gesetz sagt, dass je schneller die Flüssigkeit fließt, desto tiefer ist der Druck.

Für kompressible Flüssigkeiten

$$d \left(\frac{h}{n} \right) = T \underbrace{d \left(\frac{s}{n} \right)}_{=0} + \frac{dp}{n} = \frac{dp}{n} \implies \nabla \left(\frac{h}{n} \right) = \frac{\nabla p}{n}$$

$$0 = \nabla \left(\frac{m}{2} \mathbf{u}^2 + \phi + \frac{h}{n} \right), \quad h = \frac{5}{2} nk_B T = \frac{5}{2} p$$

$$\implies \text{const} = \frac{m}{2} \mathbf{u}^2 + \phi + \frac{5p}{2n}$$

Für eine ideale Flüssigkeit

- keine Wirbel $\nabla \wedge \mathbf{u} = 0$
- inkompressibel $n = \text{const}$
- stationär $\partial_t \mathbf{u} = 0$

6

Dritter Hauptsatz der Thermodynamik

Die Bestimmung der Entropie führt auf eine numerisch unbestimmte Konstante. Der dritte Hauptsatz fixiert diese Konstante mit der Aussage: Für $T \rightarrow 0$ nimmt die Entropie einen für alle Systeme selben Wert an, der unabhängig vom Druck, Aggregatzustand, etc. ist. Somit ist es möglich die Größe $S_0 = 0$ zu setzen.

6.1 Ausdehnungs- und Spannungskoeffizient

Ausdehnungskoeffizient

$$\alpha = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p = -\frac{1}{V} \frac{\partial S}{\partial p} \Big|_T \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$$

Spannungskoeffizient

$$\beta = \frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V = \frac{1}{p} \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_T \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$$

6.2 Spezifische Wärme

Die spezifischen Wärmen

$$c_v = T \frac{\partial s}{\partial T} \Big|_V, \quad c_p = T \frac{\partial s}{\partial T} \Big|_p$$

verschwinden für $T \rightarrow 0$, denn

$$s(v, T) = \int_0^T \frac{d T', c_v(V, T')}{T'} + s_v(v)$$

$$s(p, T) = \int_0^T \frac{d T', c_p(p, T')}{T'} + s_p(p)$$

Um die Divergenz zu beheben muss $c_v \sim T^\alpha$ mit $\alpha > 0$. Also

$$c_v \rightarrow 0, \quad \text{für } T \rightarrow 0$$

Für einen elastischen Körper $c_v \sim T^3$, für ein Fermi-Gas $c_v \sim T$.

6.3 Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes

Beim Kühlen können wir nicht in endlich vielen Schritten den absoluten Nullpunkt erreichen.

dann erhalten wir

$$\begin{aligned} D_t n + n \nabla \cdot \mathbf{u} &= 0 \\ m n D_t \mathbf{u} + \nabla p &= n \mathbf{F} - \nabla \cdot \hat{p} \\ n k_B \left[\frac{3}{2} D_t T + T \nabla \cdot \mathbf{u} \right] &= \nabla (\kappa \nabla T) - (\hat{p} \cdot \nabla) \cdot \mathbf{u} \end{aligned}$$

Sowohl κ als auch η hängen von der Dichte und der Temperatur ab. Diese Gleichungen beschreiben das Verhalten eines realen Fluidum. Für $\mathbf{u} = 0$ erhalten wir die Wärmeleitungsgleichung.

$$\begin{aligned} n k_B \frac{3}{2} \partial_t T &= \nabla \cdot (\kappa \nabla T) \approx \kappa \nabla^2 T \\ \partial_t T &= \frac{\kappa}{n c_v} \nabla^2 T \end{aligned}$$

Verschiedene Typen von Strömungen:

▶ adiabatisch

$$D_t \left(\frac{s}{n} \right) = 0$$

▶ stationär

$$\partial_t \mathbf{u} = 0$$

▶ rotierend

$$\nabla \wedge \mathbf{u} \neq 0$$

▶ nicht-rotierend

$$\nabla \wedge \mathbf{u} = 0$$

▶ potential

$$\mathbf{u} = -\nabla \phi$$

Folgt aus $\nabla \wedge \mathbf{u} = 0$.

Außerdem

▶ Inkompressible Flüssigkeiten: $n = \text{const}$

▶ Inkompressibel, stationär und rotationsfrei

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \mathbf{u} &= 0 \\ \mathbf{u} &= -\nabla \phi \\ \rightsquigarrow \nabla^2 \phi &= 0 \end{aligned}$$

Sie beschreiben ein ideales Fluidum. Die geleistete Arbeit geht in kinetische Energie über. Der Transport ist adiabatisch.

$$n \nabla \cdot \mathbf{u} = -D_t n$$

$$\frac{3}{2} D_t T + T \nabla \cdot \mathbf{u} = 0$$

$$\frac{3}{2} \frac{D_t T}{T} - \frac{D_t n}{n} = 0$$

$$D_t \ln T^{3/2} - D_t \ln n = D_t \left[\ln \frac{T^{3/2}}{n} \right] = D_t \left(\frac{s}{n} \right) = 0$$

Die Entropie pro Teilchen ist

$$S = N k_B \ln \frac{T^{3/2} V}{N}$$

$$\frac{S}{N} = \frac{s}{n} = k_B \ln \frac{T^{3/2}}{n}$$

11.2 Erste Ordnung, Navier-Stokes-Gleichung

Um Dissipation der konvektiven Strömung und Umwandlung von konvektiver Strömung in Wärme zu erhalten müssen wir zur ersten Ordnung übergehen.

$$f = f_{\ell 0} - \tau D F_{\ell 0}$$

Der Term $-\tau D f_{\ell 0}$ hat keinen Einfluss auf n , \mathbf{j} und q , da Stöße diese Größen nicht relaxieren.

Nach langer Rechnung folgt

$$p_{ik} = \left[p + \frac{2}{3} \eta (\nabla \cdot \mathbf{u}) \right] \delta_{ik} - \eta (\partial_i u_k + \partial_k u_i)$$

mit $\eta = n k_B T \tau = p \tau$, dem Viskositätskoeffizienten.

$$w_i = -\kappa \partial_k T, \quad \mathbf{w} = -\kappa \nabla T$$

mit

$$\kappa = n k_B T \frac{\tau}{m} c_p, \quad c_p = \frac{5}{2} k_B.$$

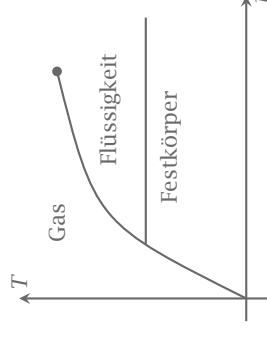
Es gilt die Beziehung

$$\frac{\kappa}{\eta} = \frac{c_p}{m}.$$

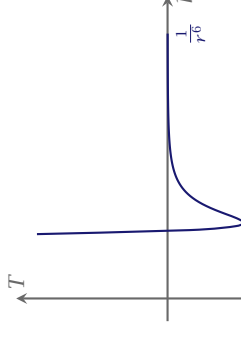
Wir führen die Matrix ein

$$[\hat{p}]_{ik} = -\eta \left[(\partial_i u_k + \partial_k u_i) - \frac{2}{3} (\nabla \cdot \mathbf{u}) \delta_{ik} \right]$$

7 Phasenübergänge und Phasengleichgewichte



► 21 Typisches Phasendiagramm



► 22 Wechselwirkungspotential zwischen den Teilchen.

Phasen

- Superfluidität beim He^4
- Supraleiter

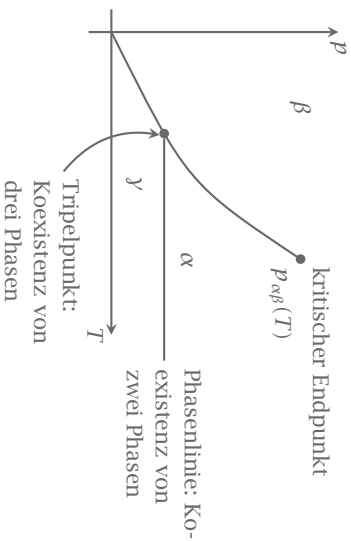
7.1 Gibbssche Phasenregel und Phasendiagramme

Wir fixieren den Druck p und die Temperatur T und sind interessiert an der Koexistenz von verschiedenen Phasen. Aus Kapitel 4 wissen wir, dass im Gleichgewicht der Druck, die

Temperatur und die chemischen Potentiale $\mu^{(\nu)}$ gleich sind. Am Phasenübergang gilt

$$\mu^{(\alpha)}(T, p) = \mu^{(\beta)}(T, p)$$

Es gibt also eine Phasenlinie $p_{\alpha\beta}(T)$.



► 23 Phasendiagramm mit Phasenlinie

Verallgemeinerung für mehrere Komponenten:

$$n_i^{(\alpha)} \rightarrow \frac{n_i^{(\alpha)}}{n^{(\alpha)}} = x_i^{(\alpha)}, \quad 1, \dots, r-1 \quad \text{und} \quad \sum_i x_i^{(\alpha)} = 1$$

wobei r die Anzahl der Komponenten ist.

$$\mu_i^{(\alpha)}(T, p, x_1^{(\alpha)}, \dots, x_{r-1}^{(\alpha)}) = \mu_i^{(\beta)}(T, p, x_1^{(\beta)}, \dots, x_{r-1}^{(\beta)})$$

Die Anzahl der Gleichungen ist $r(\nu - 1)$. Die Anzahl der Freiheitsgrade ist

$$f = 2 + \nu(r - 1) - r(\nu - 1) = 2 - \nu + r$$

Dies ist die **Gibbssche Phasenregel**.

7.2 Gibbs'sche Flächen

Das **Gibbs-Potential** lautet

$$p, T \rightarrow G(T, p, n) = \mu n$$

Hier schneiden sich die Flächen $\mu_\alpha(T, p)$ und $\mu_\beta(T, p)$ unter einem Winkel. Die Ableitungen besitzen also einen Sprung.

$$v_\alpha = \left. \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial p} \right|_T$$

$$s_\alpha = \left. \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial T} \right|_p$$

► $j_k = nu_k$

► $e = \frac{mnu^2}{2} + q$

► $\Pi_{ik} = mnu_i u_k + p_{ik}$

► $\epsilon_i = \frac{mn}{2} u^2 u_i + qu_i + u_k p_{ki} + w_i$

► $p_{ik} = m \int d^3 p v_i v_k f|_{u=0}$

► $w_i = \frac{m}{2} \int d^3 p v^2 v_i v f|_{u=0}$

In nullter Ordnung hatten wir $f = f_{i0}$ gesetzt und so erhalten

► $w_i = 0$

► $p_{ik} = \delta_{ik} p = \delta_{ik} n k_B T$

Einsetzen der Größen j, e, τ_i, Π_{ik}

$$\partial_t n + \partial_i (nu_i) = 0$$

$$m \partial_t (nu_k) + \partial_i (mnu_i u_k + \delta_{ik} p) = m F_k$$

$$\partial_t \left(\frac{mn}{2} u^2 + \frac{3}{2} n k_B T \right) + \partial_i \left[\left(\frac{mn}{2} u^2 + \frac{5}{2} n k_B T \right) u_i \right] = n F_i u_i$$

mit dem Ableitungsoperator

$$D_t \equiv \partial_t + u_i \partial_i$$

D_t wird auch substantielle Ableitung genannt.

$$\partial_t n + \underbrace{\partial_i (nu_i)}_{D_t n} = \partial_t n + u_i \partial_i n + n \partial_i u_i = D_t n + n(\nabla \cdot \mathbf{u}) = 0$$

$$m \cancel{u_i \partial_t n} + m n \partial_t u_k + m u_k \partial_t (n u_i) + m n u_i \partial_i u_k + \partial_k p = m F_k$$

$$m n D_t u_k + \partial_k p = m F_k$$

Wir erhalten also folgende o. Ordnung Gleichungen:

$$D_t n + n(\nabla \cdot \mathbf{u}) = 0$$

$$m n D_t \mathbf{u} + \nabla p = n \mathbf{F}$$

$$\frac{3}{2} D_t T + T \nabla \cdot \mathbf{u} = 0$$

- ▶ Energiedichte $e = \int d^3 p \frac{p^2}{2m} f$
- ▶ Impulsstromdichte $\Pi_{ik} = m \int d^3 p v_i v_k f$
- ▶ Energiestromdichte $\varepsilon_i = \int d^3 p \frac{p^2}{2m} v_i f$

Wir können jetzt unsere Lösung der Boltzmann-Transport-Gleichung

$$f = f_{l0} - \tau \mathcal{D} f_{l0}$$

in unsere Erhaltungssätze einsetzen.

Nullte Ordnung Euler Gleichungen

Erste Ordnung mit Korrektur $-\tau \mathcal{D} f_{l0}$. Navier-Stokes-Gleichungen.

11.1 Nullte Ordnung, Euler Gleichungen

Wir separieren die Ausdrücke in der Energiedichtedichte und erhalten somit:

$$f = \frac{n}{(2\pi k_B T)^{3/2}} \exp\left[-\frac{m(v-u)^2}{2k_B T}\right]$$

$$n(\mathbf{r}, t) = \int d^3 p f_{l0} \equiv n(\mathbf{r}, t)$$

$$j_i(\mathbf{r}, t) = n(\mathbf{r}, t) \cdot u_i(\mathbf{r}, t)$$

$$e(\mathbf{r}, t) = \int d^3 p \frac{p^2}{2m} f_{l0} \stackrel{p'=p-mu}{=} n \frac{mu^2}{2} + \underbrace{\frac{m}{2} \int d^3 p v^2 f_{l0}}_{\frac{3}{2} nk_B T(\mathbf{r}, t)} = \frac{nm u^2}{2} + \frac{3}{2} nk_B T(\mathbf{r}, t)$$

$$\Pi_{ik} = m \int d^3 p v_i v_k f = mn u_i u_k + \delta_{ik} p, \quad p = nk_B T$$

$$\varepsilon_i = \frac{mn}{2} u^2 u_i + u_i \frac{3}{2} nk_B T + \underbrace{u_i p}_{\text{Wärmestrom, hier } = 0} + \frac{m}{2} \int d^3 p v^2 v_i f_{l0}$$

$$\partial_t n + \partial_i (n u_i) = 0$$

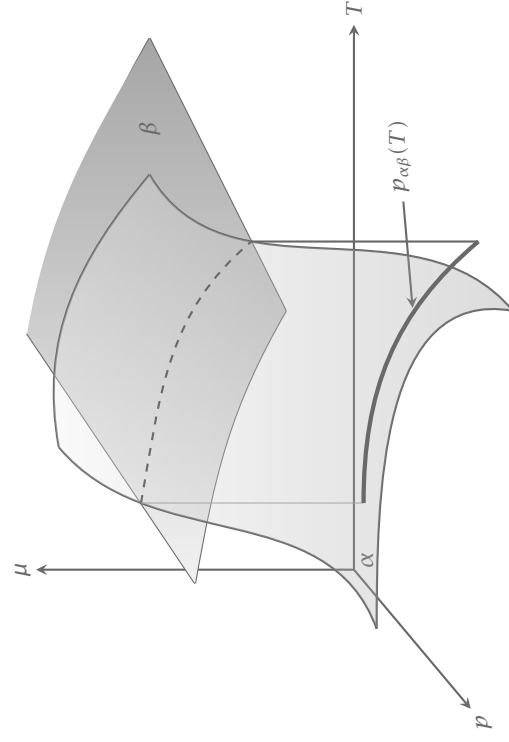
$$m \partial_t (n u_k) + \partial_i [m n u_i u_k + \delta_{ik} n k_B T] = n F_k$$

$$\partial_t \left(\frac{mn}{2} u^2 + \frac{3}{2} n k_B T \right) + \partial_i \left[\left(\frac{mn}{2} u^2 + \frac{5}{2} n k_B T \right) u_i \right] = n F_i \cdot u_i$$

Die Größen j_i, Π_{ik}, e und τ_i sind durch die Verteilungsfunktion $f(p, \mathbf{r}, t)$ bestimmt. Die Lösung der Boltzmann-Gleichung lautet

$$f_{l0} - \tau \mathcal{D} f_{l0}$$

In f_{l0} sind die lokalen Größen $n(\mathbf{r}, t), \tau(\mathbf{r}, t)$ und $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$ vertreten. Wir separieren die konvektive Strömung $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$ aus des Größen:



▶ 24 Gibbsche Flächen für zwei Phasen α und β .

Am Phasenübergang erhalten wir den Sprung

$$\Delta v = v^\alpha(p_{\alpha\beta}(T), T) - v^\beta(p_{\alpha\beta}(T), T) \neq 0, \quad \text{Volumensprung}$$

$$\Delta s = s^\alpha(p_{\alpha\beta}(T), T) - s^\beta(p_{\alpha\beta}(T), T) \neq 0, \quad \text{latente Wärme } T\Delta s \equiv \ell$$

7-2.1 Clausius-Clapeyron-Gleichung

$$\frac{d\mu_\alpha(p_{\alpha\beta}(T), T)}{dT} = \frac{d\mu_\beta(p_{\alpha\beta}(T), T)}{dT}$$

$$-s^\beta + v^\beta \frac{dp_{\alpha\beta}}{dT} = -s^\alpha + v^\alpha \frac{dp_{\alpha\beta}}{dT}$$

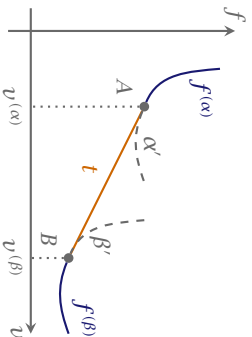
$$\frac{dp_{\alpha\beta}}{dT} = \frac{\Delta s(T)}{\Delta v(T)}$$

$$T \frac{dp_{\alpha\beta}}{dT} = \frac{\ell}{\Delta v}$$

Phasenübergang erster Ordnung Die erste Ableitung eines Potentials hat einen Sprung.

Phasenübergang zweiter Ordnung Die zweite Ableitung eines Potentials hat einen Sprung.

Theoretisch kann man dies bis zur n-ten Ordnung fortsetzen, hat jedoch keine realistische Anwendung.



- 25 Form der Isothermen $f(T, V)$.

7.2.2 Freie Energie

$$f^t(T, v) = f^\alpha(T, v^\alpha) \frac{v^\beta - v}{v^\beta - v^\alpha} + f^\beta(T, v^\beta) \frac{v - v^\alpha}{v^\beta - v^\alpha}$$

$$-p_{\alpha\beta} = \frac{f^\alpha(T, v^\alpha) - f^\beta(T, v^\beta)}{v^\alpha - v^\beta}$$

$$f^\alpha + p_{\alpha\beta} v^\alpha = f^\beta + p_{\alpha\beta} v^\beta \stackrel{\text{def}}{=} \mu = \mu^\beta$$

Im Übergangsbereich haben wir Phasenkoexistenz mit

$$\left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T = 0$$

d. h. keine Kompressibilität.

7.3 van der Waals Gas

Die Zustandsgleichung einer Substanz erhält man entweder aus dem Experiment oder durch ein kinetisches bzw. statistisches Modell. Die Hauptsätze selbst liefern uns keine näheren Aussagen über die Zustandsgleichung.

Mikrostandpunkt vom idealen Gas: Die Moleküle üben untereinander keine Wechselwirkung aus. Allerdings, zwischen Molekülen besteht Wechselwirkung mit abstoßendem und anziehendem Anteil.

Bei höheren Dichten muss diese Wechselwirkung berücksichtigt werden.

van der Waals idealisierte Situation:

- Der abstoßende Teil des Potentials wird durch unendlich harte Kugeln modelliert.
- Der andere Teil des Potentials ist für die Anziehung verantwortlich.

III Hydrodynamik

Wir betrachten die lokale Maxwell-Boltzmann Verteilung

$$f_{n_0} = n(\mathbf{r}, t) \frac{1}{[2\pi m k_B T(\mathbf{r}, t)]^{3/2}} \exp \left[-\frac{m(\mathbf{v} - \mathbf{u}_0(\mathbf{r}, t))^2}{2k_B T(\mathbf{r}, t)} \right]$$

mit

$$\mathbf{p} = m\mathbf{v}$$

$$\mathbf{p}_0(\mathbf{r}, t) = m\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$$

dabei ist

- $n(\mathbf{r}, t)$ die Teilchendichte
- $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$ die konvektive Strömung
- $T(\mathbf{r}, t)$ die lokale Temperatur

Folglich haben wir fünf lokale Erhaltungsgrößen $\phi = 1, \mathbf{p}, \mathbf{p}^2$.

$$\int d^3 p \phi \mathcal{D} f(\mathbf{r}, t) = \int d^3 p \phi \partial_i f|_{\text{Stöße}} = 0$$

$$= \frac{\partial}{\partial t} \int d^3 p \phi f(\mathbf{r}, t) + \nabla_r \int d^3 p \mathbf{v} f \phi - \mathbf{F} \int d^3 p (\nabla_p \phi) f = 0$$

Betrachte das Verhalten unter den Erhaltungsgrößen.

$\phi = 1$ Kontinuitätsgleichung

$$\partial_t n + \partial_i j_i = 0$$

$\phi = \mathbf{p}$ Impulserhaltung

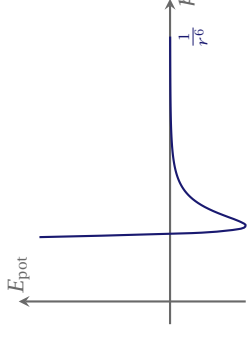
$$m \partial_t j_k + \partial_i \Pi_{ik} = m F_k$$

$\phi = \mathbf{p}^2$ Energieerhaltung

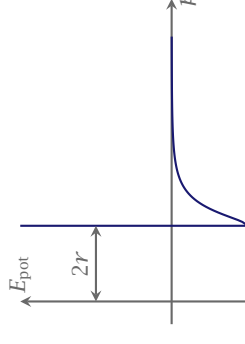
$$\partial_t e + \partial_i \varepsilon_i = j_i F_i$$

wobei

- Teilchendichte $n = \int d^3 p f$
- Impulsdichte $j_k = \int d^3 p v_k f$



► 26 Typisches Wechselwirkungspotential.



► 27 van der Waals Vorschlag für ein Wechselwirkungspotential.

Hypothese von van der Waals: Die modifizierten Größen v_{eff} und p_{kin} erfüllen wieder die ideale Gasgleichung.

$$v_{\text{eff}} p_{\text{kin}} = RT$$

Modell der harten Kugeln: Die Anwesenheit eines anderen Moleküls in einem gewissen Raumbereich um das Molekül ist verboten.

Das zur Verfügung stehende Volumen v_{eff} um b ist kleiner als das tatsächliche Volumen v , wobei b vom Molekülradius und der Anzahl der Moleküle pro Mol abhängt und für jeden Stoff eine charakteristische Konstante ist.

$$v_{\text{eff}} = v - b$$

Tatsache der Anziehung: Wegen der Anziehung werden die Moleküle der Oberfläche der Innere gezogen. Der auf die Wand wirkende Druck p ist kleiner als der durch die kinetische Energie der Moleküle bedingte Druck p_{kin} . Die Druckverringeringung ist umso größer, je mehr Moleküle pro cm^3 im Inneren sind und je mehr Moleküle sich in der Randschicht befinden.

$$\Delta p = \frac{a}{v^2}$$

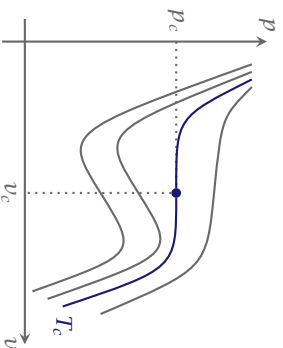
wobei a eine weitere charakteristische Konstante des Stoffes ist. Der Druck auf die äußere Wand ist folglich

$$p = \text{kin} - \frac{a}{v^2}$$

Damit ergibt sich die *van der Waals'sche Zustandsgleichung*

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

Die stellt einen Näherungsausdruck für ein reales Gas dar.



► 28 Im p, v -Diagramm werden die Isothermen gezeigt. Bei T_c verschwinden die Minima/Maxima der Kurven.

7.3.1 Universelles Gasgesetz

Für $T > T_c$ ist $p(v)$ monoton. Unterhalb von T_c und bei fixem Druck $p < p_c$ erhalten wir drei Lösungen für v . Die kritischen Werte für T_c, p_c, v_c folgen aus der Gleichung des van der Waals'schen Gases

$$p = P_{\text{vdW}}(v, T) = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

$$\frac{\partial p}{\partial v} = 0 \rightarrow \frac{RT}{(v-b)^2} = \frac{2a}{v^3}$$

$$\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = 0 \rightarrow \frac{RT}{(v-b)^3} = \frac{3a}{v^4}$$

nach einigen Umformungen ergibt sich

$$p_c = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}, \quad v_c = 3b, \quad T_c = \frac{8}{27} \frac{a}{bR}$$

Gehen wir zu normierten Variablen über

$$\pi = \frac{p}{p_c}, \quad \nu = \frac{v}{v_c}, \quad t = \frac{T}{T_c}$$

10.2.2 Relaxationszeitapproximation

Wir ersetzen das Spektrum von L durch einen einzelnen Zerfallsparameter τ . Wir setzen

$$L\psi = -\frac{\psi}{\tau}$$

für alle Moden, die nicht erhalten sind.

Transport

Die Kraft ist jetzt klein und hat eine schwach variierende Ortsabhängigkeit.

$$\begin{aligned} \mathcal{D}f &= -f_{i0} \frac{\psi}{\tau} = (f_{i0} L\psi) \\ &= \mathcal{D}f_{i0} + \cancel{\mathcal{D}f_{i0}} \psi = -f_{i0} \frac{\psi}{\tau} \\ \psi &= \frac{-\tau \mathcal{D}f_{i0}}{f_{i0}} \end{aligned}$$

Die Lösung der Boltzmann-Transport-Gleichung hat in erster Ordnung die Form

$$f = f_{i0} (1 + \psi) = f_{i0} - \tau \mathcal{D}f_{i0}$$

Die Frage ist nun, wie klein die Störung tatsächlich ist.

- Die Frequenzen der Störung $\omega\tau \ll 1$.
- Die Ortsabhängigkeit muss klein sein $k \cdot \ell \ll 1$ mit $\ell = \nu \cdot \tau$.

- ▶ $\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{Stöße}} = 0$
- ▶ $\mathcal{D}f_{f_0} \neq 0$

Einsetzen von $f = f_{f_0}(1 + \psi)$ in den Stoßterm liefert:

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{Stöße}} = f_{f_0} L\psi$$

mit

$$L\psi = \int d^3 p_1 d^3 p_1' d^3 p' w_{p', p_1'; p, p_1} [\psi(\mathbf{p} + \psi(\mathbf{p}_1)) - \psi(\mathbf{p}') - \psi(\mathbf{p}_1')]]$$

Wir können uns ein Skalarprodukt definieren

$$(g_1, g_2) = \int d^3 p f_0(\mathbf{p}) g_1(\mathbf{p}) g_2(\mathbf{p})$$

$$(g_1, Lg_2) = (Lg_1, g_2)$$

$$(g, Lg) \geq 0, \quad \text{Alle Eigenwerte } \lambda \leq 0$$

$$g \sim \begin{cases} 1 \\ \mathbf{p} \\ \mathbf{p}^2 \end{cases} \text{ hat den Eigenwert } 0$$

Relaxation

Sei $\mathbf{F} = 0$, homogen (keine Ortsabhängigkeit)

$$\begin{aligned} \mathcal{D}f &= f_{f_0} \left. \frac{\partial}{\partial t} \psi \right|_{\text{Stöße}} = \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{Stöße}} = f_{f_0} L\psi \\ &\Rightarrow \frac{\partial}{\partial t} \psi = L\psi \end{aligned}$$

Lösungsansatz:

$$\psi = \alpha(t) g(\mathbf{p})$$

Einsetzen zeigt uns

$$\dot{\alpha}(t) = -|\lambda| \alpha(t)$$

wobei λ Eigenwert von $g(\mathbf{p})$ zum Operator L ist. Also

$$\psi(\mathbf{p}, t) = e^{-|\lambda|t} g(\mathbf{p})$$

Die allgemeine Lösung ist

$$\psi(\mathbf{p}, t) = \sum_{\lambda} e^{-|\lambda|t} \alpha_{\lambda} g_{\lambda}(\mathbf{p})$$

erhalten wir das van der Waals Gesetz der korrespondierenden Zustände (universelles Gasgesetz).

$$\left(\pi + \frac{3}{v^2} \right) (3v - 1) = 8t$$

Die Materialeigenschaften des Gases kommen in der reduzierten Form der Zustandsgleichung nicht mehr vor. Mit der kritischen Größen können wir das Verhältnis

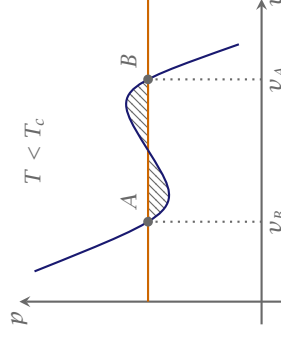
$$\frac{RT_c}{p_c v_c} = \frac{8}{3}$$

bilden.

7.3.2 Maxwell-Konstruktion

Für $T < T_c$ weisen die Isothermen steigende Stücke mit $\partial_v p|_T > 0$ auf. Die Stabilitätsbedingung $\kappa_T > 0$ ist somit verletzt. Die freie Energie mit $\partial_v f|_T = -p$ ist nicht konvex in v .

Erwartung: Phasenübergang im Gebiet $T < T_c$. Wir müssen also unsere van der Waals Isothermen korrigieren. Wir betrachten also eine Isotherme $T < T_c$ und schneiden sie mit einer Isobaren $p < p_c$.



▶ 29 Korrektur der van der Waals Isothermen.

Wir suchen p derart, dass $\mu_A(p, T) = \mu_B(p, T)$ mit einem Phasenübergang erster Ordnung von A nach B. Mit $\mu = u - Ts + pv$ erhalten wir

$$u_B - u_A - T(s_B - s_A) + p(v_B - v_A) = 0$$

(□)

und muss erfüllt werden.

Wir benötigen u und s . Für ein reales Gas wissen wir

$$\left. \frac{\partial u}{\partial v} \right|_T = T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_v - p, \quad p_{\text{vdW}} = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

mit dem Ausdruck für p_{vdW} :

$$\left. \frac{\partial u}{\partial v} \right|_T = \frac{a}{v^2} \quad (*)$$

als Folge der Attraktion der Moleküle.

Für $u_B - u_A$ bei $T_A = T_B$ gilt

$$u_B - u_A = \int_A^B dv \frac{a}{v^2} = -\frac{a}{v_B} + \frac{a}{v_A}$$

Mit Hilfe des ersten Hauptsatzes könne wir für S angeben

$$\begin{aligned} ds &= \frac{1}{T} (du + p dv) = \frac{1}{T} \left(\left. \frac{\partial u}{\partial T} \right|_v dT + \left. \frac{\partial u}{\partial v} \right|_T dv \right) + \frac{p}{T} dv \\ &= \frac{1}{T} \left(\frac{a}{v^2} + \left\{ \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \right\} \right) dv = \frac{R}{v-b} dv \\ &\Rightarrow s_B - s_A = R \ln \left(\frac{v_B - b}{v_A - b} \right) \end{aligned}$$

Alles einsetzen in (□)

$$p(v_B - v_A) = \frac{a}{v_B} + RT \ln(v_B - b) - \left(\frac{a}{v_A} + RT \ln(v_A - b) \right) \quad (**)$$

Wird andererseits die Fläche direkt mit p_{vdW} berechnet, finden wir

$$\int_A^B p_{\text{vdW}} dv = RT \int_A^B \frac{dv}{v-b} - \int_A^B \frac{a dv}{v^2} = RT \ln(v-b) \Big|_A^B + \frac{a}{v} \Big|_A^B$$

was mit der rechten Seite von (**) übereinstimmt, so dass

$$\int_A^B p dv = p(v_B - v_A)$$

Die Gleichgewichtsbedingung $\mu_A = \mu_B$ reduziert sich auf die Gleichheit der Flächen in Abbildung 29.

Die **Maxwell-Konstrukt**ion zur Korrektur der van der Waals Isothermen führt zu thermodynamisch konsistenten (stabilen) Isothermen. Die korrigierte Isotherme beim Phasenübergang erster Ordnung von flüssig (A) zu gasförmig (B).

Die Punkte A' und B' definieren die Spinodale, Endpunkte der (meta)stabilen Phasen.

Segmente:

- ▶ α' : Überhitzte Flüssigkeit (Siedeverzug)
- ▶ β' : Unterkühltes Gas (Übersättigung)

10.2 Relaxation und Transport

Die **Boltzmann-Transport-Gleichung**

$$\mathcal{D}f(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t) = \partial_t f + \mathbf{v} \nabla_{\mathbf{r}} f + \mathbf{F} \nabla_{\mathbf{p}} f = \partial_t f|_{\text{Stöße}}$$

ist im allgemeinen nicht lösbar. Ein wichtiges Konzept ist das lokale Gleichgewicht, beschrieben durch die lokale Boltzmann-Verteilung f_{f_0} .

$$f_{f_0} = n(\mathbf{r}) \frac{1}{[2\pi m T(\mathbf{r}) k_B]^{3/2}} \exp \left[-\frac{(\mathbf{p} - \mathbf{p}_0(\mathbf{r}))^2}{2m k_B T(\mathbf{r})} \right]$$

$n(\mathbf{r})$, $T(\mathbf{r})$ und $\mathbf{p}_0(\mathbf{r})$ sind Gleichgewichtspareparameter. f_{f_0} ist aber keine Lösung der Boltzmann-Transport-Gleichung, da

$$\mathcal{D}f_{f_0} \neq 0$$

$$\partial_t f_{f_0}|_{\text{Stöße}} = 0$$

Wir konzentrieren uns im wesentlichen auf 2 Lösungen:

- ▶ Relaxation: Homogenes System ohne Treiber. Wie relaxiert f ins Gleichgewicht f_{f_0} ?
- ▶ Stationärer Transport: Treiber im System und das Gleichgewicht des getriebenen Systems.

10.2.1 Linearisierung

Betrachte die Variation (im Stoßterm)

$$f = f_{f_0} (1 + \psi), \quad \text{mit } \psi \ll 1$$

d.h. ψ ist eine kleine Störung. Dann lautet der Stoßterm

$$\begin{aligned} \partial_t f|_{\text{Stöße}} &= -f_{f_0} \int d^3 p_1 d^2 p'_1 d^3 p' u \cdot w \cdot w'_1 \cdot p'_1 f_{f_0}(p_1) [\psi(p) + \psi(p_1) - \psi(p') - \psi(p'_1)] \\ &= f_{f_0} L \psi \end{aligned}$$

wobei L ein linearer Operator ist.

Wir sind interessiert an Lösungen der Boltzmann-Gleichung

$$\mathcal{D}f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \frac{\partial}{\partial t} f + \mathbf{v} \nabla_{\mathbf{r}} f + \mathbf{F} \nabla_{\mathbf{p}} f = \frac{\partial f}{\partial t} \Big|_{\text{Stöße}}$$

insbesondere eine Lösung nahe beim lokalen Gleichgewicht

$$f = f_{f_0} (1 + \psi)$$

mit

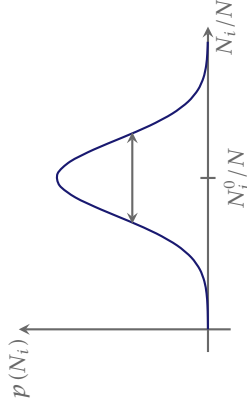
$$f_{f_0} = n(\mathbf{r}, t) \frac{1}{[2\pi m k_B T(\mathbf{r}, t)]^{3/2}} \exp \left[-\frac{(\mathbf{p} - \mathbf{p}_0(\mathbf{r}, t))^2}{2m k_B T(\mathbf{r}, t)} \right]$$

Alternative Herleitung

Wir extremieren $\ln \Omega$ unter den Nebenbedingungen, dass $\sum_i N_i = N$ (Teilchenzahlerhaltung) und $\sum_i N_i \frac{p_i^2}{2m} = E$ (Energieerhaltung) durch Variation nach N_i , wobei α, β die zu den Nebenbedingungen gehörenden Lagrange Parameter sind:

$$\begin{aligned} \delta \left[\ln \Omega - \alpha \sum_i N_i - \beta \sum_i N_i \frac{p_i^2}{2m} \right] &= 0 \\ -(\ln N_i + 1) + \ln g_i - \alpha - \beta \frac{p_i^2}{2m} &= 0, \quad \forall N_i \\ N_i^0 &= g_i \exp \left(-\alpha - \beta \frac{p_i^2}{2m} - 1 \right) \\ &= C \exp \left(-\beta \frac{p_i^2}{2m} \right) \end{aligned}$$

Die Boltzmannverteilung ist gerade die wahrscheinlichste Verteilung unter den Nebenbedingungen.



► 42 Maxwell-Boltzmann-Verteilung

Die interessante Größe ist die Breite der Verteilungsfunktion, bzw. die Varianz:

$$\langle N_i^2 \rangle - \langle N_i \rangle^2 = g_i \frac{\partial}{\partial g_i} \langle N_i \rangle = N_i^0$$

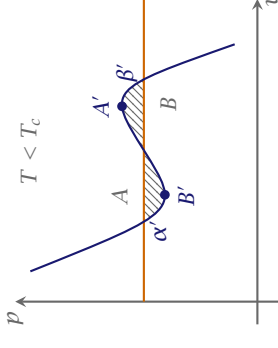
weil

$$\langle N_i \rangle = \frac{\sum_{\{N_i\}} \Omega(\{N_i\}) P(\{N_i\}) N_i}{\sum_{\{N_i\}} \Omega(\{N_i\}) P(\{N_i\})}$$

Die Breite der Verteilungsfunktion:

$$\left[\left\langle \frac{N_i^2}{N^2} \right\rangle - \left\langle \frac{N_i}{N} \right\rangle^2 \right]^{1/2} = \frac{1}{\sqrt{N}} \left(\frac{N_i^0}{N} \right)^{1/2}$$

Für viele Teilchen $N \rightarrow \infty$ erhalten wir immer die Maxwell-Boltzmann-Verteilung.



► 30 Korrigierte van der Waals Isotherme.

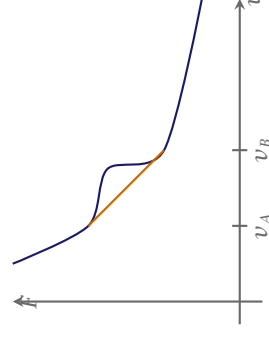
Beachte: Für $T > T_c$ ist eine Verflüssigung des Gases durch Druckerhöhung unmöglich. Gas und Flüssigkeit sind oberhalb von T_c ununterscheidbare Phasen.

Erinnerung: Die Zustandsgleichung des van der Waals Gases ist

$$\left(\frac{p}{p_c} + \frac{3v_c^2}{v^2} \right) \left(3 \frac{v}{v_c} - 1 \right) = 8 \frac{T}{T_c}$$

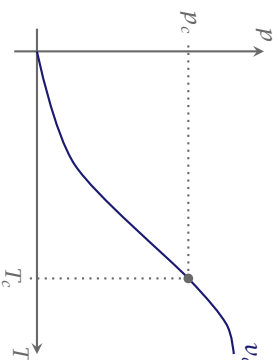
Die freie Energie bei konstanter Temperatur ist

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial V} \Big|_T &= -p \\ F(V, T) &= - \int_0^V dV p + F_0(T) \end{aligned}$$



► 31 Instabiler Bereich

$$\begin{aligned} \Delta F &= - \int_{v_A}^{v_B} p dV = p_A (v_A - v_B) \\ \Rightarrow \int_{v_A}^{v_B} p dV &= p (v_B - v_A) \end{aligned}$$



► 32 p - T Diagramm für v_c

7.4 Das Eis-Wasser-Dampf System

Die Clapeyronsche Gleichung sagt uns

$$T \partial_T p = \frac{\ell}{\Delta v}$$

für den Volumensprung gilt

$$\Delta v = v_{\text{Gas}} \approx \frac{RT}{p}$$

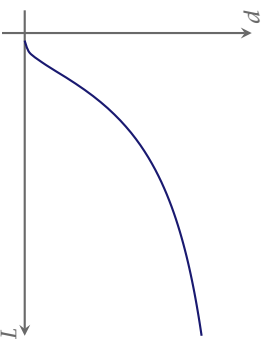
außerdem gilt $\ell = \text{const.}$

$$\Rightarrow T \partial_T p = \frac{\ell p}{RT}$$

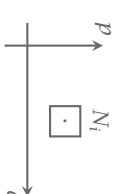
$$\Rightarrow \partial_T \ln p = -\frac{\ell}{RT^2}$$

$$\ln p = -\frac{\ell}{RT} + \text{const}$$

$$p = p_0 e^{-\frac{\ell}{kT}}$$



► 33 Plot des Druckes im Eis-Wasser-Dampf System



► 41 Der Phasenraum ist aufgebaut aus K Boxen wie die in der Abbildung, in denen wir die Teilchen platzieren.

Wir betrachten N Teilchen und verteilen diese zufällig auf dem Phasenraum. Dazu unterteilen wir den Phasenraum in K kleine Boxen mit Volumen $w = \Delta p^3 \Delta q^3$.

N_i ist die Anzahl der Teilchen in diesem Phasenraumvolumen. Damit lautet die Einteilchenverteilungsfunktion wie folgt

$$f_i = \frac{N_i}{w}$$

Die Verteilung muss die Teilchenzahl erhalten und die Energie

$$N = \sum_{i=1}^K N_i$$

$$E = \sum_{i=1}^K N_i \frac{p_i^2}{2m}$$

Es gibt K^N Möglichkeiten die Teilchen auf die Boxen zu verteilen¹. Da die Teilchen nicht unterscheidbar sind gibt es viele Möglichkeiten eine Verteilung $\{N_i\}$ herzustellen. Wir nennen die Anzahl der Möglichkeiten

$$\Omega(\{N_i\}) = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_k!} \theta_1^{N_1} \dots \theta_k^{N_k}$$

Die Größe Ω wird extensiv durch logarithmieren:

$$\ln \Omega(\{N_i\}) = \ln N! - \sum_{i=1}^K \ln N_i! + \sum_{i=1}^K \ln \theta_i^{N_i}$$

Mit der Formel von Stirling

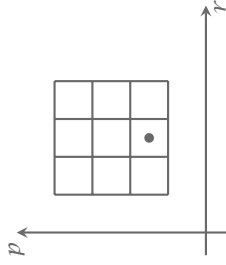
$$= N \ln N - \sum_{i=1}^K N_i \ln N_i + \sum_{i=1}^K N_i \ln \theta_i$$

¹Viele verletzen jedoch die Energieerhaltung

Ursprünglich sind wir von $\varrho(p, q)$ gestartet und haben die Einteilchenfunktion definiert als

$$f(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = N \int \varrho(p_1, q_1, p_2, q_2, \dots, p_N, q_N) \mathbf{d}\mathbf{p}_1 \mathbf{d}\mathbf{q}_1 \dots \mathbf{d}\mathbf{p}_N \mathbf{d}\mathbf{q}_N$$

Setzen wir $\varrho = \text{const}$ für alle Zustände im Phasenraum mit $E = \text{const}$, $N = \text{const}$, so erhalten wir die Boltzmannverteilung für f im Limes $N \rightarrow \infty$.



► 40 Teilung des Ein Teilchen Phasenraumes in kleine Elemente

Wie in Abbildung 40 teilen wir den Raum in kleine Elemente $\Delta p \Delta q = \omega$ mit dem Volumen ω und erhalten die diskrete Einteilchenfunktion f_i

$$f_i = \frac{N_i}{\omega}$$

Was ist nun $\langle f_i \rangle$ (Mittel über das mikrokanonische Ensemble)? Hier bei sollen die Nebenbedingungen

$$\sum_i N_i = N$$

$$\sum_i N_i \frac{p_i^2}{2m} = E$$

erfüllt sein.

Boltzmann-Verteilung

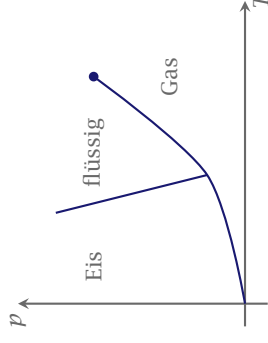
$$f_0(\mathbf{p}) = n \left(\frac{\lambda}{h} \right)^3 \exp \left[- \frac{(\mathbf{p} - \mathbf{p}_0)^2}{2m k_B T} \right]$$

aus der Bedingung, dass $H(t)$ maximal ist.

- $pV = N k_B T$
- $U = \frac{3}{2} N k_B T$

Der Wert von H im Equilibrium entspricht der Entropie

$$S = N k_B \log \frac{T^{3/2} V}{N} + \text{const}, \quad \sim -H$$



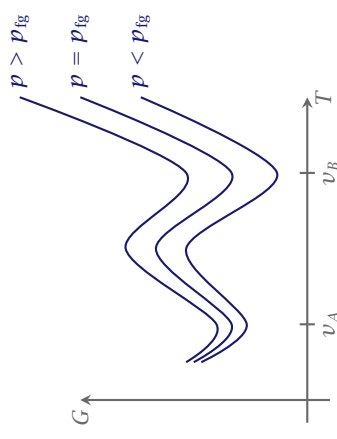
► 34 Phasendiagramm des Wassers. Unter adiabatischer Expansion von Wasserdampf bilden sich Tröpfchen, d.h. der fallende Druck führt auf eine Temperaturerniedrigung und es müsste Wärme zugeführt werden um auf der Dampfkurve zu bleiben. Die fehlende Wärme führt zur Kondensation von Nebel.

7.5 Nukleation an Phasenübergängen erster Ordnung

Aus der freien Energie folgt die Gibbsche Energie

$$G = \mu n = f + p v$$

Dabei sei T fest und p variabel.



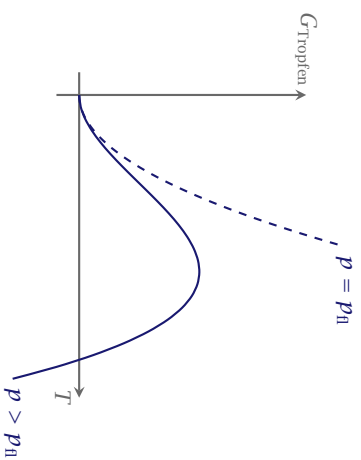
► 35 Gibbsche Energie bei fixer Temperatur und variierendem Druck p

Für $p > p_{fg}$ gewinnt das System Gibbsenergie durch die Bildung der flüssigen Phase

$$N(\mu_B - \mu_A) = \Delta G$$

Die Nukleation findet über einen Flüssigkeitstropfen in der Gasphase statt.

$$-e \frac{4\pi}{3} r^3 (\mu_B - \mu_A) + \underbrace{6 \cdot 4\pi r^2}_{\text{...}}$$



► 36 Gibbsenergie in Abhängigkeit der Tropfchengröße.

Aus der statischen Mechanik kann man folgern

$$\Gamma \sim \omega_p e^{-\frac{G_{\text{max}}}{k_B T}}$$

Bemerkung: Die ideale Gasgleichung lautet

$$pV = nRT = Nk_B T.$$

Insbesondere folgt hieraus, dass die variable $C = 1/(k_B T)$ sein muss.

Wir erhalten für das Gleichgewicht die Boltzmannverteilung:

$$\begin{aligned} f_0(\mathbf{p}) &= n(2\pi mk_B T)^{-3/2} \exp\left(-\frac{p^2}{2mk_B T}\right) \\ &= \frac{n}{\underbrace{(2\pi mk_B T)^{3/2}}_{\frac{m^3 \lambda^3}{h^3}}} \exp\left(-\frac{p^2}{2mk_B T}\right) \end{aligned}$$

Wobei die de Broglie Wellenlänge durch

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

gegeben ist. f hat somit die Dimension von

$$[f] = \frac{1}{[\text{Länge}]^3 [\text{Impuls}]^3}.$$

Die innere Energie erhalten wir mittels ($\mathbf{p}_0 = 0$ System in Ruhe):

$$\begin{aligned} U &= V \int f_0(\mathbf{p}) \frac{p^2}{2m} d^3 p \\ &= \frac{3}{2} Nk_B T \\ c_V &= \frac{3}{2} Nk_B. \end{aligned}$$

Der Wert von H im Gleichgewicht wird somit zu:

$$\begin{aligned} H &= \int f_0 \log f_0 d^3 p \\ &= \iint \left[\log\left(\frac{n\lambda^3}{h^3}\right) - \frac{p^2}{2mk_B T} \right] f_0(\mathbf{p}) d^3 p \\ &= \frac{3n}{2} \log\left(\frac{n}{2\pi mk_B T}\right) - \frac{3}{2} n. \end{aligned}$$

Multiplizieren von $(-Vk_B)$ führt zu

$$S = -Vk_B H = Nk_B \log\left(\frac{T^{3/2} V}{N}\right) + \text{const.}$$

Vergleichen mit dem früheren Ergebnis (Gibbsche Paradoxon):

$$S = nk_B \log(T^{3/2} V) + \text{const.}$$

¹Oberflächenspannung durch Phasengrenze

$H(t)$ kann nur unter Zeitevolution abnehmen, d.h. H ist extremal im Gleichgewicht und erhalten. Das heißt, dass wir $\log f_0$ als eine Linearkombination der Erhaltungsgrößen $1, \mathbf{p}, \mathbf{p}^2$ schreiben können.

$$\log f_0 = A \cdot 1 + B \cdot \mathbf{p} + C \cdot \frac{\mathbf{p}^2}{2m}$$

$$f_0 = a \exp\left(-\frac{C}{2m}(\mathbf{p} - \mathbf{p}_0)^2\right)$$

Teilchendichte:

$$\begin{aligned} n &= \int f_0(\mathbf{p}) d^3 \mathbf{p} \\ &= a \int \exp\left(-\frac{C}{2m}(\mathbf{p} - \mathbf{p}_0)^2\right) d^3 \mathbf{p} \\ &= a \left(\frac{2\pi m}{C}\right)^{3/2} \\ \Rightarrow a &= n \left(\frac{C}{2\pi m}\right)^{3/2} \end{aligned}$$

Die konvektive Strömung ist

$$\mathbf{p}_0 = \langle \mathbf{p} \rangle$$

Teilchenstrom $\int v_x f(\mathbf{p}) d^3 \mathbf{p}$ (wird mittels Druck berechnet):

$$\begin{aligned} \mathbf{p} &= \int 2v_x p_x f(\mathbf{p}) d^3 \mathbf{p} \\ &= \frac{a}{2m} \int 2p_x^2 \exp\left(-\frac{C}{2m}p^2\right) d^3 \mathbf{p} \\ &= n \left(\frac{C}{2\pi m}\right)^{3/2} \frac{4\pi}{m} \int_0^\infty p^4 \exp\left(-\frac{C}{2m}p^2\right) dp \\ &\quad \underbrace{\int_0^\infty \exp\left(-\frac{C}{2m}p^2\right) dp}_{4m^2 \frac{2}{C} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{C}{2m}p^2\right) dp} \end{aligned}$$

$$= \frac{n}{C}$$

Hier ist jedoch p_x der Impuls und wir haben die Relation $p_x^2 = 1/2(p_y^2 + p_x^2 + p_z^2)$ verwendet. Für den Druck gilt weiter:

$$p = \frac{n}{C} = \frac{N}{CV}$$

$$pV = \frac{N}{C}$$

Hieraus erkennen wir, dass

$$C \propto \frac{1}{T}.$$

8

Thermodynamik irreversibler Prozesse / Transport

8.1 Wärmeleitung

Wir setzen voraus, dass lokal das System im Gleichgewicht ist. Druck, Temperatur und Teilchendichte, sowie alle daraus abgeleiteten Größen sind nun ortsabhängig, also

$$p = p(\mathbf{x}), \quad T = T(\mathbf{x}), \quad \varrho(\mathbf{x}), \quad u(\mathbf{x})$$

Die makroskopischen Größen können durch Integration der mikroskopischen berechnet werden

$$N = \int_V d^3 x \varrho(\mathbf{x})$$

$$U = \int_V d^3 x \varrho(\mathbf{x}) u(\mathbf{x})$$

Die Ortsabhängigkeit induzierter Ströme drückt sich wie folgt aus

$$\mathbf{w}(\mathbf{r}, t) = -\kappa \nabla T$$

Dabei ist κ

$$\kappa = v^2 c_v \frac{T}{3}$$

Dies ist gültig für schwache Störungen: „linear response theory“

Die Energieerhaltung verlangt

$$\varrho \frac{\partial}{\partial t} u(\mathbf{r}, t) + \nabla \cdot \mathbf{w}(\mathbf{r}, t) = 0$$

Wir wissen aber

$$\begin{aligned} \varrho du &= c_v dT \\ \Rightarrow \frac{\partial U}{\partial t} &= \frac{c_v}{\varrho} \frac{\partial T}{\partial t} \\ \Rightarrow \frac{\partial T}{\partial t} &= -\frac{1}{c_v} \nabla \cdot \mathbf{w} = \frac{\kappa}{c_v} \nabla^2 T \\ &= D \nabla^2 T \end{aligned}$$

Dies ist eine Wärmeleitungsgleichung bzw. *Diffusionsgleichung*.

Wir lösen die Wärmeleitungsgleichung durch Fourier-Transformation.

$$\mathcal{T}(k, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} T(x, t) e^{ikx} dx$$

Erinnerung: Fourier-Transformation von Ableitungen.

$$g(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{i\omega x} dx$$

$$g_1(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{df(x)}{dx} e^{i\omega x} dx$$

durch partielle Integration finden wir

$$g_1(\omega) = \left[\frac{e^{i\omega x}}{\sqrt{2\pi}} f(x) \right]_{-\infty}^{\infty} - \frac{i\omega}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{i\omega x} dx$$

Für $x \rightarrow \pm\infty$ verschwindet $f(x)$, somit

$$g_1(\omega) = -i\omega g(\omega)$$

also für die n -te Ableitung gilt dann

$$g_n(\omega) = (-i\omega)^n g(\omega)$$

Wenden wir dies an auf unsere Differentialgleichung

$$\frac{\partial \mathcal{T}(k, t)}{\partial t} = \frac{\kappa}{c_v} (-ik)^2 \mathcal{T}(k, t) = -\frac{\kappa}{c_v} k^2 \mathcal{T}(k, t)$$

Sortieren führt auf

$$\frac{\partial \mathcal{T}(k, t)}{\mathcal{T}(k, t)} = -\frac{\kappa}{c_v} k^2 dt$$

Integrieren liefert

$$\boxed{\mathcal{T}(k, t) = C(k) e^{-\frac{\kappa}{c_v} k^2 t}}$$

wobei $C(k)$ eine Integrationskonstante ist, von k abhängen kann und durch Anfangsbedingung $\mathcal{T}(k, 0) = C(k)$ bestimmt werden kann, mittel Fourier-Transformation von $\mathcal{T}(x, 0)$.

Der Einfachheit halber nehmen wir eine Delta-förmige Anfangsbedingung der Temperaturverteilung an.

$$\mathcal{T}(k, 0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} T(x, 0) e^{ikx} dx$$

wobei $T(x, 0) = \delta(x)$. Um die Lösung für den Wärmefluss zu erhalten führen wir die Rücktransformation durch

$$T(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} C e^{-ikx} e^{-\frac{\kappa}{c_v} k^2 t} dk$$

Im Gleichgewicht muss $\partial_T H = 0$ sein. Insbesondere bedeutet dies

$$\log f(\mathbf{p}) + \log f(\mathbf{p}_1) = \log f(\mathbf{p}') + \log f(\mathbf{p}'_1).$$

Im Gleichgewicht ist somit $\log f(\mathbf{p})$ eine Erhaltungsgröße. Anderserseits sind aber auch Teilchen-, Impuls- und Energiedichte erhalten. Somit muss $f(\mathbf{p})$ eine Linearkombination der erhaltenen Größen sein, also

$$\begin{aligned} \log f(\mathbf{p}) &= A \cdot 1 + \mathbf{B} \cdot \mathbf{p} + C \cdot \mathbf{p}^2 \\ &= \log a - \frac{C}{2m} (\mathbf{p} - \mathbf{p}_0)^2 \end{aligned}$$

wobei $\mathbf{B} = C \mathbf{p}_0/m$ ist und somit

$$f(\mathbf{p}) = n \left(\frac{1}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{(\mathbf{p} - \mathbf{p}_0)^2}{2m k_B T} \right) \quad (10.2)$$

10.1 Boltzmannsche H-Theorem

Es sei $\Phi[\mathbf{p}, f]$ gegeben, sowie

$$\varrho_\Phi = \int f(\mathbf{p}) \Phi[\mathbf{p}, f(\mathbf{p})] d^3 \mathbf{p}. \quad (10.3)$$

Wir betrachten die zeitliche Ableitung

$$\begin{aligned} \partial_t \varrho_\Phi(t) &= - \int d^3 \mathbf{p} d^3 \mathbf{p}' d^3 \mathbf{p}_1 d^3 \mathbf{p}'_1 w_{\mathbf{p}' \mathbf{p}_1; \mathbf{p} \mathbf{p}'_1} [f(\mathbf{p}_1) f(\mathbf{p}) - f(\mathbf{p}'_1) f(\mathbf{p}')] \\ &\quad \times \frac{1}{4} [\tilde{\Phi}[\mathbf{p}, f(\mathbf{p})] + \tilde{\Phi}[\mathbf{p}_1, f(\mathbf{p}_1)] - \tilde{\Phi}[\mathbf{p}', f(\mathbf{p}')] - \tilde{\Phi}[\mathbf{p}'_1, f(\mathbf{p}'_1)]] \end{aligned} \quad (10.4)$$

wobei $\tilde{\Phi} = \Phi + f \partial_f \Phi$.

Bemerkung:

$$\Phi = 1 : \quad \partial_t \varrho_\Phi = 0 \quad \text{Teilchenzahl} \quad \int f(\mathbf{p}) d^3 \mathbf{p} = n$$

$$\Phi = \mathbf{p} : \quad \partial_t \varrho_\Phi = 0 \quad \text{Impulserhaltung} \quad \int f(\mathbf{p}) \mathbf{p} d^3 \mathbf{p} = \mathbf{P}$$

$$\Phi = \mathbf{p}^2 : \quad \partial_t \varrho_\Phi = 0 \quad \text{Energieerhaltung} \quad \int \frac{\mathbf{p}^2}{2m} f(\mathbf{p}) d^3 \mathbf{p} = E$$

Für $\Phi = \log f$ folgt

$$\begin{aligned} H(t) &= \varrho_\Phi(t) \\ &= \int f \log f d^3 \mathbf{p} \\ \implies \partial_t \varrho_\Phi &= 0 \end{aligned}$$

Wir rekonstruieren indem wir je einen Viertel der vier Varianten nehmen und addieren, d.h.

$$\begin{aligned} \partial_t \varrho_\Phi(t) &= \int \omega_{\mathbf{p}'\mathbf{p}_1; \mathbf{p}\mathbf{p}_1} [f(\mathbf{p}_1)f(\mathbf{p}) - f(\mathbf{p}'_1)f(\mathbf{p}'_1)] \\ &\quad \times \frac{1}{4} [\bar{\phi}(\mathbf{p}) + \bar{\phi}(\mathbf{p}_1) - \bar{\phi}(\mathbf{p}') - \bar{\phi}(\mathbf{p}'_1)] d\mathbf{p}d\mathbf{p}'d\mathbf{p}_1d\mathbf{p}'_1 \quad (10.1) \end{aligned}$$

Dieses Resultat ist äußerst zweckmäßig, denn indem wir für $\Phi = 1$, $\Phi = p_i$ und $\Phi = p^2$ einsetzen, sehen wir, dass die Teilchendichte, die Impulsdichte und die Energiedichte unter Stößen erhalten sind. Zudem finden wir mit der Definition $\Phi = \log f$, dass

$$\bar{\phi} = \log f + 1.$$

Der hinterste Term in Gleichung (10.1) wird somit zu:

$$[\dots] = \log \frac{f(\mathbf{p})f(\mathbf{p}_1)}{f(\mathbf{p}')f(\mathbf{p}'_1)}.$$

Wir erhalten eine Funktion der Form

$$(x - y) \log \frac{x}{y} \geq 0,$$

wobei $x = f(\mathbf{p})f(\mathbf{p}_1)$ und $y = f(\mathbf{p}')f(\mathbf{p}'_1)$. Es zeigt sich somit, dass

$$\partial_t \varrho_\Phi(t) \leq 0.$$

Diese Dichte kann nur abnehmen.

Ausblick zum Boltzmannschen H-Theorem

$$H(t) = \int f(\mathbf{p}) \log f(\mathbf{p}) d\mathbf{p}$$

So gilt

$$\partial_t H(t) \leq 0$$

Bemerkung: Wir können

$$s(t) = -k_B \int f(\mathbf{p}) \log f(\mathbf{p}) d^3\mathbf{p}$$

als Entropiedichte interpretieren.

Quadratisches Ergänzen des Exponenten führt auf eine Gauß-Funktion, deren Fourier-Transformation bekannt ist.

$$= \frac{C}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{c_v}{4kt}x^2} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left\{-\frac{\kappa t}{c_v}\left(k + \frac{ic_v}{2\kappa t}x\right)^2\right\}$$

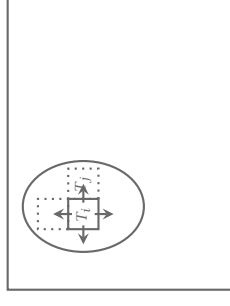
$$T(x, t) = \frac{C}{\sqrt{\frac{2\kappa t}{c_v}}} \exp\left[-\frac{c_v}{4\kappa t}x^2\right]$$

Dies ist die Lösung der **Wärmeleitungsgleichung**.

Wärmeleitung

Wir haben die reine Diffusion zum Wärmetransport betrachtet und die Konvektion vernachlässigt. Es gibt also keine Strömung. Außerdem

- ▶ $\varrho = \text{const}$
- ▶ $d\mathbf{u} = \delta Q = c_v dT$ und $\delta W = p dV = 0$
- $\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial T}{\partial t} c_v$



- ▶ 37 Illustration zur Wärmeleitungsgleichung.

Im Zeitschritt Δt ist

$$\Delta Q = \sum_{(i,j)} Q_{ij}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} Q &= \frac{\partial}{\partial t} \int_V d^3r \varrho u(\mathbf{r}, t) \\ &= \int_V d^3r \frac{\partial}{\partial t} \varrho u(\mathbf{r}, t) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} Q &= - \int_A d\mathbf{n} \mathbf{w} \\ &= - \int_V d\mathbf{r} \operatorname{div} \mathbf{w} \end{aligned}$$

¹(i, j) bedeutet: Benachbarte i und j .

$$\int d^3r \left[\varrho \frac{\partial}{\partial t} u(\mathbf{r}, t) + \nabla \cdot \mathbf{w} \right] = 0$$

$$\varrho \frac{\partial}{\partial t} u(\mathbf{r}, t) + \nabla \cdot \mathbf{w} = 0$$

Linear response „schwache Treiber“:

- ▶ $\mathbf{w} = -\kappa \nabla T$
- ▶ $\frac{\partial}{\partial t} u = c_v \frac{\partial}{\partial t} T$
- ▶ $\frac{\partial}{\partial t} T = \mathcal{D} \nabla^2 T$
- ▶ Thermoelektrische Effekte in geladenen Elektronensystemen
- ▶ Falls wir einen Wärmestrom \mathbf{w} haben, so erhalten wir automatisch auch einen Entropiestrom \mathbf{j}_S

$$\mathbf{j}_S = \frac{\mathbf{w}}{T} \quad (8.1)$$

- ▶ $\frac{\partial U}{\partial t} = \frac{\partial Q}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{w}$
- ▶ $\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{\varrho}{T} \frac{\partial U}{\partial t} = -\frac{1}{T} \nabla \cdot \mathbf{w} = -\nabla \cdot \mathbf{j}_S + \kappa \frac{(\nabla T)^2}{T^2}$
- ▶ $\nabla \cdot \mathbf{j}_S = \nabla \cdot \frac{\mathbf{w}}{T} = \frac{1}{T} \nabla \cdot \mathbf{w} + \mathbf{w} \nabla \left(\frac{1}{T} \right) = \frac{1}{T} \nabla \cdot \mathbf{w} - \frac{1}{T^2} (\nabla T) \mathbf{w} = \frac{1}{T} \nabla \cdot \mathbf{w} + \frac{\kappa (\nabla T)^2}{T^2}$
- ▶ $dU = T dS$
- ▶ $\frac{\partial U}{\partial t} = T \frac{\partial S}{\partial t}$
- ▶ $\frac{\partial S}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}_S = \kappa \frac{(\nabla T)^2}{T^2}$

Falls $\nabla T \neq 0$ ist die Entropie nicht erhalten. Entropie-Quelle

$$\varrho = \kappa \frac{(\nabla T)^2}{T^2} \leq 0$$

Entropie wird erzeugt. Die Entropie nimmt konstant zu und erreicht den maximalen Wert im Gleichgewicht mit $\nabla T = 0$.

Aus der Zeitumkehr und der Parität folgt die TP -Symmetrie:

$$w_{\mathbf{p}'\mathbf{r}';\mathbf{p}\mathbf{r}_1} = w_{\mathbf{p}\mathbf{r}_1;\mathbf{p}'\mathbf{r}'}$$

Damit erhalten wir

$$\partial_t f(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t) + \dot{\mathbf{q}} \nabla_{\mathbf{q}} f(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t) + \dot{\mathbf{p}} \nabla_{\mathbf{p}} f(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t)$$

$$= - \int w_{\mathbf{p}\mathbf{r}_1;\mathbf{p}'\mathbf{r}'} [f(\mathbf{p}) f(\mathbf{p}_1) - f(\mathbf{p}') f(\mathbf{p}'_1)] d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}'_1 d\mathbf{p}'$$

Durch Verwendung der Homogenität, also

- ▶ keine Kräfte, d.h. $\dot{\mathbf{p}} = 0$

- ▶ f unabhängig von \mathbf{q} , d.h. $f(\mathbf{p})$ und somit $f(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \equiv f(\mathbf{p})$

Wir führen $\Phi(\mathbf{p}, f)$ ein und analysieren die Zeitentwicklung und ihre assoziierte Dichte $\varrho_\Phi(t)$,

$$\varrho_\Phi(t) \equiv \int f(\mathbf{p}, t) \Phi[\mathbf{p}, f(\mathbf{p}, t)] d^3\mathbf{p}$$

▶ **Beispiel** Teilchendichte:

$$\Phi = 1 \implies \varrho_\Phi = \int f(\mathbf{p}) d^3\mathbf{p} = n$$

Gesamtimpuls:

$$\Phi = \mathbf{p} \implies \varrho_\Phi = \int f(\mathbf{p}) \mathbf{p} d^3\mathbf{p} = \mathbf{P}$$

Entropiedichte:

$$\Phi = \log f \implies \varrho_\Phi = \int f(\mathbf{p}) \log f d^3\mathbf{p}$$

Wir untersuchen die zeitliche Abhängigkeit von $\varrho_\Phi(t)$ (und erhalten vier äquivalente Varianten):

$$\partial_t \varrho_\Phi(t) = \partial_t \int \Phi(\mathbf{p}, f) f d^3\mathbf{p}$$

$$= \int \left[\Phi(\mathbf{p}, f) + \frac{\partial \Phi(\mathbf{p}, f)}{\partial f} f \right] \frac{\partial f}{\partial t} d^3\mathbf{p}$$

$$\stackrel{= \Phi}{=} \int w_{\mathbf{p}'\mathbf{r}';\mathbf{p}\mathbf{r}_1} \bar{\Phi}[\mathbf{p}'] [f(\mathbf{p}') f(\mathbf{p}'_1) - f(\mathbf{p}) f(\mathbf{p}_1)] d\mathbf{p} d\mathbf{p}' d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}'_1$$

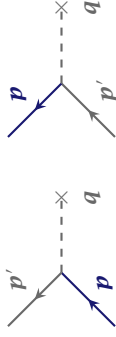
$$= \int w_{\mathbf{p}'\mathbf{r}';\mathbf{p}\mathbf{r}_1} \bar{\Phi}[\mathbf{p}'] [f(\mathbf{p}_1) f(\mathbf{p}') - f(\mathbf{p}) f(\mathbf{p}_1)] d\mathbf{p} d\mathbf{p}' d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}'_1$$

$$= \int w_{\mathbf{p}'\mathbf{r}';\mathbf{p}\mathbf{r}_1} \bar{\Phi}[\mathbf{p}'] [f(\mathbf{p}_1) f(\mathbf{p}) - f(\mathbf{p}') f(\mathbf{p}')] d\mathbf{p} d\mathbf{p}' d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}'_1$$

$$= \int w_{\mathbf{p}'\mathbf{r}';\mathbf{p}\mathbf{r}_1} \bar{\Phi}[\mathbf{p}'] [f(\mathbf{p}) f(\mathbf{p}_1) - f(\mathbf{p}') f(\mathbf{p}'_1)] d\mathbf{p} d\mathbf{p}' d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}'_1$$

- ▶ $f(\mathbf{p}, \mathbf{q})$: Wahrscheinlichkeit ein Teilchen zur Zeit t am Ort \mathbf{q} mit Impuls \mathbf{p} zu finden.
- ▶ $f(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t) = N \int d^3 p_2 \dots d^3 p_N d^3 q_2 \dots d^3 q_N \varrho(\mathbf{p}, \mathbf{q})$
- ▶ $D_t f = \partial_t f + \dot{\mathbf{q}} \nabla_{\mathbf{q}} f + \dot{\mathbf{p}} \nabla_{\mathbf{p}} f = \frac{\partial f}{\partial t} \Big|_{\text{Stöße}}$

Streuung an Defektpotentialen:



- ▶ 38 Der interessante Impuls ist eingefärbt.

Die Streurrate ergibt sich aus Fermis Goldener Regel

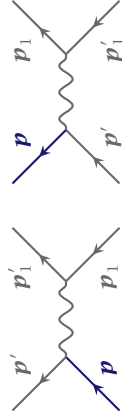
$$w_{\mathbf{p}', \mathbf{p}} \approx \frac{2\pi}{\hbar} N_{\text{imp}} |\langle \mathbf{p}' | V_{\text{imp}} | \mathbf{p} \rangle|^2 \delta(\varepsilon_{\mathbf{p}'} - \varepsilon_{\mathbf{p}})$$

$$w_{\mathbf{p}', \mathbf{p}} = w_{\mathbf{p}, \mathbf{p}'}$$

wegen der Zeitumkehrinvarianz des Prozesses.

$$\partial_t f|_{\text{Stöße}} = - \int d\mathbf{p}' w_{\mathbf{p}', \mathbf{p}} f(\mathbf{p}) + \int d\mathbf{p}' w_{\mathbf{p}, \mathbf{p}'} f(\mathbf{p}')$$

$$= - \int d\mathbf{p}' w_{\mathbf{p}', \mathbf{p}} [f(\mathbf{p}) - f(\mathbf{p}')]]$$



- ▶ 39 Verallgemeinerung auf Zwei-Teilchen-Stöße.

Für Streuprozesse zwischen den Teilchen, siehe Abb. 39 gilt demnach:

$$\partial_t f(\mathbf{p})|_{\text{Stöße}} = - \int d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}'_1 d\mathbf{p}'_2 d\mathbf{p}_2 w_{\mathbf{p}, \mathbf{p}'; \mathbf{p}'_1, \mathbf{p}_1} f_2(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1) + \int d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}'_1 d\mathbf{p}'_2 d\mathbf{p}_2 w_{\mathbf{p}', \mathbf{p}'; \mathbf{p}'_1, \mathbf{p}_1} f_2(\mathbf{p}', \mathbf{p}'_1)$$

Bei der 2 Teilchen Streuung ist die Energie- und der Impuls erhalten.

$$w_{\mathbf{p}', \mathbf{p}'; \mathbf{p}, \mathbf{p}} = w_{\mathbf{p}, \mathbf{p}; \mathbf{p}', \mathbf{p}'}$$

$$w_{\mathbf{p}', \mathbf{p}'; \mathbf{p}, \mathbf{p}} = w_{-\mathbf{p} - \mathbf{p}_1; -\mathbf{p}' - \mathbf{p}'_1}$$

$$w_{\mathbf{p}', \mathbf{p}'; \mathbf{p}, \mathbf{p}} = w_{-\mathbf{p}' - \mathbf{p}'_1; -\mathbf{p} - \mathbf{p}_1}$$

Rotationssymmetrie
Zeitumkehr T
Parität P

9 Statistische Beschreibung

Ein Zustand im System ist beschrieben durch einen $2 \cdot d \cdot N$ -dimensionalen Vektor (\mathbf{p}, \mathbf{q}) im $6N$ -dimensionalen Zustandsraum Γ . Jedes Teilchen ist durch den Impuls \mathbf{p}_i und die Ortskoordinate \mathbf{q}_i beschrieben.

$$(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \equiv \{\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N, \mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N\} \in \Gamma$$

Es gilt $N \sim 10^{23}$. Die Zeitevolution ist bestimmt durch die Hamiltonfunktion $H(\mathbf{p}, \mathbf{q})$. Die Dynamik liefern die Hamiltonschen Bewegungsgleichungen, diese lauten

$$\dot{\mathbf{p}}_i = - \frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}_i}$$

$$\dot{\mathbf{q}}_i = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i}$$

▶ **Beispiel** Beispiel für eine Hamiltonfunktion:

$$H = T + V$$

$$= \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^N V_{\text{Trap}}(\mathbf{q}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j)$$

Das Wechselwirkungspotential ist z. B. ein Lennard-Jones-Potential. ◀

Beobachtbare Größen sind zeitliche Mittelwerte

$$\overline{\mathcal{M}} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt \mathcal{M}[(\mathbf{p}(t), \mathbf{q}(t))]$$

Da es unmöglich ist die Zeitevolution exakt auszurechnen benutzen wir einen statistischen Zugang.

$$\varrho(\mathbf{p}, \mathbf{q}) d\mathbf{p}^{3N} d\mathbf{q}^{3N}$$

ist die Wahrscheinlichkeit das System im Phasenraumvolumen $d\mathbf{p}^{3N} d\mathbf{q}^{3N}$ um den Punkt (\mathbf{p}, \mathbf{q}) vorzufinden.

In der statistischen Beschreibung wird die Messgröße bestimmt durch

$$\langle \mathcal{M} \rangle = \frac{\int d\mathbf{p}^{3N} d\mathbf{q}^{3N} \varrho(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \mathcal{M}(\mathbf{p}, \mathbf{q})}{\int d\mathbf{p}^{3N} d\mathbf{q}^{3N} \varrho(\mathbf{p}, \mathbf{q})}$$

den **Ensemble Mittelwert**.

Die Grundidee der statistischen Mechanik ist es $\varrho(p, q)$ zu bestimmen, sodass $\overline{\mathcal{M}^t} = \langle \mathcal{M} \rangle$

Für festes Volumen V , Teilchenzahl N und Energie E (einem isolierten System) reduziert sich die Dichtefunktion zu

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

Ergodenhypothese Die Trajektorie $(p(t), q(t))$ durchläuft den gesamten Phasenraum gleichmäßig, d. h. jeder Punkt wird erreicht mit gleicher Wahrscheinlichkeit. ✕

1.) Entwickle die Thermodynamik für verschiedene Ensembles.

2.) Verallgemeinerung für die Quantenmechanik.

3.) Kinetische Gastheorie. (Vereinfachung für ϱ)

Liouville'sches Theorem Für die Dichteänderung der Dichtefunktion $\varrho(q, p, t)$ in einem Volumen $\omega \in \Gamma$ gilt

$$\begin{aligned} \frac{d\varrho}{dt} &= 0 = \frac{\partial \varrho}{\partial t} + \{ \varrho, H \} \\ &= \frac{\partial \varrho}{\partial t} + (\dot{p} \quad \dot{q}) \begin{pmatrix} \nabla p \\ \nabla q \end{pmatrix} \varrho \end{aligned} \quad \times$$

BEWEIS

$$\begin{aligned} \int_{\omega \in \Gamma} d\omega \frac{\partial \varrho}{\partial t} &= - \int_{\partial \omega} d\sigma \begin{pmatrix} \dot{p} & \dot{q} \end{pmatrix} \varrho \\ &= - \int_{\omega} d\omega \begin{pmatrix} \nabla p & \nabla q \end{pmatrix} [(\dot{p} \quad \dot{q}) \varrho] \\ \frac{\partial \varrho}{\partial t} &= - (\nabla p \quad \nabla q) [(\dot{p} \quad \dot{q}) \varrho] \\ &= \sum_{i=1}^{3N} \left[- \frac{\partial p_i \varrho}{\partial p_i} - \frac{\partial q_i \varrho}{\partial q_i} \right] \end{aligned}$$

Aus der klassischen Mechanik ist bekannt

$$\begin{aligned} \frac{\partial p_i}{\partial p_i} &= 0 & \frac{\partial H}{\partial q_i} &= -\dot{p}_i \\ \frac{\partial q_i}{\partial q_i} &= 0 & \frac{\partial H}{\partial p_i} &= \dot{q}_i \\ \frac{\partial q_i}{\partial q_i} &= 0 & \frac{\partial H}{\partial p_i} &= \dot{q}_i \end{aligned}$$

damit

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varrho}{\partial t} &= \sum_{i=1}^{3N} \left[-\dot{p}_i \frac{\partial \varrho}{\partial p_i} - \dot{q}_i \frac{\partial \varrho}{\partial q_i} \right] \\ &= \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial \varrho}{\partial p_i} - \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial \varrho}{\partial q_i} \right] \\ &= - \{ \varrho, H \} \end{aligned}$$

10 Kinetische Gastheorie

Wir definieren uns die Einteilchen-Verteilungsfunktion

$$f(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t) = N \int d^3 \mathbf{p}_2 \dots d^3 \mathbf{p}_N d^3 \mathbf{q}_2 \dots d^3 \mathbf{q}_N \varrho(\mathbf{p}, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N, \mathbf{q}, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N)$$

f ist die Anzahl der Teilchen am Ort \mathbf{q} mit Impuls \mathbf{p} .

$$f_2(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, t) = \frac{N(N-1)}{2} \int d^3 \mathbf{p}_3 \dots d^3 \mathbf{p}_N d^3 \mathbf{q}_3 \dots d^3 \mathbf{q}_N$$

Forderung des molekularen Chaos $\rightarrow \approx f(\mathbf{p}_1, \mathbf{q}_1) f(\mathbf{p}_2, \mathbf{q}_2)$

Es gilt die Normierung

$$\int d\mathbf{p} d\mathbf{q} f(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t) = N$$

In einem homogenen System ohne Stöße zwischen den Teilchen.

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{p} f(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t) &= n(\mathbf{q}, t) = \frac{N}{V} \\ \frac{d f(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)}{dt} &= \frac{\partial f}{\partial t} + \dot{\mathbf{q}} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{q}} + \dot{\mathbf{p}} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} = 0 \end{aligned}$$

Es findet aber auch eine Impulsverteilung durch Stöße statt. Wir erhalten daraus die

Boltzmann-Transportgleichung

$$\partial_t f + \dot{\mathbf{q}} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{q}} + \dot{\mathbf{p}} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} = \frac{\partial f}{\partial t} \Big|_{\text{Stöße}}$$

Wiederholung zur kinetischen Gastheorie: \rightarrow Dichtefunktion $\varrho(p_1, \dots, p_{3n}, q_1, \dots, q_{3n}, t)$

- \rightarrow innere Energie $\mathcal{M} = H$ Hamiltonfunktion
- \rightarrow kinetische Energie $\mathcal{M} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i}$
- \rightarrow Druck und Fläche
- $\rightarrow \langle \mathcal{M} \rangle = \int d^{3N} p d^{3N} q \varrho(p, q) \mathcal{M}(p, q)$
- \rightarrow Nahe am Gleichgewicht

$$\langle \mathcal{M} \rangle = \overline{\mathcal{M}^t}$$

Ein-Teilchen-Verteilungsfunktion: