

Statistische Physik

Owe Philipsen

Goethe-Universität Frankfurt am Main – Wintersemester 2020/21

Version: 18. Februar 2021

Inhaltsverzeichnis

1	Grundprinzipien der Statistischen Physik	4
1.1	Der Phasenraum	5
1.2	Zeitliche Mittelwerte	8
1.3	Die statistische Verteilung	10
1.4	Statistische Unabhängigkeit	12
1.5	Fluktuationen	13
1.6	Das Liouville-Theorem	14
1.7	Das mikrokanonische Ensemble	16
1.8	Grundprinzipien Quantenstatistik	19
1.9	Zeitentwicklung der Dichtematrix	24
1.10	Das mikrokanonische Ensemble in der QM	25
1.11	Die Entropie	27
1.12	Die Entropie in der klassischen Statistik	29
1.13	Physikalische Bedeutung der Entropie: 2. Hauptsatz	30
2	Thermodynamik	33
2.1	Die Temperatur	33
2.2	Quasistatische und adiabatische Prozesse	35
2.3	Der Druck	37
2.4	Arbeit und Wärmemenge	40
2.5	Die thermodynamischen Potenziale	43
2.6	Umrechnung zwischen Variablenpaaren	46
2.7	Der 2. Hauptsatz, thermodynamische Formulierung	49
2.8	Der Carnot-Prozess	52
2.9	Die absolute Temperaturskala	55
2.10	Thermodynamische Ungleichungen	57
2.11	Das Nernst'sche Theorem, 3. Hauptsatz	59
2.12	Abhängigkeit von der Teilchenzahl	61
2.13	Lösungskonzept Statistische Physik, mikrokanonisch	63
3	Kanonisches und Großkanonisches Ensemble	64
3.1	Die Gibbs'sche oder kanonische Verteilung	64
3.2	Die Maxwell-Verteilung in der klassischen Statistik	68
3.3	Die Zustandsgleichung des idealen Gases	71
3.4	Das Gibbs-Paradox der klassischen Statistik	72
3.5	Kanonisches Ensemble der klassischen Statistik	75
3.6	Das großkanonische Ensemble	76
3.7	Das ideale Gas aus dem großkanonischen Ensemble	79
3.8	Teilchenfluktuationen, großkanonisch	80

4	Ideale Gase	82
4.1	Die Boltzmann-Verteilung	82
4.2	Stöße von Molekülen	85
4.3	Freie Energie und Zustandsgleichung des Boltzmann-Gases	87
4.4	Der Gleichverteilungssatz	90
4.5	Einatomige Gase	92
5	Ideale Quantengase	95
5.1	Mehrteilchen-Schrödingergleichung	95
5.2	Ununterscheidbare Teilchen und Pauli-Prinzip	96
5.3	Die Fermi-Verteilung	99
5.4	Die Bose-Verteilung	101
5.5	Ideale Fermi- und Bose-Gase	103
5.6	Fermi-Gas bei niedriger Temperatur, hoher Dichte	107
5.7	Magnetismus eines Elektronengases im schwachen Feld	112
5.8	Bose-Einstein-Kondensation	117
5.9	Die Wärmestrahlung	123
6	Näherungsmethoden	128
6.1	Thermodynamische Störungstheorie, klassisch	128
6.2	Thermodynamische Störungstheorie, QM	130
7	Phasenübergänge	131
7.1	Phasengleichgewicht und Phasendiagramme	131
7.2	Die Gibbs'sche Phasenregel	134
7.3	Thermodynamische Beschreibung von Phasenübergängen	135
7.4	Kritische Endpunkte	138
7.5	Van der Waals Zustandsgleichung und Flüssig-Gas-Übergang	141
7.6	Kritische Phänomene	145
7.7	Phasenübergänge aus der Zustandssumme	148

1 Grundprinzipien der Statistischen Physik

- Gegenstand der Statistischen Physik und Thermodynamik:
Gesetze, die Eigenschaften makroskopischer Körper/Systeme beschreiben
- Makroskopischer Körper:
System aus kolossal vielen Teilchen (Atome, Moleküle)
Größenordnung: Avogadro-Zahl $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$
 N_A Teilchen entsprechen 1 mol Stoffmenge; z.B. 1 mol H₂O wiegt 18 g
Zugehöriges Volumen: $V = N_A \cdot V_{\text{Teilchen}}$
Thermodynamischer Limes: $N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty$ mit $N/V = \text{konst.}$
Beispiele: starre und elastische Körper, Gase, Flüssigkeiten, ...
- Thermodynamik: historisch älter, rein phänomenologisch, makroskopisch
- Statistische Physik: Reduktion von $\sim 10^{23}$ Freiheitsgraden auf einige wenige messbare makroskopische Größen, die thermodynamischen Gesetzen gehorchen
⇒ Brücke von mikroskopischer Dynamik zu makroskopischen Eigenschaften
⇒ Informationsverlust ⇒ Wahrscheinlichkeitscharakter der Gesetze

Aber: präzise thermodynamische Vorhersagen möglich!
- Mikroskopische Welt: Quantenmechanik!
⇒ benötigt statistische Quantenmechanik/Quantenstatistik
⇒ klassischer Limes führt auf klassische Statistik
Herleitung/Darstellung meist umgekehrt: 1. klassisch, 2. QM

Annahme für 1.:

N_A Teilchen genügen der klassischen Mechanik, Kraftgesetz ihrer WW bekannt

Exakte Beschreibung:

2 N_A gekoppelte Dgl. 1. Ordnung f. Ort und Impuls

2 N_A Anfangsbedingungen

Im Allgemeinen nicht praktisch lösbar!

(Ausnahme: Abb. auf niederdim. Systeme, z. B. starrer Körper)

Aber: \exists statistische/thermodynamische Gesetze, die durch die große Teilchenzahl *bedingt* sind; diese verlieren ihren Sinn bei Übergang zu wenigen Teilchen

Thermodynamische Größen:

Teilchenzahl N , Energie E , Volumen V ,
wie in der Mechanik

Druck P , Temperatur T , Entropie S , ...
thermodynamisch, ohne Entsprechung in Mechanik

1.1 Der Phasenraum

Vgl. Mechanik 2: Betrachte klassisches mechanisches System aus N Teilchen mit s Freiheitsgraden, isoliert (d.h. E , N konstant)

Generalisierte Koordinaten: $\vec{q} = (q_1, \dots, q_s)$

Generalisierte Impulse: $\vec{p} = (p_1, \dots, p_s)$

Bsp.: System ohne Zwangsbedingungen in 3d, $s = 3N$

$$\vec{q} = (x^{(1)}, y^{(1)}, z^{(1)} \dots, x^{(N)}, y^{(N)}, z^{(N)}) \quad (1.1)$$

$$\vec{p} = (p_x^{(1)}, p_y^{(1)}, p_z^{(1)} \dots, p_x^{(N)}, p_y^{(N)}, p_z^{(N)}) \quad (1.2)$$

Zustand des Systems zu jedem Zeitpunkt t vollständig durch $\vec{q}(t), \vec{p}(t)$ bestimmt

Def.: Die generalisierten Koordinaten und Impulse spannen den $2s$ -dimensionalen Phasenraum Γ auf. Jedem Zustand des Systems entspricht ein $2s$ -dim. Phasenraumvektor

$$\vec{\pi} = (\vec{q}, \vec{p}) = (q_1, \dots, q_s, p_1, \dots, p_s) \quad (1.3)$$

Volumenelement Phasenraum:

$$dpdq = dp_1, \dots, dp_s dq_1, \dots, dq_s \quad (1.4)$$

Exakte Bewegung:

Hamilton'sche Bewegungsgleichung:

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad \dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad i = 1, \dots, s \quad (1.5)$$

mit Hamiltonfunktion:

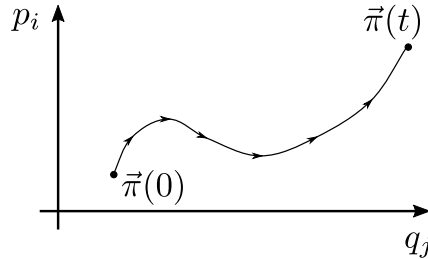
$$H = H(\vec{\pi}) = H(\vec{q}, \vec{p}) \quad (1.6)$$

und

$$\frac{\partial H}{\partial t} = 0, \quad H = T + V = E = \text{const.} \quad (1.7)$$

(keine äußeren Kräfte, keine zeitabhängigen Zwangsbedingungen)

Lösung $\vec{\pi}(t)$ ist die Phasenraumtrajektorie des Systems:

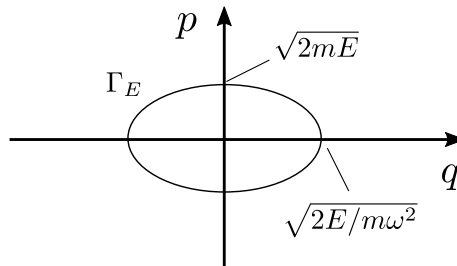


Energieerhaltung: Phasenraumtrajektorien liegen im Unterraum $\Gamma_E \subset \Gamma$

$$\Gamma_E = \{\vec{\pi} \in \Gamma \mid H(\vec{\pi}) = E\} \quad (1.8)$$

Illustration: Harmonischer Oszillator in 1d (kein thermodynamisches System!)

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 q^2 = E = \text{const.}, \quad \Gamma = \{\vec{\pi} = (q, p)\}, \quad 2\text{d} \quad (1.9)$$



Jede physikalische Observable ist durch Angabe von $\pi(t), t$ eindeutig bestimmt

Sei f eine skalare makroskopische Observable, $f = f(\vec{\pi}, t)$

Aus Mechanik 2:

$$\frac{df}{dt} = \{f, H\} + \frac{\partial f}{\partial t} \quad (1.10)$$

mit Poissonklammer:

$$\{f, H\} = \sum_{j=1}^s \left(\frac{\partial f}{\partial q_j} \frac{\partial H}{\partial p_j} - \frac{\partial f}{\partial p_j} \frac{\partial H}{\partial q_j} \right) \quad (1.11)$$

Wegen Energieerhaltung \Leftrightarrow Translationsinvarianz in t folgt

$$\frac{\partial f}{\partial t} = 0, \quad \Rightarrow \quad \frac{df}{dt} = \underbrace{\{f, H\}}_{\text{Funktion von } \vec{\pi}(t)} \quad (1.12)$$

Problem: $\vec{\pi}(t)$ für thermodynamisches System im Allgemeinen nicht auffindbar!

Ausweg: Für viele physikalische Fragen zum makroskopischen Körper als Ganzes ist die Kenntnis von $\vec{\pi}(t)$ nicht notwendig

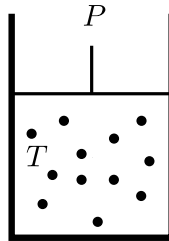
1.2 Zeitliche Mittelwerte

Empirisch: Makroskopische Eigenschaften von isolierten Körpern als Ganzes, oder makroskopische Teile davon, sind über hinreichend lange Zeiträume beobachtet praktisch konstant, d. h. gleich ihren Mittelwerten. Z.B. Observable f :

$$\bar{f} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T f(\vec{\pi}(t)) dt \quad (1.13)$$

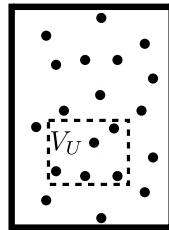
Merkliche Abweichungen (Fluktuationen) sind im Allgemeinen klein und sehr selten.

Bsp.: a) Gas im Zylinder



P, V bei festem T abhängig von der Anzahl der Moleküle mit $p_z > 0$
 \Rightarrow wg. hoher Anzahl der Moleküle nahezu konstant

b) Energie einer Gasmenge



Untersystem: klein gegen Gesamtsystem $V_U \ll V$, aber selbst makroskopisch,
 (nicht abgeschlossen, Teilchen- und Energieaustausch mit Umgebung!)

Für $\sim \frac{1}{100}$ mol eines Gases, in Kontakt mit dem Rest, ist die relative Größe typischer Energiefluktuationen (Standardabweichung) etwa

$$\frac{\Delta E_U}{\bar{E}_U} = \frac{\sqrt{E_U^2 - (\bar{E}_U)^2}}{\bar{E}_U} \sim 10^{-10} \quad (1.14)$$

Befindet sich ein abgeschlossenes makroskopisches System in einem stationären Zustand, in dem für einen beliebigen makroskopischen Teil von ihm die makroskopischen physikalischen Größen mit hoher Genauigkeit gleich ihren Mittelwerten sind, d.h. $f(t) \approx \bar{f}$, so ist es im statistischen oder thermodynamischen Gleichgewicht.
⇒ **Statistische Physik**

Für Anfangszustände \neq Gleichgewichtszustand:

Jedes System bewegt sich *unbedingt* in den Gleichgewichtszustand; das dafür benötigte Zeitintervall heißt Relaxationszeit

⇒ **Kinetik, Statistische Physik für Nichtgleichgewichtssysteme**

Für thermodynamisches Gleichgewicht:

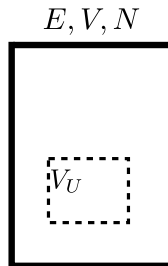
Viele verschiedene Mikrozustände $\vec{\pi}(t)$ entsprechen demselben Makrozustand

⇒ Vereinfachung!

Wie lässt sich dies zur Berechnung von \bar{f} nutzen?

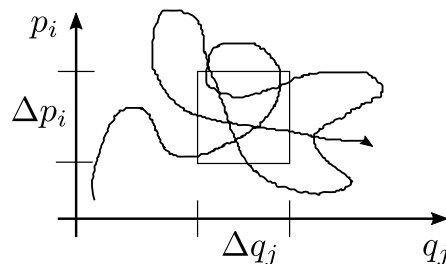
1.3 Die statistische Verteilung

Gegeben sei ein makroskopisches, abgeschlossenes System im Gleichgewicht, d.h. E, V, N sind konstant



Betrachte makroskopisches Unter-System, *nicht* abgeschlossen, d.h. E_U, N_U fluktuieren; Bewegungsproblem nicht lösbar, Anfangsbedingungen unbekannt, Beeinflussung durch Wechselwirkung mit Rest

Ergodenhypothese: Eine beliebige Zelle $\Delta q \Delta p$ des Phasenraums des Unter-Systems wird im Verlauf eines hinreichend großen Zeitintervalls T viele Male von der Trajektorie $\vec{\pi}(t)$ durchlaufen



Beachte: Die Ergodenhypothese ist nicht allgemein beweisbar. Ihre Richtigkeit folgt lediglich aus der Übereinstimmung der daraus abgeleiteten Vorhersagen für ein System mit dem Experiment. Es gibt auch (sehr spezielle) nichtergodische Systeme, für die aber nicht die Gesetze der Statistischen Physik gelten. Im Folgenden betrachten wir ausschließlich ergodische Systeme.

Sei $\Delta t(T)$ der Anteil von T , für den $\vec{\pi}(t)$ in $\Delta q \Delta p$ ist, dann ist

$$w = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{\Delta t(T)}{T} \quad (1.15)$$

die Wahrscheinlichkeit, das Unter-System zu einem beliebigem Zeitpunkt in $\Delta q \Delta p$ zu finden.

Für ein infinitesimales Phasenraumelement $d\Gamma = dpdq$:

Def.: Wahrscheinlichkeit, dass $(q_i, p_i) \in [q_i, q_i + dq_i], [p_i, p_i + dp_i]$

$$dw = \rho(p_1, \dots, p_s, q_1, \dots, q_s) dpdq \quad (1.16)$$

$\rho(p, q)$: Wahrscheinlichkeitsdichte oder statistische Verteilungsfunktion

Normierung:

$$\int_{\Gamma} dpdq \rho(p, q) = 1 \quad (1.17)$$

Wahrscheinlichkeit für Aufenthalt in $\Delta\Gamma = \Delta p \Delta q$:

$$w = \int_{\Delta p \Delta q} dpdq \rho(p, q) \quad (1.18)$$

Damit: statistische Mittelwerte von Observablen $f(p, q)$

$$\langle f \rangle = \int dpdq f(p, q) \rho(p, q) \quad (1.19)$$

Mit der Ergodenhypothese ist:

$$\langle f \rangle = \int dw f(p, q) \quad (1.20)$$

$$= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt f(p, q) = \bar{f} \quad (1.21)$$

\Rightarrow Bei bekanntem $\rho(p, q)$ lässt sich \bar{f} berechnen, ohne $\vec{\pi}(t)$ zu kennen!

Grundproblem der statistischen Mechanik:

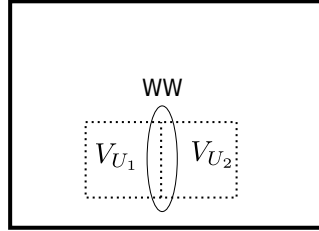
Bestimmung von $\rho(p, q)$ für gegebene makroskopische Systeme

Bemerkungen:

- $\rho(p, q)$ hängt nicht vom Anfangszustand des Untersystems ab (das Untersystem durchläuft *alle* Zustände, daher Anfangszustand beliebig)
- $\rho(p, q)$ hängt nicht vom Anfangszustand eines beliebigen Teils des Restsystems ab (spielt keine Rolle im Vergleich mit anderen Teilen, wird "vergessen")
- Im thermodynamischen Gleichgewicht lässt sich nicht sagen, aus welchem Anfangszustand es entstanden ist

1.4 Statistische Unabhängigkeit

Betrachte benachbarte Untersysteme eines Systems, diese sind *nicht* abgeschlossen



Wechselwirkung mit Nachbarsystem nur durch Teilchen an der gemeinsamen Oberfläche; \Rightarrow kleiner Bruchteil der Gesamtteilchenzahl der Untersysteme (verschwindet im thermodynamischen Limes)

$\Rightarrow E_{WW} \ll E_U$, man nennt die Untersysteme quasi-abgeschlossen

\Rightarrow Untersysteme sind statistisch unabhängig, d.h. der Mikrozustand eines Untersystems hat keinen Einfluss auf $\rho(p, q)$ eines anderen Untersystems

Betrachte zwei Untersysteme mit

$$dp^{(1)} dq^{(1)}, dp^{(2)} dq^{(2)} \quad (1.22)$$

Zusammengesetztes Untersystem $V_{U_1} + V_{U_2}$:

$$dp^{(12)} dq^{(12)} = dp^{(1)} dq^{(1)} dp^{(2)} dq^{(2)} \quad (1.23)$$

Statistische Unabhängigkeit:

$$\rho_{12} dp^{(12)} dq^{(12)} = \rho_1 dp^{(1)} dq^{(1)} \rho_2 dp^{(2)} dq^{(2)} \quad (1.24)$$

$$\rho_{12} = \rho_1 \rho_2 \quad (1.25)$$

Seien f_1, f_2 zwei zu den Untersystemen gehörende physikalische Größen, dann folgt für ihr Produkt im zusammengesetzten Untersystem

$$\overline{f_1 f_2} = \int dp^{(12)} dq^{(12)} f_1(q^{(1)}, p^{(1)}) f_2(q^{(2)}, p^{(2)}) \rho_{12}(q^{(12)}, p^{(12)}) \quad (1.26)$$

$$= \int dp^{(1)} dq^{(1)} f_1 \rho_1 \int dp^{(2)} dq^{(2)} f_2 \rho_2 \quad (1.27)$$

$$= \bar{f}_1 \cdot \bar{f}_2 \quad (1.28)$$

1.5 Fluktuationen

Observablen f schwanken um ihren Mittelwert \bar{f} :

$$\Delta f(t) = f(t) - \bar{f}, \quad \langle \Delta f \rangle = \langle f \rangle - \bar{f} = 0 \quad (1.29)$$

Mittlere quadratische Fluktuation:

$$\langle (\Delta f)^2 \rangle = \int dpdq (f - \langle f \rangle)^2 \rho \quad (1.30)$$

$$= \int dpdq (f^2 - 2f\langle f \rangle + \langle f \rangle^2) \rho \quad (1.31)$$

$$= \langle f^2 \rangle - 2\langle f \rangle \langle f \rangle + \langle f \rangle^2 \quad (1.32)$$

$$= \langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2 = \overline{f^2} - \bar{f}^2 \quad (1.33)$$

Sei f eine additive (extensive) physikalische Größe (z.B. Energie); ihr Wert lässt sich zerlegen in die Summe der Werte für N gleich große makroskopische Untersysteme

$$\bar{f} = \sum_{i=1}^N \bar{f}_i \Rightarrow \bar{f} \sim N \quad (1.34)$$

Fluktuationen:

$$\langle (\Delta f)^2 \rangle = \langle (f - \bar{f})^2 \rangle = \langle (f - \sum_{i=1}^N \bar{f}_i)^2 \rangle = \langle (\sum_{i=1}^N \Delta f_i)^2 \rangle \quad (1.35)$$

Statistische Unabhängigkeit:

$$\overline{\Delta f_i \Delta f_k} = \overline{\Delta f_i} \cdot \overline{\Delta f_k} = 0, \quad (i \neq k) \quad (1.36)$$

weil jedes $\langle \Delta f_i \rangle = 0$

$$\Rightarrow \langle (\Delta f)^2 \rangle = \sum_{i=1}^N \langle (\Delta f_i)^2 \rangle \sim N \quad (1.37)$$

Relative Größe der Fluktuationen damit:

$$\frac{\sqrt{\langle (\Delta f)^2 \rangle}}{f} \sim \frac{\sqrt{N}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (1.38)$$

\Rightarrow Für extensive Größen sinkt die relative quadratische Fluktuation mit der Systemgröße

Für Untersysteme mit gegebener Größe (Teilchenzahl) ist $N \sim$ Gesamtteilchenzahl

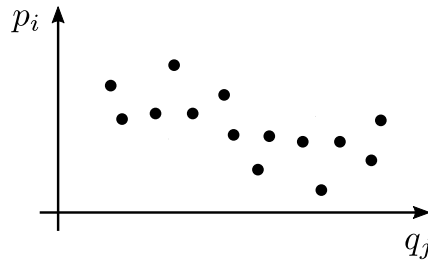
\Rightarrow Für große Teilchenzahlen sind additive Größen f mit hoher Präzision praktisch konstant gleich ihren Mittelwerten!

1.6 Das Liouville-Theorem

Betrachte Zeitentwicklung eines Untersystems zu äquidistanten Zeiten

$\vec{\pi}(t_1), \vec{\pi}(t_2), \vec{\pi}(t_3), \dots \hat{=} \text{Punkte in } \Gamma$

Schematisch:



Dichte der Punkte im Phasenraum: $\rightarrow \rho(p, q)$ für $t \rightarrow \infty$

Alternativ: Betrachte N gleichartige Untersysteme zu festem Zeitpunkt t charakterisiert durch dieselben Punkte $\vec{\pi}_1(t) = \vec{\pi}(t_1), \vec{\pi}_2(t) = \vec{\pi}(t_2), \vec{\pi}_3(t) = \vec{\pi}(t_3), \dots$ mit $N \rightarrow \infty$

- Eine gedachte Gesamtheit gleichartiger Systeme nennt man "statistisches Ensemble"

- Verteilung des Ensembles im Phasenraum zu jeder Zeit t nach $\rho(p, q)$

\Rightarrow Phasenraumpunkte bewegen sich in t , aber ihre Dichte bleibt gleich, $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$

Annahme: quasi-abgeschlossene Untersysteme verhalten sich wie abgeschlossene Systeme (für nicht zu lange Zeiten, d.h. kürzer als zur Ausbildung von Fluktuationen)

Mathematische Beschreibung der Bewegung im Phasenraum

Formal: Phasenraumpunkte $\hat{=} \text{Teilchen eines Gases}$

"Teilchenzahlerhaltung" durch Kontinuitätsgleichung:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v}) = 0 \quad (1.39)$$

Thermisches Gleichgewicht: $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$, stationäre Strömung

$$\Rightarrow \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v}) = 0 \quad (1.40)$$

$$\sum_{i=1}^{2s} \frac{\partial}{\partial \pi_i} (\rho v_i) = 0 \quad (1.41)$$

mit $\vec{\pi} = (\vec{p}, \vec{q})$, $\vec{v} = \dot{\vec{\pi}}$

$$\Rightarrow \sum_{i=1}^s \left(\frac{\partial}{\partial q_i} (\rho \dot{q}_i) + \frac{\partial}{\partial p_i} (\rho \dot{p}_i) \right) = 0 \quad (1.42)$$

$$\sum_{i=1}^s \left(\dot{q}_i \frac{\partial \rho}{\partial q_i} + \dot{p}_i \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \right) + \rho \sum_{i=1}^s \left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) = 0 \quad (1.43)$$

Mit Hamilton:

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (1.44)$$

folgt

$$\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} = \frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} = -\frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \quad (1.45)$$

$$\Rightarrow \sum_{i=1}^s \left(\dot{q}_i \frac{\partial \rho}{\partial q_i} + \dot{p}_i \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \right) = \frac{d\rho}{dt} = 0 \quad (1.46)$$

Liouville-Theorem: Die Verteilungsfunktion $\rho(p, q)$ ist entlang der Phasenraumtrajektorien des Untersystems konstant

Bemerkungen:

- Ensemblesgas bewegt sich im Phasenraum wie eine inkompressible Flüssigkeit
- Das von Ensemblesgas eingenommene Phasenraumvolumen bleibt konstant (aber nicht das vom Ensemble besetzte Gebiet im Phasenraum)
- $\frac{d\rho}{dt}$ gilt auch für nicht stationäre Strömung (Nichtgleichgew.)

Dann ist wg. Kontinuitätsgleichung

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{j=1}^s \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_j} \dot{q}_j + \frac{\partial \rho}{\partial p_j} \dot{p}_j \right) = 0 \quad (1.47)$$

- Mit Ergodenhypothese + Liouville haben wir drei äquivalente Mittelungen im Gleichgewicht: Zeitmittel, Phasenraummittel und Ensemblesmittel

1.7 Das mikrokanonische Ensemble

Konstruktion von $\rho(p, q)$?

Gegeben sei ein abgeschlossenes System mit $E = E_0, V, N$;

Untersysteme betrachten wir über Zeiträume, in denen sie sich wie abgeschlossene Systeme verhalten (kürzer als zur Ausbildung von merklichen Fluktuationen)

Liouville: $\rho(p, q)$ kann nur über Kombinationen von p, q abhängen, die bei der Bewegung konstant bleiben \Rightarrow Bewegungsintegrale (Erhaltungsgrößen)

$\Rightarrow \rho(p, q)$ ist Fkt. der mechanischen Bewegungsintegrale und selbst ein Bewegungsintegral

Weitere Einschränkungen:

Für die Gesamtheit zweier Untersysteme gilt: $\rho_{12} = \rho_1 \rho_2$

$\Rightarrow \log \rho_{12} = \log \rho_1 + \log \rho_2$

\Rightarrow Logarithmus der Verteilungsfkt. $\hat{=}$ additives Bewegungsintegral

Additive Bewegungsintegrale in der Mechanik:

Energie $H(p, q)$, Gesamtimpuls $\vec{P}(p, q)$, Gesamtdrehimpuls $\vec{L}(p, q)$

\Rightarrow allgemeinste additive Kombination für a -tes Untersystem:

$$\log \rho_a = \alpha_a + \beta H_a(p, q) + \vec{\gamma} \cdot \vec{P}_a(p, q) + \vec{\delta} \cdot \vec{L}_a(p, q), \quad a = 1, \dots, N \quad (1.48)$$

α_a : Festlegung durch Normierung $\int dq^a dp^a \rho_a = 1$

Beachte: $\beta, \vec{\gamma}, \vec{\delta}$ für alle Untersysteme gleich! (sonst ist ρ nicht additiv)

\Rightarrow Die Werte der additiven Bewegungsintegrale eines abgeschl. makroskopischen Systems bestimmen vollständig seine statistischen Eigenschaften, d.h. die Verteilungsfkt. $\rho(p, q)$ und alle Mittelwerte!

\Rightarrow Reduktion Input: $\vec{\pi}(0)$ (exakte Mechanik) $\rightarrow E_0, \vec{P}_0, \vec{L}_0$ (statistische Mechanik)

Sonderrolle Energie:

\vec{P}, \vec{L} beschreiben Bewegung des makroskopischen Körpers als Ganzes: Translation, Rotation

\Rightarrow Eliminieren durch Einschluss des Systems in einem starren Kasten

⇒ Wähle Koordinatensystem, in dem der Kasten ruht: $\vec{P}, \vec{L} = 0$

Wg. statistischer Gleichartigkeit gilt dies auch für alle Untersysteme

$$\Rightarrow \log \rho_a = \alpha_a + \beta H_a(p, q) \quad a = 1, \dots, N \quad (1.49)$$

⇒ Einfachste Verteilungsfunktion konsistent mit diesen Forderungen:

$$\rho(p, q) = \begin{cases} C & \text{für } H(p, q) = E_0 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (1.50)$$

mit konstantem C , unabhängig von $(p, q) \Rightarrow \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$ Liouville ✓

Dies entspricht einem weiteren grundlegenden

Postulat: Alle mit der Gesamtenergie des Systems verträglichen Mikrozustände sind gleich wahrscheinlich

Freiheitsgrade Unterraum Γ_{E_0} : $2s - 1 < 2s$ Freiheitsgrade von Γ

Γ_{E_0} entspricht einer Hyperfläche im Phasenraum, $\Rightarrow \int_{\Gamma} dpdq \rho = 0$, Widerspruch!

⇒ Modifikation

$$\rho(p, q) = C \cdot \delta(H(p, q) - E_0) \quad (1.51)$$

Mikrokanonische Verteilung

Jetzt ist:

$$\begin{aligned} \rho &= 0 \quad \text{für } \vec{\pi} \notin \Gamma_{E_0} \quad \checkmark \\ \int_{\Gamma} dpdq \rho(p, q) &\neq 0 \quad \text{für } \Gamma \supset \Gamma_{E_0} \neq \{ \} \quad \checkmark \end{aligned} \quad (1.52)$$

Festlegung der Normierungskonstanten:

$$\int_{\Gamma} dpdq \rho \stackrel{!}{=} 1, \quad C = \frac{1}{\Omega(E_0, V, N)} \quad (1.53)$$

Volumen des Phasenunterraums/der Hyperfläche Γ_{E_0} :

$$\Omega(E_0, V, N) = \int_{\Gamma_{E_0}} dpdq = \int_{\Gamma} dpdq \delta(H(p, q) - E_0) \quad (1.54)$$

Beachte, wie die Abhängigkeit von V, N entsteht

Allgemeinere Behandlung:

Behandlung bisher unter der Annahme, dass sich Untersysteme wie abgeschlossen verhalten, $\Rightarrow E_0, E_a$ sind konstant; Idealisierung, in der Praxis schwer realisierbar

Gesamtsystem, Untersysteme nur quasi-abgeschlossen

\Rightarrow Energien fluktuieren in Intervallen $[E_0, E_0 + \Delta E], [E_a, E_a + \Delta E_a]$

Verteilungsfunktion konstant über eine Schale endlicher Dicke im Phasenraum

$$\rho(p, q) = \begin{cases} C & E \in [E_0, E_0 + \Delta E] \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (1.55)$$

Alternativer Ausdruck durch die Heavyside Stufenfunktion:

$$\rho(p, q) = C \cdot \Theta(H(p, q) - E_0)\Theta(E_0 + \Delta E - H(p, q)) \quad (1.56)$$

Sei $\Gamma(E_0, V, N)$ das Volumen des Teils des Phasenraums mit Energien $E < E_0$:

$$\Gamma(E_0, V, N) = \int dpdq \Theta(E_0 - H(p, q)) \quad (1.57)$$

Dann ist das Volumen der Phasenraumschale

$$\Delta\Gamma(E_0, V, N) = \Gamma(E_0 + \Delta E, V, N) - \Gamma(E_0, V, N), \quad \Rightarrow C = \frac{1}{\Delta\Gamma(E_0, V, N)} \quad (1.58)$$

Entwickeln in $\Delta E \ll E_0$:

$$\Gamma(E_0 + \Delta E, V, N) = \Gamma(E_0, V, N) + \frac{\partial\Gamma}{\partial E}(E_0)\Delta E + \dots \quad (1.59)$$

$\partial\Gamma/\partial E|_{E_0}$ entspricht der "Zustandsdichte" bei der entsprechenden Energie,

$$\frac{\partial\Gamma}{\partial E}(E_0) = \lim_{\Delta E \rightarrow 0} \frac{\Delta\Gamma(E_0)}{\Delta E} \quad (1.60)$$

$$\frac{\partial\Gamma}{\partial E} = \frac{\partial}{\partial E} \int_{\Gamma} dpdq \Theta(E - H(p, q)) = \int_{\Gamma} dpdq \delta(E - H(p, q)) = \Omega(E, V, N) \quad (1.61)$$

Insgesamt haben wir also für kleine ΔE :

$$\rho(p, q) = \frac{1}{\Omega(E_0, V, N)} \frac{\Theta(H(p, q) - E_0)\Theta(E_0 + \Delta E - H(p, q))}{\Delta E} \quad (1.62)$$

Im thermodynamischen Limes $\Delta E/E_0 \rightarrow 0$: zweiter Faktor \rightarrow Deltafunktion \checkmark

Makroskopische Resultate von Interesse für $\Delta E \rightarrow 0$ (sonst Abhängigkeit von zusätzlichem Parameter); in manchen Fällen ist die Schale rechentechnisch bequemer

1.8 Grundprinzipien Quantenstatistik

Lösen der Schrödingergleichung für alle beteiligten Teilchen eines makroskop. Körpers; Anfangsbedingungen, Quantenzahlen: ebenso unmöglich wie in klassischer Mechanik

QM-Besonderheiten für makroskopische Körper:

Bsp: Teilchen der Masse m im Kasten der Länge L , siehe QM1

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2 \quad (1.63)$$

Gesamtenergie für Gas aus N freien Teilchen: $E = E_{n_1} + E_{n_2} + \dots + E_{n_N}$

1 Makrozustand $\hat{=}$ sehr viele verschiedene Mikrozustände $\{n_1, \dots, n_N\}$,
d.h. unterschiedlichen Verteilungen der Energie auf die Teilchen

Relativer Abstand benachbarter Energieniveaus:

$$\frac{\delta E}{E} = \frac{E_{n_i} - E_{n_i-1}}{E} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0 \quad (1.64)$$

Dies gilt auch allgemein für andere Systeme (weitere Bsp. später)

i) Die quantenmechanischen Energieniveaus makroskopischer Körper liegen sehr dicht, quasikontinuierlich

ii) Wg. i) bleiben quasi-abgeschlossene makroskopische Körper *nie* in einem stationären Zustand

$$\psi(t, q) = e^{\frac{i}{\hbar} E t} \psi(q) \quad \text{für} \quad \frac{\partial \hat{H}}{\partial t} = 0. \quad (1.65)$$

Quasi-abgeschlossene Systeme: $E_{WW} \ll E$, aber $E_{WW} \gg \delta E$
makroskopische Anzahl Moleküle (Oberfläche Untersystem) \gg ein Molekülbeitrag

$\Rightarrow E$ bleibt nicht streng konstant \Rightarrow Zustand nicht stationär

Praktisch gibt es keine streng abgeschlossenen quantenmechanischen Systeme!

- QM: Selbst wenn WW unmessbar klein ist, kein stationärer Zustand
- Es gibt nicht einmal prinzipiell ein eindeutiges $\psi(t, q)$, im Gegensatz zu $\vec{\pi}(t)$ in der klass. Mechanik

Reiner Zustand: beschrieben durch Vektoren $|\psi\rangle$ im Hilbertraum, die die maximale Kenntnis über ein System durch einen vollständigen Satz kompatibler Variablen repräsentieren

Gemischter Zustand: statistisches Gemisch gekennzeichnet durch Wahrscheinlichkeitsverteilung über den reinen Zuständen (Unkenntnis des realisierten reinen Zustands des Systems)

Gegeben sei ein makroskopisches Untersystem mit stationären Zuständen (d.h. bei vernachlässigter WW)

Sei $\{\psi_n(q)\}$ eine Basis (meist Energiebasis)
(n bezeichne die Gesamtheit der Quantenzahlen, q die Gesamtheit der Koordinaten)

Beliebiger reiner Zustand, vollständige Beschreibung:

$$\Psi(t, q) = \sum_n c_n(t) \psi_n(q) \quad (1.66)$$

QM Erwartungswert einer Observablen f in diesem Zustand:

$$\langle f \rangle = \langle \Psi | \hat{f} | \Psi \rangle = \int dq \Psi^* \hat{f} \Psi = \sum_{n,m} c_n^* c_m \underbrace{\int dq \psi_n^* \hat{f} \psi_m}_{\langle \psi_n | \hat{f} | \psi_m \rangle} = \sum_{n,m} c_n^* c_m f_{nm} \quad (1.67)$$

Gemischter Zustand:

Die Menge der möglichen reinen Zustände eines Systems sei $\{\Psi_\alpha\}$, $\alpha = 1, 2, \dots$

mit $\langle \Psi_\alpha | \Psi_\alpha \rangle = 1$

Das System sei mit Wahrscheinlichkeit w_α im Zustand $|\Psi_\alpha\rangle$,

mit $0 \leq w_\alpha \leq 1$, $\sum_\alpha w_\alpha = 1$

$$\Rightarrow \langle f \rangle = \sum_\alpha w_\alpha \langle \Psi_\alpha | \hat{f} | \Psi_\alpha \rangle \quad (1.68)$$

Beachte den Unterschied:

- QM Wahrscheinlichkeitsverteilung in $|\Psi_\alpha\rangle$ ist prinzipieller Natur, unvermeidbar auch bei vollständiger Information über das System
- klassische Wahrscheinlichkeiten w_α beruhen lediglich auf unvollständiger Information über das System

Projektor auf den reinen Zustand $|\Psi_\alpha\rangle$: $\hat{P}_\alpha = |\Psi_\alpha\rangle\langle\Psi_\alpha|$

$$\Rightarrow \langle\Psi_\alpha|\hat{f}|\Psi_\alpha\rangle = \sum_n \langle\Psi_\alpha|\hat{f}|\psi_n\rangle\langle\psi_n|\Psi_\alpha\rangle \quad (1.69)$$

$$= \sum_n \langle\psi_n|\Psi_\alpha\rangle\langle\Psi_\alpha|\hat{f}|\psi_n\rangle \quad (1.70)$$

$$= \text{Tr}(\hat{P}_\alpha\hat{f}) \quad (1.71)$$

Damit

$$\langle f \rangle = \sum_\alpha w_\alpha \text{Tr}(\hat{P}_\alpha\hat{f}) \quad (1.72)$$

$$= \text{Tr}\left(\sum_\alpha w_\alpha\hat{P}_\alpha\hat{f}\right) \quad (1.73)$$

$$\equiv \text{Tr}(\hat{\rho}\hat{f}) \quad (1.74)$$

Def: statistischer Operator/Dichtematrix

$$\hat{\rho} \equiv \sum_\alpha w_\alpha\hat{P}_\alpha \quad (1.75)$$

$$\Rightarrow \langle f \rangle = \sum_n \langle\psi_n|\hat{\rho}\hat{f}|\psi_n\rangle \quad (1.76)$$

$$= \sum_{n,m} \langle\psi_n|\hat{\rho}|\psi_m\rangle\langle\psi_m|\hat{f}|\psi_n\rangle \quad (1.77)$$

$$= \sum_{n,m} \rho_{nm}f_{mn} \quad (1.78)$$

Beachte: Bei Mittelung mit der Dichtematrix läßt sich *nicht* zwischen QM-Anteil und statistischem Anteil unterscheiden.

Erwartungswert reiner Zustand \rightarrow gemischter Zustand: Ersetzung $c_n^*c_m \rightarrow \rho_{mn}$

Spezialfall reine Zustände $|\Psi_\beta\rangle$:

$$w_\alpha = \delta_{\alpha\beta}, \hat{\rho} = \hat{P}_\beta, \langle f \rangle = \langle\Psi_\beta|\hat{f}|\Psi_\beta\rangle \quad (1.79)$$

Eigenschaften von $\hat{\rho}$:

i) $\hat{\rho}^\dagger = \hat{\rho}$

ii) $\text{Tr}(\hat{\rho}) = 1$ Normierungsbedingung denn

$$\text{Tr}(\hat{\rho}) = \sum_{n,\alpha} \langle \psi_n | \hat{P}_\alpha | \psi_n \rangle w_\alpha \quad (1.80)$$

$$= \sum_{n,\alpha} \langle \psi_n | \Psi_\alpha \rangle \langle \Psi_\alpha | \psi_n \rangle w_\alpha \quad (1.81)$$

$$= \sum_{n,\alpha} |c_{\alpha n}|^2 w_\alpha \quad (1.82)$$

$$= \sum_{\alpha} w_\alpha = 1 \quad (1.83)$$

iii) $\langle \psi | \hat{\rho} | \psi \rangle = \sum_{\alpha} w_\alpha |\langle \psi | \Psi_\alpha \rangle|^2 \geq 0$

iv) $\text{Tr}(\hat{\rho}^2) \leq 1$, $\text{Tr}(\hat{\rho}^2) = 1 \Leftrightarrow \hat{\rho}$ reiner Zustand

$\hat{\rho}$: Der Dichteoperator spielt die Rolle der stat. Verteilungsfunktion für die QM

- Gleich zwischen klass. und Quantenstatistik:

additive Observablen f, \hat{f} praktisch konstant im Gleichgewicht

- Unterschied:

$\rho(p, q)$ Wahrscheinlichkeit für Koordinaten und Impulse

$\rho_n = \rho_{nm}$ Wahrscheinlichkeit für Quantenzustand

Wahrscheinlichkeitsdichte für Koordinaten in der QM:

$$\rho(q) = |\psi(q)|^2 = \begin{cases} \sum_{n,m} c_n^* c_m \psi_n^*(q) \psi_m(q) & \text{reiner Zustand} \\ \sum_{n,m} \rho_{mn} \psi_n^*(q) \psi_m(q) & \text{gemischter Zustand} \end{cases} \quad (1.84)$$

Mit

$$\sum_m \rho_{mn} \psi_m(q) = \sum_m \langle \psi_m | \hat{\rho} | \psi_n \rangle \langle q | \psi_m \rangle \quad (1.85)$$

$$= \sum_m \langle q | \psi_m \rangle \langle \psi_m | \hat{\rho} | \psi_n \rangle \quad (1.86)$$

$$= \langle q | \hat{\rho} | \psi_n \rangle = \hat{\rho} \psi_n(q) \quad (1.87)$$

$$\Rightarrow \sum_{n,m} \rho_{mn} \psi_n^* \psi_m = \sum_n \psi_n^* \hat{\rho} \psi_n \quad (1.88)$$

Damit Wahrscheinlichkeit für Koordinaten in $(q, q + dq)$

$$dw_q = |\psi(q)|^2 dq = \sum_n \psi_n^* \hat{p} \psi_n dq \quad (1.89)$$

Ebenso Wahrscheinlichkeit für Impulse in $(p, p + dp)$

Benötige Eigenzustände Impulsoperator: $\psi_p(q) \sim e^{i\vec{p}\cdot\vec{q}}$

$$dw_p = \left(\int dq \psi_p^*(q) \hat{p} \psi_p(q) \right) dp \quad (1.90)$$

1.9 Zeitentwicklung der Dichtematrix

Betrachte abgeschlossenes System in einem reinen Zustand:

$$\psi = \sum_n c_n(t) \psi_n(q) = \sum_n c'_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \psi_n(q) \quad (1.91)$$

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial t} c_n^*(t) c_m(t) = \frac{i}{\hbar} (E_n - E_m) c_n^*(t) c_m(t) \quad (1.92)$$

Für gemischten Zustand:

$$c_n^* c_m \rightarrow \rho_{mn} \quad (1.93)$$

$$\Rightarrow \dot{\rho}_{mn} = \frac{i}{\hbar} (E_n - E_m) \rho_{mn} \quad (1.94)$$

$$\langle \psi_m | \dot{\hat{\rho}} | \psi_n \rangle = \frac{i}{\hbar} (E_n - E_m) \langle \psi_m | \hat{\rho} | \psi_n \rangle \quad (1.95)$$

$$= \frac{i}{\hbar} \left(-\langle \psi_m | E_m \hat{\rho} | \psi_n \rangle + \langle \psi_m | \hat{\rho} E_n | \psi_n \rangle \right) \quad (1.96)$$

$$= \frac{i}{\hbar} \left(-\langle \psi_m | \hat{H} \hat{\rho} | \psi_n \rangle + \langle \psi_m | \hat{\rho} \hat{H} | \psi_n \rangle \right) \quad (1.97)$$

Damit QM-Analogon zur Liouville-Gleichung:

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} [\hat{\rho}, \hat{H}] \quad (1.98)$$

$\hat{\rho}$ ist Erhaltungsgröße falls $[\hat{\rho}, \hat{H}] = 0$

1.10 Das mikrokanonische Ensemble in der QM

Betrachte quasi-abgeschlossene Untersysteme über Zeiträume, in denen sie sich wie abgeschlossen verhalten

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad [\hat{\rho}, \hat{H}] = 0 \quad (1.99)$$

Energiedarstellung: $\rho_{nm} = \rho_{nn} = \rho_n$ diagonal $\hat{=}$ Wahrscheinlichkeit für n -ten Zustand mit Energie E_n

$$\Rightarrow \langle f \rangle = \sum_{n,m} \rho_{nm} f_{mn} = \sum_n \rho_n f_{nn} \quad (1.100)$$

$\log \rho_n$ muss additives Bewegungsintegral sein:

$$\Rightarrow \log \rho_n = \alpha + \beta E_n \quad (1.101)$$

\Rightarrow Wahrscheinlichkeit für Zustand n des Gesamtsystems nur Funktion von E_n

\Rightarrow Drücke alles durch Energieeigenzustände ψ_n aus;

Postulat gleicher Wahrscheinlichkeit für alle Mikrozustände in Energieschale:

$$\hat{\rho} = \sum_n \rho_n \hat{P}_n = \sum_n \rho_n |\psi_n\rangle\langle\psi_n| \quad \text{mit} \quad \rho_n = \begin{cases} C & E_0 \leq E_n \leq E_0 + \Delta E \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (1.102)$$

(Man überzeuge sich, dass $\sum_n \rho_n \hat{P}_n = \sum_\alpha w_\alpha \hat{P}_\alpha$ in der Energiebasis!)

Normierung:

$$\sum_n \rho_n = 1 \quad (1.103)$$

Sei $\Delta\Gamma$ die Anzahl der Quantenzustände pro Energieintervall $(E_0, E_0 + \Delta E)$:

$$\Delta\Gamma(E_0, V, N) = \sum_{E_0 \leq E_m \leq E_0 + \Delta E} 1 \quad (1.104)$$

$$= \sum_n \sum_{E_0 \leq E_m \leq E_0 + \Delta E} \delta_{nm} \delta_{mn} \quad (1.105)$$

$$= \sum_n \sum_{E_0 \leq E_m \leq E_0 + \Delta E} \langle \psi_n | \psi_m \rangle \langle \psi_m | \psi_n \rangle \quad (1.106)$$

$$= \text{Tr} \left(\sum_{E_0 \leq E_m \leq E_0 + \Delta E} \hat{P}_m \right) \quad (1.107)$$

$$= \text{Tr} \left(\sum_{E_0 \leq E_m \leq E_0 + \Delta E} \hat{P}_m \right) \quad (1.108)$$

Dann ist

$$C = \frac{1}{\Delta\Gamma(E_0, V, N)} \quad (1.109)$$

Alternativ wie in klassischer Statistik, definiere wieder:

$$\Omega(E_0, V, N) = \frac{\Delta\Gamma(E_0, V, N)}{\Delta E} \quad (1.110)$$

Analoge Überlegungen wie in Abschnitt 1.7 für $\Delta E/E_0 \ll 1$ führen auf
(betrachte quasi-kontinuierliche $dE, d\Gamma, d\Gamma$ analog $dp dq$ in klass. Statistik)

Wahrscheinlichkeit, das System in $d\Gamma$ zu finden:

$$\boxed{dw = \frac{1}{\Omega(E_0, N, V)} \delta(E - E_0) d\Gamma} \quad (1.111)$$

1.11 Die Entropie

Gegeben sei ein (quasi-) abgeschlossenes QM System im Gleichgewicht

Betrachte ein Untersystem (Index weglassen) mit Verteilung $\rho_n = \rho(E_n)$

$\Gamma(E)$: Zahl der Quantenzustände (dimensionslos!) mit Energie $\leq E$

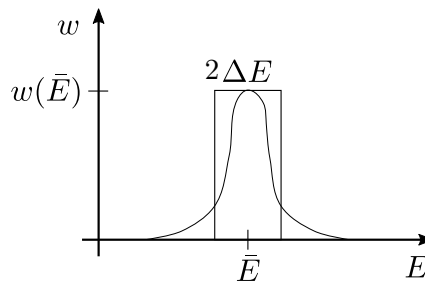
$d\Gamma = \frac{d\Gamma}{dE} dE$: (Quasi-kontinuierliche) Zahl der Zustände in $(E, E + dE)$

Veranschaulichung: Wahrscheinlichkeit für Energie in $(E, E + dE)$:

$$w(E)dE = \rho(E) \frac{d\Gamma}{dE} dE \quad (1.112)$$

Normierung: $\int dE w(E) = 1$

Qualitativ:



Normierungsbedingung entspricht Fläche unter der Kurve

Mögliche Def. Breite ΔE durch Rechteck der Höhe $w(\bar{E})$ mit Fläche 1

$$w(\bar{E})2\Delta E(\bar{E}) = 1 \quad (1.113)$$

(das ist nicht identisch mit $\sqrt{(E - \bar{E})^2}$, aber gleiche Größenordnung)

$$\Rightarrow w(\bar{E})2\Delta E(\bar{E}) = \rho(\bar{E}) \frac{d\Gamma}{dE}(\bar{E})2\Delta E(\bar{E}) = 1 \quad (1.114)$$

Interpretation: $\Delta\Gamma(\bar{E}) = \frac{d\Gamma(\bar{E})}{dE} \Delta E(\bar{E})$ Anzahl der Zustände in ΔE , dimensionslos, Grad der "Verschmierung" über mikroskopische Zustände

$\Delta\Gamma$ heißt statistisches Gewicht des makroskopischen Zustands eines Untersystems

Def.

$$S \equiv \ln \Delta\Gamma \quad (1.115)$$

heißt Entropie, ebenfalls dimensionslos

Beachte: $\Delta\Gamma \geq 1 \Rightarrow S \geq 0$

Umschreiben mit ρ aus mikrokanonischem Ensemble (1.102)

$$S = \ln \Delta\Gamma = \ln \frac{1}{\rho(\bar{E})} \quad (1.116)$$

$\log \rho$ ist linear in $E \Rightarrow$ Funktion des Mittelwerts = Mittelwert der Funktion:

$$\Rightarrow S = -\ln \rho(\bar{E}) = -\langle \ln \rho(E) \rangle \quad (1.117)$$

$$= -\sum_n \rho_n \ln \rho_n \quad (1.118)$$

$$= -\text{Tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) \quad (1.119)$$

Beachte: $S = -\text{Tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho})$ ist unabhängig von der Wahl der Basiszustände!

(Quasi-) Abgeschlossenes Gesamtsystem, bestehend aus Untersystemen:

$$\Delta\Gamma = \prod_a \Delta\Gamma_a \quad \Rightarrow \quad S = \ln \prod_a \Delta\Gamma_a = \sum_a S_a \quad \text{ist eine additive Größe}$$

Bemerkungen:

- Diese statistische Definition der Entropie ist offenbar vollkommen unabhängig von thermodynamischen Größen! Der Zusammenhang muss erst noch gezeigt werden
- Für thermodynamische Teilchenzahlen sind folgende ebenfalls gebräuchlichen Definitionen äquivalent der obigen Definition (Beweis als Übung):

$$S = \ln \Gamma(E, V, N) \quad (1.120)$$

$$S = \ln \Omega(E, V, N) \quad (1.121)$$

1.12 Die Entropie in der klassischen Statistik

$\Delta\Gamma \equiv \Delta p \Delta q$: Phasenraumvolumen eines Untersystems

Aber: $\Delta\Gamma$ ist jetzt dimensionsbehaftet! (Wirkung)^s

⇒ Entropie ändert sich bei Einheitenwechsel um additive Konstante

$$\Delta p' \Delta q' = \Delta q \Delta p a^s, \quad a \text{ Umrechnungsfaktor} \quad (1.122)$$

$$\Delta S' = \ln \Delta q' \Delta p' = \ln \Delta q \Delta p + s \ln a = S + s \ln a \quad (1.123)$$

Was passiert dann mit dem Nullpunkt? Negative Entropien??

Richtige Behandlung: $\Delta\Gamma$ aus Grenzübergang QM → klassische Mechanik

Impuls eines q.m. Wellenpakets: $\vec{p} = \hbar \vec{k}$

Mögliche Werte Wellenvektor im endlichen Volumen

(Kasten der Länge L in alle Dimensionen): $k_i = \frac{2\pi}{L} n_i, \quad i = 1, \dots, s$

Damit ist pro einzelnen Quantenzustand: $\Delta_1 q = L^s, \Delta_1 p = (2\pi\hbar/L)^s$

Phasenraumvolumen pro Quantenzustand: $\Delta_1 p \Delta_1 q = (2\pi\hbar)^s$

Damit klassisches Phasenraumvolumen in Einheiten von Quantenzuständen:

$$\Rightarrow \Delta\Gamma' = \frac{\Delta p \Delta q}{(2\pi\hbar)^s} \quad (1.124)$$

Dimensionslos! Damit lässt sich definieren:

$$\Rightarrow S = \ln \Delta\Gamma' = \ln \frac{\Delta q \Delta p}{(2\pi\hbar)^s} \quad (1.125)$$

Alternativ, ausgedrückt durch Verteilungsfunktion:

$$S = -\langle \ln(2\pi\hbar)^s \rho \rangle \quad (1.126)$$

$$= - \int dq dp \rho \ln[(2\pi\hbar)^s \rho] \quad (1.127)$$

Wieder ist $\Delta\Gamma = \prod_a \Delta\Gamma_a$ und $S = \sum_a S_a$ ✓

Bemerkung:

Rein klassisch betrachtet ist die Anzahl der mikroskopischen Zustände nicht definiert!

1.13 Physikalische Bedeutung der Entropie: 2. Hauptsatz

Mikrokanonisches Ensemble, QM:

$$dw = C\delta(E - E_0)d\Gamma \quad (1.128)$$

$$= C\delta(E - E_0) \prod_a d\Gamma_a \quad (1.129)$$

$$= C\delta(E - E_0) \prod_a \frac{d\Gamma_a}{dE_a} dE_a \quad (1.130)$$

Dabei ist

$$\frac{\Delta\Gamma_a(E_a)}{\Delta E_a(E_a)} \rightarrow \frac{d\Gamma_a}{dE_a}(\bar{E}_a) \quad \text{für } \Delta E_a \rightarrow 0 \quad (1.131)$$

Damit Umschreiben durch Einführen der Entropie:

$$\Rightarrow dw = C\delta(E - E_0) \prod_a \frac{e^{\ln \Delta\Gamma_a}}{\Delta E_a} dE_a \quad (1.132)$$

$$= C\delta(E - E_0) \prod_a \frac{e^{S_a}}{\Delta E_a} dE_a \quad (1.133)$$

$$= C\delta(E - E_0) e^S \prod_a \frac{dE_a}{\Delta E_a} \quad (1.134)$$

$e^{S_a(E_a)}$: schnell veränderliche Funktion

$\Delta E_a(E_a)$: langsam veränderliche Funktion $\approx \text{const}$

$$dw = C'\delta(E - E_0) e^S \prod_a dE_a \quad (1.135)$$

\Rightarrow Die Wahrscheinlichkeit für Energien der Untersysteme in $(E_a, E_a + dE_a)$ mit $\sum_a E_a = E_0$ wird bestimmt durch die Entropie!

Ebenso: mittlerer Abstand zwischen Energieniveaus

$$\delta E = \frac{\Delta E}{\Delta\Gamma} \left(= \frac{\text{Breite } \Delta E}{\text{Anzahl Zustände in } \Delta E} \right) \quad (1.136)$$

$$= \Delta E e^{-S} \quad (1.137)$$

\Rightarrow wird mit Systemgröße exponentiell kleiner! ($\Delta E \sim 1/\sqrt{N}$, $S \sim N$)

Wahrscheinlichste Werte der Energien: \bar{E}_a

$\Rightarrow S$ ist im vollständigen Gleichgewicht maximal!

Def. Unvollständiges Gleichgewicht:

Untersysteme befinden sich im jeweiligen lokalen Gleichgewicht, aber nicht das Gesamtsystem

⇒ Verteilungen und Mittelwerte in unterschiedlichen Untersystemen verschieden

⇒ Verschiedene Makrozustände des Gesamtsystems

2. Hauptsatz der Thermodynamik:

Befindet sich ein abgeschlossenes System zur Zeit t_0 in einem makroskopischen Nichtgleichgewichtszustand, so ist die wahrscheinlichste Veränderung für $t > t_0$ eine monotone Zunahme der Entropie

Illustration: Betrachte zwei abgeschlossene Systeme im jeweiligen vollständigen Gleichgewicht, Phasenraumschalen:

$$\Delta\Gamma(E_1, V_1, N_1), \quad \Delta\Gamma(E_2, V_2, N_2) \quad (1.138)$$

Gesamtsystems mit $E = E_1 + E_2$ ist im unvollständigen Gleichgewicht, Phasenraumschale:

$$\Delta\Gamma(E) = \Delta\Gamma(E_1, V_1, N_1)\Delta\Gamma(E_2, V_2, N_2) \quad (1.139)$$

$$\Rightarrow S = \ln \Delta\Gamma(E_1, V_1, N_1) + \ln \Delta\Gamma(E_2, V_2, N_2) \quad (1.140)$$

Jetzt thermischer Kontakt zwischen beiden Systemen: Austausch von Energie!

$$\Delta\Gamma(E) = \sum_{\Delta E} \Delta\Gamma(E_1 + \Delta E, V_1, N_1)\Delta\Gamma(E_2 - \Delta E, V_2, N_2) \quad (1.141)$$

(Oder $\sum \rightarrow \int$)

Anfangszustand: $\Delta E = 0$, entspricht erstem Term in der Summe, aber alle Summanden positiv

$$\Rightarrow S(E) \geq S_1(E_1) + S_2(E_2) . \quad (1.142)$$

Diese Aussage gilt für den neuen Endzustand, aber was passiert zwischendrin? 2.HS hat Wahrscheinlichkeitscharakter, können wir also in seltenen Fällen eine zwischenzeitliche Abnahme der Entropie erwarten? Was geschieht mit dem Energieaustausch?

$$(1.141) : \quad \Delta\Gamma(E) = \sum_{\Delta E} e^{S_1(E_1 + \Delta E)} e^{S_2(E_2 - \Delta E)} \quad (1.143)$$

Maximale Entropie sei bei Energieaustausch ΔE_0 ; betrachte ein ΔE_* , für das

$$S_1(E_1 + \Delta E_*) + S_2(E_2 - \Delta E_*) = 0.99[S_1(E_1 + \Delta E_0) + S_2(E_2 - \Delta E_0)] \quad (1.144)$$

Dann ist wegen $S \sim N$ in (1.143) der Summand mit ΔE_0 um einen Faktor $\sim \exp(0.01\#N)$ größer als der Summand mit ΔE_* !!

⇒ Summe vollständig durch den Beitrag des Maximums dominiert!

$$S(E) \approx S_1(E_1 + \Delta E_0) + S_2(E_2 - \Delta E_0) \geq S_1(E_1) + S_2(E_2) \quad (1.145)$$

Aufgrund der exponentiell unterschiedlichen Wahrscheinlichkeiten verschiedener Energien wird sich das System mit “an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit” in den Zustand nach Energieaustausch ΔE_0 begeben und diesen nicht mehr verlassen!

⇒ Die Aussage des 2.HS kann drastisch verschärft werden

2. Hauptsatz der Thermodynamik, scharfe Formulierung:

In einem abgeschlossenen System nimmt die Entropie entweder zu (irreversible Prozesse) oder bleibt konstant (reversible Prozesse)

Bemerkung: Dieses grundlegende Phänomen existiert *nur* aufgrund der großen Teilchenzahlen: die mikroskopischen Gesetze sowohl der klassischen Mechanik als auch der QM sind invariant unter Umkehr der Zeitrichtung!

2 Thermodynamik

Befasst sich mit physikalischen Größen, die makroskopische Körper und ihre Zustände charakterisieren

Ab jetzt: Weglassen von Mittelwertnotation, $\bar{E} \rightarrow E$, $\langle f \rangle \rightarrow f$ usw.
da Fluktuationen im allgemeinen verschwindend gering sind.

2.1 Die Temperatur

Betrachte zwei Körper im gegenseitigen thermodyn. Gleichgewicht; System aus beiden zusammen sei abgeschlossen

$$E = E_1 + E_2 \quad (2.1)$$

$$S = S_1(E_1) + S_2(E_2) \quad (2.2)$$

ist maximal

$$\Rightarrow \frac{dS}{dE_1} = \frac{dS_1}{dE_1} + \underbrace{\frac{dS_2}{dE_2} \frac{dE_2}{dE_1}}_{\text{wg. } E_2 = E - E_1} = \frac{dS_1}{dE_1} - \frac{dS_2}{dE_2} = 0 \quad (2.3)$$

$$\text{wg. } E_2 = E - E_1 \quad (2.4)$$

$$\Rightarrow \frac{dS_1}{dE_1} = \frac{dS_2}{dE_2} \quad (2.5)$$

Verallgemeinerung auf N Körper:

$$\frac{dS_1}{dE_1} = \dots = \frac{dS_N}{dE_N} \quad (2.6)$$

Def: Temperatur T

$$\frac{1}{T} \equiv \frac{dS}{dE} \quad (2.7)$$

Beachte: Nach dieser Definition ist dies eine rein statistische, makroskopische Größe mit Dimension Energie; Zusammenhang mit Messgrößen noch zu zeigen

Für Körper im thermischen Gleichgewicht gilt:

$$T_1 = T_2 = \dots T_N \quad (2.8)$$

Betrachte abgeschlossenes System aus zwei Untersystemen, unvollständiges Gleichgewicht mit $T_1 \neq T_2$:

$$\Rightarrow \frac{dS}{dt} = \frac{dS_1}{dt} + \frac{dS_2}{dt} = \frac{dS_1}{dE_1} \frac{dE_1}{dt} + \frac{dS_2}{dE_2} \frac{dE_2}{dt} > 0 \quad (2.9)$$

Energieerhaltung:

$$\frac{dE}{dt} = \frac{dE_1}{dt} + \frac{dE_2}{dt} = 0 \quad (2.10)$$

$$\Rightarrow \left(\frac{dS_1}{dE_1} - \frac{dS_2}{dE_2} \right) \frac{dE_1}{dt} = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \frac{dE_1}{dt} > 0 \quad (2.11)$$

\Rightarrow Einstellen des Gleichgewichts, gemeinsames T

Es sei

$$T_2 > T_1 \quad \Rightarrow \quad \frac{dE_1}{dt} > 0, \quad \frac{dE_2}{dt} < 0 \quad (2.12)$$

Energie geht vom wärmeren zum kälteren Körper über (nicht trivial!)

Einheiten SI:

$[T] = J$ aus Definitionsgleichung

Gewöhnlich: $[T] = \text{Grad Kelvin} = K$

Umrechnung mit Boltzmann-Konstante: $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}$

$\Rightarrow S = k_B \ln \Delta\Gamma$

Hier: wähle $[T] = J$, $k_B = 1$ (natürliche Einheiten)

Umrechnung auf K:

$$T \rightarrow k_B T, \quad S \rightarrow \frac{S}{k_B}$$

$$\text{Check: } \frac{dS}{dE} = \frac{1}{T} \rightarrow \frac{dS}{\cancel{k_B} dE} = \frac{1}{\cancel{k_B} T} \quad \checkmark$$

2.2 Quasistatische und adiabatische Prozesse

Änderung äußerer Bedingungen: \Rightarrow Körper nicht mehr abgeschlossen
 \Rightarrow Änderung makroskopischer Eigenschaften

Bsp: Volumen V , wirkt wie äußeres Feld (Potenzialwände)

Thermisch isolierter Körper:

Kein Wärme-, Energieaustausch mit der Umgebung, aber Änderung äußerer Bedingungen wie V

$$\Rightarrow H = H(q, p, t)$$

Keine Rückwirkung auf äußere Felder/Bedingungen, diese sind rein mechanisch, d.h. kein Beitrag der Umgebung zur Entropie, $S_{\text{ext}} = 0$

$\Rightarrow S$ definierbar wie vorher, 2. HS gültig

Gegeben sei ein thermisch isoliertes System, äußere Bedingungen charakterisiert durch einen Parameter $\lambda(t)$; ein Prozess mit hinreichend langsam veränderlichen, d.h. quasi-statischem $\lambda(t)$ heißt adiabatisch

Was ist hinreichend langsam?

Das Δt , über das sich λ merklich ändert, muss wesentlich größer sein als die Relaxationszeit des Systems, nach der sich das vollständige Gleichgewicht einstellt
 \Rightarrow thermisches Gleichgewicht entsprechend $\lambda(t)$ zu jedem Zeitpunkt

Bemerkung: Die Größe dieser Zeitintervalle hängt vom System ab; für ein Gas unter Volumenveränderung ist die Relaxationszeit von der Ordnung $\sim 10^{-10} \text{s}$ (mittlere Zeit zwischen Teilchenkollisionen)

Allgemein haben wir damit Funktionen $S(E, \lambda)$, oder invertiert $E(S, \lambda)$, $\lambda(E, S)$;
 \Rightarrow nur zwei Größen aus S, E, λ sind unabhängig und legen die jeweils dritte fest;
Für solche Funktionen gilt (Beweis später):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_\lambda \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_S \left(\frac{\partial \lambda}{\partial S}\right)_E = -1 \quad (2.13)$$

In einem adiabatischen Prozess muss sich die innere Energie ändern (Bsp. $\lambda = V$: es wird Arbeit vom oder am System verrichtet), aber $E = E(\lambda)$, ist in diesem Fall

eine Funktion von λ allein. Das totale Differenzial der Entropie ist damit

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_\lambda dE + \left(\frac{\partial S}{\partial \lambda}\right)_E d\lambda \quad (2.14)$$

$$= \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_\lambda \frac{dE}{d\lambda} d\lambda + \left(\frac{\partial S}{\partial \lambda}\right)_E d\lambda \quad (2.15)$$

$$= \left[\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_\lambda \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_S + \left(\frac{\partial S}{\partial \lambda}\right)_E \right] d\lambda \quad (2.16)$$

$$= 0 \quad (2.17)$$

⇒ Bei quasi-statischen adiabatischen Prozessen bleibt die Entropie konstant

Achtung: Adiabatische Prozesse sind immer reversibel, aber reversible Prozesse nicht immer adiabatisch!

Berechnung von Mittelwerten:

klassisch $E = \langle H(p, q; \lambda(t)) \rangle$, Energie nicht mehr erhalten (Arbeit wird am System oder vom System verrichtet!)

$$\frac{dE}{dt} = \frac{\partial E}{\partial \lambda} \frac{d\lambda}{dt} \quad (2.18)$$

$$\left\langle \frac{dH}{dt} \right\rangle = \int dpdq \rho(p, q) \frac{\partial H(p, q, \lambda)}{\partial \lambda} \frac{d\lambda}{dt} \quad (2.19)$$

$$= \frac{d\lambda}{dt} \left\langle \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right\rangle \quad (2.20)$$

Andererseits: bei adiabatischem Prozess bleibt S konstant, d.h.

$$\frac{dE}{dt} = \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_S \frac{d\lambda}{dt} \quad (2.21)$$

$$\Rightarrow \left\langle \frac{\partial H(p, q, \lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle = \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_S \quad (2.22)$$

Für die Quantenstatistik: Ersetze $H \rightarrow \hat{H}$,

$$\left\langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \right\rangle = \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_S \quad (2.23)$$

2.3 Der Druck

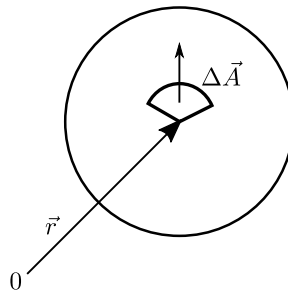
E, S additiv, hängen ab von V , aber i.A. nicht von der Form eines makroskop. Körpers ohne äußere Kraftfelder (Einschränkung Festkörper)

Mikrokanonische Verteilung: $\rho(\underbrace{p, q}_{\text{mikro}}) = \rho(\underbrace{E}_{\text{makro}})$ für gegebenes V

\Rightarrow Der makroskopische Zustand eines Systems im Gleichgewicht ist durch zwei makroskopische Größen vollständig bestimmt, z.B. E, V ; alle anderen makroskopischen Größen können durch diese ausgedrückt werden, z.B. $S = S(E, V)$

In den nächsten Abschnitten Einführung weiterer thermodynamischer Größen; beliebige Paare von thermodyn. Größen sind als unabhängig wählbar

Hier: Kraft eines Systems auf Flächenelement $\Delta \vec{A}$ der Begrenzung seines Volumens



Beachte: Der Ortsvektor des begrenzenden Flächenelements spielt hier die Rolle von λ aus dem letzten Abschnitt

$$H(p, q, \vec{r}) = T(p, q) + V(q; \vec{r}) \quad (2.24)$$

Nach der Mechanik ist

$$\vec{F} = -\vec{\nabla} H(p, q; \vec{r}) \quad (2.25)$$

Mittelwertbildung:

$$\langle F_i \rangle = -\left\langle \frac{\partial}{\partial r_i} H(p, q; \vec{r}) \right\rangle = -\left(\frac{\partial E}{\partial r_i} \right)_S \quad (2.26)$$

$$= -\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S \frac{\partial V}{\partial r_i} \quad (2.27)$$

Volumenveränderung des Körpers:

$$dV = \Delta \vec{A} \cdot d\vec{r} \quad (2.28)$$

$$\frac{\partial V}{\partial r_i} = \Delta A_i \quad (2.29)$$

⇒ Pascal'sches Gesetz

$$\langle \vec{F} \rangle = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S \Delta \vec{A} \quad (2.30)$$

Der Betrag der Kraft pro Flächeneinheit heißt Druck: rein mechanische Größe

Thermodynamische Def:

$$P \equiv - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S \quad (2.31)$$

Modifikation Temperatur:

Def. in 2.1 war für abgeschlossenes System, festes V ;
jetzt: nur thermisch isoliert, V ist im Allgemeinen variabel

⇒ Präzisierung:

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V \quad (2.32)$$

E hängt nur von zwei Variablen ab: $E = E(S, V)$

Für das Differenzial von E folgt damit:

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S dV \quad (2.33)$$

1. Hauptsatz der Thermodynamik:

$$\boxed{dE = TdS - PdV} \quad (2.34)$$

Wichtige Eigenschaften des Drucks:

- Die Drücke von untereinander im Gleichgewicht befindlichen Systemen sind gleich

Bew: Betrachte zwei sich berührende Teile eines abgeschl. Systems im Gleichgewicht

$$S = S_1 + S_2, \quad V = V_1 + V_2 \quad (2.35)$$

Entropie ist maximal; für adiabatische Veränderungen der Teilvolumina ist

$$\frac{\partial S}{\partial V_1} = \frac{\partial S_1}{\partial V_1} + \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \frac{dV_2}{dV_1} = \frac{\partial S_1}{\partial V_1} - \frac{\partial S_2}{\partial V_2} = 0 \quad (2.36)$$

Wegen

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV \quad (2.37)$$

ist

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E = \frac{P}{T} \Rightarrow \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \quad (2.38)$$

Aus $T_1 = T_2$ folgt dann auch $P_1 = P_2$

- In jedem Gleichgewichtszustand ist der Druck eines Systems positiv

$$P > 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E > 0$$

\Rightarrow Entropievergrößerung durch Anwachsen möglich, im Gleichgewicht verhindert durch Nachbarkörper, Gefäßwand usw. ✓

$$P < 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E < 0$$

\Rightarrow Entropievergrößerung würde durch spontanes Schrumpfen erreicht;
"Gleichgewichtszustand" wäre instabil ✗

- Negative Drücke existieren in metastabilen Zuständen
 $\hat{=}$ Nichtgleichgewichtszustände
- Unvollständiges Gleichgewicht:
Druckunterschied bewirkt makroskopische mechanische Kräfte
 \Rightarrow gleicht sich im Allgemeinen schneller aus als Unterschied in T, S
- Druck und Temperatur sind intensive Größen, im Gegensatz zu den extensiven (additiven) Größen Energie und Entropie

2.4 Arbeit und Wärmemenge

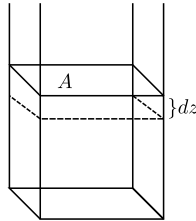
Wirkung von Kräften auf makroskopischen Körper, diese leisten Arbeit W

- a) makroskop. Bewegung \Rightarrow kin. Energie
- b) Verschiebung im äußeren Feld \Rightarrow pot. Energie
- c) Volumenveränderung \Rightarrow innere Energie

Betrachte c) Arbeit durch Volumenveränderung

Vorzeichenkonvention systemegoistisch:

Arbeit verrichtet am Körper: +
 Arbeit verrichtet vom Körper: -



$$dV = A \cdot dz \quad (2.39)$$

$$dW = -\vec{F} \cdot d\vec{r} = -\frac{F}{A} Adz = -PdV \quad (2.40)$$

Kompression: Körper gewinnt (innere) Energie

$$\frac{dV}{dt} < 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{dW}{dt} > 0 \quad \checkmark \quad (2.41)$$

- Thermisch isolierter Körper:
Energieänderung vollständig durch Volumenänderung gegeben
- Thermisch nicht isolierter Körper:
Energieaustausch mit Umgebung auch ohne mechanische Arbeit möglich

$$(V=\text{konst.}): \quad \Delta E = \underbrace{\Delta Q}_{\text{Wärmemenge}}$$

Veränderung der inneren Energie im allgemeinen Fall:

$$\frac{dE}{dt} = \frac{dW}{dt} + \frac{dQ}{dt} \quad (2.42)$$

$$\Rightarrow \frac{dQ}{dt} = \frac{dE}{dt} + P \frac{dV}{dt} \quad (2.43)$$

Im Gleichgewicht: $E = E(S, V)$; nach dem 1.HS und mit der Definition der Arbeit ist

$$dE = TdS - PdV \quad (2.44)$$

Mit (2.42) folgt für die Wärmemenge

$$\boxed{\frac{dQ}{dt} = T \frac{dS}{dt}} \quad (2.45)$$

Beachte: dQ, dW sind keine vollständigen Differenziale!
 $dE = dQ + dW$ ist vollständiges Differential

Mathematische Bedeutung:

Eine Funktion von zwei Variablen, $f(x, y)$ hat das vollständige Differential

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy \quad (2.46)$$

Umgekehrt ist $A(x, y)dx + B(x, y)dy$ ein vollständiges Differential einer Funktion $f(x, y)$, falls

$$\left(\frac{\partial A}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial B}{\partial x}\right)_y \Leftrightarrow \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} \quad (2.47)$$

Integrale über vollständige Differenziale hängen nur vom Anfangs- und Endpunkt ab, aber nicht vom Integrationsweg;

Vgl. Mechanik: Arbeit in konservativen Kraftfeldern

Hier: $\oint dE = 0$ aber $\oint dQ \neq 0, \oint dW \neq 0$

Physikalische Bedeutung:

E ist eine sogenannte Zustandsgröße, d.h. sie hängt nur vom Zustand des Systems ab; ein Kreisprozess führt stets auf dasselbe E , unabhängig von der Natur des Prozesses

Q, W sind keine Zustandsgrößen, sondern charakterisieren einen Prozess

Beispiel:

Def: Die Wärmekapazität eines Systems ist die Wärmemenge, durch die sich T um eine Einheit ändert. Sie ist prozessabhängig:

$$C_V \equiv T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V, \quad C_P \equiv T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \quad (2.48)$$

Im ersten Fall wird die Wärme bei konstantem V (isochor) aufgenommen, im zweiten Fall bei konstantem P (isobar); für dieselbe Änderung von T wird vom System mit der Umgebung eine unterschiedliche Wärmemenge ausgetauscht!
(Im zweiten Fall wird mechanische Arbeit verrichtet, im ersten nicht)

Nichtgleichgewichtsprozesse:

- Bsp. chemische Reaktion bei $T, P = \text{konst.}$, irreversibel, d.h. $\frac{dS}{dt} > 0$

$$\Rightarrow \frac{dQ}{dt} < T \frac{dS}{dt} \quad (2.49)$$

- Irreversible Prozesse zwischen verschiedenen Gleichgewichtszuständen (z. B. Druck ändert sich zwischenzeitlich)

$$\Delta Q < T \Delta S \quad (2.50)$$

2.5 Die thermodynamischen Potentiale

Konstruiere weitere Zustandsgrößen, deren infinitesimale Änderungen totalen Differenzialen entsprechen \Rightarrow Legendre Transformation

Wegen 1.HS ist für Prozess bei $V = \text{konst}$ (isochor):

$$dQ = dE \quad (2.51)$$

d.h. die Wärmemenge ist in diesem Fall gleich einem totalen Differenzial

Für Prozess bei $P = \text{konst.}$ (isobar):

$$dQ = dE + PdV = d(E + PV) \quad (2.52)$$

d.h. die Wärmemenge ist gleich dem totalen Differenzial der neuen Größe

Def: $H \equiv E + PV$ Enthalpie

$$dH = dE + PdV + VdP \underbrace{=}_{1.HS} TdS - P d\mathcal{V} + P d\mathcal{V} + VdP \quad (2.53)$$

$\Rightarrow H = H(S, P)$ ist Funktion von Entropie und Druck als unabhängigen Variablen

$$\Rightarrow T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P, \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S \quad \text{abhängige Variablen} \quad (2.54)$$

Entsprechend erhält man für die Wärmekapazitäten (mit 1.HS) alternativ:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V, \quad C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \quad (2.55)$$

Für Prozess mit $T = \text{konst.}$ (isotherm), reversibel

$$dW = dE - dQ = dE - TdS = d(E - TS) \quad (2.56)$$

Def: $F \equiv E - TS$ (Helmholtz) freie Energie

$$dF = dE - SdT - TdS = Td\mathcal{S} - PdV - SdT - Td\mathcal{S} \quad (2.57)$$

$$\Rightarrow F = F(V, T) \quad (2.58)$$

$$\Rightarrow S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \quad P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \quad \text{abhängige Variablen} \quad (2.59)$$

Def: $G = F + PV = E - TS + PV = H - TS$ freie Enthalpie (Gibbs freie Energie)

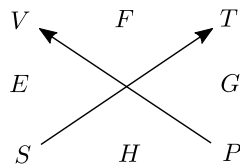
$$dG = Td\mathcal{S} - Pd\mathcal{V} - Td\mathcal{S} - SdT + Pd\mathcal{V} + VdP \quad (2.60)$$

$$\Rightarrow G = G(T, P) \quad (2.61)$$

$$\Rightarrow S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T \quad \text{abhängige Variablen} \quad (2.62)$$

Die Zustandsgrößen $E(S, V), H(S, P), F(V, T), G(P, T)$ heißen thermodynamische Potentiale, sie haben alle Dimension Energie und denselben Informationsgehalt wie die Energie

Relationen zwischen Ableitungen:



Schreibe Potentiale E, F, H, G jeweils zwischen ihre natürlichen Variablen

Pfeile zeigen auf das Ergebnis der partiellen Ableitung nach den jeweils benachbarten Variablen, Minus-Zeichen wenn gegen Pfeilrichtung gelesen

Beachte: Thermodynamischer Zustand im Gleichgewicht vollständig durch zwei Variablen bestimmt

\Rightarrow thermodyn. Variablen äquivalent, austauschbar

Experimentell gebräuchlich: $(P, T), (V, T), (P, V)$

Die Gleichung, die P, V, T miteinander verknüpft (z. B. $P(V, T)$) heißt Zustandsgleichung des Systems

Beispiel: Ideales Gas $PV = NT$

$$P = \frac{NT}{V}, \quad V = \frac{NT}{P}, \quad T = \frac{PV}{N} \quad (2.63)$$

\Rightarrow Thermodynamische Größen und Potentiale durch einander ausdrückbar

Beispiele:

$$E = F + TS = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{F}{T}\right)_V \quad (2.64)$$

$$H = G + TS = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{G}{T}\right)_P \quad (2.65)$$

Irreversible Prozesse:

Mit $\frac{dQ}{dt} < T \frac{dS}{dt}$ wird $\frac{dE}{dt} + P \frac{dV}{dt} < T \frac{dS}{dt}$

Für $T = \text{const.}$, $V = \text{const.}$:

$$\frac{d(E - TS)}{dt} = \frac{dF}{dt} < 0 \quad (2.66)$$

Analog für $P = \text{const.}$, $T = \text{const.}$.

$$\frac{dG}{dt} < 0 \quad (2.67)$$

⇒ Im Zustand des thermischen Gleichgewichts sind die freie Energie bzw. die freie Enthalpie bei festen natürlichen Variablen minimal (bezüglich Variation der anderen Variablen)

2.6 Umrechnung zwischen Variablenpaaren

Lemma: Seien x, y, z Größen, die einer Zustandsgleichung $f(x, y, z) = 0$ gehorchen und w eine Funktion eines beliebigen Paares aus x, y, z . Dann gilt:

$$a) \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z} \quad (2.68)$$

$$b) \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \quad \text{Kettenregel} \quad (2.69)$$

$$c) \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_w \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_w = \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_w \quad (2.70)$$

Für das totale Differenzial df einer Funktion $f(x, y)$ gilt

$$df = g(x, y)dx + h(x, y)dy \quad \text{mit} \quad \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)_y \quad (2.71)$$

Angewendet auf thermodynamische Potentiale: Maxwell-Relationen

$$\frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S} = \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \quad \Leftrightarrow \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad \text{usw.} \quad (2.72)$$

Anwendungsbeispiel: $dQ = TdS$ Wärmemenge in reversiblen Prozess

Ausdrücken als Funktion der messbaren Variablenpaare

i) (P, V) , ii) (P, T) , iii) (T, V)

1. HS $dE = dQ - PdV$

$$i) \quad dQ = dE + PdV \quad (2.73)$$

$$= \left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_V dP + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_P dV + PdV \quad (2.74)$$

$$= \left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_V dP + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_P + P\right] dV \quad (2.75)$$

$$ii) \quad dQ = \left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P dT + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \quad (2.76)$$

$$= \left[\left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_T + P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\right] dP + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right] dT \quad (2.77)$$

$$iii) \quad dQ = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + P\right] dV \quad (2.78)$$

Experimentelle Messgrößen:

Thermischer Expansionskoeffizient: $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$

Isotherme Kompressibilität: $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$

Adiabatische Kompressibilität: $\kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S$

Umschreiben iii):

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - P \quad \text{1. HS} \quad (2.79)$$

$$= T \left(\frac{\partial}{\partial V} \left(-\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \right)_T - P \quad \text{Maxwell} \quad (2.80)$$

$$= -T \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \right)_V - P \quad (2.81)$$

$$= T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \quad \text{Maxwell} \quad (2.82)$$

Damit ist die Wärmemenge vollständig durch T, V als unabhängige Variablen ausgedrückt:

$$\Rightarrow dQ = C_V dT + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV \quad (2.83)$$

Mit Lemma b) Umschreiben 2. Term in experimentelle Größen:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = -\frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}{-\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} = \frac{\alpha}{\kappa_T} \quad (2.84)$$

Umschreiben ii):

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial(E + PV)}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = C_P \quad (2.85)$$

Mit 1. HS:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial P} \right)_T = \underbrace{T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T}_{-T \left(\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \right)_T} - P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (2.86)$$

$$= -T \left(\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \right)_T \quad (2.87)$$

$$= -T \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \right)_P \quad (2.88)$$

$$= -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (2.89)$$

$$(2.90)$$

$$\Rightarrow dQ = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP + C_P dT = -TV\alpha dP + C_P dT \quad (2.91)$$

Eine grundlegende Beziehung erhalten wir durch Gleichsetzen von iii) und ii):

$$C_V dT + \frac{\alpha T}{\kappa_T} dV = -TV\alpha dP + C_P dT \quad (2.92)$$

Wähle (P, V) als unabhängige Variablen

$$\Rightarrow dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V dP + \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV \quad (2.93)$$

$$0 = \left[(C_V - C_P) \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V + TV\alpha \right] dP + \left[(C_V - C_P) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P + \frac{\alpha T}{\kappa_T} \right] dV \quad (2.94)$$

dP, dV unabhängig wählbar, \Rightarrow beide $[] = 0$ damit Gleichung immer erfüllt ist

Rechte Klammer:

$$(C_V - C_P) \frac{1}{V\alpha} + \frac{\alpha T}{\kappa_T} = 0 \quad (2.95)$$

$$(2.96)$$

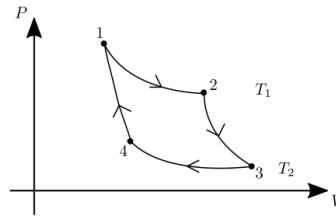
$$\boxed{C_P - C_V = \frac{\alpha^2 TV}{\kappa_T}} \quad (2.97)$$

Da $\kappa_T \geq 0$ folgt:

$$\Rightarrow \boxed{C_P > C_V} \quad (2.98)$$

2.7 Der 2. Hauptsatz, thermodynamische Formulierung

Betrachte Kreisprozesse, z. B. in Gas



$$1. \text{ HS : } \Delta E = \oint dE = \oint dQ + \oint dW = 0 \quad (2.99)$$

Achtung: innere Energie auch für nicht-isolierte Systeme erhalten

Aber im Allgemeinen $\oint dQ \neq 0, \oint dW \neq 0$

\Rightarrow Es gibt kein Perpetuum Mobile der 1. Art (Energiegewinnung aus dem Nichts)

Nicht ausreichend zur Wirklichkeitsbeschreibung, denn:

a) kinetische Energie $\xrightarrow{\text{Reibung}}$ Wärme \checkmark

b) ~~Wärme $\xrightarrow{\text{Abkühlung}}$ kinetische Energie~~

Mit a) und b) Perpetuum Mobile 2. Art:

Zyklisch arbeitende Maschine, die nichts anderes bewirkt, als bei einem Umlauf Arbeit zu verrichten und einem einzigen Wärmereservoir Wärme zu entnehmen

Beispiel: Antrieb von Schiffen durch Ozeanwärme $\rightarrow E_{\text{kin}}$

2. Hauptsatz (Kelvin): Es gibt kein Perpetuum Mobile 2. Art
(nie widerlegte Erfahrungstatsache)

Alternative Formulierung: (Clausius)

Es gibt keine periodisch arbeitende Maschine, die lediglich einem kälteren Wärmebad Wärme entzieht und diese einem wärmeren Wärmebad zuführt

Def: Eine Wärmekraftmaschine ist ein thermodynamisches System, das einen Kreisprozess zwischen zwei Wärmebädern $WB(T_1)$ und $WB(T_2)$ mit $T_1 > T_2$ durchläuft

1) $\Delta Q_1 > 0$ durch Kontakt mit $WB(T_1)$ (Maschine nimmt Wärme auf)

2) $\Delta W < 0$ (Maschine leistet mechanische Arbeit)

3) $\Delta Q_2 < 0$ durch Kontakt mit $WB(T_2)$ (Maschine gibt Wärme ab)

Erlaubt, da thermischer Kontakt mit zwei Wärmebädern besteht!

1. HS verlangt: $|\Delta Q_2| < |\Delta Q_1|$

Def. Wirkungsgrad:

$$\eta \equiv \frac{\text{geleistete Arbeit}}{\text{zugeführte Wärme}} = \frac{-\Delta W}{\Delta Q_1} \quad (\Delta W < 0) \quad (2.100)$$

Entropie und Wärme: $dQ \leq TdS$, Gleichheitszeichen für reversible Prozesse

$$\Rightarrow dS = \underbrace{\frac{1}{T}}_{=(\frac{\partial S}{\partial E})_V} dE + \underbrace{\frac{P}{T}}_{=-\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E} dV \quad \text{totales Differenzial} \quad (2.101)$$

$\Rightarrow \oint dS = 0$ für reversible Kreisprozesse

$\Rightarrow \oint \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = 0$ d. h. $\frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$ ist totales Differenzial!

$\frac{1}{T}$ ist integrierender Faktor für dQ_{rev}

Im allgemeinen (d.h. nicht notwendig reversiblen) Kreisprozess nach Clausius (Umlaufsinn!):

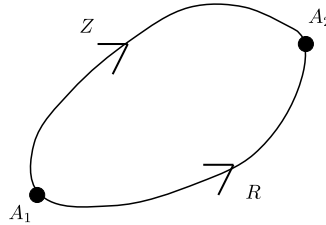
$$\Delta Q = \underbrace{\Delta E}_{=0} - \Delta W \leq 0 \quad \text{2. HS Clausius} \quad (2.102)$$

Clausius'sche Ungleichung:

$$\boxed{\oint \frac{dQ}{T} \leq 0} \quad (2.103)$$

Achtung: Entropie muss thermodynamisch per Definition immer aus reversiblen Prozess berechnet werden!

Beachte beliebigen Prozess Z im Zustandsraum, mit reversiblen Ersatzprozess R :



Für den $Z - R$ Kreisprozess gilt:

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_{-R} \frac{dQ}{T} + \int_Z \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad (2.104)$$

$$\Rightarrow \int_{A_1}^{A_2} \frac{dQ}{T} \leq - \int_{A_2}^{A_1} \frac{dQ}{T} = \int_{A_1}^{A_2} \frac{dQ}{T} \quad (2.105)$$

$$S(A_2) - S(A_1) \geq \int_Z \frac{dQ}{T} \quad (2.106)$$

Das Gleichheitszeichen gilt für reversiblen Prozess Z

\Rightarrow Mathematische Formulierung des 2. Hauptsatzes:

$$\boxed{dS \geq \frac{dQ}{T}} \quad (2.107)$$

Daraus folgt für isolierte Systeme: $TdS \geq 0$

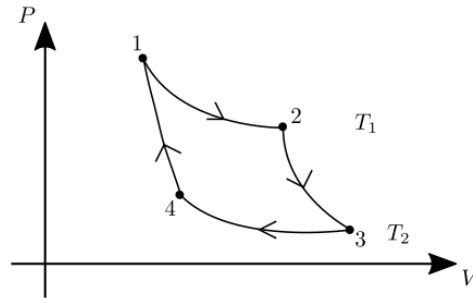
Die thermodynamische Formulierung des zweiten Hauptsatzes ist also mit der statistischen vollkommen äquivalent!

\Rightarrow Grundgleichung der Thermodynamik:

$$\boxed{TdS \geq dE - dW} \quad (2.108)$$

2.8 Der Carnot-Prozess

Reversibler Kreisprozess, z.B. in einem Gas



1)-2) isotherme Expansion in Kontakt mit Wärmebad, $T_{12} = T_1$

$$\Delta Q_{12} > 0, \quad \Delta W_{12} = - \int_{V_1}^{V_2} dVP < 0 \quad (2.109)$$

2)-3) adiabatische Expansion

$$\Delta Q_{23} = 0, \quad \Delta W_{23} = - \int_{V_2}^{V_3} dVP < 0, \quad \Delta T_{23} = T_2 - T_1 < 0 \quad (2.110)$$

3)-4) isotherme Kompression in Kontakt mit Wärmebad, $T_{34} = T_2$

$$\Delta Q_{34} < 0, \quad \Delta W_{34} = - \int_{V_3}^{V_4} dVP > 0 \quad (2.111)$$

4)-1) adiabatische Kompression

$$\Delta Q_{41} = 0, \quad \Delta W_{41} = - \int_{V_4}^{V_1} dVP > 0 \quad (2.112)$$

Wärmebilanz: $\Delta Q = \Delta Q_{12} + \Delta Q_{34}$

Arbeitsbilanz: $\Delta W = \Delta W_{12} + \Delta W_{23} + \Delta W_{34} + \Delta W_{41}$

Energiebilanz: $\Delta E = 0$

Entropiebilanz: $\Delta S = \Delta S_{12} + \Delta S_{34} = 0$

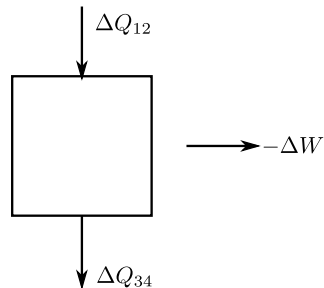
\Rightarrow wg. $T_1 > T_2$ ist $|\Delta Q_{34}| < Q_{12}$ (mit $\Delta Q_i = T \Delta S_i$)

\Rightarrow Vom System verrichtete Arbeit: $-\Delta W = \Delta Q_{12} + \Delta Q_{34} > 0$

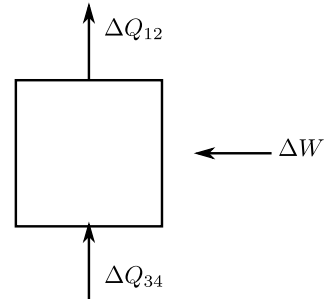
Wirkungsgrad:

$$\eta_C = \frac{-\Delta W}{\Delta Q_{12}} = 1 + \frac{\Delta Q_{34}}{\Delta Q_{12}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} < 1 \quad (2.113)$$

Schematisch:



Umkehrung Durchlaufsinns:



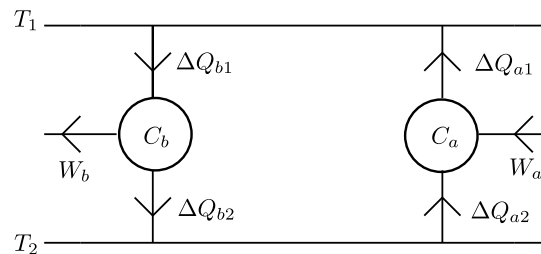
$$\Delta Q_{12} < 0, \quad \Delta Q_{34} < 0, \quad -\Delta W < 0$$

Technische Realisierung: Wärmepumpe, Kühlschrank

Folgerungen aus dem 2. HS:

- 1) Der Carnot Prozess hat den höchsten Wirkungsgrad von allen periodisch zwischen zwei Wärmebädern arbeitenden Maschinen
- 2) η_C wird von allen reversibel arbeitenden Maschinen erreicht

Beweis:



Sei C_a eine Carnot-Maschine, C_b eine zweite Wärmekraftmaschine, nicht notwendig reversibel, und $\Delta Q_{b2} = -\Delta Q_{a2} < 0$

\Rightarrow Kein Wärmetausch mit WB(T_2)

Wärmetausch mit WB(T_1) : $\Delta Q = \Delta Q_{b1} + \Delta Q_{a1}$

2. HS: $\Delta Q \leq 0$

(Falls $\Delta Q > 0$ würde lediglich Wärme aus WB(T_1) entnommen und in Arbeit umgewandelt ζ)

Für C_b gilt:

$$\eta_{C_b} = \frac{-\Delta W_b}{\Delta Q_{b1}} = \frac{\Delta Q_{b1} + \Delta Q_{b2}}{\Delta Q_{b1}} = 1 + \frac{\Delta Q_{b2}}{\Delta Q_{b1}} \quad (2.114)$$

$$\Rightarrow \Delta Q_{b1} = \frac{\Delta Q_{b2}}{\eta_{C_b} - 1} \quad (2.115)$$

Für C_a gilt:

$$\eta_{C_a} = \frac{-(-\Delta W_a)}{-\Delta Q_{a1}} = \frac{-(\Delta Q_{a1} + \Delta Q_{a2})}{-\Delta Q_{a1}} = 1 + \frac{\Delta Q_{a2}}{\Delta Q_{a1}} \quad (2.116)$$

$$\Rightarrow \Delta Q_{a1} = \frac{\Delta Q_{a2}}{(\eta_{C_a} - 1)} \quad (2.117)$$

Damit ist für den gesamten Wärmetausch:

$$\Delta Q = \Delta Q_{a1} + \Delta Q_{b1} = \Delta Q_{a2} \left(\frac{1}{\eta_{C_a} - 1} - \frac{1}{\eta_{C_b} - 1} \right) \leq 0 \quad (2.118)$$

Wegen $\Delta Q_{a2} > 0$ ist $(\dots) \leq 0$

$$\Rightarrow \eta_{C_b} \leq \eta_{C_a} \quad \checkmark \quad (2.119)$$

2.9 Die absolute Temperaturskala

Festlegung der Temperaturskala durch thermische Eigenschaften von Körpern, z. B. ideales Gas:

$$PV = NT \quad (2.120)$$

Problem niedrige T : Gas nicht ideal, Quanteneffekte;
 \Rightarrow benötige andere Zustandsgleichung

\Rightarrow Suche absolute (stoffunabhängige) T -Skala

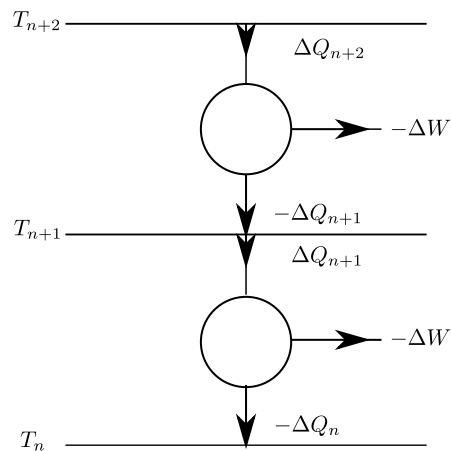
Aussagen über Carnot-Prozess stoffunabhängig!

Für diesen gilt

$$\frac{T_2}{T_1} = 1 - \eta_C \quad (2.121)$$

Wegen $0 \leq \eta \leq 1$ ist $T > 0$ für jedes Wärmebad

Betrachte eine Serie von Carnot-Prozessen zwischen Wärmebädern mit abnehmender Temperatur: $T_{n+2} > T_{n+1} > T_n > \dots$



Kein Wärmetausch bei den Wärmebädern, jeder Prozess verrichtet Arbeit ΔW

$$|\Delta Q_{n+1}| - |\Delta Q_n| = |\Delta W| \quad (2.122)$$

Nun ist

$$\frac{|\Delta Q_n|}{|\Delta Q_{n+1}|} = \frac{T_n |\Delta S_n|}{T_{n+1} |\Delta S_{n+1}|} \quad (2.123)$$

$$\frac{T_n}{|\Delta Q_n|} = \frac{T_{n+1}}{|\Delta Q_{n+1}|} \equiv x \quad (2.124)$$

mit x unabhängig von n . Damit ist auch die Temperaturdifferenz

$$T_{n+1} - T_n = T_{n+1}\eta_{C_n} = x|\Delta W| \quad (2.125)$$

unabhängig von n , d.h. äquidistant zwischen allen Wärmebädern

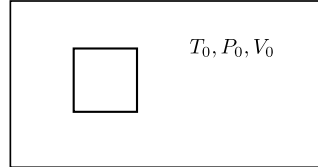
Die Wahl $x|\Delta W| = 1$ Joule ergibt die absolute Temperaturskala in SI Einheiten

Bemerkungen:

- Definition unabhängig von Substanzeigenschaften; bestimmt durch 2.HS
- $T = 0$ ist untere Schranke; kein Carnot-Prozess kann damit operieren, existiert nur als Limes
- Absolute T -Skala ist mit derjenigen des idealen Gases identisch (betreibe Carnot-Prozesse mit idealem Gas)

2.10 Thermodynamische Ungleichungen

Betrachte abgeschlossenes System + Untersystem



Vollständiges Gleichgewicht: Für Untersysteme sind S maximal, F, G minimal bei festen natürlichen Variablen (siehe 2.5)

$$G(T_0, P_0) = E - T_0 S + P_0 V$$

Betrachte kleine Abweichung vom Gleichgewicht mit P_0, T_0 fest: $\delta E, \delta V, \delta S$; wähle $\delta V, \delta S$ als unabhängige Variablen

$$\Rightarrow \delta G = \delta E(V, S) - T_0 \delta S + P_0 \delta V \quad (2.126)$$

$$\begin{aligned} \delta E(V, S) &= \overbrace{\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V}^{T_0} \delta S + \overbrace{\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S}^{-P_0} \delta V + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \delta S^2 + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \delta S \delta V + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \delta V^2 \right) + \dots \\ \Rightarrow \delta G &= \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \delta S^2 + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \delta S \delta V + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \delta V^2 \right) + \dots \end{aligned} \quad (2.127)$$

Bedingungen für Minimum von G : Hesse-Matrix positiv definit, benutze Hauptminorenkriterium

$$\frac{\partial G}{\partial S} = \frac{\partial G}{\partial V} = 0 \quad \checkmark \quad (2.128)$$

$$\text{a) } \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \right)^2 > 0 \quad (2.129)$$

$$\text{b) } \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = \frac{T}{C_V} > 0 \quad (2.130)$$

$$\text{b) } \Rightarrow \boxed{C_V > 0} \quad (2.131)$$

Der Ausdruck a) entspricht einer Funktionaldeterminante

$$\text{a) } = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right) & \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S}\right) \\ \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}\right) & \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right) \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V & \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \\ -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V & -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S \end{vmatrix} = \frac{\partial(T, -P)}{\partial(S, V)} \quad (2.132)$$

Einschub: Eigenschaften der Funktionaldeterminante

Gegeben seien zwei Funktionen der gleichen Variablenpaare $u(x, y), v(x, y)$

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} & \frac{\partial u}{\partial y} \\ \frac{\partial v}{\partial x} & \frac{\partial v}{\partial y} \end{vmatrix} \quad (2.133)$$

$$\text{a) } \frac{\partial(v, u)}{\partial(x, y)} = -\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} \quad (2.134)$$

$$\text{b) } \frac{\partial(u, y)}{\partial(x, y)} = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y \quad (2.135)$$

$$\text{c) } \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(u, v)}{\partial(t, s)} \frac{\partial(t, s)}{\partial(x, y)} \quad (2.136)$$

Dies vereinfacht den Variablenwechsel (vgl. Jacobi-Determinante bei Integralen)

Hier: Wechsel von S, V auf T, V :

$$\text{a) } = \frac{\partial(T, -P)}{\partial(S, V)} = \frac{\partial(T, -P)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(S, V)} = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V > 0 \quad (2.137)$$

Zusammen mit dem vorigen Ergebnis folgt daraus:

$$\Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0} \quad (2.138)$$

Vergrößerung des Volumens bei fester Temperatur \Rightarrow Abnahme des Drucks

Zustände, die diese Ungleichungen verletzen, sind instabil

2.11 Das Nernst'sche Theorem, 3. Hauptsatz

$$C_V = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V T = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V > 0 \quad (2.139)$$

$\Rightarrow E$ ist monoton wachsende Funktion von T

Betrachte $T \rightarrow 0$: Am absoluten Nullpunkt muss sich ein System im Zustand der kleinstmöglichen Energie befinden, ebenso jeder Teil des Systems

Niedrigster Quantenzustand = Grundzustand

\Rightarrow Statistische Gewichte Untersysteme: Für nichtentarteten Grundzustand $\Delta\Gamma_a = 1$

$$\Delta\Gamma = \prod_a \Delta\Gamma_a = 1 \Rightarrow S = \ln \Delta\Gamma = 0 \quad (2.140)$$

Die Entropie jedes Systems verschwindet am absoluten Nullpunkt der Temperatur

Beachte: Nur in der Quantenstatistik formulierbar, rein klassisch sind nur Entropiedifferenzen definiert!

Konsequenzen:

$$C_{V,P} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,P} = \left(\frac{\partial S}{\partial \ln T}\right)_{V,P} \rightarrow 0 \quad \text{für } T \rightarrow 0 \quad (2.141)$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}_{\rightarrow 0} \rightarrow 0 \quad \text{für } T \rightarrow 0 \quad (2.142)$$

$$= \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} = \frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \quad (2.143)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = -\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \rightarrow 0 \quad \text{für } T \rightarrow 0 \quad (2.144)$$

Beachte:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \neq 0 \quad \text{für } T = 0 \quad \text{im Allgemeinen} \quad (2.145)$$

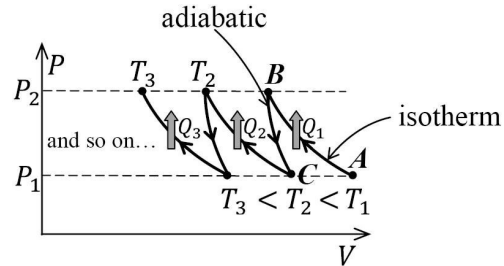
Falls $C_{V,P}$ eines Systems für alle T bekannt ist, folgt die Entropie durch Integration entlang eines Pfades mit entsprechend konstantem V, P :

$$\Rightarrow S = \int_0^T dT \frac{C_V}{T}, \quad S = \int_0^T dT \frac{C_P}{T} \quad (2.146)$$

$V = \text{konst} \qquad P = \text{konst}$

Bemerkung: Für Entartungsgrad g des Grundzustands ist $\Delta\Gamma = g, S = \ln g$;
Entartung meist durch Symmetrie, man erwartet spontane Brechung solcher Symmetrien bei tiefen Temperaturen;
theoretisch nicht streng beweisbar, 3.HS experimentell in allen Fällen bestätigt

Kühlung durch Linde-Prozess:

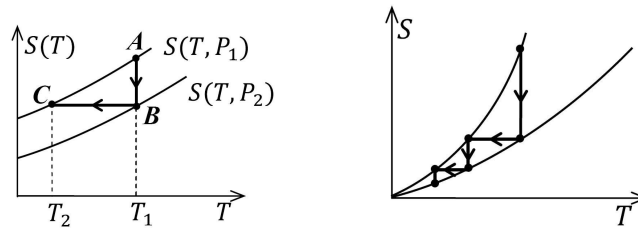


$A \rightarrow B$: Isotherme Kompression bei T_1

Arbeit wird am Gas verrichtet, $Q_1 < 0$, $\Delta S_1 = Q_1/T_1 < 0$

$B \rightarrow C$: Adiabatische Expansion

Gas verrichtet Arbeit und kühlt ab, kein Wärmetausch, $\Delta S = 0$



Beachte: Die Einhüllenden der Entropie konvergieren gegen Null und gegeneinander

$\Rightarrow T = 0$ kann nie erreicht werden, unendlich viele Schritte notwendig!

2.12 Abhängigkeit von der Teilchenzahl

E, S, F, H, G additiv/extensiv, T, P intensiv

Annahme (o.B.d.A): System besteht nur aus einer Teilchensorte

Additivität: bei Änderung der Materiemenge (Teilchenzahl N) um einen Faktor α ändert sich eine additive Größe um denselben Faktor
 \Rightarrow homogene Funktionen ersten Grades bezüglich der additiven Variablen

Bsp: $E = E(S, V)$; E additiv, S, V additiv

$$\Rightarrow E(S, V) = \alpha f\left(\frac{S}{\alpha}, \frac{V}{\alpha}\right) \quad (2.147)$$

Für $V = \alpha V'$ ist $S = \alpha S'$ und $E = \alpha E'$

Sei $\alpha = \frac{N}{N'}$, mit N' als fester Bezugsgröße, $N' = 1$

$$\Rightarrow E(S, V, N) = N f\left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N}\right)$$

Alternative Form: $E(\alpha S, \alpha V) = \alpha E(S, V)$

Analog (mit jeweils einer anderen Funktion f):

$$\text{freie Energie: } F(N, V, T) = N f\left(\frac{V}{N}, T\right) \quad (2.148)$$

$$\text{Enthalpie: } H(N, S, P) = N f\left(\frac{S}{N}, P\right) \quad (2.149)$$

$$\text{freie Enthalpie: } G(N, P, T) = N f(P, T) \quad (2.150)$$

Bisher: N war Parameter mit festem Wert für abgeschlossenes System, ähnlich V

Jetzt: N formal unabhängige Variable (vgl. äußere Bedingungen):

$$\Rightarrow dE = TdS - PdV + \mu dN \quad (2.151)$$

Def.:

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S, V} \quad \text{chemisches Potenzial} \quad (2.152)$$

Entsprechend:

$$dH = TdS + VdP + \mu dN \quad (2.153)$$

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN \quad (2.154)$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN \quad (2.155)$$

Dann gilt auch:

$$\Rightarrow \mu = \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{S,P} = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{P,T} \quad (2.156)$$

Physikalische Bedeutung von μ aus (2.150) :

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{P,T} = f(P,T) = \frac{G}{N} \quad (2.157)$$

Das chemische Potenzial entspricht der freien Enthalpie pro Teilchen \Rightarrow als Funktion von P, T unabhängig von N

$$\Rightarrow d\mu = -sdT + vdP, \quad s = \frac{S}{N}, v = \frac{V}{N} \quad (2.158)$$

Bisher in Thermodynamik: Feste Stoffmenge (N), variables $V(P, T)$

Jetzt umgekehrt: festes V , $N(P, T)$ variabel

$$\Rightarrow dF = -SdT - PdV + \mu dN \quad (2.159)$$

Thermodynamisches Potenzial mit unabhängiger Variable μ :

$$d(\mu N) = \mu dN + Nd\mu \quad (2.160)$$

$$\Rightarrow d(F - \mu N) = -SdT - PdV - Nd\mu \quad (2.161)$$

Def:

$$\Omega \equiv F - \mu N = F - G = E - TS - (E + PV - TS) = -PV \quad (2.162)$$

$$\Rightarrow \Omega(V, T, \mu), \quad d\Omega = -SdT - Nd\mu - PdV \quad (2.163)$$

$$\Rightarrow N = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T,V} = V\left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{T,V} \quad (2.164)$$

N entspricht jetzt der mittleren Teilchenzahl in V bei T , gemittelte Größe!

$$S = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{T,\mu}, \quad P = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_{T,\mu} \quad (2.165)$$

Für irreversible Prozesse:

$$dQ < TdS \quad (2.166)$$

$$\Rightarrow dE + PdV - \mu dN < TdS \quad (2.167)$$

$$dE + PdV - \mu dN - TdS < 0 \quad (2.168)$$

Prozesse mit T, V, μ konst:

$$d(E - TS - \mu N) = d(F - \mu N) = d\Omega < 0 \quad (2.169)$$

Das thermodynamische Potenzial Ω ist im Gleichgewicht bezüglich Zustandsänderungen mit festem T, V, μ minimal

2.13 Lösungskonzept Statistische Physik, mikrokanonisch

- Formulierung Hamilton-Funktion $H(p, q; V)$ (oder Hamilton-Operator) durch Angabe der mikroskopischen Wechselwirkungen
- Bestimmung Phasenraumvolumina $\Gamma(E, V, N)$, $\Delta\Gamma(E, V, N)$
- Bestimmung der Entropie $S(E, V, N)$ und der Energie $E(S, V, N)$
- Festlegung der Temperatur T , des Drucks P und des chemischen Potentials μ
- Übrige thermodynamische Potentiale durch Legendre-Transformation

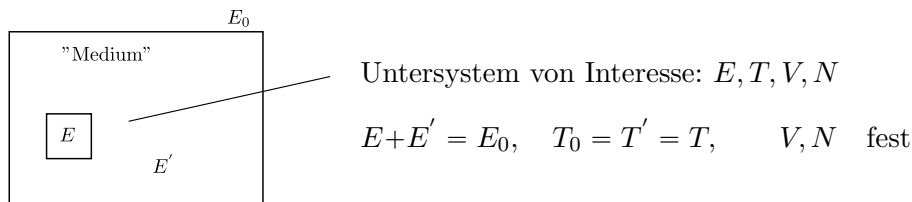
3 Kanonisches und Großkanonisches Ensemble

3.1 Die Gibbs'sche oder kanonische Verteilung

Aufgabe:

Finde die Verteilungsfunktion für einen beliebigen makroskopischen Körper, der ein Untersystem ist (Anwendungen: System im Wärmebad)

Betrachte abgeschlossenes System mit E_0, T_0



Gesamtsystem: QM Mikrokanonisches Ensemble

$$dw = C \cdot \delta(E + E' - E_0) d\Gamma d\Gamma' \Rightarrow [C] = E \quad (3.1)$$

Gesucht:

Wahrscheinlichkeit w_n , das Untersystem im Quantenzustand mit E_n zu finden
 $\Rightarrow E \rightarrow E_n, d\Gamma \rightarrow 1$

$$w_n = C \int d\Gamma' \delta(E_n + E' - E_0) \quad (3.2)$$

$\Gamma'(E')$: Anzahl Zustände mit Energie $\leq E'$; vgl. Abschnitte 1.11, 1.13:

$$\frac{d\Gamma'(E')}{dE'} \underset{\text{th.d.Limes}}{=} \frac{\Delta\Gamma'(E')}{\Delta E'(E')} = \frac{e^{S'(E')}}{\Delta E'(E')} \quad (3.3)$$

$$\Rightarrow w_n = C \int dE' \frac{e^{S'(E')}}{\Delta E'(E')} \delta(E' + E_n - E_0) \quad (3.4)$$

$$= C \frac{e^{S'(E')}}{\Delta E'(E')} \Big|_{E'=E_0-E_n} \quad (3.5)$$

Sei betrachtetes Untersystem klein im Vergleich zum Medium, d.h. $E_n \ll E_0$;
 Schreibe alle Energien in Einheiten von E_0 , entwickeln

$$\frac{\Delta E'(E_0 - E_n)}{E_0} = \frac{\Delta E'(E_0)}{E_0} - \frac{E_n}{E_0} \frac{d\Delta E'}{dE'}(E_0) + \dots \quad (3.6)$$

$$S'(E_0 - E_n) = S'(E_0) - \frac{E_n}{E_0} E_0 \underbrace{\frac{dS'}{dE'}}_{=1/T}(E_0) + \dots \quad (3.7)$$

$$\begin{aligned}
\Rightarrow w_n &= \frac{C \exp \left[S'(E_0) - \frac{E_0}{T} \frac{E_n}{E_0} + O\left((E_n/E_0)^2 \right) \right]}{E_0 \frac{\Delta E'(E_0)}{E_0} - \frac{d\Delta E'}{dE'}(E_0) \frac{E_n}{E_0} + O\left((E_n/E_0)^2 \right)} \\
&= \frac{C}{E_0} \frac{E_0}{\Delta E'(E_0)} e^{S'(E_0)} e^{-\frac{E_n}{T}} \left[1 + \frac{E_0}{\Delta E'(E_0)} \frac{E_n}{E_0} \frac{d\Delta E'}{dE'}(E_0) + O\left((E_n/E_0)^2 \right) \right] \\
&\rightarrow \text{konst.} \times e^{-\frac{E_n}{T}}
\end{aligned} \tag{3.8}$$

im thermodynamischen Limes $\frac{E_n}{E_0} \rightarrow 0$ (d.h. Wärmebad unendlich groß)

\Rightarrow Kanonische Verteilung für System mit festem V, N im Wärmebad mit T :

$$\boxed{w_n = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_n}{T}}} \tag{3.9}$$

Normierungskonstante:

$$\sum_n w_n = 1 \tag{3.10}$$

$$\Rightarrow Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-E_n/T} = Z(T, V, N) \tag{3.11}$$

heißt Zustandssumme der kanonischen Verteilung;
(beachte: V beeinflusst die Anzahl der Zustände)

Berechnung Mittelwerte:

$$\langle f \rangle = \sum_n w_n f_{nn} = \frac{\sum_n f_{nn} e^{-E_n/T}}{\sum_n e^{-E_n/T}} \tag{3.12}$$

f_{nn} : Diagonale Matrixelemente in Energiebasis $\{|\psi_n\rangle\}$

$$\Rightarrow \langle f \rangle = \frac{\sum_n \langle \psi_n | \hat{f} | \psi_n \rangle e^{-E_n/T}}{\sum_n e^{-E_n/T} \langle \psi_n | \psi_n \rangle} \tag{3.13}$$

$$= \frac{\sum_n \langle \psi_n | \hat{f} e^{-E_n/T} | \psi_n \rangle}{\sum_n \langle \psi_n | e^{-E_n/T} | \psi_n \rangle} \tag{3.14}$$

$$= \frac{\sum_n \langle \psi_n | \hat{f} e^{-\hat{H}/T} | \psi_n \rangle}{\sum_n \langle \psi_n | e^{-\hat{H}/T} | \psi_n \rangle} = \text{Tr}(\hat{\rho} \hat{f}) \tag{3.15}$$

mit dem statistischen Operator:

$$\hat{\rho} = \frac{e^{-\frac{\hat{H}}{T}}}{\text{Tr}(e^{-\frac{\hat{H}}{T}})} \tag{3.16}$$

Beachte: der Mittelwert ist damit basisunabhängig!

Innere Energie:

E des Untersystems nicht fest, sondern Mittelwert

$$E = \langle \hat{H} \rangle = \text{Tr}(\hat{\rho} \hat{H}) = \frac{\sum_n E_n e^{-E_n/T}}{\sum_n e^{-E_n/T}} \quad (3.17)$$

$$= \frac{-\frac{d}{dT} \sum_n e^{-E_n/T}}{\sum_n e^{-E_n/T}} \quad \text{mit} \quad d\frac{1}{T} = -\frac{1}{T^2} dT \quad (3.18)$$

$$= \frac{T^2 \frac{\partial}{\partial T} Z}{Z} = T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z \quad (3.19)$$

Entropie:

Aus Abschnitt 1.11:

$$S = -\text{Tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) = -\langle \ln \hat{\rho} \rangle \quad (3.20)$$

$$= -\langle \ln e^{-\hat{H}/T} \rangle + \langle \ln Z \rangle = \frac{\langle \hat{H} \rangle}{T} + \ln Z \quad (3.21)$$

$$= \frac{T^2}{T} \frac{\partial}{\partial T} \ln Z + \ln Z \quad (3.22)$$

$$\Rightarrow S = \frac{\partial}{\partial T} (T \ln Z) \quad (3.23)$$

Freie Energie:

$$S = \frac{\langle \hat{H} \rangle}{T} + \ln Z \quad (3.24)$$

$$-\ln Z = \frac{E}{T} - S \quad (3.25)$$

$$\Rightarrow F = -T \ln Z \quad (3.26)$$

\Rightarrow Bei bekanntem $Z(V, T, N)$ lassen sich alle thermodynamischen Potentiale daraus berechnen!

Dazu nötig: Spektrum $\{E_n\}$ des betrachteten Systems

Klassische Statistik, zunächst naive Behandlung:

Analoge Schritte wie in der QM führen auf

$$\rho(p, q) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{H(p, q)}{T}} \quad (3.27)$$

Normierung:

$$\int dqdp \rho(p, q) = \frac{1}{Z} \int dqdp e^{-\frac{H(p, q)}{T}} = 1 \quad (3.28)$$

Zustandssumme:

$$Z = \int dqdp e^{-\frac{H(p, q)}{T}} \quad (3.29)$$

In der QM ist die Zustandssumme dimensionslos, hier $\dim(Z) = (\text{Wirkung})^s$

Klassische Entropie nach Abschnitt 1.12:

$$S = -\langle \ln[(2\pi\hbar)^s \rho] \rangle \quad (3.30)$$

$$= - \int dpdq \rho \ln[(2\pi\hbar)^s \rho] \quad (3.31)$$

$$= - \int dpdq \rho \ln \rho - s \ln(2\pi\hbar) \quad (3.32)$$

$$\text{erster Term} = - \int dpdq \frac{e^{-\frac{H(p, q)}{T}}}{Z} \left(-\frac{H(p, q)}{T} - \ln Z \right) \quad (3.33)$$

$$= T \frac{\partial}{\partial T} \ln Z + \ln Z \quad (3.34)$$

$$= \frac{\partial}{\partial T} T \ln Z \quad (3.35)$$

Damit insgesamt zwei Terme, im Gegensatz zur QM:

$$S = \frac{\partial}{\partial T} T \ln Z - s \ln(2\pi\hbar) \quad (3.36)$$

Bemerkungen:

- In der Praxis auch gemischte Anwendung von klass. u. Quantenstatistik z. B. Gas aus Molekülen
Translation quasiklassisch, Molekülschwingungen quantenmechanisch

$$E_n = E_n(p, q), \quad dw_n(p, q) = A e^{-\frac{E_n(p, q)}{T}} dpdq \quad (3.37)$$

- mikrokanonisch: (idealisiert) abgeschlossenes System, E, V fest
- kanonisch: System im Wärmebad, E fluktuiert, V, T fest

Im thermodynamischen Limes ist der Unterschied bei der Behandlung eines Untersystems vernachlässigbar \Rightarrow Dann sind beide äquivalent!

3.2 Die Maxwell-Verteilung in der klassischen Statistik

In kartesischen Koordinaten, Aufspaltung der Energie

$$H(p, q) = \underbrace{K(p)}_{\text{kinetisch}} + \underbrace{V(q)}_{\text{Potenzial}}$$

$$dw = \rho(p, q) dq dp \quad (3.38)$$

$$= \frac{1}{Z} e^{-\frac{H(p, q)}{T}} dq dp \quad (3.39)$$

$$= \frac{1}{Z} e^{-\frac{K(p)}{T}} dp e^{-\frac{V(q)}{T}} dq \quad (3.40)$$

$$= dw_q dw_p \quad (3.41)$$

Mit

$$dw_q = \frac{1}{Z_q} e^{-\frac{V(q)}{T}} dq, \quad Z_q = \int dq e^{-\frac{V(q)}{T}} \quad (3.42)$$

$$dw_p = \frac{1}{Z_p} e^{-\frac{K(p)}{T}} dp, \quad Z_p = \int dp e^{-\frac{K(p)}{T}} \quad (3.43)$$

Verteilung der Koordinaten und Impulse vollständig unabhängig!

Weitere Faktorisierung: für N Teilchen der Masse m

$$K(p) = \frac{\vec{p}_{(1)}^2}{2m} + \frac{\vec{p}_{(2)}^2}{2m} + \dots + \frac{\vec{p}_{(N)}^2}{2m} \quad (3.44)$$

$$\Rightarrow dw_p = \prod_{i=1}^N dw_{\vec{p}}^{(i)} \quad (3.45)$$

$$dw_{\vec{p}}^{(i)} = \frac{1}{Z_p^{(i)}} e^{-\frac{\vec{p}_{(i)}^2}{2mT}} d^3 p_{(i)} \quad (3.46)$$

$$= \frac{1}{Z_p^{(i)}} \exp \left[-\frac{1}{2mT} (p_{(i)x}^2 + p_{(i)y}^2 + p_{(i)z}^2) \right] dp_{(i)x} dp_{(i)y} dp_{(i)z} \quad (3.47)$$

$$(Z_p^{(i)})^{1/3} = \int dp_{(i)x} e^{-\frac{p_{(i)x}^2}{2mT}} = (\pi 2mT)^{1/2} \quad (3.48)$$

mit

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\alpha x^2} = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad (3.49)$$

$$\Rightarrow dw_{\vec{p}}^{(i)} = \frac{1}{(2\pi mT)^{3/2}} e^{-\frac{\vec{p}_{(i)}^2}{2mT}} d^3 p_{(i)} \quad (3.50)$$

Mit $\vec{p} = m\vec{v}$ (ohne Teilchenindex):

$$\boxed{dw_{\vec{v}} = \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} e^{-\frac{m\vec{v}^2}{2T}} d^3v} \quad (3.51)$$

Maxwell-Verteilung für Teilchengeschwindigkeiten, faktorisiert in Verteilungen für Komponenten

Kugelkoordinaten:

$$dw_{\vec{v}} = \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2T}} v^2 \sin\Theta dv d\varphi d\Theta \quad (3.52)$$

$$dw_v = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2T}} v^2 dv \quad (3.53)$$

Verteilung für Beträge der Geschwindigkeiten

Bemerkung:

- gilt auch bei Translationsbewegung von Molekülgasen
- gilt auch für Brown'sche Bewegung von Teilchen in einer Suspension

Anwendung:

Mittelwert kinetische Energie eines Atoms

$$\langle v_x^2 \rangle = \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} dv_x v_x^2 e^{-\frac{mv_x^2}{2T}} \quad (3.54)$$

Integrale:

$$I_n = \int_0^{\infty} dx e^{-\alpha x^2} x^n \quad (3.55)$$

$$n = 2r, r > 0: \quad I_{2r} = \frac{(2r-1)!!}{2^{r+1}} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^{2r+1}}} \quad (3.56)$$

$$(2r-1)!! = 1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (2r-1) \quad (3.57)$$

$$n = 0: \quad I_0 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad (3.58)$$

$$n = 2r+1: \quad I_{2r+1} = \frac{r!}{2\alpha^{r+1}} \quad (3.59)$$

Damit:

$$\langle v_x^2 \rangle = \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{1/2} \frac{1}{4} \left(\frac{\pi(2T)^3}{m^3} \right)^{1/2} \cdot \underbrace{2}_{\int_{-\infty}^{\infty}} \quad (3.60)$$

$$= \frac{T}{m} \quad (3.61)$$

$$\Rightarrow \left\langle \frac{m\vec{v}^2}{2} \right\rangle = \frac{m}{2} \langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle \quad (3.62)$$

$$= \frac{3T}{2} \quad (3.63)$$

Äquipartitionstheorem:

In der klassischen Statistik ist die mittlere kinetische Energie jedes Teilchens eines Systems $\frac{3}{2}T$, die mittlere kinetische Energie aller Teilchen $\frac{3}{2}NT$

Bei Messung von T in Kelvin: $\frac{3}{2}k_B T, \frac{3}{2}Nk_B T$

3.3 Die Zustandsgleichung des idealen Gases

Die Zustandsgleichung stellt eine Beziehung zwischen den thermodynamischen Größen eines Systems her

Ideales Gas phänomenologisch/experimentell: ein hinreichend verdünntes (für ideal) und warmes (für klassisches Verhalten) Gas erfüllt

$$\frac{PV}{N} = \text{konst.} \quad (3.64)$$

Jetzt mikroskopische Herleitung: betrachte Gas aus klassischen, nicht-wechselwirkenden Teilchen mit $E_{\text{kin}} = \frac{p^2}{2m}$

⇒ aus Maxwellverteilung folgt $E = \frac{3}{2}NT$

$$Z = \int dpdq e^{-\frac{H(p,q)}{T}} = \int dpdq e^{-\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2mT}} \quad (3.65)$$

$$= Z_p \int dq = (2\pi Tm)^{\frac{3N}{2}} V^N \quad (3.66)$$

$$\Rightarrow S = \frac{\partial}{\partial T} T \ln Z - s \ln(2\pi\hbar), \quad s = 3N \quad (3.67)$$

$$= \frac{\partial}{\partial T} T \ln[(2\pi Tm)^{\frac{3N}{2}} V^N] - s \ln(2\pi\hbar) \quad (3.68)$$

$$= \ln[\dots] + T \frac{\frac{3N}{2} T^{\frac{3N}{2}-1} (2\pi m)^{\frac{3N}{2}} V^N}{[(2\pi Tm)^{\frac{3N}{2}} V^N]} - s \ln(2\pi\hbar) \quad (3.69)$$

$$= \ln[(2\pi Tm)^{\frac{3N}{2}} V^N] + \frac{3N}{2} - s \ln(2\pi\hbar) \quad (3.70)$$

$$= N \ln[(2\pi Tm)^{\frac{3}{2}} V] + \frac{3N}{2} - N \ln(2\pi\hbar)^3 \quad (3.71)$$

$$= N \ln \left[\left(\frac{Tm}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} V \right] + \frac{3N}{2} = S(N, V, T) \quad (3.72)$$

Mit $T = \frac{2E}{3N}$

$$S = N \ln \left[\left(\frac{Em}{3\pi\hbar^2 N} \right)^{3/2} V \right] + \frac{3N}{2} = S(E, V, N) \quad (3.73)$$

1. HS. für festes N : $dE = TdS - PdV$

$$\Rightarrow \frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E = \frac{N}{V} \quad (3.74)$$

$$\boxed{PV = NT} \quad (3.75)$$

3.4 Das Gibbs-Paradox der klassischen Statistik

Berechnung der Mischungsentropie von Gasen

a) $\boxed{V_1, N_1 \mid V_2, N_2}$

Behälter mit Trennwand, zwei Gase mit N_1, N_2 Teilchen, $T_1 = T_2 = T, P_1 = P_2 = P$

$$\Rightarrow S_a = S_1 + S_2 \quad (3.76)$$

$$= N_1 \ln \left[\left(\frac{T m_1}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} V_1 \right] + \frac{3N_1}{2} + N_2 \ln \left[\left(\frac{T m_2}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} V_2 \right] + \frac{3N_2}{2} \quad (3.77)$$

b) $\boxed{V_1 + V_2, N_1 + N_2}$ Gemisch im Gleichgewicht

$$S_b = S_1 + S_2 \quad (3.78)$$

$$= N_1 \ln \left[\left(\frac{T m_1}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (V_1 + V_2) \right] + \frac{3N_1}{2} + N_2 \ln \left[\left(\frac{T m_2}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (V_1 + V_2) \right] + \frac{3N_2}{2} \quad (3.79)$$

Mischungsentropie

$$\Delta S = S_b - S_a = N_1 \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + N_2 \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} \quad (3.80)$$

Experiment mit 2 verschiedenen Gasen: $\Delta S > 0$ ✓

Experiment mit nur einem Gas: $\Delta S = 0$, Widerspruch!

Schlimmer: theoretische Vorhersage hängt von der Vorgeschichte ab (d.h. von der Anzahl der Untersysteme), Widerspruch!

Auflösung: korrekte Boltzmann-Zählung

Betrachte naive Zustandssumme: $Z = \int dqdp e^{-H(p,q)/T}$

Zustände, die sich nur durch Vertauschung zweier gleicher Teilchen unterscheiden:

$$\vec{\pi}_1 = (\vec{q}_1 \dots \vec{q}_i \dots \vec{q}_j \dots \vec{q}_N, \vec{p}_1 \dots \vec{p}_i \dots \vec{p}_j \dots \vec{p}_N) \quad (3.81)$$

$$\vec{\pi}_2 = (\vec{q}_1 \dots \vec{q}_j \dots \vec{q}_i \dots \vec{q}_N, \vec{p}_1 \dots \vec{p}_j \dots \vec{p}_i \dots \vec{p}_N) \quad (3.82)$$

$H(\vec{\pi}_1) = H(\vec{\pi}_2)$, beide tragen zu Z bei

$\vec{\pi}_1, \vec{\pi}_2$ entsprechen unterschiedlichen Trajektorien

QM : $\vec{\pi}_1, \vec{\pi}_2$ nicht unterscheidbar (es gibt keine Teilchentrajektorien!),
gleiche Energie E_n

\Rightarrow entsprechen ein und demselben Quantenzustand $\hat{H} | \psi_n \rangle = E_n | \psi_n \rangle$

Zustandssumme: $Z = \sum_n e^{-E_n/T}$

Jedes n wird nur einmal gezählt

\Rightarrow Korrekte Boltzmann-Zählung in der klassischen Statistik

Im Zustandsintegral ist nicht über solche Mikrozustände zu integrieren, die sich nur durch Permutationen gleicher Teilchen unterscheiden!

$$\Rightarrow Z = \int' dqdp e^{-H(p,q)/T} \quad (3.83)$$

$\int' dq$: weglassen von Permutationen

oder:

$$\int' dq e^{-H(p,q)/T} = \frac{1}{N!} \int dq e^{-H(p,q)/T} \quad (3.84)$$

Erinnerung Abschnitt 1.12, klassische Entropie:

Impulszustände in Phasenraumzelle quasiklassisch: $\Delta\Gamma = \frac{\Delta p \Delta q}{(2\pi\hbar)^s}$, dimensionslos

Übertrage die Abzählung der Phasenraumzustände in die Zustandssumme

$$\Rightarrow Z = \int d\Gamma e^{-H(p,q)/T} = \frac{1}{N!} \int \frac{dqdp}{(2\pi\hbar)^s} e^{-\frac{H(p,q)}{T}} \quad (3.85)$$

dimensionslos, wie in QM!

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

$$\Rightarrow S = \ln \Delta\Gamma = -\langle \ln \rho \rangle = -\frac{1}{N!} \int \frac{dqdp}{(2\pi\hbar)^s} \rho \ln \rho \quad (3.86)$$

Damit ist $S = \frac{\partial}{\partial T} T \ln Z$ wie in QM!

Anwendung ideales Gas:

$$Z = \frac{1}{N!} \int \frac{dqdp}{(2\pi\hbar)^s} e^{-\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2mT}} \quad (3.87)$$

$$= \left(\frac{2\pi Tm}{(2\pi\hbar)^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \frac{V^N}{N!} = \left(\frac{Tm}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \frac{V^N}{N!} \quad (3.88)$$

$$S = \ln \left[\left(\frac{Tm}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \frac{V^N}{N!} \right] + \frac{3N}{2} \quad (3.89)$$

Stirling Formel: $\ln \frac{1}{N!} \simeq -N \ln N + N$

$$\Rightarrow S = N \ln \left[\left(\frac{Tm}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{V}{N} \right] + \frac{5N}{2} \quad (3.90)$$

$$\boxed{S = N \ln \left[\left(\frac{Em}{3\pi\hbar^2 N} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{V}{N} \right] + \frac{5N}{2}} \quad (3.91)$$

Sackur-Tetrode Gleichung

Damit Mischungsentropie für gleiche Gase:

$$\Delta S = N_1 \ln \frac{V_1 + V_2}{N_1 + N_2} \frac{N_1}{V_1} + N_2 \ln \frac{V_1 + V_2}{N_1 + N_2} \frac{N_2}{V_2} \quad (3.92)$$

Für gleiche Gase ist

$$\frac{N_1}{V_1} = \frac{N_2}{V_2} = \frac{N_1 + N_2}{V_1 + V_2} \Rightarrow \Delta S = 0 \checkmark \quad (3.93)$$

Unterschiedliche Gase:

$$\Delta S = N_1 \ln \frac{V_1 + V_2}{\cancel{N_1}} \frac{\cancel{N_1}}{V_1} + N_2 \ln \frac{V_1 + V_2}{\cancel{N_2}} \frac{\cancel{N_2}}{V_2} = \Delta S_{\text{naiv}} \checkmark \quad (3.94)$$

Bemerkungen:

- Korrektur von S ist T, V unabhängig \Rightarrow ideale Gasgleichung bleibt gleich
- Die korrigierte klass. Verteilungsfunktion kann als Grenzfall aus der QM hergeleitet werden
- Ununterscheidbarkeit von q.m. Teilchen: Mehrteilchensysteme, Pauliprinzip, Symmetrie der Wellenfunktion unter Teilchenvertauschung

3.5 Kanonisches Ensemble der klassischen Statistik

Basiert auf:

- q.m. Zählung von Impulsmoden, vgl. 1.11
- Ununterscheidbarkeit gleichartiger Teilchen

Beides quantenmechanische Konzepte!

Verteilungsfunktion: $\rho(p, q) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{H(p, q)}{T}}$

Zustandssumme: $Z(V, T, N) = \frac{1}{N!} \int \frac{dqdp}{(2\pi\hbar)^s} e^{-\frac{H(p, q)}{T}}$

Damit sind alle Zusammenhänge zwischen Z und den thermodynamischen Größen wie in der QM

$$E = \langle H(p, q) \rangle = T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z \quad (3.95)$$

$$S = \frac{\partial}{\partial T} (T \ln Z) \quad (3.96)$$

$$F = -T \ln Z \quad (3.97)$$

Beachte: Die korrigierte Definition des Phasenraumvolumens

$$d\Gamma = \frac{1}{N!} \frac{dqdp}{(2\pi\hbar)^s} \quad (3.98)$$

ist völlig analog auf die Phasenraumintegrale im klassischen mikrokanonischen Ensemble zu übertragen!

3.6 Das großkanonische Ensemble

Bei Betrachtung von Untersystemen i. a. Austausch von Teilchen mit der Umgebung

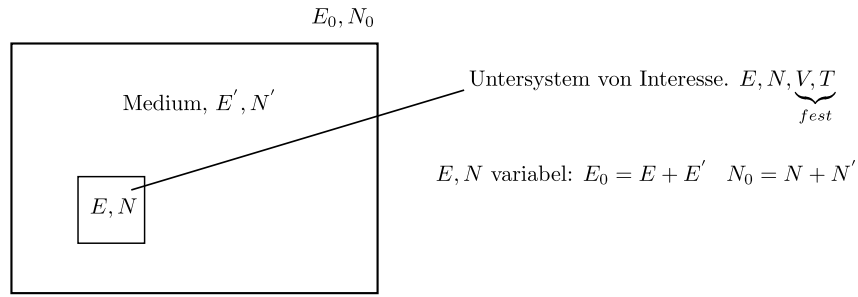
Bisher N -Abhängigkeit rein thermodynamisch

Jetzt: \Rightarrow Verallgemeinerte Verteilungsfunktion von E_n, N

\Rightarrow Energieniveaus E_n der reinen Zustände hängen von N ab $\Rightarrow E_n(N)$

Herleitung wie in 3.1

Untersystem von Interesse. $E, N, \underbrace{V, T}_{fest}$



Wahrscheinlichkeit für Zustand n mit N Teilchen
 $(\Delta E' \approx \text{const.}, \text{vgl. Abschnitt 3.1})$

$$w_{nN} = \text{const.} \cdot e^{S'(E_0 - E_n(N), N_0 - N)} \quad (3.99)$$

mit $dS = \frac{dE}{T} + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$ und $T = T' = T_0, \mu = \mu' = \mu_0$ im Gleichgewicht

$$S'(E_0 - E_n(N), N_0 - N) = S'(E_0, N_0) - \underbrace{\frac{\partial S'}{\partial E'}}_{\frac{1}{T}} \Big|_{E_0} E_n(N) + \underbrace{\frac{\partial S'}{\partial N'}}_{\frac{\mu}{T}} \Big|_{N_0} N + \dots \quad (3.100)$$

\Rightarrow Großkanonische Verteilung

$$w_{nN} = \frac{1}{Z} \exp\left(\frac{\mu N}{T} - \frac{E_n(N)}{T}\right) \quad (3.101)$$

Normierungsbedingung:

$$\sum_N \sum_n w_{nN} = \frac{1}{Z} \sum_N \left(e^{\frac{\mu N}{T}} \sum_n e^{-\frac{E_n(N)}{T}} \right) = 1 \quad (3.102)$$

⇒ Großkanonische Zustandssumme:

$$Z = \sum_N \left(e^{\frac{\mu N}{T}} \sum_n e^{-\frac{E_n(N)}{T}} \right) = Z(T, V, \mu) \quad (3.103)$$

Mittelwerte:

$$\langle f \rangle = \sum_N \sum_n w_{nN} f_{nn}(N) \quad (3.104)$$

$$= \frac{\sum_N \sum_n \langle \psi_n(N) | \hat{f} | \psi_n(N) \rangle e^{(\mu N - E_n(N))/T}}{\sum_N \sum_n e^{(\mu N - E_n(N))/T} \langle \psi_n(N) | \psi_n(N) \rangle} \quad (3.105)$$

$|\psi_n(N)\rangle$: Gemeinsame Eigenzustände zu \hat{H} und Teilchenzahloperator \hat{N} , $[\hat{H}, \hat{N}] = 0$

$$\hat{H} |\psi_n(N)\rangle = E_n(N) |\psi_n(N)\rangle \quad (3.106)$$

$$\hat{N} |\psi_n(N)\rangle = N |\psi_n(N)\rangle \quad (3.107)$$

Mittelwerte:

$$\langle f \rangle = \frac{\sum_{n,N} \langle \psi_n(N) | \hat{f} e^{(\mu \hat{N} - \hat{H})/T} | \psi_n(N) \rangle}{\sum_{n,N} \langle \psi_n(N) | e^{(\mu \hat{N} - \hat{H})/T} | \psi_n(N) \rangle} = \text{Tr}(\hat{\rho} \hat{f}) \quad (3.108)$$

Statistischer Operator:

$$\hat{\rho} = \frac{e^{(\mu \hat{N} - \hat{H})/T}}{\text{Tr} e^{(\mu \hat{N} - \hat{H})/T}} = \frac{e^{(\mu \hat{N} - \hat{H})/T}}{Z} \quad (3.109)$$

Zustandssumme:

$$Z = \text{Tr} e^{(\mu \hat{N} - \hat{H})/T} \quad (3.110)$$

Beachte: Spur ist über beide Indizes n, N zu nehmen

Innere Energie:

$$E = \langle \hat{H} \rangle = \text{Tr}(\hat{H} \hat{\rho}) \quad (3.111)$$

$$= - \frac{\frac{\partial}{\partial (\frac{1}{T})} \text{Tr} e^{(\mu \hat{N} - \hat{H})/T}}{\text{Tr} e^{(\mu \hat{N} - \hat{H})/T}} + \mu \underbrace{\langle \hat{N} \rangle}_{\equiv N} \quad (3.112)$$

$$= T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z + \mu N \quad (3.113)$$

Entropie:

$$S = -\text{Tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) = -\langle \ln \hat{\rho} \rangle \quad (3.114)$$

$$= -\frac{1}{T} \left(\mu \langle \hat{N} \rangle - \langle \hat{H} \rangle \right) + \ln Z \quad (3.115)$$

$$= +T \frac{\partial}{\partial T} \ln Z + \ln Z = \frac{\partial}{\partial T} T \ln Z \quad (3.116)$$

$$(3.117)$$

$$\Rightarrow TS = E - \mu N + T \ln Z$$

$$\Rightarrow E - TS - \mu N = -T \ln Z = F - \mu N = \Omega$$

Thermodynamisches Potenzial:

$$\Omega = -T \ln Z \quad (3.118)$$

Mittlere Teilchenzahl:

$$N = \langle \hat{N} \rangle = \frac{\text{Tr}(\hat{\rho} \hat{N})}{\text{Tr} e^{(\mu \hat{N} - \hat{H})/T}} = T \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z \quad (3.119)$$

Druck:

$$P = -\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{T, \mu} = -\frac{\partial}{\partial V} \langle \hat{H} \rangle = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{T, \mu} = +T \frac{\partial}{\partial V} \ln Z \quad (3.120)$$

Klassische Statistik:

$$\rho(p, q) = \frac{e^{(\mu N - H(p, q))/T}}{Z}, \quad Z = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int \frac{dq dp}{(2\pi\hbar)^s} e^{-(H(p, q) - \mu N)/T} \quad (3.121)$$

mit denselben Zusammenhängen zwischen Z und E, S, Ω, N wie in der QM

Für QM und klassische Statistik ist der Zusammenhang zwischen kanonischem und großkanonischem Ensemble gegeben durch:

$$Z(V, T, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\frac{\mu N}{T}} Z(V, T, N) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z(V, T, N) \quad (3.122)$$

$z \equiv e^{\frac{\mu}{T}}$ heißt Fugazität

3.7 Das ideale Gas aus dem großkanonischen Ensemble

Nutze den Zusammenhang zwischen kanonischem und großkanonischem Ensemble

$$Z(V, T, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int \frac{dqdp}{(2\pi\hbar)^s} e^{(\mu N - E)/T} \quad (3.123)$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} e^{\frac{\mu N}{T}} Z(V, T, N) \quad (3.124)$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} e^{\frac{\mu N}{T}} \left(\frac{Tm}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \frac{V^N}{N!} \quad (3.125)$$

$$= \exp \left[\left(\frac{Tm}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} V e^{\frac{\mu}{T}} \right] \quad (3.126)$$

Damit mittlere Teilchenzahl

$$\langle N \rangle = T \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z(V, T, \mu) \quad (3.127)$$

$$= \frac{T}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \mu} = \frac{T}{Z} [\dots] \frac{1}{Z} \exp[\dots] \quad (3.128)$$

$$= \left(\frac{Tm}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} V e^{\frac{\mu}{T}} \quad (3.129)$$

Für das thermodynamische Potenzial erhalten wir

$$\Omega = -T \ln Z(V, T, \mu) = -T \left(\frac{Tm}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} V e^{\frac{\mu}{T}} = -PV \quad (3.130)$$

Vergleich mit $\langle N \rangle$:

$$PV = \langle N \rangle T \quad (3.131)$$

3.8 Teilchenfluktuationen, großkanonisch

Berechne Fluktuationen um die mittlere Teilchenzahl

$$\langle N \rangle = T \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z(T, V, \mu) \quad (3.132)$$

$$\langle N^2 \rangle = \frac{\text{Tr}(\hat{N}^2 e^{(\mu\hat{N}-\hat{H})/T})}{\text{Tr} e^{(\mu\hat{N}-\hat{H})/T}} \quad (3.133)$$

$$= \frac{\text{Tr}(T^2 \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} e^{(\mu\hat{N}-\hat{H})/T})}{\text{Tr} e^{(\mu\hat{N}-\hat{H})/T}} \quad (3.134)$$

$$= \frac{1}{Z} T^2 \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} Z(T, V, \mu) \quad (3.135)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \ln Z(T, V, \mu) = \frac{\partial}{\partial \mu} \left(\frac{\frac{\partial}{\partial \mu} Z}{Z} \right) \quad (3.136)$$

$$= \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \mu^2} - \frac{1}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial \mu} \right)^2 \quad (3.137)$$

$$= \frac{1}{T^2} (\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2) \quad (3.138)$$

$$\Rightarrow (\Delta N)^2 = T^2 \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \ln Z(T, V, \mu) = T \left(\frac{\partial}{\partial \mu} \langle N \rangle \right)_{T,V} \quad (*) \quad (3.139)$$

Anwendung ideales Gas:

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = T \left(\frac{Tm}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} V \frac{e^{\mu/T}}{T} = \langle N \rangle \quad (3.140)$$

Damit relative Größe der Fluktuation:

$$\sqrt{\frac{\langle (\Delta N)^2 \rangle}{\langle N \rangle^2}} = \sqrt{\frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle^2}} = \sqrt{\frac{\langle N \rangle}{\langle N \rangle^2}} = \frac{1}{\sqrt{\langle N \rangle}} \rightarrow 0 \quad \text{für } N \rightarrow \infty \quad (3.141)$$

Für allgemeine Systeme: Benutze thermodynamische Relationen

$$\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \frac{\partial(N, V)}{\partial(\mu, V)} = \frac{\partial(N, V)}{\partial(P, V)} \frac{\partial(P, V)}{\partial(\mu, V)} \quad (3.142)$$

$$= \underbrace{\left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial P}\right)_{T,V}}_{=V\kappa_T} \left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{T,V} \quad (3.143)$$

$$= \frac{\partial(N, V)}{\partial(N, P)} \frac{\partial(N, P)}{\partial(P, V)} \quad (3.144)$$

$$= -\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N} \underbrace{\left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_{P,T}}_{=V\kappa_T} \quad (3.145)$$

$$= \left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{V,T} \quad (3.146)$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \underbrace{-\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N}}_{=V\kappa_T} \left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{T,V} \quad (3.147)$$

$$\frac{\partial P}{\partial \mu} = \frac{\partial(-\Omega)}{\partial \mu} \frac{1}{V} = \frac{\partial}{\partial \mu} \frac{T}{V} \ln Z(V, T, \mu) = \frac{T}{V} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z(V, T, \mu) = \frac{\langle N \rangle}{V} \quad (3.148)$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \frac{\kappa_T}{V} \langle N \rangle^2 \quad (3.149)$$

$$(*) \Rightarrow \langle (\Delta N)^2 \rangle = \frac{T\kappa_T}{V} \langle N \rangle^2 \quad (3.150)$$

$$\frac{\langle (\Delta N)^2 \rangle}{\langle N \rangle^2} = \frac{T\kappa_T}{V} > 0 \quad (3.151)$$

Mit Kompressibilität ideales Gas

$$\kappa_T^\circ = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N} = +\frac{1}{V} \frac{\langle N \rangle T}{P^2} = \frac{1}{P} = \frac{V}{\langle N \rangle T} \quad (3.152)$$

$$\Rightarrow \frac{T}{V} = \frac{1}{\langle N \rangle \kappa_T^\circ} \quad (3.153)$$

Insgesamt erhält man für die relative Teilchenfluktuation allgemeiner Systeme, ausgedrückt durch die Kompressibilität des idealen Gases:

$$\Rightarrow \sqrt{\frac{\langle (\Delta N)^2 \rangle}{\langle N \rangle^2}} = \sqrt{\frac{\kappa_T}{\kappa_T^\circ}} \frac{1}{\sqrt{\langle N \rangle}} \quad (3.154)$$

\Rightarrow Fast alle Systeme eines großkanonischen Ensembles haben dieselbe Teilchenzahl!

\Rightarrow Äquivalenz von kanonischem und großkanonischem Ensemble im thermodynamischen Limes

4 Ideale Gase

Betrachte jetzt reale Gase hinreichender Verdünnung, aber nicht strukturlose Punktteilchen, sondern Atome, Moleküle

⇒ Wechselwirkung zwischen Molekülen vernachlässigbar

$$\Rightarrow E_{n(\{k\})} = \sum_{i=1}^N \epsilon_k^{(i)} \quad (4.1)$$

k : Gesamtheit von Quantenzahlen eines Moleküls

Beachte: Sogar ohne WW durch ein Potenzial $V(q)$ gibt es in der QM eine gegenseitige Beeinflussung von Teilchen im gleichen Quantenzustand!

a) halbzahliger Spin, Fermionen: Pauli-Prinzip

Nur 1 Teilchen pro Quantenzustand, anti-symmetrische Wellenfunktion

b) ganzzahliger Spin, Bosonen:

Symmetrische Wellenfunktion, mehr als 1 Teilchen pro Quantenzustand erlaubt

⇒ Abschnitt Quantengase, QM2

4.1 Die Boltzmann-Verteilung

Sei n_k die Zahl der Teilchen eines Gases im k -ten Quantenzustand = Besetzungszahl

Bedingung zur Vernachlässigung von QM Austauschwirkungen: $\bar{n}_k = \langle n_k \rangle \ll 1$
(hinreichende Verdünnung, später genauer)

Berechnung von \bar{n}_k großkanonisch:

Betrachte als Untersystem alle Teilchen im k -ten Quantenzustand: $N = n_k$

(Achtung: dieses Untersystem ist sicher nicht makroskopisch, aber aufgrund der vernachlässigbaren Wechselwirkungen dennoch quasi-abgeschlossen;

⇒ großkanonische Verteilung anwendbar)

$$\Rightarrow E_{nN} = n_k \epsilon_k \quad (4.2)$$

$$w_{nN} = \frac{1}{Z} \exp\left(\frac{\mu N}{T} - \frac{E_{nN}}{T}\right) \quad (4.3)$$

$$\Rightarrow w_k n_k = \exp\left(\frac{\Omega_k + n_k(\mu - \epsilon_k)}{T}\right) \quad (4.4)$$

$w_{k0} = e^{\frac{\Omega_k}{T}}$ ist Wahrscheinlichkeit, dass kein Teilchen im k -ten Quantenzustand ist

Betrachte: $\bar{n}_k \ll 1$

$\Rightarrow w_{k0}$ ist nahe 1, $x \equiv (1 - w_{k0}) \ll 1$

$$\Rightarrow w_{k1} = w_{k0} e^{\frac{\mu - \epsilon_k}{T}} = e^{\frac{\mu - \epsilon_k}{T}} (1 + O(x)) \quad (4.5)$$

w_{kn_k} mit $n_k > 1 \approx 0$

$$\Rightarrow \bar{n}_k = \langle n_k \rangle = \sum_{n_k} w_{kn_k} n_k \approx w_{k1} \cdot 1 + \dots \quad (4.6)$$

\Rightarrow Kleine mittlere Besetzungszahlen sind gegeben durch die Boltzmann-Verteilung

$$\boxed{\bar{n}_k = \langle n_k \rangle = e^{\frac{\mu - \epsilon_k}{T}}} \quad (4.7)$$

Herleitung aus klassischer Statistik:

Sei dN die Zahl der Teilchen im Phasenraumvolumen $(q, q + dq), (p, p + dp)$

\Rightarrow Dichte im Phasenraum $n(p, q) = \frac{dN}{d\Gamma}$ mit $d\Gamma = \frac{dqdp}{(2\pi\hbar)^s}$

Beachte: kein Faktor $\frac{1}{N!}$, wir wollen Teilchen zählen, nicht unterscheidbare Mikrozustände

$$\langle n(p, q) \rangle = \int \frac{dqdp}{(2\pi\hbar)^s} \rho(p, q) n(p, q) \quad (4.8)$$

$$= \int d\Gamma \frac{dN}{d\Gamma} \rho(p, q) \quad (4.9)$$

$$= \int dN \rho(p, q) \quad (4.10)$$

$$\rho(p, q) = e^{\frac{\Omega + \mu n(p, q) - H(p, q)}{T}} \begin{cases} \simeq 1 & \text{für } n = 0 \\ \simeq e^{(\mu - \epsilon(p, q))/T} & n = 1 \\ \simeq 0 & n > 1 \end{cases} \quad (4.11)$$

Hierbei wurde $H(p, q) = n(p, q)\epsilon(p, q)$ ausgedrückt durch die Energie eines einzelnen Moleküls

Boltzmann-Verteilung in klassischer Statistik:

$$\boxed{\langle n(p, q) \rangle = \bar{n}(p, q) = e^{\frac{\mu - \epsilon(p, q)}{T}}} \quad (4.12)$$

Welche Formel ist wann anwendbar?

Betrachte Gas aus Molekülen:

Ohne äußeres elektromagnetisches Feld ist die Translationsbewegung quasi-klassisch; Molekülrotation, Molekülschwingungen QM

(Warum? \Rightarrow Längenskalen der Bewegungen!)

$$\epsilon_k = \frac{\vec{p}^2}{2m} + \epsilon'_k \quad (4.13)$$

Erster Term Schwerpunktbewegung des Moleküls, zweiter Term unabhängig von Schwerpunktkoordinaten, -impulsen

\Rightarrow Faktorisierung, klassische Betrachtung der Translationsbewegung der Schwerpunkte

\Rightarrow Räumliche Verteilung im Volumen V im Gleichgewicht homogen mit Teilchendichte $\frac{N}{V}$

\Rightarrow Geschwindigkeitsverteilung: Maxwell, (3.51)

\Rightarrow Anzahl Teilchen pro Volumenelement mit Geschwindigkeiten in $(\vec{v}, \vec{v} + d\vec{v})$

$$dN_{\vec{v}} = \frac{N}{V} dw_{\vec{v}} = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{m}{2T} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \right] dv_x dv_y dv_z \quad (4.14)$$

Gas im äußeren Feld: Potenzial $V(\vec{r})$

Maxwell-Verteilung wie bisher, koordinatenunabhängig;

Verteilung der Koordinaten:

$$dN_{\vec{r}} = n_0 e^{-\frac{V(\vec{r})}{T}} d^3r \quad (4.15)$$

Zahl der Moleküle im Volumenelement $dV = d^3r$, d.h. Teilchen in $(\vec{r}, \vec{r} + d\vec{r})$

$$n(\vec{r}) = \frac{dN_{\vec{r}}}{dV} = n_0 e^{-\frac{V(\vec{r})}{T}} \quad (4.16)$$

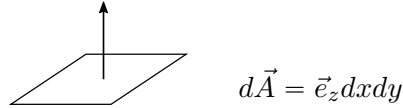
n_0 : Teilchendichte in Punkten mit $V(\vec{r}) = 0$

Homogenes Schwerfeld: $V(\vec{r}) = mgz$

$$\Rightarrow n(z) = n_0 e^{-\frac{mgz}{T}} \quad \text{Barometerformel} \quad (4.17)$$

4.2 Stöße von Molekülen

Betrachte Wechselwirkung mit Gefäßwänden; gesucht ist die mittlere Zahl der Stöße pro Flächen- und Zeiteinheit



Anteil der Teilchen, der mit $d\vec{A}$ kollidiert: $v_z > 0$

Sei $d\nu$ Anzahl der Stöße: = Teilchenstromdichte $\vec{j} \cdot d\vec{A} dt$

Für konstante Teilchendichte und -geschwindigkeit: $\vec{j} = \frac{N}{V} \vec{v}$, $[j] = \frac{1}{m^2 s}$
hier $\frac{N}{V} \vec{v} \rightarrow \int dN_{\vec{v}} \vec{v}$

$$d\nu = \vec{v} dN_{\vec{v}} d\vec{A} dt \quad (4.18)$$

$$\Rightarrow \frac{d\nu}{dAdt} = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} \int_{-\infty}^{\infty} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \int_0^{\infty} dv_z v_z e^{-\frac{m}{2T}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} \quad (4.19)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dv_x e^{-\frac{mv_x^2}{2T}} = 2 \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2\pi T}{m}} \quad (4.20)$$

$$\int_0^{\infty} dv_z v_z e^{-\frac{mv_z^2}{2T}} = \frac{1}{2(\frac{m}{2T})} = \frac{T}{m} \quad (4.21)$$

$$\Rightarrow \frac{d\nu}{dAdt} = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} \frac{2\pi T}{m} \frac{T}{m} = \frac{N}{V} \sqrt{\frac{T}{2\pi m}} \quad (4.22)$$

$$= \frac{P}{T} \sqrt{\frac{T}{2\pi m}} = \frac{P}{\sqrt{2\pi m T}} \quad (4.23)$$

Damit erhält man den Druck aus mikroskopischen Teilchenstößen:

$$P = \sqrt{2\pi m T} \frac{d\nu}{dAdt} \quad (4.24)$$

Stöße von Molekülen miteinander: das Gas ist nicht mehr ideal!

Mechanik, Relativbewegung zweier Teilchen:

reduzierte Masse $m' = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$, Relativgeschwindigkeit $\vec{v}_r = \vec{v}_1 - \vec{v}_2$

Kinetische Energie der Relativbewegung:

$$E_{\text{rel}} = \frac{m' \vec{v}_r^2}{2} \quad (4.25)$$

Verwende Maxwell für Relativgeschwindigkeiten mit m' ;

Annahme nur eine Molekülsorte: $m' = \frac{m}{2}$

⇒ Zahl der Moleküle pro Volumeneinheit mit Geschwindigkeiten zwischen $(v_r, v_r + dv_r)$ relativ zu einem festgehaltenen Molekül

$$dN_{v_r} = \frac{N}{V} \frac{\pi}{2} \left(\frac{m}{\pi T} \right)^{3/2} e^{-\frac{m v_r^2}{4T}} v_r^2 dv_r \quad (4.26)$$

Beim Zusammentreffen von 2 Teilchen ⇒ Wechselwirkung

Mögliche Prozesse: Streuung, Zerfall der Moleküle in Atome usw.

Def. Wirkungsquerschnitt: Wahrscheinlichkeit eines Prozesses pro Zeiteinheit bei konstanter Stromdichte

$$\frac{dw}{dt} = \sigma \cdot |\vec{j}| \quad (4.27)$$

σ : Wirkungsquerschnitt

\vec{j} : Teilchenstromdichte, $\vec{j} = \frac{N}{V} \vec{v}$, $[j] = \frac{1}{m^2 s}$

Der Wirkungsquerschnitt für einen mikroskopischen Prozess ist quantenmechanisch, i. A. impulsabhängig, ⇒ $\sigma = \sigma(v)$

⇒ Zahl der Prozesse pro Zeiteinheit u. Molekülpaar mit Wirkungsquerschnitt $\sigma(v)$

$$\frac{d\nu}{dt} = \frac{N}{V} \frac{\pi}{2} \left(\frac{m}{\pi T} \right)^{3/2} \int_0^\infty dv_r e^{-\frac{m v_r^2}{4T}} \sigma(v_r) v_r^3 \quad (4.28)$$

⇒ Gesamtzahl der Prozesse pro Zeiteinheit: $\frac{d\nu}{dt} \frac{N}{2}$

4.3 Freie Energie und Zustandsgleichung des Boltzmann-Gases

Kanonisch:

$$F = -T \ln Z = -T \ln \sum_n e^{-E_n/T}, \quad E_n = \sum_{i=1}^N \epsilon_{k_i} \quad (4.29)$$

ϵ_{k_i} : Energie des i -ten Moleküls im Quantenzustand k_i

$$e^{-E_n/T} = \prod_{i=1}^N e^{-\frac{\epsilon_{k_i}}{T}}, \quad \text{alle unabhängig!} \quad (4.30)$$

$$\Rightarrow \sum_n e^{-E_n/T} = \left(\sum_{k_1} e^{-\frac{\epsilon_{k_1}}{T}} \right) \left(\sum_{k_2} e^{-\frac{\epsilon_{k_2}}{T}} \right) \dots \quad (4.31)$$

Für gleiche Moleküle gleiche Quantenzustände, d.h. alle Summen gleich

$$\sum_n e^{-E_n/T} = \left(\sum_k e^{-\frac{\epsilon_k}{T}} \right)^N \quad (4.32)$$

Achtung: Teilchen ununterscheidbar!

Quantenzustand E_n für alle Teilchenpermutationen gleich

$$\Rightarrow \sum_n e^{-\frac{E_n}{T}} = \frac{1}{N!} \left(\sum_k e^{\epsilon_k/T} \right)^N \quad (4.33)$$

$$F = -T \ln \frac{1}{N!} \left(\sum_k e^{-\frac{\epsilon_k}{T}} \right)^N \quad (4.34)$$

Klassischer Ausdruck dementsprechend:

$$F = -T \ln \frac{1}{N!} \left(\int \frac{dqdp}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\frac{\epsilon_k(p,q)}{T}} \right)^N \quad (4.35)$$

mit $\epsilon_k(p, q) = \frac{\vec{p}^2}{2m} + \epsilon'_k$

Zustandssumme für Translation bereits berechnet (klassisch) in Abschnitt 3.4

$$\frac{1}{N!} \int \frac{dpdq}{(2\pi\hbar)^s} e^{-\sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_{(i)}^2}{2mT}} = \left(\frac{Tm}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \frac{V^N}{N!} \quad (4.36)$$

$$F = -NT \ln \left[\frac{eV}{N} \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \sum_k e^{-\frac{\epsilon'_k}{T}} \right] \quad (4.37)$$

(nach Verwendung von Stirling) $\ln \frac{1}{N!} \approx -N \ln N + N = +N \ln \frac{e}{N}$

Abspalten der V -Abhängigkeit:

$$F \equiv -NT \ln \frac{eV}{N} + Nf(T) \quad (4.38)$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = N \ln \frac{eV}{N} - Nf'(T) \quad (4.39)$$

(vgl. auch mit $S(V, T, N)$ aus 3.4) mit

$$f(T) = -T \ln \left[\left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \sum_k e^{-\frac{\epsilon'_k}{T}} \right] \quad (4.40)$$

⇒ Die innere Energie ist dann nur eine Funktion von T

$$E = F + TS = Nf(T) - NTf'(T) \quad (4.41)$$

Beachte: Dies ist eine Konsequenz der fehlenden WW zwischen Molekülen!
Ohne WW kann sich eine V -Änderung nicht auf die Energie auswirken!

Damit sind

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V, \quad C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial(E + PV)}{\partial T} \right)_P \quad (4.42)$$

ebenfalls nur Funktionen der Temperatur

Def: Wärmekapazitäten pro Molekül

$$C_V = Nc_V, \quad C_P = Nc_P \quad (4.43)$$

Wegen $H - E = PV = NT$ ist dann

$$c_P - c_V = 1 \quad (4.44)$$

Beachte: Die Quantenzustände ϵ'_k der Molekülphysik in $f(T)$ beeinflussen nicht die Zustandsgleichung:

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{NT}{V} \quad \checkmark \quad (4.45)$$

Mit $E = Nf(T) - NTf'(T)$ wird

$$c_V = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \cancel{f'(T)} - \cancel{f'(T)} - Tf''(T) \quad (4.46)$$

Spezialfall c_V konstant:

(z.B. für Punktteilchen ohne innere Struktur)

$$f''(T) = -\frac{3}{2T}, \quad \Rightarrow \quad c_V = \frac{3}{2}, \quad C_V = \frac{3N}{2} \quad (4.47)$$

Zweifache Integration von (4.46):

$$f(T) = -c_V T \ln T - \zeta T + \epsilon_0, \quad \zeta, \epsilon_0 \text{ Integrationskonstanten} \quad (4.48)$$

Damit wird

$$F = N\epsilon_0 - NT \ln \frac{eV}{N} - Nc_V T \ln T - N\zeta T \quad (4.49)$$

$$E = N\epsilon_0 + Nc_V T \quad (4.50)$$

Adiabatengleichungen für Gase mit konstanter Wärmekapazität:

Bei adiabatischer Expansion/Kompression ist $S = \text{konst.}$, d.h. $dE = dW$

Verrichtete Arbeit und innere Energie ideales Gas:

$$dW = -PdV = -\frac{NT}{V}dV, \quad dE = Nc_V dT \quad (4.51)$$

Damit wird

$$c_V dT + \frac{T}{V}dV = 0 \quad (4.52)$$

Separation Variablen:

$$c_V \ln(T/T_0) = -\ln(V/V_0), \quad \Rightarrow \quad T^{c_V} V = \text{konst} \quad (4.53)$$

Def: Adiabatenexponent

$$\gamma \equiv \frac{C_P}{C_V} = \frac{c_P}{c_V} \quad (4.54)$$

Damit erhält man die Adiabatengleichungen

$$\boxed{TV^{\gamma-1} = \text{konst.}, \quad T^\gamma P^{1-\gamma} = \text{konst.}, \quad PV^\gamma = \text{konst.}} \quad (4.55)$$

4.4 Der Gleichverteilungssatz

Hier: klassische Betrachtung

(für Molekülschwingungen gültig wenn $T \gg \hbar\omega$, für Rotationen $T \gg \hbar^2/2I$)

Molekül: Konfiguration von n Atomen, die kleine Schwingungen um Gleichgewichtslage ausführen

Potenzielle Energie:

$$u = \epsilon_0 + \sum_{i,k=1}^{r_{\text{osz}}} a_{ik} q_i q_k \quad (4.56)$$

mit ϵ_0 potenzielle Energie in Gleichgewichtslage

r_{osz} : Zahl der Schwingungsfreiheitsgrade
 = $3n - 6$ für nichtlineare Moleküle
 = $3n - 5$ für lineare Moleküle
 = 0 für $n = 1$ (eiatomig)

(insgesamt $3n$ Freiheitsgrade, minus Translations-, Rotationsfreiheitsgrade)

Gesamtenergie des Moleküls ist Summe aus kinetischer und potenzieller Energie
 $\Rightarrow \epsilon(p, q) = \epsilon_0 + g(p, q)$ ist quadratische Funktion von Koordinaten und Impulsen

Zahl der Veränderlichen von ϵ : $\boxed{l = 3n + r_{\text{osz}}}$ ($= 2r_{\text{osz}} + 6(5)$)

Aus klassischer Boltzmann-Statistik, Gl.(4.35):

$$\Rightarrow F = -NT \ln \left(\frac{e}{N} e^{-\frac{\epsilon_0}{T}} \int \frac{d^{l/2} q d^{l/2} p}{(2\pi\hbar)^{l/2}} e^{-g(p,q)/T} \right) \quad (4.57)$$

Temperaturabhängigkeit: reskaliere $p = p' \sqrt{T}$, $q = q' \sqrt{T}$

$\Rightarrow g(p, q) = Tg(p', q')$ (da quadratisch in p, q)

$\Rightarrow d^{l/2} p d^{l/2} q = T^{l/2} d^{l/2} p' d^{l/2} q'$

$$\Rightarrow F = -NT \ln \frac{AeV e^{-\epsilon_0/T} T^{l/2}}{N}, \quad A = \text{konst} \quad (4.58)$$

Schreibe wieder

$$F = -NT \ln \frac{eV}{N} + Nf(T) \quad (4.59)$$

$$f(T) = -T \ln A + \epsilon_0 - T \ln T^{l/2} \quad (4.60)$$

$$f''(T) = -\frac{l}{2T} \quad (4.61)$$

$$\Rightarrow c_V = \frac{l}{2}, \quad c_P = c_V + 1 = \frac{l+2}{2} \quad (4.62)$$

Ein rein klassisches Gas besitzt konstante Wärmekapazität!

Gleichverteilungssatz: Jede Veränderliche in der Energie $\epsilon(p, q)$ eines Moleküls trägt den gleichen Teil $\frac{1}{2}(\frac{k_B T}{2})$ zur spezifischen Wärme bei, bzw. den gleichen Teil $\frac{T}{2}(\frac{k_B T}{2})$ zu seiner Energie

Translations- und Rotationsfreiheitsgrade: nur Impulse gehen in c_V ein, Beitrag $\frac{1}{2}$

Schwingungsfreiheitsgrade: Koordinaten und Impulse gehen in c_V ein

$$\Rightarrow \text{Beitrag zu } c_V \text{ ist } \underbrace{\frac{1}{2}}_{\text{kin}} + \underbrace{\frac{1}{2}}_{\text{pot}} = 1$$

Wahrscheinlichkeitsverteilung Molekülenergien:

Konvention: $\epsilon_0 = 0$ (d.h. zähle Anregungen relativ zum Grundzustand ϵ_0)

Phasenraum $\Gamma(\epsilon)$ eines Moleküls mit Energiewerten $\epsilon(p, q) \leq \epsilon$

$$\Gamma(\epsilon) = \int \frac{d^{l/2}q d^{l/2}p}{(2\pi\hbar)^{l/2}} \Theta(\epsilon - \epsilon(p, q)) \quad (4.63)$$

$$= \epsilon^{\frac{l}{2}} \int \frac{d^{l/2}q' d^{l/2}p'}{(2\pi\hbar)^{l/2}} \Theta(1 - \epsilon(p', q')) \quad (4.64)$$

mit Reskalierung: $p = p'\sqrt{\epsilon}, q = q'\sqrt{\epsilon} \Rightarrow \epsilon(p', q') \leq 1$

\Rightarrow Wahrscheinlichkeitsverteilung der Energien ist

$$dw_\epsilon = \rho(\epsilon) \frac{d\Gamma}{d\epsilon} d\epsilon = A e^{-\frac{\epsilon}{T}} \epsilon^{\frac{l}{2}-1} d\epsilon \quad (4.65)$$

Bestimmung der Konstanten aus der Normierung: $A = \frac{1}{T^{l/2} \Gamma(\frac{l}{2})}$

4.5 Einatomige Gase

Freie Energie ideales Gas:

$$F = -NT \ln \left[\frac{eV}{N} \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \underbrace{\sum_k e^{-\frac{\epsilon'_k}{T}}}_{Z_{\text{inn}}} \right] \quad (4.66)$$

Vollständige Auswertung erfordert Zustandssumme für innere Freiheitsgrade der Teilchen

$$Z_{\text{inn}} = \sum_k e^{-\frac{\epsilon'_k}{T}} \quad (4.67)$$

ϵ'_k Energieniveaus Atom

Im Allgemeinen auch Entartung von Energieniveaus, Entartungsgrad g_k :

$$Z_{\text{inn}} = \sum_k g_k e^{-\epsilon'_k/T} \quad (4.68)$$

Spektrum ϵ'_k Bindungszustände (diskret)+ Streuzustände (kontinuierlich)

Je höher T , desto höhere Niveaus sind besetzt

⇒ Kontinuierliches Spektrum $\hat{=}$ Ionisierung

⇒ $T \ll E_{\text{ion}}$ (Ionisierungsenergie) für Betrachtung Atomgas

Weiter ist $\epsilon'_1 - \epsilon'_0 \sim E_{\text{ion}}$, größenordnungsmäßig

⇒ $T \ll E_{\text{ion}} \Leftrightarrow$ Grundzustand

Betrachte Atome mit $L = S = 0$ (Edelgase)

$$Z_{\text{inn}} = e^{-\epsilon_0/T} \quad (4.69)$$

Konvention: Setze $\epsilon_0 = 0 \Rightarrow Z_{\text{inn}} = 1$

(i.e. zähle Anregungen relativ zum Grundzustand)

Damit freie Energie wie in Abschnitt 4.3: $F = -NT \ln \frac{eV}{N} - Nc_V T \ln T - N\zeta T$

$$c_V = \frac{3}{2}, \quad \zeta = \frac{3}{2} \ln \frac{m}{2\pi\hbar^2} \quad (4.70)$$

⇒ Gas verhält sich quasi-klassisch, da Anregungszustände fehlen

Aber beachte: $\epsilon_0 = \text{konst.}$ ist QM Ergebnis!

Rein klassisch hätte man:

$$\epsilon_0 = -\frac{a}{r}, \quad Z_{\text{inn}} = e^{+\frac{a}{rT}} \rightarrow \infty \quad \text{für } r \rightarrow 0 \quad (4.71)$$

⇒ Elektronen würden spontan in den Kern stürzen

Gültigkeit Boltzmann-Verteilung:

$$\bar{n}_k = e^{\frac{\mu - \epsilon_k}{T}} \ll 1 \quad (4.72)$$

Hier nur Grundzustand besetzt ⇒ benötige $e^{\mu/T} \ll 1 \Rightarrow \mu < 0$

Mit $G = F + PV$ und (4.66)

$$\mu = \frac{G}{N} = -T \ln \left[\frac{eV}{N} \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right] + \frac{PV}{N} \quad (4.73)$$

$$= T \ln \left[\frac{N}{V} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mT} \right)^{3/2} \right] \quad (4.74)$$

Damit erhält man für die Fugazität

$$\Rightarrow e^{\frac{\mu}{T}} = \frac{N}{V} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mT} \right)^{3/2} \ll 1 \quad (4.75)$$

⇒ Für gegebenes m, T muss $\frac{N}{V}$ hinreichend klein sein

⇒ Verdünnung! Für die meisten realen Gase erfüllt

Alternative Argumentation:

Für die meisten Atome ist $\epsilon_{\text{kin}} \sim T$, $p \sim \sqrt{mT}$ (Gleichverteilungssatz)

⇒ Phasenraumvolumen $V(mT)^{3/2}$ pro Atom

Phasenraumvolumen pro Quantenzustand: $(2\pi\hbar)^3$ vgl. Abschnitt 1.12

⇒ Boltzmann ist gültig, wenn Besetzungszahlen klein sind, also so lange es deutlich mehr Zustände als Atome gibt

$$V \frac{(mT)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} \gg N \quad (4.76)$$

$$\frac{N}{V} \left(\frac{4\pi^2\hbar^2}{mT} \right)^{3/2} \ll 1 \quad \checkmark \quad (4.77)$$

Atome mit $L = 0, S \neq 0$ (Alkalimetalle):

Spinartung: $2S + 1$

$$\Rightarrow Z_{\text{inn}} = (2S + 1)e^{-\epsilon_0/T} = 2S + 1 \quad \text{mit} \quad \epsilon_0 = 0 \quad (4.78)$$

\Rightarrow Freie Energie wie vorher mit

$$c_V = \frac{3}{2}, \quad \zeta = \frac{3}{2} \ln \frac{m}{2\pi\hbar^2} + \ln(2S + 1)$$

$L \neq 0, S \neq 0$: zusätzlich Feinstruktur mit $J = L + S$

$$Z_{\text{inn}} = \sum_J (2J + 1) e^{-\frac{\epsilon_J}{T}} \quad (4.79)$$

Für $T \gg \epsilon_J$ ist $e^{-\epsilon_J/T} \approx 1$, $J \in [L - S, L + S]$

$$Z_{\text{inn}} = (2S + 1)(2L + 1) \quad (4.80)$$

\Rightarrow Freie Energie wie vorher mit

$$c_V = \frac{3}{2}, \quad \zeta = \frac{3}{2} \ln \frac{m}{2\pi\hbar^2} - \ln(2S + 1)(2L + 1)$$

Ebenso Kernspin (Hyperfineinstruktur) behandelbar, aber quantitativ unwichtig

Bemerkungen:

- C_V, C_P idealer Gase verletzen 3. HS!
Bei niedrigen T ist Boltzmann-Statistik ungültig + Gas nicht ideal
 \Rightarrow andere Behandlung nötig
- Zwei- und mehratomige Gase:
Rotation + Schwingung zusätzlich zu berücksichtigen
- Beachte Klimarelevanz bei Behandlung von Gasen in der Atmosphäre!

5 Ideale Quantengase

Vereinfachung Notation: keine Hüte für Operatoren

5.1 Mehrteilchen-Schrödingergleichung

N Teilchen, $i = 1, \dots, N$, Hilberträume \mathcal{H}_i

Spinlose Teilchen: $\mathcal{H}_i = L_2(\mathbb{R}^3)$

Hilbertraum des Gesamtsystems: $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2 \otimes \dots \mathcal{H}_N$

Zustandsbasis: $|n_1\rangle \otimes \dots \otimes |n_N\rangle$

Bsp. Ortsdarstellung: $|\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N\rangle = |\vec{r}_1\rangle \otimes \dots \otimes |\vec{r}_N\rangle$

Zerlegung eines beliebigen Zustands:

$$|\psi\rangle = \int d^3r \dots d^3r_N |\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N\rangle \langle \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N | \psi \rangle \quad (5.1)$$

$$= \int d^3r \dots d^3r_N \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) |\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N\rangle \quad (5.2)$$

mit der Mehrteilchenwellenfunktion $\psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N)$

Für Teilchen mit Spin: $\psi(\vec{r}_1, \sigma_1, \dots, \vec{r}_N, \sigma_N)$, $\sigma_i = \pm 1$

Hamiltonoperator:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_{(i)}^2}{2m_i} + V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (5.3)$$

$$p_{(i)k} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial r_{ik}} \quad k = 1, 2, 3 \quad i = 1, \dots, N$$

Für viele Anwendungen Zerlegung des Potentials

$$V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{ij} V_{ij}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \quad (5.4)$$

i. e. man betrachtet nur Zweiteilchenkräfte zwischen allen beteiligten Teilchen

Damit Schrödingergleichung:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N, t) = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i \psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N, t) + V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, t) \quad (5.5)$$

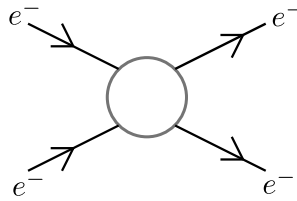
$$\text{Normierung: } \int d^3r_1 \dots d^3r_N \underbrace{|\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)|^2}_{\text{Wahrscheinlichkeitsdichte f. 1 bei } \vec{r}_1, 2 \text{ bei } \vec{r}_2, \dots} = 1$$

5.2 Ununterscheidbare Teilchen und Pauli-Prinzip

Klass. Mechanik: einzelne Teilchen immer unterscheidbar anhand ihrer Trajektorien

QM: Bei überlappenden Wellenfunktionen und gleichen Eigenschaften (Masse, Ladung, Spin, ...) keine Identifikation möglich

Bsp: $e^- e^-$ Streuung:



‡ Bahn der Elektronen \Rightarrow keine Zuordnung!

Betrachte Zweiteilchensystem: $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$

Permutationsoperator:

$$(P\psi)(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = \psi^P(\vec{r}_1, \vec{r}_2); \quad P = P^{-1} \quad (5.6)$$

Trafo Observable A :

$$A^P = PAP \quad (5.7)$$

$$\langle \vec{r}_1, \vec{r}_2 | A^P | \vec{r}_1, \vec{r}_2 \rangle = \langle \vec{r}_2, \vec{r}_1 | A | \vec{r}_2, \vec{r}_1 \rangle \quad (5.8)$$

Achtung:

$$\langle \vec{r}_1, \vec{r}_2 | A | \vec{r}_1, \vec{r}_2 \rangle^P = \langle \vec{r}_1, \vec{r}_2 | PPAPP | \vec{r}_1, \vec{r}_2 \rangle = \langle \vec{r}_1, \vec{r}_2 | A | \vec{r}_1, \vec{r}_2 \rangle \quad (5.9)$$

bewirkt keine Vertauschung!

$$\langle \vec{r}_1, \vec{r}_2 | H^P | \vec{r}_1, \vec{r}_2 \rangle = \langle \vec{r}_2, \vec{r}_1 | \frac{\vec{p}_{(1)}^2}{2m} + \frac{\vec{p}_{(2)}^2}{2m} + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | \vec{r}_2, \vec{r}_1 \rangle \quad (5.10)$$

$$\Rightarrow H^P(\vec{p}_1, \vec{r}_1, \vec{p}_2, \vec{r}_2) = H(\vec{p}_2, \vec{r}_2, \vec{p}_1, \vec{r}_1) \quad (5.11)$$

Paarvertauschung im N -Teilchensystem:

$$(P_{ij}\psi)(\dots\vec{r}_i,\dots\vec{r}_j,\dots) = \psi(\dots\vec{r}_j,\dots\vec{r}_i,\dots) \quad (5.12)$$

Jede Permutation P von N Teilchen ist als Produkt von Paarvertauschungen darstellbar

Def: N Teilchen sind ununterscheidbar, wenn

$$P^{-1}AP = A \quad (5.13)$$

für alle Observablen A und alle Permutationen P

Dann sind die Zustände ψ und $P\psi$ physikalisch ununterscheidbar

Dann gilt:

$[H, P_{ij}] = 0$ für alle i, j (d.h. H und P_{ij} gleichzeitig diagonalisierbar)

$P_{ij}^2 = 1 \Rightarrow$ Eigenwerte $\eta_{ij} = \pm 1$

Spezialfall: Sei ψ Eigenvektor zu allen P_{ij} , dann sind alle Eigenwerte $\eta_{ij} = \eta$

Beweis: Es ist $P_{ij} = P_{1i}P_{2j}P_{12}P_{1i}P_{2j}$

$$P_{2j}\psi(r_1, r_2 \dots r_i \dots r_j \dots) = \psi(r_1, r_j \dots r_i \dots r_2 \dots) \quad (5.14)$$

$$P_{1i}P_{2j}\psi(\quad) = \psi(r_i, r_j \dots r_1 \dots r_2 \dots) \quad (5.15)$$

$$P_{12}P_{1i}P_{2j}\psi(\quad) = \psi(r_j, r_i \dots r_1 \dots r_2 \dots) \quad (5.16)$$

$$P_{2j}P_{12}P_{1i}P_{2j}\psi(\quad) = \psi(r_j, r_2 \dots r_1 \dots r_i \dots) \quad (5.17)$$

$$P_{ij}|\psi\rangle = \eta_{ij}|\psi\rangle \quad (5.18)$$

$$P_{1i}P_{2j}P_{12}P_{1i}P_{2j}|\psi\rangle = \eta_{ij}|\psi\rangle \quad (5.19)$$

$$P_{1i}P_{2j}P_{12}P_{1i}\eta_{2j}|\psi\rangle = \eta_{ij}|\psi\rangle \quad (5.20)$$

$$\text{usw.} \quad (5.21)$$

$$\eta_{1i}^2\eta_{2j}^2\eta_{12} = \eta_{ij} \Rightarrow \eta_{12} = \eta_{ij} = \eta \quad (5.22)$$

$\eta = 1$: total symmetrische Zustände

$\eta = -1$: total antisymmetrische Zustände

Anwendung: Mehrelektronenatome

Näherung: Vernachlässigung der e^-e^- Wechselwirkung

$$\Rightarrow H = \sum_{i=1}^N H_{(i)}, \quad H_{(i)} = \frac{\vec{p}_{(i)}^2}{2m} + V(\vec{r}_{(i)}) \quad (5.23)$$

Vereinfachte Notation: $i \equiv (\vec{p}_{(i)}, \vec{r}_{(i)}, \vec{s}_{(i)})$, damit Schrödingergleichung

$$H\psi(1 \dots N) = E\psi(1 \dots N) \quad (5.24)$$

$H : N$ unabh. Summanden $\Rightarrow \psi$ faktorisiert in Einteilchenwellenfunktionen

$$\psi(1, \dots, N) = \prod_{i=1}^N \varphi_{\alpha_i}(i) \quad (5.25)$$

mit

$$H_{(i)}\varphi_{\alpha_i}(i) = E_{\alpha_i}\varphi_{\alpha_i}(i), \quad E = \sum_{i=1}^N E_{\alpha_i} \quad (5.26)$$

Hierbei bezeichnet $\alpha_i = (n_i, l_i, m_i, m_{s_i})$ alle Quantenzahlen eines Elektrons

Grundzustand: $\alpha_i = (1, 0, 0, \pm \frac{1}{2})$

(e^-e^- WW : Störungstheorie, ergibt Korrektur zu E)

⚡ Periodensystem der Elemente!, \Rightarrow Elektronen sind nicht alle im Grundzustand!

\Rightarrow Pauli'sches Ausschließungsprinzip: (1925)

Jeder Einteilchenzustand φ_{α} kann höchstens von einem Elektron besetzt werden (Nobel-Preis 1945)

Verallgemeinerung auf nichtfaktorisierbare Systeme:

Spin-Statistik-Theorem (Pauli, Heisenberg, Dirac): Die Wellenfunktion eines Systems von Fermionen ist total antisymmetrisch, diejenige eines Systems von Bosonen total symmetrisch

Beispiel $N = 2$ (faktorisierbar):

$$\psi_{\text{sym}} = \frac{1}{2} \left(\varphi_{\alpha_1}(1)\varphi_{\alpha_2}(2) + \varphi_{\alpha_2}(2)\varphi_{\alpha_1}(1) \right) \quad (5.27)$$

$$\psi_{\text{anti-sym}} = \frac{1}{2} \left(\varphi_{\alpha_1}(1)\varphi_{\alpha_2}(2) - \varphi_{\alpha_2}(2)\varphi_{\alpha_1}(1) \right) \quad (5.28)$$

Aus der Antisymmetrie der Wellenfunktion folgt das Pauli-Prinzip!

($\psi_{\text{anti-sym}} = 0$ für $\alpha_1 = \alpha_2$)

5.3 Die Fermi-Verteilung

Aufgabe: Verteilungsfunktion für ideales Gas ohne Einschränkung $\bar{n}_k \ll 1$

Fermionen: Pauli-Prinzip \Rightarrow Fermi-Statistik

Großkanonische Zustandssumme:

$$Z = \sum_N e^{\frac{\mu N}{T}} \sum_n e^{-\frac{E_n N}{T}} \quad (5.29)$$

$$\Omega = -T \ln \sum_N \left(e^{\frac{\mu N}{T}} \sum_n e^{-\frac{E_n N}{T}} \right) \quad (5.30)$$

Anwendung auf Teilchen im k -ten Quantenzustand
(identifiziere wieder $N \rightarrow n_k, E = n_k \epsilon_k$)

$$\Rightarrow \Omega_k = -T \ln \sum_{n_k} \left(e^{\frac{\mu - \epsilon_k}{T}} \right)^{n_k} \quad (5.31)$$

Pauli: nur $n_k = 0, 1$ ist erlaubt, lediglich zwei Terme:

$$\Rightarrow \Omega_k = -T \ln \left(1 + e^{\frac{\mu - \epsilon_k}{T}} \right) \quad (5.32)$$

$$\bar{n}_k = \langle n_k \rangle = -\frac{\partial \Omega_k}{\partial \mu} = \mathcal{X} \frac{\frac{1}{T} e^{\frac{\mu - \epsilon_k}{T}}}{1 + e^{\frac{\mu - \epsilon_k}{T}}} \quad (5.33)$$

Dies ist die Fermi-Verteilung:

$$\boxed{\bar{n}_k = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_k - \mu}{T}} + 1}} \quad (5.34)$$

Bemerkungen:

- Es ist immer $\bar{n}_k \leq 1$ ✓
- Für $e^{\frac{\mu - \epsilon_k}{T}} \ll 1$:

$$\bar{n}_k = e^{\frac{\mu - \epsilon_k}{T}} \left(1 - e^{\frac{\mu - \epsilon_k}{T}} + \dots \right) \quad (5.35)$$

$$= e^{\frac{\mu - \epsilon_k}{T}} + O\left(e^{\frac{\mu - \epsilon_k}{T}}\right)^2 \quad (5.36)$$

Boltzmann-Verteilung ✓

Normierung:

$$\sum_k \frac{1}{e^{(\epsilon_k - \mu)/T} + 1} = N \quad (5.37)$$

mit N Gesamtzahl der Teilchen im Gas

$\Rightarrow N = N(\mu, T)$ oder $\mu = \mu(N, T)$

Thermodynamisches Potenzial und Zustandssumme:

$$\Omega = -T \sum_k \ln \left(1 + e^{\frac{\mu - \epsilon_k}{T}} \right) \quad (5.38)$$

$$Z = e^{-\frac{\Omega}{T}} = \exp \sum_k \ln \left(1 + e^{\frac{\mu - \epsilon_k}{T}} \right) \quad (5.39)$$

$$= \prod_k \left(1 + e^{\frac{\mu - \epsilon_k}{T}} \right) \quad (5.40)$$

5.4 Die Bose-Verteilung

Teilchen mit ganzzahligem Spin, Bosonen \Rightarrow Bose-Einstein-Statistik

Wieder ist für Teilchen im k -ten Quantenzustand

$$\Omega_k = -T \ln \sum_{n_k=0}^{\infty} \left(e^{\frac{\mu - \epsilon_k}{T}} \right)^{n_k} \quad (5.41)$$

Aber jetzt über alle n_k summieren

Konvergenz: für $\exp \frac{\mu - \epsilon_k}{T} < 1$ (geometrische Reihe)

Mit $\epsilon_k = 0$ nur erfüllbar für $\mu < 0$

Bemerkungen:

- Boltzmann- und Bose-Statistik verlangen $\mu < 0$
- Fermi-Statistik: $\mu > 0$, $\mu < 0$ möglich

Aufsummieren geometrische Reihe:

$$\Omega_k = -T \ln \frac{1}{1 - e^{\frac{\mu - \epsilon_k}{T}}} \quad (5.42)$$

$$\Rightarrow \overline{n_k} = \langle n_k \rangle = -\frac{\partial \Omega_k}{\partial \mu} \quad (5.43)$$

Dies ist die Bose-Einstein-Verteilung

$$\boxed{\overline{n_k} = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_k - \mu}{T}} - 1}} \quad (5.44)$$

Normierung:

$$\sum_k \frac{1}{e^{(\epsilon_k - \mu)/T} - 1} = N \quad (5.45)$$

N Gesamtzahl der Teilchen, $N = N(\mu T)$ oder $\mu = \mu(N, T)$

\Rightarrow Thermodynamisches Potenzial und Zustandssumme

$$\Omega = T \sum_k \ln \left(1 - e^{\frac{\mu - \epsilon_k}{T}} \right) \quad (5.46)$$

$$Z = e^{-\frac{\Omega}{T}} = \exp \left[- \sum_k \ln \left(1 - e^{\frac{\mu - \epsilon_k}{T}} \right) \right] \quad (5.47)$$

$$= \prod_k \left(1 - e^{\frac{\mu - \epsilon_k}{T}} \right)^{-1} \quad (5.48)$$

Für $e^{\frac{\mu - \epsilon_k}{T}} \ll 1$:

$$\bar{n}_k = \frac{e^{\frac{\mu - \epsilon_k}{T}}}{-e^{\frac{\mu - \epsilon_k}{T}} + 1} = e^{\frac{\mu - \epsilon_k}{T}} + O\left(e^{\frac{\mu - \epsilon_k}{T}}\right)^2 \quad \checkmark \quad (5.49)$$

folgt wieder die Boltzmann-Verteilung

5.5 Ideale Fermi- und Bose-Gase

$$Z = \prod_k \left(1 \pm e^{\frac{\mu - \epsilon_k}{T}} \right)^{\pm 1} \quad (5.50)$$

Das obere Vorzeichen gilt für Fermionen, das untere für Bosonen

Anwendung: Gase aus Elementarteilchen (Elektronen, Protonen, Neutronen, ...)

Für Atom u. Molekülgase \rightarrow Boltzmann, nur für tiefe Temperaturen Fermi/Bose nötig

Kinetische Energie: $\epsilon_p = \frac{\vec{p}^2}{2m}$ mit $\vec{p} = \frac{2\pi\hbar}{L} \cdot \vec{n}$, $n_i \in \mathbb{Z}$, $V = L^3$

\Rightarrow Für spinlose Teilchen sind Quantenzahlen \rightarrow Impulseigenwerte p

$$\epsilon_k \rightarrow \epsilon_p, \quad \sum_k \rightarrow \sum_p \quad (5.51)$$

Thermodynamischer Limes, $V \rightarrow \infty$:

$$\sum_{\vec{p}} \rightarrow V \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \quad (5.52)$$

Für Teilchen mit Spin: $\epsilon_{\vec{p}}$ ist $g = (2s + 1)$ -fach entartet

\Rightarrow Anzahl von Teilchen im Phasenraumelement $dp dq$ ($= d^3p d^3q$)

$$dN = \overline{n_k} g \frac{dpdq}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_p - \mu}{T}} \pm 1} g \frac{dpdq}{(2\pi\hbar)^3} \quad (5.53)$$

Ohne WW Integration über dq möglich \Rightarrow Impulsverteilung:

$$dN_p = \frac{gV p^2 dp}{2\pi\hbar^3 (e^{\frac{\epsilon_p - \mu}{T}} \pm 1)} \quad (5.54)$$

Verteilung Energie: $\epsilon_p = \frac{p^2}{2m}$ $d\epsilon = \frac{p dp}{m}$, $p = \sqrt{2m\epsilon}$

$$\Rightarrow dN_\epsilon = \frac{gV(2m\epsilon) \frac{m d\epsilon}{\sqrt{2m\epsilon}}}{2\pi^2 \hbar^3 (e^{\frac{\epsilon - \mu}{T}} \pm 1)} = \frac{gV m^{3/2} \sqrt{\epsilon} d\epsilon}{\sqrt{2} \pi^2 \hbar^3 (e^{\frac{\epsilon - \mu}{T}} \pm 1)} \quad (5.55)$$

Diese Formeln ersetzen die Maxwell-Verteilung der klassischen Statistik!

Daraus Gesamtzahl der Teilchen:

$$N = \frac{gVm^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2\hbar^3}} \int_0^\infty \frac{d\epsilon\sqrt{\epsilon}}{e^{\frac{\epsilon-\mu}{T}} \pm 1} \quad (5.56)$$

Subst: $x \equiv \frac{\epsilon}{T}$

$$\frac{N}{V} = \frac{g(mT)^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2\hbar^3}} \int_0^\infty \frac{dx\sqrt{x}}{e^{x-\frac{\mu}{T}} \pm 1} \quad (5.57)$$

Damit ist $N = N(V, \mu, T)$ oder $\mu = \mu(V, N, T)$

Alternativ aus Zustandssumme:

$$\ln Z = \pm \sum_k \ln \left(1 \pm e^{\frac{\mu-\epsilon_k}{T}} \right) \quad (5.58)$$

$$\xrightarrow{V \rightarrow \infty} \pm gV \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \ln \left(1 \pm e^{\frac{\mu-\epsilon_p}{T}} \right) \quad (5.59)$$

$$\boxed{\ln Z = \pm \frac{gV}{2\pi^2\hbar^3} \int dp p^2 \ln \left(1 \pm e^{\frac{\mu-\epsilon_p}{T}} \right)} \quad (5.60)$$

Daraus die mittlere Teilchenzahl

$$N = T \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z = \frac{gV}{2\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty dp p^2 \frac{e^{\frac{\mu-\epsilon_p}{T}}}{1 \pm e^{\frac{\mu-\epsilon_p}{T}}} \quad (5.61)$$

Subst: $x^2 = \frac{p^2}{2mT}$, $dx = \frac{dp}{\sqrt{2mT}}$ $z = e^{\frac{\mu}{T}}$ Fugazität

$$N = \frac{gV}{2\pi^2\hbar^3} (2mT)^{3/2} \int_0^\infty dx x^2 \frac{1}{z^{-1}e^{x^2} \pm 1} \quad (5.62)$$

$$\frac{N}{V} = \frac{g}{\lambda^3} \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx x^2 \frac{1}{z^{-1}e^{x^2} \pm 1}, \quad \lambda \equiv \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mT} \right)^{1/2} \quad (5.63)$$

mit der thermischen de Broglie Wellenlänge λ

Zustandsgleichung:

$$\Omega = -T \ln Z = -PV \quad (5.64)$$

$$\Rightarrow \frac{P}{T} = \pm \frac{g}{2\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty dp p^2 \ln(1 \pm e^{\frac{\mu-\epsilon_p}{T}}) \quad (5.65)$$

$$= \pm \frac{g}{\lambda^3} \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx x^2 \ln(1 \pm ze^{-x^2}) \quad (5.66)$$

Polylogarithmen:

$$\text{Def.: } f_{5/2}(z) \equiv \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx x^2 \ln(1 + ze^{-x^2}) \quad (5.67)$$

$$f_{5/2}(z) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx x^2 \left[ze^{-x^2} - \frac{1}{2} (ze^{-x^2})^2 + \frac{1}{3} (ze^{-x^2})^3 \dots \right] \quad (5.68)$$

$$\int_0^\infty dx x^2 e^{-lx^2} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{l^3}} \quad (5.69)$$

$$= \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{l+1} \frac{z^l}{l^{5/2}} \quad (5.70)$$

$$f_{3/2}(z) = z \frac{\partial}{\partial z} f_{5/2}(z) = \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{l+1} \frac{z^l}{l^{3/2}} \quad (5.71)$$

$$\text{Def.: } g_{5/2}(z) = -\frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx x^2 \ln(1 - ze^{-x^2}) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^{5/2}} \quad (5.72)$$

$$g_{3/2}(z) = z \frac{\partial}{\partial z} g_{5/2}(z) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^{3/2}} \quad (5.73)$$

Zustandsgleichungen:

Fermi-Gas:

$$\frac{P}{T} = \frac{g}{\lambda^3} f_{5/2}(z) = \frac{1}{V} \ln Z, \quad \frac{N}{V} = \frac{g}{\lambda^3} f_{3/2}(z) \quad (5.74)$$

Bose-Gas:

$$\frac{P}{T} = \frac{g}{\lambda^3} g_{5/2}(z) = \frac{1}{V} \ln Z, \quad \frac{N}{V} = \frac{g}{\lambda^3} g_{3/2}(z) \quad (5.75)$$

Innere Energie:

Fermi:

$$E = T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z + \mu N \quad (5.76)$$

$$= gVT^2 \left[+ \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{3}{2} T^{\frac{1}{2}} f_{5/2}(z) + \frac{1}{\lambda^3} \frac{\partial}{\partial z} f_{5/2}(z) \left(-\frac{\mu}{T^2} \right) z \right] + \mu N \quad (5.77)$$

$$= gV \left[+ \frac{3}{2} \frac{T}{\lambda^3} f_{5/2}(z) - \mu \frac{1}{\lambda^3} f_{3/2}(z) \right] + \mu N \quad (5.78)$$

$$= Vg \frac{3}{2} \frac{T}{\lambda^3} f_{5/2}(z) \quad (5.79)$$

Bose:

$$E = Vg \frac{3}{2} \frac{T}{\lambda^3} g_{5/2}(z) \quad (5.80)$$

$\Rightarrow E = \frac{3}{2}PV$ für Fermi und Bose \Rightarrow Muss auch für Boltzmann gelten!

Boltzmann:

$$E = \frac{3}{2}NT \Rightarrow NT = PV \quad \checkmark \quad (5.81)$$

Betrachte Übergang von Fermi/Bose \rightarrow Boltzmann: $z = e^{\frac{\mu}{T}} \ll 1$:

$$f_{5/2}(z) = z - \frac{z^2}{2^{5/2}} + \dots \quad g_{5/2}(z) = z + \frac{z^2}{2^{5/2}} + \dots \quad (5.82)$$

$$f_{3/2}(z) = z - \frac{z^2}{2^{3/2}} + \dots \quad g_{3/2}(z) = z + \frac{z^2}{2^{3/2}} + \dots \quad (5.83)$$

$$\Rightarrow \frac{P}{T} = \frac{g}{\lambda^3} \left(z \mp \frac{z^2}{2^{5/2}} + \dots \right) \quad (5.84)$$

$$\Rightarrow \frac{N}{V} = \frac{g}{\lambda^3} \left(z \mp \frac{z^2}{2^{3/2}} + \dots \right) \quad (5.85)$$

$$\Rightarrow \frac{P}{T} - \frac{N}{V} = \mp \frac{z^2}{2^{3/2}} \left(\frac{1}{2} - 1 \right) \frac{g}{\lambda^3} + O(z^3) \quad (5.86)$$

$$\Rightarrow PV = NT \pm \frac{VT}{2^{5/2}} \frac{g}{\lambda^3} e^{2\frac{\mu}{T}} = NT \left(1 \pm \frac{V}{N} \frac{g}{2^{5/2} \lambda^3} e^{2\frac{\mu}{T}} \right) \quad (5.87)$$

Boltzmann + Korrektur:

$$\frac{N}{V} = \frac{g}{\lambda^3} z + O(z^2) \quad (5.88)$$

$$\Rightarrow e^{\frac{\mu}{T}} = \frac{N}{V} \frac{\lambda^3}{g} + O(z^2) \quad (5.89)$$

$$\Rightarrow PV = NT \left(1 \pm \frac{N}{V} \frac{\lambda^3}{2^{5/2} g} \right) \quad (5.90)$$

Zustandsgleichung für niedrige Dichte, hohe Temperatur:

$\frac{V}{N} \gg \lambda^3$: Teilchenabstand größer als thermische Wellenlänge

$$PV = NT \left(1 \pm \underbrace{\frac{N}{V} \frac{1}{2g} \frac{\pi^{3/2} \hbar^3}{(mT)^{3/2}}}_{\ll 1 \text{ f. Boltzmann, vgl. 4.5}} \right) \quad (5.91)$$

$\ll 1$ f. Boltzmann, vgl. 4.5

Beachte:

Fermi: Druck steigt gegenüber Boltzmann, effektive Abstoßung

Bose: Druck sinkt gegenüber Boltzmann, effektive Anziehung

5.6 Fermi-Gas bei niedriger Temperatur, hoher Dichte

Teilchen sammeln sich in niedrigsten Zuständen, Quanteneffekte wichtig!

$$z = e^{\mu/T} \gg 1, \quad \text{Abkürzung: } \nu \equiv \frac{\mu}{T} \quad (5.92)$$

$$f_{3/2}(z) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx \frac{x^2}{e^{x^2-\nu} + 1} \stackrel{y=x^2}{=} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dy \frac{\sqrt{y}}{e^{y-\nu} + 1} \quad (5.93)$$

$$\stackrel{\text{part.Int.}}{=} \underbrace{\frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{2}{3} \frac{y^{3/2}}{e^{y-\nu} + 1} \Big|_0^\infty}_{=0} + \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dy \frac{y^{3/2} e^{y-\nu}}{(e^{y-\nu} + 1)^2} \quad (5.94)$$

Taylorreihe für $y^{3/2}$ um $y = \nu$:

$$f_{3/2}(z) = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dy \frac{e^{y-\nu}}{(e^{y-\nu} + 1)^2} \left[\nu^{3/2} + \frac{3}{2} \nu^{1/2} (y - \nu) + \frac{3}{8} \nu^{-1/2} (y - \nu)^2 + \dots \right]$$

$$\stackrel{t=y-\nu}{=} \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_{-\nu}^\infty dt \frac{e^t}{(e^t + 1)^2} \left(\nu^{3/2} + \frac{3}{2} \nu^{1/2} t + \frac{3}{8} \nu^{-1/2} t^2 + \dots \right) \quad (5.95)$$

$$\int_{-\nu}^\infty = \int_{-\infty}^\infty - \int_{-\infty}^{-\nu}, \quad \text{zweites Integral} \sim e^{-\nu} \quad (5.96)$$

$$\Rightarrow f_{3/2}(z) = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \left(I_0 \nu^{3/2} + \frac{3}{2} I_1 \nu^{1/2} + \frac{3}{8} I_2 \nu^{-1/2} + \dots \right) + O(e^{-\nu}) \quad (5.97)$$

mit den Integralen

$$I_n = \int_{-\infty}^\infty dt \frac{t^n e^t}{(e^t + 1)^2} \quad (5.98)$$

$n = 0$:

$$I_0 = \int_{-\infty}^\infty dt \frac{e^t}{(e^t + 1)^2} = \int_0^\infty dt \frac{e^t}{(e^t + 1)^2} + \int_{-\infty}^0 dt \frac{e^t}{(e^t + 1)^2} \quad (5.99)$$

$$= \int_0^\infty dt \frac{e^t}{(e^t + 1)^2} - \underbrace{\int_\infty^0 dt \frac{e^{-t}}{(e^{-t} + 1)^2} \frac{e^{2t}}{e^{2t}}}_{= + \int_0^\infty dt \frac{e^t}{(1+e^t)^2} \text{ Integrand gerade!}} \quad (5.100)$$

$$= 2 \int_0^\infty dt \frac{e^t}{(e^t + 1)^2} = -2 \int_0^\infty dt \frac{d}{dt} \frac{1}{e^t + 1} \quad (5.101)$$

$$= -2 \frac{1}{e^t + 1} \Big|_0^\infty = 1 \quad (5.102)$$

n ungerade:

Integranden sind ungerade in t , $\Rightarrow I_n = 0$

$n > 0$ gerade:

$$\text{Es ist } I_n = -2 \left[\frac{\partial}{\partial \lambda} \int_0^\infty dt \frac{t^{n-1}}{e^{\lambda t} + 1} \right]_{\lambda=1} \quad (5.103)$$

$$\stackrel{u=\lambda t}{=} -2 \left[\frac{\partial}{\partial \lambda} \int_0^\infty du \lambda^{-1} \lambda^{-(n-1)} \frac{u^{n-1}}{e^u + 1} \right]_{\lambda=1} \quad (5.104)$$

$$= 2n \int_0^\infty du \frac{u^{n-1}}{e^u + 1} = 2n(1 - 2^{1-n})\Gamma(n)\zeta(n) \quad (5.105)$$

Mit Euler'scher Gammafunktion und Riemann'scher Zetafunktion

$$n = 2: \quad \Gamma(2) = 1, \quad \zeta(2) = \frac{\pi^2}{6} \quad \Rightarrow \quad I_2 = 4 \frac{1}{2} \frac{\pi^2}{6} = \frac{\pi^2}{3}$$

Damit erhalten wir insgesamt:

$$f_{3/2}(z) = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \left[(\ln z)^{3/2} + \frac{\pi^2}{8} (\ln z)^{-1/2} + \dots \right] \quad (5.106)$$

Damit Zustandsgleichung für $T \rightarrow 0$ bei festem μ :

$$\lambda^3 \frac{N}{V} = g \frac{4}{3\sqrt{\pi}} (\ln z)^{3/2} \quad \Rightarrow \quad \lambda^2 \left(\frac{N}{V} \frac{3\sqrt{\pi}}{4g} \right)^{2/3} = \ln z \quad (5.107)$$

$$z = \exp \left[\frac{2\pi\hbar^2}{mT} \left(\frac{3\sqrt{\pi}N}{4gV} \right)^{2/3} \right] \quad (5.108)$$

$$= \exp \left[\frac{1}{T} \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2 N}{gV} \right)^{2/3} \right] \quad (5.109)$$

$$= \exp \left[\frac{\mu}{T} \right] \quad (5.110)$$

Der Wert des chemischen Potentials im Limes tiefer Temperaturen ist gegeben durch die Fermi-Energie

$$\Rightarrow \mu = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2 N}{gV} \right)^{2/3} \equiv \epsilon_F \quad (5.111)$$

Physikalische Bedeutung: Betrachte Grenzfall $T = 0$

- Besetzung der Quantenzustände so, dass E minimal wird
- Pauli-Prinzip: nur ein Fermion pro Quantenzustand!
- Für Elektronen (Protonen, Neutronen) ist $s = \frac{1}{2}, g = 2$
Zahl der Zustände eines Teilchens in V zwischen $(p, p + dp)$:

$$gV \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} = gV \frac{p^2 dp}{2\pi^2\hbar^3} \quad (5.112)$$

- Elektronen besetzen alle Impulszustände bis zu einem Grenzimpuls p_F :
Fermi-Impuls

$$N = \frac{gV}{2\pi^2\hbar^3} \int_0^{p_F} p^2 dp = \frac{gV p_F^3}{6\pi^2\hbar^3} \quad (5.113)$$

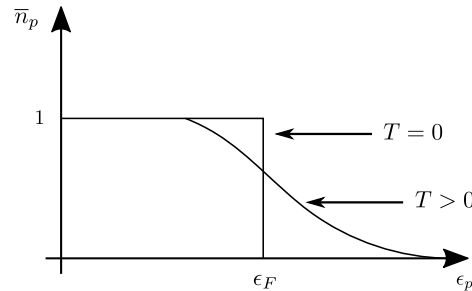
$\Rightarrow p_F = \hbar \left(\frac{6\pi^2 N}{gV} \right)^{1/3}$ ist der Radius der Fermi-Kugel im Impulsraum

\Rightarrow Grenzenergie: $\epsilon_F = \frac{p_F^2}{2m}$

Verteilungsfunktion:

Bezeichne Quantenzustände durch Impulszustände

$$\bar{n}_p = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_p - \mu}{T}} + 1} \xrightarrow{T \rightarrow 0} \begin{cases} 1 & \epsilon_p < \mu = \epsilon_F \\ 0 & \epsilon_p > \mu = \epsilon_F \end{cases} \quad (5.114)$$



Gesamtenergie: Zahl der Zustände $\times \frac{p^2}{2m}$

$$E = \frac{gV}{4\pi^2 m \hbar^3} \int_0^{p_F} p^4 dp = \frac{gV p_F^5}{20 m \pi^2 \hbar^3} \quad (5.115)$$

$$= \left(\frac{2}{g} \right)^{5/3} \frac{3g(3\pi^2)^{2/3} \hbar^2}{20} \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3} N \quad (5.116)$$

Zustandsgleichung bei $T = 0$: Mit $PV = \frac{2}{3}E$

$$P = \left(\frac{2}{g} \right)^{2/3} \frac{(3\pi^2)^{2/3} \hbar^2}{5} \left(\frac{N}{V} \right)^{5/3} \quad (5.117)$$

⇒ Fermi-Gas hat auch bei $T = 0$ Druck, da immer $p \neq 0$ Zustände besetzt sind!

Zustandsgleichung für kleine $T \neq 0$: Korrekturterm mitnehmen

$$\lambda^3 \frac{N}{V} = g \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \left[(\ln z)^{3/2} + \frac{\pi^2}{8} (\ln z)^{-1/2} + \dots \right] \quad (5.118)$$

$$\Rightarrow (\ln z)^{3/2} = \left(\frac{\epsilon_F}{T} \right)^{3/2} - \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{\epsilon_F}{T} \right)^{-1/2} + \dots \quad (5.119)$$

$$= \left(\frac{\epsilon_F}{T} \right)^{3/2} \left[1 - \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{T}{\epsilon_F} \right)^2 + \dots \right] \quad (5.120)$$

$$\Rightarrow \frac{\mu}{T} = \frac{\epsilon_F}{T} \left[1 - \frac{2}{3} \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{T}{\epsilon_F} \right)^2 + \dots \right] \quad (5.121)$$

$$\mu = \epsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{\epsilon_F} \right)^2 + \dots \right] \quad (5.122)$$

Entwicklungsparameter: $(T/\epsilon_F) \Rightarrow T < T_F = \epsilon_F$, ($k_B T_F = \epsilon_F$)
für Gültigkeit der Entwicklung; in diesem Tieftemperaturbereich heißt das Fermigas entartet; T_F heißt Entartungstemperatur

Berechnung Energie:

$$E = \frac{gV}{4\pi^2 m \hbar^3} \int_0^\infty dp p^4 \bar{n}_p(T) \quad (5.123)$$

und wieder langwierig entwickeln und integrieren....

Abkürzung über thermodynamische Relationen, vgl. (2.157):

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} \quad (5.124)$$

Dann ist bei konstantem V, T :

$$\begin{aligned} F = \int_0^N dN' \mu(N') &= \int_0^N dN' \epsilon_F(N') \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{\epsilon_F(N')} \right)^2 + \dots \right] \\ &= \frac{3}{5} N \epsilon_F \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{T}{\epsilon_F} \right)^2 + \dots \right] \end{aligned} \quad (5.125)$$

$$= \Omega + \mu N = -PV + \mu N \quad (5.126)$$

Zustandsgleichung nahe $T = 0$:

$$P = \frac{2}{5} \frac{N}{V} \epsilon_F \left[1 + 5 \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{\epsilon_F} \right)^2 + \dots \right] \quad (5.127)$$

Und schließlich die Energie

$$E = \frac{3}{2} PV = \frac{3}{5} \frac{\epsilon_F}{V} N \left[1 + 5 \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{\epsilon_F} \right)^2 + \dots \right] \quad (5.128)$$

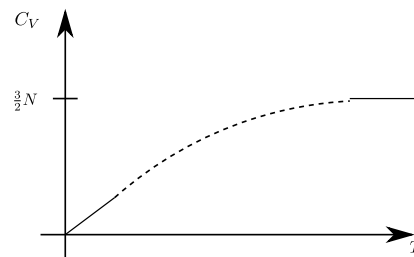
Die Wärmekapazität nahe $T = 0$ ist damit:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{\pi^2}{2} N \frac{T}{\epsilon_F} + \dots \quad (5.129)$$

Für das ideale Fermi-Gas geht $C_V \rightarrow 0$ für $T \rightarrow 0$, konsistent mit 3. HS! ✓

Umgekehrt für $T \rightarrow \infty$: Boltzmann $\Rightarrow C_V = \frac{3}{2}N$

\Rightarrow Qualitatives Verhalten Wärmekapazität:



Beachte: Im Bereich des entarteten Fermi-Gases ist $T \ll \epsilon_F$, T -Abhängigkeit der thermodynamischen Größen schwach

5.7 Magnetismus eines Elektronengases im schwachen Feld

Körper/Gas im äußeren Magnetfeld \vec{H}
 z.B. Metalle, Leitungselektronen \approx freies Gas

Magnetische Induktion $\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$

\Rightarrow Zusätzliche makroskopische Größe: im Feld angenommenes magnetisches Moment \vec{M}

Ideales Gas: $\vec{M} = N\vec{\mu}$,
 proportional zu mittlerem magnetischem Moment eines Teilchens, extensiv

Annahme: Magnetisierung hinreichend klein, keine Rückwirkung auf äußeres Feld
 \Rightarrow äußeres Feld gleich für jedes Teilchen

Beitrag zur Energie des Systems:

$$dE = -\vec{M} \cdot d\vec{B} = dW \quad (5.130)$$

\Rightarrow Magnetisches Moment in Richtung von \vec{B} :

$$M_i = -\left(\frac{\partial E}{\partial B_i}\right)_{S,V} \quad (5.131)$$

Magnetische Suszeptibilität (betrachte Beträge):

$$\chi = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T \quad (5.132)$$

Beachte: Analogie Flüssig/Gas-Systeme vs. magnetische Systeme

- $H \leftrightarrow P$ intensiv
- $M \leftrightarrow V$ extensiv
- $\chi \leftrightarrow \kappa_T$
- $C_{H,M} \leftrightarrow C_{P,V}$ usw.

Aber: $\kappa_T \geq 0$, dagegen: $\chi > 0$ Paramagnetismus, $\chi < 0$ Diamagnetismus

Für großkanonisches Ensemble:

$$d\Omega = -SdT - PdV - Nd\mu - M_i dB_i \quad (5.133)$$

$$\Rightarrow M = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial B}\right)_{T,V,\mu}, \quad \chi = -\mu_0 \left(\frac{\partial^2 \Omega}{\partial B^2}\right) \quad (5.134)$$

Hier: Interesse an tiefen Temperaturen $T \ll \epsilon_F$, schwachen Magnetfeldern
 \Rightarrow Behandlung als entartetes Fermigas

QM1, Teilchen mit Spin $\frac{1}{2}$ im elektromagnetischen Feld: Pauli-Gleichung

$$H = \frac{1}{2m}(\vec{p} - q\vec{A})^2 - \frac{q\hbar}{2m}\vec{\sigma} \cdot \vec{B} + q\phi \quad (5.135)$$

mit

$$\vec{E} = -\frac{\partial \vec{A}}{\partial t} - \vec{\nabla}\phi, \quad \vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A} \quad (5.136)$$

Sei \vec{B} konstant (homogen), $\phi = 0$

1) Beitrag des Spins

Vernachlässige Kopplung der Bahnbewegung an das Feld
 (akademisch, nur zur Illustration der Effekte!)

Magnetisches Moment und potenzielle Energie eines Spins mit Bohr-Magneton μ_B :

$$\vec{\mu} = \frac{q\hbar}{2m}\vec{\sigma} = \mu_B\vec{\sigma}, \quad V = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (5.137)$$

Energie eines Elektrons:

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m} \pm \mu_B \cdot B \quad (5.138)$$

In Verteilungsfunktion: $\exp(\epsilon - \mu)/T$

\Rightarrow Ersetze in thermodynamischen Ausdrücken das chemische Potenzial $\mu \rightarrow \mu \pm \mu_B B$

Thermodynamisches Potenzial ohne Magnetfeld: $\Omega_0(\mu)$ (V, T weggelassen)

Thermodynamisches Potenzial mit Magnetfeld:

$$\Omega(\mu, B) = \frac{1}{2}\Omega_0(\mu + \mu_B B) + \frac{1}{2}\Omega_0(\mu - \mu_B B) \quad (5.139)$$

Entwicklung für schwache Felder: $\mu_B B \ll T$:

$$\Omega(\mu, B) = \Omega(\mu, 0) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \Omega}{\partial B^2}(\mu, 0) B^2 + \dots \quad (5.140)$$

$$= \Omega_0(\mu) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \Omega_0}{\partial \mu^2} \mu_B^2 B^2 + \dots \quad (5.141)$$

Damit sind die Magnetisierung und die Suszeptibilität:

$$\Rightarrow M = -B\mu_B^2 \frac{\partial^2 \Omega_0}{\partial \mu^2} = B\mu_B^2 \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} \quad \text{mit} \quad N = -\frac{\partial \Omega_0}{\partial \mu} \quad (5.142)$$

$$\Rightarrow \chi = \mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial B} \right) = \mu_B^2 \mu_0 \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} = -\mu_0 \mu_B^2 \frac{\partial^2 \Omega_0}{\partial \mu^2} \quad (5.143)$$

Für $T \ll \mu$ ist N nur schwach T -abhängig, \Rightarrow Verwende N bei $T = 0$ aus Abschnitt 5.6:

$$N = \frac{V p_F^3}{3\pi^2 \hbar^3} = \frac{V}{3\pi^2 \hbar^3} (2m\epsilon_F)^{3/2} = V \frac{(2m\mu)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} \quad (5.144)$$

Damit ist für $T \rightarrow 0$:

$$\chi_{\text{para}} = \mu_0 \mu_B^2 \frac{\frac{3}{2} V (2m)^{3/2} \mu^{1/2}}{3\pi^2 \hbar^3} = \mu_0 \mu_B^2 \frac{V p_F m}{\pi^2 \hbar^3} > 0 \quad (5.145)$$

\Rightarrow Spins eines entarteten Elektronengases geben einen paramagnetischen Beitrag, schwach T -abhängig

ii) Beitrag Bahnbewegung der Elektronen

Vernachlässige Kopplung des Spins an das Feld
(akademisch, nur zur Illustration der Effekte!)

Wegen Verwechslungsgefahr Hüte für Operatoren in Schrödingergleichung

$$\vec{B} = (0, 0, B), \quad \vec{A} = B(0, x, 0), \quad \phi = 0 \quad (5.146)$$

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} (\hat{p} - q\vec{A})^2 = \frac{\hat{p}_3^2}{2m} + \frac{1}{2m} (\hat{p}_1^2 + (\hat{p}_2 - qBx)^2) \quad (5.147)$$

$$= \hat{H}_{\parallel} + \hat{H}_{\perp} \quad (5.148)$$

$$[\hat{H}_{\parallel}, \hat{H}_{\perp}] = 0 \Rightarrow \text{Ansatz} \quad \psi(\vec{r}) = \psi_{\parallel}(z) \psi_{\perp}(x, y)$$

$$\hat{H}_{\parallel} \psi_{\parallel} = E_{\parallel} \psi_{\parallel} \quad \text{mit} \quad E_{\parallel} = \frac{p_3^2}{2m}, \quad \psi_{\parallel} = e^{\frac{i}{\hbar} p_3 z} \quad (5.149)$$

\Rightarrow freie Bewegung in z -Richtung

$$\hat{H}_{\perp} \psi_{\perp} = E_{\perp} \psi_{\perp} \quad \text{Ansatz:} \quad \psi_{\perp} = e^{ik_2 y} \varphi(x), \quad p_2 = \hbar k_2$$

$$\hat{H}_{\perp} \psi_{\perp} = \frac{1}{2m} \left(\hat{p}_1^2 + q^2 B^2 \left(x - \frac{\hat{p}_2}{qB} \right)^2 \right) \varphi(x) e^{ik_2 y} = E_{\perp} \varphi(x) e^{ik_2 y} \quad (5.150)$$

Dies lässt sich schreiben als

$$\left[\frac{\hat{p}_1^2}{2m} + \frac{m}{2} \omega_c^2 (x - x_0)^2 \right] \varphi(x) = E_{\perp} \varphi(x) \quad (5.151)$$

mit $x_0 = \frac{p_2}{qB}$, $\omega_c = \frac{|q|B}{m} = \frac{2}{\hbar}\mu_B B$ Harmonischer Oszillator!

$$\Rightarrow E_{\perp} = \hbar\omega_c \left(n + \frac{1}{2}\right) \quad (5.152)$$

Die Energieeigenwerte und Wellenfunktionen für alle Komponenten sind dann

$$E = E_{\parallel} + E_{\perp} = \frac{p_3^2}{2m} + \hbar\omega_c \left(n + \frac{1}{2}\right) \quad \text{Landau-Niveaus} \quad (5.153)$$

$$\psi(\vec{r}) = e^{ik_3 z} e^{ik_2 y} \varphi_n(x - x_0) \quad (5.154)$$

\Rightarrow unendlichfache Entartung in x_0 bzw. k_2 ; im endlichen Volumen $V = L^3$:

$$k_2 = \frac{2\pi}{L}n_2, \quad x_{0,\max} = L = \frac{2\pi\hbar}{LqB}n_{2,\max} \quad \Rightarrow \quad n_{2,\max} = \frac{qBL^2}{2\pi\hbar} \quad (5.155)$$

Energiebeitrag entspricht einem magnetischen Moment:

$$E_{\perp} = -\mu_z B \quad (5.156)$$

$$\mu_z = -\frac{|q|\hbar}{2m}(2n+1) = -\mu_B(2n+1) \quad (5.157)$$

\Rightarrow Magnetisches Moment entgegengesetzt zu B

\Rightarrow Die Bahnbewegung freier Elektronen gibt einen Betrag zum Diamagnetismus

$$\text{Einteilchenenergie: } \epsilon_n = \frac{p_3^2}{2m} + \hbar\omega_c \left(n + \frac{1}{2}\right) \quad (5.158)$$

$$\text{Entartungsgrad: } g = 2 \cdot n_{2,\max} = 2 \frac{qBL^2}{2\pi\hbar} \quad (5.159)$$

Wieder thermodynamische Auswertung, Zustandssumme: $\ln Z = \sum_k \ln(1 + e^{\frac{\mu - \epsilon_k}{T}})$

Quantenzahlen: $k = \{p_3, n, \alpha\}$ $\alpha = 1, \dots, g$

$$\ln Z = \sum_{\alpha=1}^g \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{p_3} \ln \left(1 + ze^{-\frac{\epsilon_n}{T}}\right) \quad (5.160)$$

$$\xrightarrow{V \rightarrow \infty} 2 \frac{qBL^2}{2\pi\hbar} \sum_{n=0}^{\infty} L \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp_3}{2\pi\hbar} \ln \left(1 + ze^{-\frac{\epsilon_n}{T}}\right) \quad (5.161)$$

Thermodynamisches Potenzial:

$$\Omega = -T \ln Z = -2 \frac{qBV}{(2\pi\hbar)^2} T \sum_{n=0}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dp_3 \ln \left(1 + ze^{-\frac{\epsilon_n}{T}}\right) \quad (5.162)$$

$$= -2 \underbrace{\mu_B}_{\frac{q\hbar}{2m}} B \frac{V2mT}{4\pi^2\hbar^3} \sum_{n=0}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dp_3 \ln \left(1 + ze^{-\frac{\epsilon_n}{T}}\right) \quad (5.163)$$

$$= 2\mu_B B \sum_{n=0}^{\infty} f(\mu - \hbar\omega_c(n + 1/2)) \quad (5.164)$$

mit

$$f(\mu) = -\frac{TmV}{2\pi^2\hbar^3} \int_{-\infty}^{\infty} dp_3 \ln \left(1 + e^{\frac{\mu}{T} - \frac{p_3^2}{2mT}} \right) \quad (5.165)$$

Näherungsweise Berechnung der Summe (Landau):

$$\sum_{n=0}^{\infty} F\left(n + \frac{1}{2}\right) \approx \int_0^{\infty} dx F(x) + \frac{1}{24} F'(0) \quad \text{Euler-McLaurin Summationsformel} \quad (5.166)$$

Anwendbarkeit: wenn F sich schwach ändert für $n \rightarrow n+1 \Leftrightarrow \hbar\omega_c = 2\mu_B B \ll T$

Damit:

$$\Omega = 2\mu_B B \int_0^{\infty} dx f(\mu - \hbar\omega_c x) + \frac{2\mu_B B}{24} \left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_{x=0} \quad (5.167)$$

$$\stackrel{y=\mu-\hbar\omega_c x}{=} -\frac{2\mu_B B}{\hbar\omega_c} \int_{\mu}^{-\infty} dy f(y) - 2\frac{\mu_B B}{24} \hbar\omega_c \left. \frac{\partial f}{\partial y} \right|_{y=\mu} \quad (5.168)$$

$$= \underbrace{\int_{-\infty}^{\mu} dy f(y)}_{B\text{-unabh.}} - \frac{(2\mu_B B)^2}{24} \frac{\partial f}{\partial \mu} \quad (5.169)$$

$$= \Omega_0(\mu) - \frac{1}{6} (\mu_B B)^2 \frac{\partial^2 \Omega_0}{\partial \mu^2} \quad (5.170)$$

$$\stackrel{!}{=} \Omega_0(\mu) + \frac{1}{2!} B^2 \frac{\partial^2 \Omega}{\partial B^2} \quad (5.171)$$

Mit $\chi = \mu_0 \frac{\partial M}{\partial B} = -\mu_0 \frac{\partial^2 \Omega}{\partial B^2}$ folgt:

$$\Rightarrow \chi_{\text{dia}} = \frac{1}{3} \mu_0 \mu_B^2 \frac{\partial^2 \Omega_0(\mu)}{\partial \mu^2} = -\frac{1}{3} \chi_{\text{para}} \quad (5.172)$$

Insgesamt:

$$\chi = \chi_{\text{dia}} + \chi_{\text{para}} = \frac{2}{3} \chi_{\text{para}} \quad (5.173)$$

Für $\mu_B B \gtrsim T$: Interferenzeffekte zwischen para- und diamagnetischen Beiträgen
 \Rightarrow Oszillatorischer Beitrag zu χ als Funktion von $B \Rightarrow$ de Haas-van Alphen Effekt

Beachte: Rein klassisch gibt es weder Para- noch Diamagnetismus für das Elektronengas!

5.8 Bose-Einstein-Kondensation

Bose-Gas:

Kein Pauli-Prinzip, bei $T \rightarrow 0$ sammeln sich die Teilchen im Grundzustand

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m} = 0 \quad \Rightarrow \quad E = 0 \quad (5.174)$$

Dichte eines Bose-Gases, Kap. 5.5:

$$\frac{N}{V} = \frac{g}{\lambda^3} g_{3/2}(z), \quad \lambda = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mT} \right)^{1/2}, \quad z = e^{\frac{\mu}{T}} \quad (5.175)$$

definiert implizit $\mu = \mu(N, V, T)$

Kap. 5.4: $\mu \leq 0$ für Bose-Gas $\Rightarrow \quad 0 \leq z \leq 1$

Sei $\frac{N}{V} = \text{konst}$; für welche kritische Temperatur T_c wird $\mu(N, V, T_c) = 0$?

$$g_{3/2}(z) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx \frac{x^2}{z^{-1}e^{x^2} - 1} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dy \frac{\sqrt{y}}{z^{-1}e^y - 1} \quad (5.176)$$

$$= \sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^{3/2}} = z + \frac{z^2}{2^{3/2}} + \frac{z^3}{3^{3/2}} + \dots \quad (5.177)$$

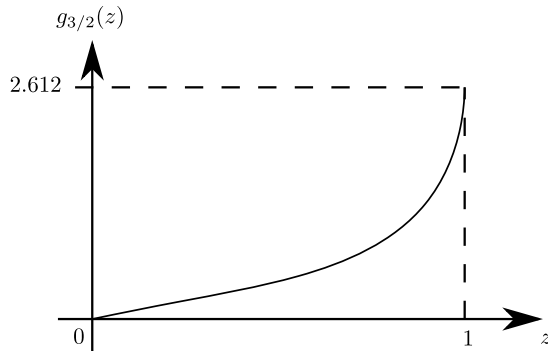
Allgemein ist:

$$g_n(z) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^n}, \quad g_{n-1}(z) = z \frac{\partial}{\partial z} g_n(z) \quad (5.178)$$

Für $\mu = 0 \Rightarrow z = 1$

$$g_{3/2}(1) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dy \frac{\sqrt{y}}{e^y - 1} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \underbrace{\Gamma\left(\frac{3}{2}\right)}_{\frac{\sqrt{\pi}}{2}} \underbrace{\zeta\left(\frac{3}{2}\right)}_{2.612} = 2.612 \quad (5.179)$$

$$g'_{3/2}(1) = g_{1/2}(1) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{l}} \rightarrow \infty \quad (5.180)$$



Ableitung divergiert bei $z = 1$

$g_{3/2}(z) \leq 2.612$ für $0 \leq z \leq 1$

$$\mu = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{N}{V} = \frac{g}{\lambda^3} g_{3/2}(1) \quad (5.181)$$

$$\Rightarrow \quad T_c = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \left(\frac{1}{g} \frac{N}{V} \right)^{2/3} \quad (5.182)$$

Für $T < T_c$ hat (5.175) keine Lösung mit $\mu \leq 0$!

Widerspruch?!?

Kap 5.5.:

$$\ln Z = - \sum_{\vec{p}} \ln \left(1 - e^{\frac{\mu - \epsilon_p}{T}} \right) \quad (5.183)$$

\Rightarrow Vorsicht bei Grenzwertbildung thermodynamischer Limes

$$\sum_{\vec{p}} \xrightarrow{V \rightarrow \infty} V \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \quad (5.184)$$

$$\ln Z = - \sum_{\vec{p} \neq 0} \ln \left(1 - e^{\frac{\mu - \epsilon_p}{T}} \right) - \ln \left(1 - e^{\frac{\mu}{T}} \right) \quad (5.185)$$

Achtung: Term mit $\vec{p} = 0, \epsilon_p = \frac{\vec{p}^2}{2m} = 0$ divergent für $\mu = 0$!

(geschieht nicht bei Fermi-Gas wg. + im Argument des Logarithmus)

Naiver Grenzwert aus 5.5:

$$\ln Z = - \frac{gV}{2\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty dp p^2 \ln \left(1 - e^{\frac{\mu - \epsilon_p}{T}} \right) \quad (5.186)$$

An der unteren Integralgrenze wird bei $\mu = 0$:

$$\lim_{p \rightarrow 0} p^2 \ln \left(1 - e^{-\frac{p^2}{2mT}} \right) = \lim_{p \rightarrow 0} \frac{\ln \left(1 - e^{-\frac{p^2}{2mT}} \right)}{p^{-2}} \quad (5.187)$$

$$= \lim_{p \rightarrow 0} \frac{+\frac{p}{mT} e^{-\frac{p^2}{2mT}}}{1 - e^{-\frac{p^2}{2mT}}} \frac{1}{-2p^{-3}} = 0 \quad (5.188)$$

\Rightarrow Für $\mu \rightarrow 0$ dominiert/divergiert der Term mit $p = 0$, im Integralausdruck trägt er jedoch gar nicht bei!

Korrigierter Ausdruck Zustandssumme Bose-Gas:

$$\ln Z = - \frac{gV}{2\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty dp p^2 \ln(1 - e^{\frac{\mu - \epsilon_p}{T}}) - g \ln(1 - e^{\frac{\mu}{T}}) \quad (5.189)$$

⇒ Korrigierte Zustandsgleichung Bose-Gas

$$\frac{P}{T} = \frac{g}{\lambda^3} g_{5/2}(z) + \frac{g}{V} \ln(1-z) \quad (5.190)$$

$$\frac{N}{V} = \frac{g}{\lambda^3} g_{3/2}(z) + \frac{g}{V} \frac{z}{1-z} \quad (5.191)$$

Dabei ist

$$N_0 = N_{\vec{p}=0} = g \frac{z}{1-z} \quad (5.192)$$

die Zahl der Teilchen mit $\vec{p} = 0$

Beachte: Im thermodynamischen Limes liefert der Korrekturterm für festes $z < 1$ keinen Beitrag (vorige Ergebnisse bleiben richtig), Relevanz nur bei $\mu = 0, z = 1$

Bose-Einstein-Kondensation:

$\frac{N_0}{V} > 0$ im thermodynamischen Limes, $N, V \rightarrow \infty$ mit $\frac{N}{V}$ fest, .d.h.

$$z \rightarrow 1 \quad \text{mit} \quad 1-z \sim \frac{1}{V} \quad (5.193)$$

In diesem Fall ist

$$\frac{N_0}{V} = \frac{N}{V} - \frac{g}{\lambda^3} g_{3/2}(z) \quad (5.194)$$

$$\boxed{\frac{N_0}{V} > 0 \quad \Leftrightarrow \quad \lambda^3 \frac{N}{V} > g g_{3/2}(1)} \quad (5.195)$$

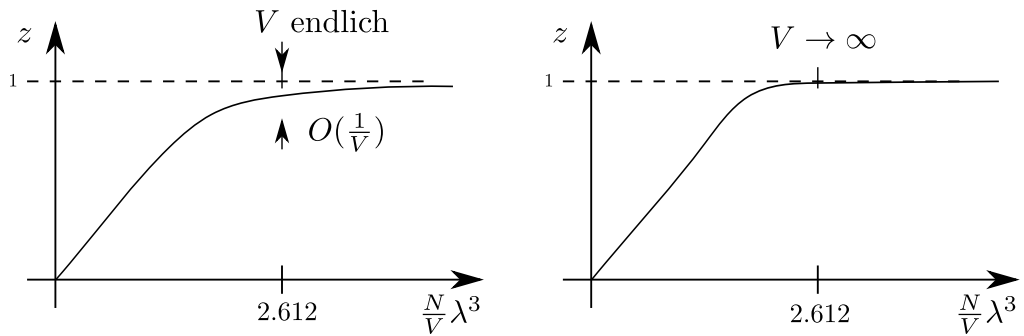
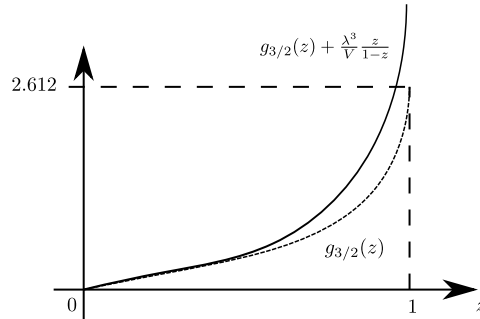
Die Region (5.195) im $(P, V, T, \mu = 0)$ -Raum eines ideales Bose-Gases heißt Kondensationsregion. Sie besteht aus einer Mischung zweier "Phasen" im Impulsraum: eine Phase aus Teilchen mit $\vec{p} = 0$ und eine mit $\vec{p} \neq 0$

Phasengrenze: $\lambda^3 \left(\frac{N}{V}\right)_c = g g_{3/2}(1)$ definiert kritische Dichte bei gegebenem T

Kondensation beginnt, wenn mittlerer Abstand zwischen Teilchen von der Größenordnung der thermischen Wellenlänge wird

Ebenso: Für gegebene Dichte $\left(\frac{N}{V}\right)$ gibt es die kritische Temperatur (5.182)

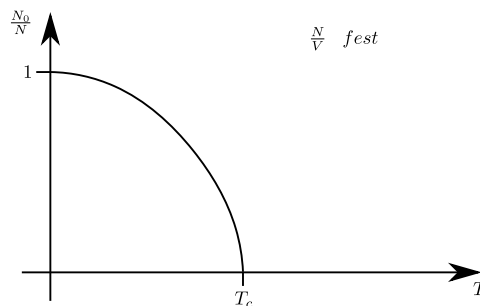
Numerische Lsg. der Zustandsgleichung: ($g = 1$) schematisch



Damit Anteil der Teilchen mit $\vec{p} = 0$:

$$\frac{N_0}{N} = \frac{\frac{N}{V} - \frac{g}{\lambda^3} g_{3/2}(z)}{\frac{N}{V}} = 1 - \frac{Vg}{N\lambda^3} g_{3/2}(z) \quad (5.196)$$

$$= \begin{cases} 0 & \frac{N}{V} < (\frac{N}{V})_c \\ 1 - (\frac{T}{T_c})^{3/2} = 1 - \frac{(N/V)_c}{(N/V)} & \frac{N}{V} > (\frac{N}{V})_c \end{cases} \quad (5.197)$$



Für $T > T_c$ Teilchen auf alle Niveaus verteilt

Für $T < T_c$ sammeln sich Teilchen im $\vec{p} = 0$ Zustand

Zweiter Teil Zustandsgleichung: $\frac{P}{T}$

$\vec{p} = 0$ Term:

$$\frac{1}{V} \ln(1-z) \xrightarrow{V \rightarrow \infty} 0 \quad \text{für } z < 1 \quad (5.198)$$

Kondensationsregion:

$$1-z \sim \frac{1}{V} \quad (\text{vgl. Diagramm}) \quad (5.199)$$

$$\Rightarrow \frac{1}{V} \ln \frac{1}{V} \xrightarrow{V \rightarrow \infty} 0 \quad \text{für } z < 1 \quad (5.200)$$

Damit

$$\frac{P}{T} = \begin{cases} \frac{g}{\lambda^3} g_{5/2}(z) & \frac{N}{V} < \left(\frac{N}{V}\right)_c \\ \frac{g}{\lambda^3} g_{5/2}(1) & \frac{N}{V} > \left(\frac{N}{V}\right)_c \end{cases} \quad (5.201)$$

Beachte: im Kondensat ist $P \sim T^{5/2}$, unabhängig vom Volumen!

$$E = \frac{3}{2}PV = \begin{cases} g \frac{3}{2} \frac{TV}{\lambda^3} g_{5/2}(z) & \frac{N}{V} < \left(\frac{N}{V}\right)_c \\ g \frac{3}{2} \frac{TV}{\lambda^3} g_{5/2}(1) & \frac{N}{V} > \left(\frac{N}{V}\right)_c \end{cases} \quad (5.202)$$

Schließlich die Wärmekapazität mit

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V, \quad \frac{\partial}{\partial T} g_n(z) = \frac{\partial g_n}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial T} = z^{-1} g_{n-1} \frac{\partial z}{\partial T} \quad (5.203)$$

und aus (5.191) (ohne Korrekturterm)

$$\frac{\partial z}{\partial T} = -\frac{3}{2} \frac{N}{V} \frac{\lambda^3}{g} \frac{z}{g_{1/2}(z) T} \quad (5.204)$$

$$\frac{C_V}{N} = \begin{cases} g \frac{15}{4} \frac{V}{N \lambda^3} g_{5/2}(z) - \frac{9}{4} \frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)} & \frac{N}{V} < \left(\frac{N}{V}\right)_c \\ g \frac{15}{4} \frac{V}{N \lambda^3} g_{5/2}(1) & \frac{N}{V} > \left(\frac{N}{V}\right)_c \end{cases}$$

Im Kondensat $C_V \sim T^{3/2}$, d.h. 3.HS ist erfüllt!

Gibt es Bose-Einstein-Kondensate?

Annahme "ideales Gas" beinhaltet drastische Vereinfachung realer Systeme
(z.B. sind die meisten Substanzen nicht mehr gasförmig bei tiefen T)

Vorhersage: 1924

Kandidat: Flüssiges He^4 , Spin 0;
Bei $T = 2.18\text{K}$ λ -Übergang, C_V divergiert
 He^3 : kein λ -Übergang, Fermi-Statistik

Komplikation: Modifikation Theorie durch starke WW (Flüssigkeit!)
Eigenschaften: Suprafluidität, Kohärenz über makroskop. Entfernung
Grund: Welle-Teilchen-Dualismus, $\vec{p} = 0 \hat{=} \text{maximale Delokalisierung}$

1. Zweifelsfreier Nachweis in Rb: 1995 Cornell, Wieman; Ketterle; (Nobelpreis 2001)

Seither in etlichen Atomgasen :

$T \lesssim 10^{-7} \text{ K}$: Li^7 , ^{23}Na , ^{41}K , ^{85}Rb , ^{87}Rb , ^{133}Cs , ^{174}Yb

Theorie benötigt Teilchenzahlerhaltung, \Rightarrow nicht gültig für Photonen

5.9 Die Wärmestrahlung

Betrachte Gas aus Photonen γ

- Idealisieretes System: schwarzer Körper
- Reale Systeme: beliebige Körper bei endlicher Temperatur T (insbes. Sterne!)
Universum als Ganzes: CMBR (Cosmic Microwave Background Radiation)
- Photonen: Feldquanten der Quantenelektrodynamik, QED
 $\hat{=}$ relativistische Quantentheorie = Quantenfeldtheorie
- Hier: quasi-klassische Behandlung, De Broglie

Eigenschaften: Spin 1

$$\text{Energie } \varepsilon = \hbar\omega \quad (5.205)$$

$$\text{Impuls } \vec{p} = \hbar\vec{k}, |\vec{k}| = \frac{\omega}{c}$$

$$\text{Masse } \varepsilon^2 = \vec{p}^2 c^2 + m^2 c^4 \Rightarrow m = 0$$

Quasiklassisch: γ entspricht ebener Welle

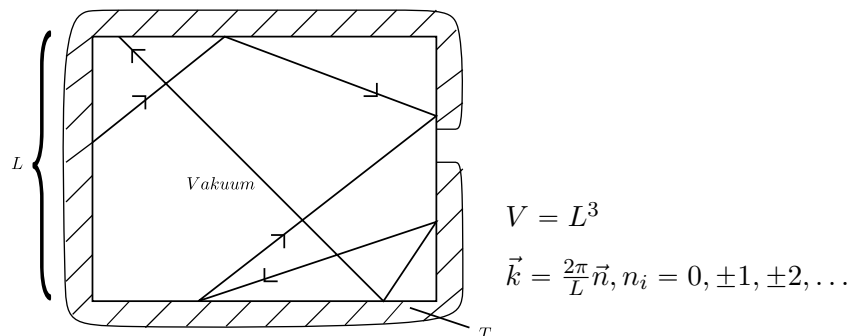
$$\Rightarrow \text{elektrisches Feld } \vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{\epsilon} e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t)} \quad (5.206)$$

$$\text{Polarisationsvektor } \vec{\epsilon} \cdot \vec{k} = 0, |\vec{\epsilon}| = 1 \quad (5.207)$$

\Rightarrow Zwei linear unabhängige Polarisationszustände

QM: Spin 1, $m = 0 \Rightarrow$ zwei Spinfreiheitsgrade

Schwarzer Körper: im thermischen Gleichgewicht mit Umgebung (Wärmebad)



Atome in Wänden: Absorption und Emission von γ , $\hbar\omega$ bestimmt durch Spektren der Atome, ω -Verteilung bestimmt durch T

Im Vakuum: Superpositionsprinzip für \vec{E}

⇒ keine Wechselwirkung der γ 's untereinander, ideales Gas

Beachte: Teilchenzahl N nicht fest (Absorption, Emission auch durch Vakuum, QFT), sondern durch T bestimmt!

$$F(N, T, V) \rightarrow F(T, V) = F(N(T), T, V)$$

$$\text{Gleichgewicht: } F \text{ minimal} \Rightarrow \frac{\partial F}{\partial N} \stackrel{!}{=} 0$$

$$\text{Andererseits: } \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V}$$

⇒ Für das Photongas im Gleichgewicht ist $\mu = 0$

⇒ Verteilungsfunktion für k -ten Quantenzustand ($k = \{\vec{k}, \vec{\epsilon}\}$):

$$\boxed{\bar{n}_k = \frac{1}{e^{\epsilon_k/T} - 1} = \frac{1}{e^{h\omega(\vec{k})/T} - 1}} \quad \text{Planck-Verteilung} \quad (5.208)$$

Zahl der Moden im Intervall $(\vec{k}, \vec{k} + d\vec{k}) : V \frac{d^3k}{(2\pi)^3}$

Mit Betrag des Wellenvektors in $(k, k + dk) : \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 dk$

Zahl der Photonzustände mit Frequenz zwischen $(\omega, \omega + d\omega)$:

$$\underbrace{2}_{\text{Polarisation}} \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi \frac{\omega^2}{c^2} \frac{d\omega}{c} = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega$$

⇒ Zahl der Photonen mit Frequenz in $(\omega, \omega + d\omega)$

$$dN = \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^2 d\omega}{e^{h\omega/T} - 1} \quad (5.209)$$

⇒ Energie im Frequenzintervall $(\omega, \omega + d\omega)$: Planck'sche Strahlungsformel

$$\boxed{dE = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{h\omega/T} - 1}} \quad (5.210)$$

Für kleine Frequenzen $\hbar\omega \ll T$:

$$dE = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3 d\omega}{1 + \frac{\hbar\omega}{T} + \dots - 1} \simeq \frac{VT}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega \quad (5.211)$$

⇒ Rayleigh-Jeans-Gesetz, klassischer Grenzfall

Vgl. Klassische Statistik:

Zahl der Eigenmoden in $(\omega, \omega + d\omega)$: $\frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega$

Kap 4.4 Gleichverteilungssatz: jeder Schwingungsfreiheitsgrad trägt T bei

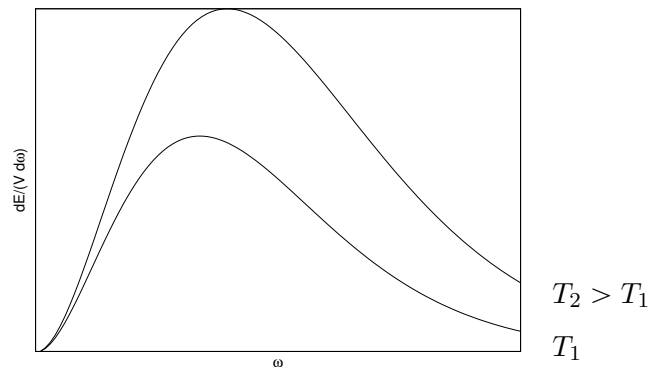
$$\Rightarrow dE = \frac{VT}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega \quad \checkmark \quad (5.212)$$

Große Frequenzen $\hbar\omega \gg T$:

$$dE = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3 e^{-\frac{\hbar\omega}{T}} d\omega}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{T}}} \simeq \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \omega^3 e^{-\frac{\hbar\omega}{T}} d\omega \quad (5.213)$$

\Rightarrow Wien'sche Strahlungsformel

Spektrum schwarzer Körper:



Alternativ kanonische Zustandssumme:

$$Z = \sum_n e^{-E_n/T} \quad (5.214)$$

$$E_n = E(\{n_{\vec{k}, \vec{\epsilon}}\}) = \sum_{\vec{k}, \vec{\epsilon}} \hbar\omega(\vec{k}) n_{\vec{k}, \vec{\epsilon}} \quad (5.215)$$

$$Z = \sum_{\{n_{\vec{k}, \vec{\epsilon}}\}} \exp -\beta \sum_{\vec{k}, \vec{\epsilon}} \hbar\omega(\vec{k}) n_{\vec{k}, \vec{\epsilon}} \quad (5.216)$$

$$= \prod_{\vec{k}, \vec{\epsilon}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\hbar\omega n}{T}} = \prod_{\vec{k}, \vec{\epsilon}} \frac{1}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{T}}} \quad (5.217)$$

$$\ln Z = - \sum_{\vec{k}, \vec{\epsilon}} \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{T}} \right) \quad (5.218)$$

$$= -2 \sum_{\vec{k}} \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega(\vec{k})}{T}} \right) \quad (5.219)$$

$$\xrightarrow{V \rightarrow \infty} -\frac{2V}{2\pi^2} \int_0^{\infty} dk k^2 \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega(\vec{k})}{T}} \right) \quad (5.220)$$

Vgl. Formel in Kap. 5.5 mit $\vec{p} = \hbar\vec{k}$, $g = 2$, $\epsilon = \hbar\omega(\vec{k})$ ✓

$$F \stackrel{\mu=0}{=} \Omega = -T \ln Z = \frac{VT}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty d\omega \omega^2 \ln(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{T}}) \quad (5.221)$$

Subst: $x = \frac{\hbar\omega}{T}$

$$F = \frac{VT^4}{\hbar^3 \pi^2 c^3} \int_0^\infty dx x^2 \ln(1 - e^{-x}) \quad (5.222)$$

$$\stackrel{\text{part. Int.}}{=} \frac{VT^4}{\hbar^3 \pi^2 c^3} \left[\underbrace{\frac{x^3}{3} \ln(1 - e^{-x})}_0 \right]_0^\infty - \frac{1}{3} \int_0^\infty dx \frac{x^3 e^{-x}}{1 - e^{-x}} \quad (5.223)$$

$$\frac{\ln(1 - e^{-x})}{x^{-3}} = \frac{\frac{e^{-x}}{1 - e^{-x}}}{-3x^{-4}} \quad (5.224)$$

$$= -\frac{VT^4}{3\hbar^3 \pi^2 c^3} \int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1} \quad (5.225)$$

$$= \frac{(2\pi)^4}{8} \underbrace{B_4}_{=\frac{1}{30}} \leftarrow \text{Bernoulli-Zahl} \quad (5.226)$$

$$= \frac{\pi^4}{15} \quad (5.227)$$

$$= -V \frac{\pi^2}{45(\hbar c)^3} T^4 \quad (5.228)$$

F ist extensiv, wie es sein muss

Entropie:

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = V \frac{4\pi^2}{45(\hbar c)^3} T^3 \quad (5.229)$$

Energie: entweder Integration Planck-Gesetz oder $E = F + TS$

$$E = V \frac{3\pi^2}{45(\hbar c)^3} T^4 \quad \text{Stefan-Boltzmann-Gesetz} \quad (5.230)$$

Druck:

$$P = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{\pi^2}{45(\hbar c)^3} T^4 \quad (5.231)$$

$$\Rightarrow \boxed{PV = \frac{E}{3}} \quad (5.232)$$

Achtung: dies unterscheidet sich von Kap. 5.5, $PV = \frac{2}{3}E$

Grund: $E = T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z, Z(e^{-\frac{\epsilon}{T}})$

Kap. 5.5: massive Bosonen, $\epsilon = \frac{p^2}{2m}$

Hier: masselose Bosonen (relativistisch!), $\epsilon = \hbar\omega = \hbar ck = cp$

Teilchenzahl:

$$N = \frac{VT^3}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \int dx \frac{x^2}{e^x - 1} \quad (5.233)$$

$\underbrace{\Gamma(3)}_2 \quad \underbrace{\zeta(3)}_{1.202}$

$$= \frac{2\zeta(3)}{\pi^2 (\hbar c)^3} VT^3 \quad (5.234)$$

Wärmekapazität:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = V \frac{12\pi^2}{45(\hbar c)^3} T^3 \quad (5.235)$$

3.HS erfüllt, keine obere Schranke für $T \rightarrow \infty$!

6 Näherungsmethoden

- Bisher: ideale Gase
- Wechselwirkende Systeme nicht exakt behandelbar
- Näherung möglich, falls potenzielle Energie der Teilchen hinreichend klein ist (Bedingung dafür folgt)

6.1 Thermodynamische Störungstheorie, klassisch

Sei $H(p, q) = H_0(p, q) + V(p, q)$

mit $H_0(p, q) = E_0$ der Energie des nichtwechselwirkenden Systems

Klassische kanonische Zustandssumme, Kap. 3.5:

$$Z = \int \overbrace{\frac{dpdq}{(2\pi\hbar)^s} \frac{1}{N!}}^{d\Gamma} e^{-H(p,q)/T} = e^{-\frac{F}{T}} \quad (6.1)$$

$$\simeq \frac{1}{N!} \int \frac{dpdq}{(2\pi\hbar)^s} e^{-H_0(p,q)/T} \left(1 - \frac{V(p, q)}{T} + \frac{V^2(p, q)}{2T^2} + \dots \right) \quad (6.2)$$

$$F = -T \ln Z \quad (6.3)$$

$$= -T \ln \left[\int d\Gamma e^{-H_0(p,q)/T} - \int d\Gamma e^{-H_0(p,q)/T} \frac{V(p, q)}{T} + \int d\Gamma e^{-H_0(p,q)/T} \frac{V^2(p, q)}{2T^2} + \dots \right]$$

$$= -T \ln Z_0 \left(1 - \frac{1}{Z_0} \int d\Gamma e^{-H_0(p,q)/T} \frac{V(p, q)}{T} + \frac{1}{Z_0} \int d\Gamma e^{-H_0/T} \frac{V^2}{2T^2} + \dots \right) \quad (6.4)$$

$$= -T \ln Z_0 - T \ln \left[1 - \left(\left\langle \frac{V}{T} \right\rangle_0 - \left\langle \frac{V^2}{2T^2} \right\rangle_0 + \dots \right) \right] \quad (6.5)$$

$$= F_0 + \langle V \rangle_0 - \frac{1}{2T} \langle V^2 \rangle_0 + \frac{1}{2T} \langle V \rangle_0^2 + O(V^3) \quad (6.6)$$

$$= F_0 + \langle V \rangle_0 - \frac{1}{2T} \underbrace{\left(\langle V^2 \rangle_0 - \langle V \rangle_0^2 \right)}_{= \langle (V - \langle V \rangle_0)^2 \rangle_0 = (\Delta V)^2} + O(V^3) \quad (6.7)$$

$\langle \rangle_0$: Mittelwerte im Ensemble mit der ungestörten Energie E_0

$\langle V \rangle_0$: mittlere "Störenergie", ΔV : mittlere quadratische Schwankung

Wann anwendbar?

Es sind $\langle V_0 \rangle \sim N$, $\Delta V \sim N$ (Beiträge zur inneren Energie, extensiv)

\Rightarrow Für $\frac{\langle V_0 \rangle}{N} \ll T$ ist der Term 2. Ordnung kleiner als der Term 1. Ordnung
d.h. Wechselwirkungsenergie pro Teilchen klein gegen die Temperatur

6.2 Thermodynamische Störungstheorie, QM

Vgl. Störungstheorie QM1:

$$H = H_0 + V, \quad H_0 |n^0\rangle = E_n^0 |n^0\rangle \quad (6.8)$$

Mit (nichtentarteten) ungestörten Niveaus E_n^0

Korrigierte Energien:

$$E_n = E_n^0 + \overbrace{\langle n^0 | V | n^0 \rangle}^{E_n^1} + \sum_{m \neq n} \overbrace{\frac{|\langle n^0 | V | m^0 \rangle|^2}{E_n^0 - E_m^0}}^{E_n^2} + \dots \quad (6.9)$$

Die Wellenfunktionen werden nicht benötigt, lediglich Energien einsetzen in

$$Z = \sum_n e^{-E_n/T} \quad (6.10)$$

$$= \sum_n e^{-\frac{1}{T}(E_n^0 + E_n^1 + E_n^2 + \dots)} \quad \text{behalte Terme bis } O(V^2) \quad (6.11)$$

$$= \sum_n e^{-\frac{E_n^0}{T}} \left(1 - \frac{E_n^1}{T} - \frac{E_n^2}{T} + \frac{(E_n^1)^2}{2T^2} + \dots \right) \quad (6.12)$$

$$F = -T \ln \sum_n e^{-\frac{E_n^0}{T}} \left(1 - \frac{E_n^1}{T} - \frac{E_n^2}{T} + \frac{(E_n^1)^2}{2T^2} + \dots \right) \quad (6.13)$$

$$= -T \ln Z_0 \left[1 - \frac{1}{Z_0} \sum_n e^{-\frac{E_n^0}{T}} \left(\frac{E_n^1}{T} + \frac{E_n^2}{T} - \frac{(E_n^1)^2}{2T^2} + \dots \right) \right] \quad (6.14)$$

$$= -T \ln Z_0 - T \ln \left[1 - \left(\left\langle \frac{E_n^1}{T} \right\rangle_0 + \left\langle \frac{E_n^2}{T} \right\rangle_0 - \left\langle \frac{(E_n^1)^2}{2T^2} \right\rangle_0 + \dots \right) \right] \quad (6.15)$$

$$= F_0 + \langle E_n^1 \rangle_0 + \langle E_n^2 \rangle_0 - \frac{1}{2T} \langle (E_n^1)^2 \rangle_0 + \frac{1}{2T} \langle E_n^1 \rangle_0^2 + \dots \quad (6.16)$$

$$= F_0 + \langle E_n^1 \rangle_0 + \langle E_n^2 \rangle_0 - \frac{1}{2T} \langle (E_n^1 - \langle E_n^1 \rangle_0)^2 \rangle_0 + \dots \quad (6.17)$$

$$\langle E_n^1 \rangle_0 = \frac{1}{Z_0} \sum_n \underbrace{\langle n^0 | V | n^0 \rangle}_{\text{QM-Mittelwert im Zustand } |n^0\rangle} \overbrace{e^{-E_n^0/T}}^{\text{Mittelung über alle } |n^0\rangle} = \langle V \rangle_0 \quad (6.18)$$

Damit folgt die freie Energie

$$F = F_0 + \langle V \rangle_0 - \frac{1}{2T} \langle (V - \langle V \rangle_0)^2 \rangle_0 + \frac{1}{2T} \sum_n \sum_{m \neq n} \frac{|\langle m^0 | V | n^0 \rangle|^2 e^{-E_n^0/T}}{E_n^0 - E_m^0} + \dots \quad (6.19)$$

7 Phasenübergänge

- Traditionelles Gebiet der Physik, Erscheinungsformen der Materie
- Modernes Gebiet der Physik: kritische Phänomene
- Universell, vertreten in allen Disziplinen der Physik:
kondensierte Materie, Teilchenphysik, Kosmologie
- Vollständige Beschreibung: Quantenfeldtheorie und Renormierungsgruppe

Phasen:

- Zustandsformen desselben Stoffs, abhängig von äußeren Bedingungen
- Makroskopische Observable, durch deren unterschiedliche Werte sich Phasen unterscheiden, heißen Ordnungsparameter
 1. Dichte: Gas, Flüssigkeit, Festkörper
 2. Magnetisierung: Para-, Ferro-, Antiferromagnet
 3. El. Dipolmoment: Paraelektrikum, Ferroelektrikum
 4. El. Leitfähigkeit: Isolator, Metall, Supraleiter
 5. Viskosität: Flüssigkeit, Supraflüssigkeit
 6. Kristallstruktur: Festkörper
 7. Vakuumstruktur: QFT
- Phasenübergänge: Wechsel zwischen Zustandsformen eines Stoffes in sogenannten kritischen Bereichen thermodynamischer Variablen wie T, P, \vec{H} etc.

7.1 Phasengleichgewicht und Phasendiagramme

Gegeben sei ein System aus einem Stoff, z. B. PVT -System, Stoffmenge N

Gleichgewichtszustand durch zwei beliebige thermodyn. Variablen bestimmt

Aber: Zustand muss nicht homogen sein, kann in zwei sich berührende homogene Teilsysteme zerfallen \Rightarrow Phasen

Bedingungen für zwei Phasen im Gleichgewicht ($\hat{=}$ Untersysteme):

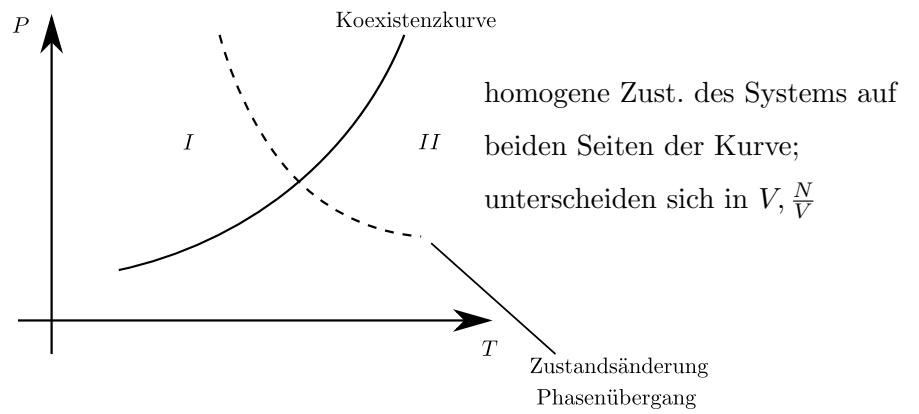
$$T_1 = T_2, \quad P_1 = P_2, \quad \mu_1 = \mu_2$$

Wähle P, T als Variable

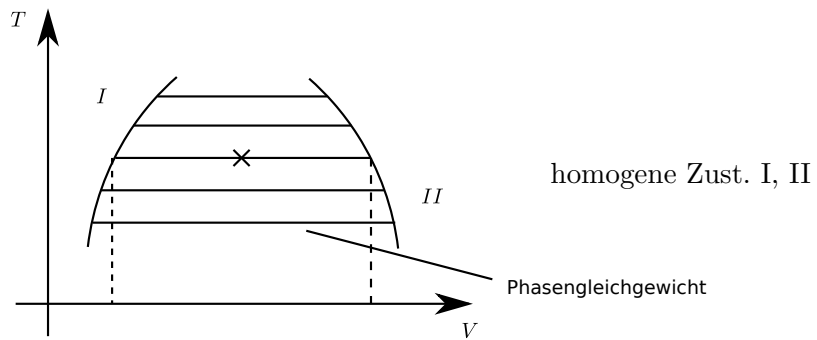
$\Rightarrow \mu_1(P, T) = \mu_2(P, T)$ im Phasengleichgewicht

⇒ Phasengleichgewicht ist nicht für beliebiges P, T möglich!
 Vorgabe des einen bestimmt das andere; 1 Gleichung 2 Unbekannte

⇒ Koexistenzkurve im PT -Diagramm



TV -Diagramm:



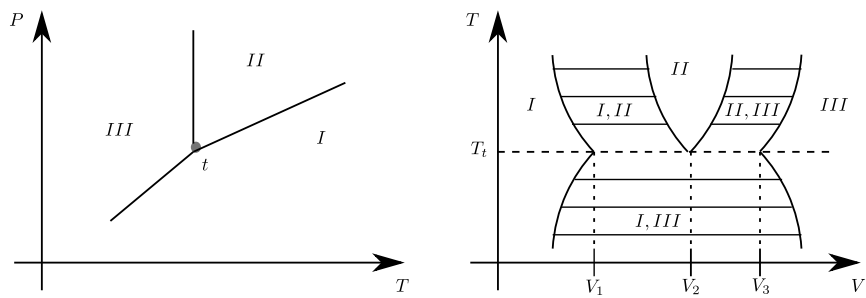
Gleichgewicht dreier Phasen:

$$P_1 = P_2 = P_3 ; T_1 = T_2 = T_3 ; \mu_1 = \mu_2 = \mu_3$$

$$\Rightarrow \mu_1(P, T) = \mu_2(P, T) = \mu_3(P, T)$$

\Rightarrow 2 Gl. 2 Unbekannte \Rightarrow Lsg. einzelne Wertepaare (P_t, T_t) Tripelpunkte

$\hat{=}$ Schnittpunkte von Koexistenzkurven von jeweils zwei der drei Phasen



Volumina der Phasen im Tripelpunkt

\nexists Phasengleichheit von mehr als drei Phasen

7.2 Die Gibbs'sche Phasenregel

Gegeben sei ein System aus α Komponenten (z. B. versch. Teilchensorten), $j = 1, \dots, \alpha$, und π Phasen, $\nu = 1, \dots, \pi$

$$\mu_{j\nu} = \frac{\partial G_\nu}{\partial N_{j\nu}} \quad (7.1)$$

(Keine Summenkonvention!)

Für $\alpha = 1$ ist $\mu(P, T)$ unabhängig von N (vgl. (2.157))

Für $\alpha > 1$: zusätzliche Abhängigkeit von Konzentrationen

$$c_{j\nu} = \frac{N_{j\nu}}{N_\nu} \quad \text{mit} \quad N_\nu = \sum_j N_{j\nu}, \quad \sum_{j=1}^{\alpha} c_{j\nu} = 1 \quad (7.2)$$

$$\Rightarrow \mu_{j\nu} \left(\underbrace{P, T}_{2+}, \underbrace{\{c_{j\nu}\}}_{\alpha\pi \text{ Variable}} \right) \quad (7.3)$$

Nebenbedingungen: π Konzentrationen

Phasengleichgewicht: $\pi - 1$ Gleichungen für die Phasengrenzen

$\Rightarrow \alpha(\pi - 1)$ Gleichungen für die $\mu_{j\nu}$ an den Phasengrenzen

\Rightarrow Zahl f der unabhängig wählbaren Variablen: $f = 2 + \alpha\pi - \pi - \alpha(\pi - 1)$

$$\boxed{f = 2 + \alpha - \pi} \quad (7.4)$$

\Rightarrow Obergrenze für mögl. Zahl koexistierender Phasen: $\pi \leq 2 + \alpha$

Bsp. H₂O: $\alpha = 1$

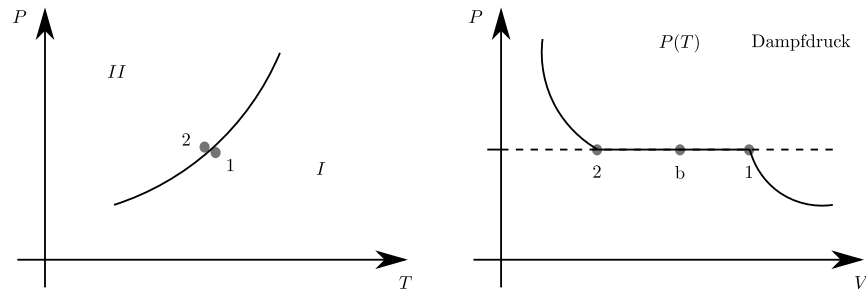
in den Phasen: $\pi = 1, f = 2$

Koexistenzkurve: $\pi = 2, f = 1$

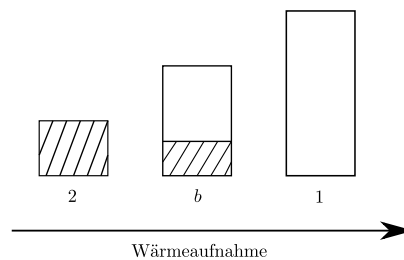
Tripelpunkt: $\pi = 3, f = 0$

7.3 Thermodynamische Beschreibung von Phasenübergängen

Betrachte einkomponentigen Stoff, Übergang zwischen I und II , z..B. Flüssig-Gas



Phasengleichgewicht: $P = \text{konst.}$, $T = \text{konst.}$, $V \neq \text{konst.}$



\Rightarrow isotherme Zustandsänderung bei $P = \text{konst.}$

Wärmeaufnahme oder- abgabe = Übergangswärme oder latente Wärme

$$\Delta S = \int_2^1 \frac{dQ_{rev}}{T} \Rightarrow S_1 - S_2 = \frac{\Delta Q}{T} \quad (7.5)$$

Beachte: Der Übergang ist vollständig durch die Zustände 1,2 festgelegt

$$1: s_1 = \frac{S_1}{N}, \quad v_1 = \frac{V_1}{N} \quad (7.6)$$

$$2: s_2 = \frac{S_2}{N}, \quad v_2 = \frac{V_2}{N} \quad (7.7)$$

Alle Zustände dazwischen sind Linearkombinationen von diesen

Übergangswärme pro Teilchen: $q = T(s_1 - s_2)$

Phasengleichgewicht: $\mu_1 = \mu_2$

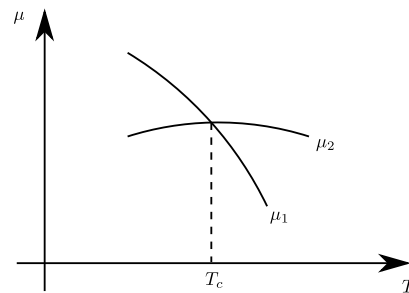
$$\mu = \frac{G}{N} \Rightarrow \frac{G_1}{N} = \frac{G_2}{N} \quad (7.8)$$

$$\text{Mit } G = E - TS + PV \Rightarrow (\epsilon_1 - \epsilon_2) - T(s_1 - s_2) + P(v_1 - v_2) = 0$$

Damit entspricht die Übergangswärme pro Teilchen der Enthalpie pro Teilchen

$$\Rightarrow q = h_1 - h_2, \quad h = \frac{H}{N} = \frac{E + PV}{N} \quad (7.9)$$

Chemische Potenziale zweier Phasen bei festem Druck:



G minimal im Gleichgewicht

$T < T_c$: Phase II stabil (I metastabil)

$T > T_c$: Phase I stabil (II metastabil)

$$G = \mu N \Rightarrow dG - \mu dN = N d\mu$$

mit $dG = -SdT + VdP + \mu dN$ (Kap. 2.12) folgt daraus

$$d\mu = -sdT + vdP \quad (7.10)$$

\Rightarrow Im Schnittpunkt ist

$$\underbrace{\frac{\partial \mu_2}{\partial T}}_{-s_2} \Big|_{T_c} > \underbrace{\frac{\partial \mu_1}{\partial T}}_{-s_1} \Big|_{T_c} \Rightarrow s_1 - s_2 = \frac{q}{T} > 0 \quad (7.11)$$

\Rightarrow Bei Temperaturerhöhung geht das System von einer Phase in eine andere über und absorbiert dabei Wärme. Die erste Ableitung eines thermodynamischen Potentials springt bei T_c

$\hat{=}$ Phasenübergang 1. Ordnung

Klassifikation nach Ehrenfest: Phasenübergang n -ter Ordnung ist charakterisiert durch einen Sprung in der n -ten Ableitung eines thermodynamischen Potentials

Moderne Klassifikation: Nur noch 1. oder 2. Ordnung, d.h. mit Sprung in entweder der ersten oder höheren Ableitungen;

Insbesondere entspricht der Ordnungsparameter meist einer ersten Ableitung eines thermodynamischen Potentials

Entlang der Koexistenzkurve ist $\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T)$

Differenzieren nach T ergibt

$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial P}\right)_T \frac{dP}{dT} = \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial P}\right)_T \frac{dP}{dT} \quad (7.12)$$

Daraus folgt die Clausius-Clapeyron-Gleichung

$$\boxed{\frac{dP}{dT} = \frac{s_1 - s_2}{v_1 - v_2} = \frac{q}{T(v_1 - v_2)}} \quad (7.13)$$

Analog für andere unabhängige Variablen:

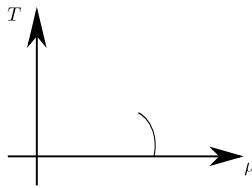
$$P_1(\mu, T) = P_2(\mu, T) \Rightarrow \boxed{\frac{dT}{d\mu} = -\frac{\left(\frac{N}{V}\right)_1 - \left(\frac{N}{V}\right)_2}{\left(\frac{S}{V}\right)_1 - \left(\frac{S}{V}\right)_2}} \quad (7.14)$$

$$T_1(P, \mu) = T_2(P, \mu) \Rightarrow \boxed{\frac{dP}{d\mu} = \frac{s_1^{-1} - s_2^{-1}}{\left(\frac{V}{S}\right)_1 - \left(\frac{V}{S}\right)_2}} \quad (7.15)$$

Die Clausius-Clapeyron-Gleichungen machen Aussagen über die Steigungen der Koexistenzkurven

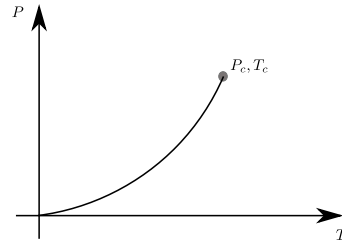
Schlussfolgerung für $T \rightarrow 0$:

$$s_1, s_2 \rightarrow 0 \text{ (Nernst)} \Rightarrow \frac{dT}{d\mu} \rightarrow \infty$$



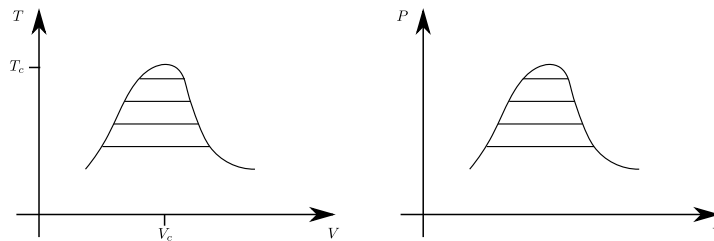
\Rightarrow Koexistenzkurve trifft senkrecht auf μ -Achse

7.4 Kritische Endpunkte



Endpunkt einer Koexistenzkurve
für das Phasengleichgewicht

für $T > T_c, P > P_c$ keine Koexistenz von Phasen, System homogen



Achtung: Falls krit. Punkt existiert, verliert der Begriff der Phasen strenggenommen seine Gültigkeit:

2 beliebige Zustände lassen sich immer durch einen kontinuierlichen Übergang verbinden, ohne Trennung in 2 Phasen

⇒ Phasen nur entlang Koexistenzlinie

Wann kann ein kritischer Endpunkt auftreten?

⇒ Nur für Phasen, die sich lediglich quantitativ unterscheiden

Beispiel: Flüssigkeit- Gas, gradueller Unterschied in Dichte und Wechselwirkung

Im Gegensatz dazu:

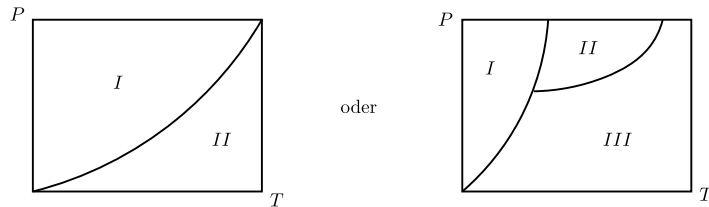
Phasen, die sich durch innere Symmetrie unterscheiden

Beispiel: flüssig - kristallin, verschiedene Kristallformen, Quantenfeldtheorien mit verschiedenen Vakuumsymmetrien

Symmetrie ist entweder da oder nicht da ⇒ sprunghafter Unterschied zwischen Phasen, kein gradueller;

⇒ ein Zustand kann immer einer Phase zugeordnet werden

⇒ Grenzcurve zwischen Phasen geht entweder ins Unendliche oder schneidet andere Grenzkurven



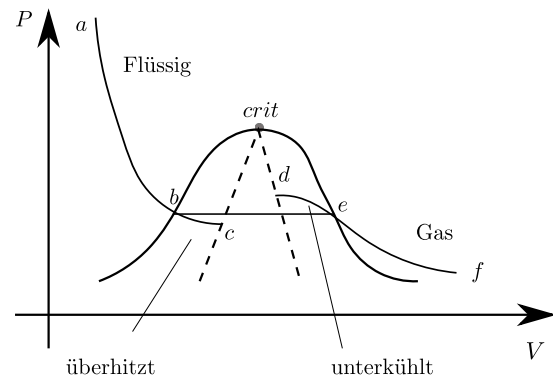
Isothermen nahe einem kritischen Endpunkt:

Betrachte Kurvenabschnitte::

abc Isotherme in der Flüssigkeit

def Isotherme im Gas

c, crit, d : $(\frac{\partial P}{\partial V})_T = 0$



Betrachte $P \lesssim P_{crit}$, Annäherung an kritischen Punkt;

Volumina der Phasen: $V, V + \delta V$

Phasengleichgewicht: $P(V, T) = P(V + \delta V, T)$

$$\Rightarrow \cancel{P(V, T)} = \cancel{P(V, T)} + \frac{\partial P}{\partial V} \delta V + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \delta V^2 + \dots \quad (7.16)$$

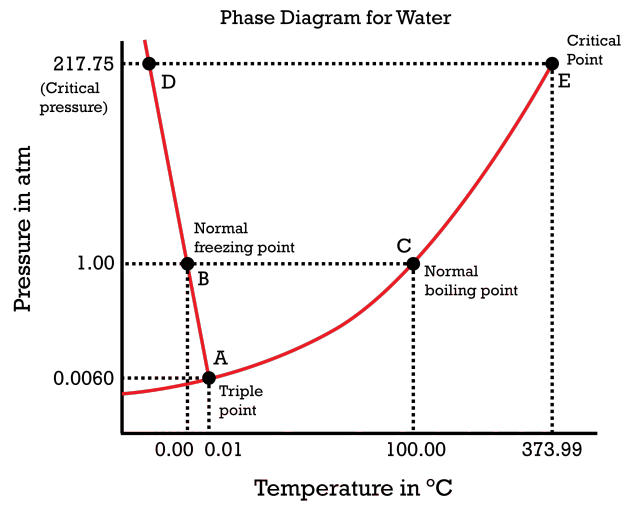
$$\frac{\partial P}{\partial V} = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \delta V \quad (7.17)$$

Für $\delta V \rightarrow 0$ muss gelten: $(\frac{\partial P}{\partial V})_T = 0$

⇒ verletzt thermodynamische Ungleichung $(\frac{\partial P}{\partial V})_T < 0$

⇒ singulärer Punkt für thermodynamische Funktionen (es treten Divergenzen auf!)

Beispiel mit allen besprochenen Phänomenen:



<https://www.ck12.org/user:chem12-22/book/chemistry-12-22/r76/section/12.6/>

7.5 Van der Waals Zustandsgleichung und Flüssig-Gas-Übergang

Beachte: Keine Phasenkoexistenz in idealen Gasen, $P_0 V_0 = NT$
 (Ausnahme: Bose-Einstein-Kondensation, Phasenkoexistenz im Impulsraum)

Grund

mathematisch: keine Singularitäten in thermodynamischen Potenzialen

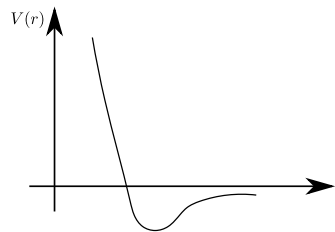
physikalisch: keine Wechselwirkung

⇒ Verbesserung ideale Gasgleichung durch

a) attraktives Potenzial zwischen Teilchen (Bindungszustände)

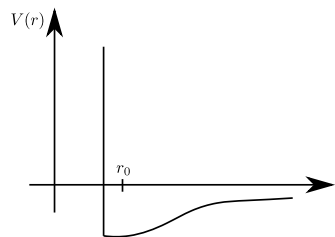
b) repulsives Potenzial bei kurzen Abständen (keine Überlappung von Teilchen)

Qualitativ:



b) ⇒ Reduktion des zur Verfügung stehenden Volumens

Näherung: Billardkugeln ⇒ $V_0 = V - Nb$



a) ⇒ Reduktion des Drucks

Druckreduktion \sim Anzahl Teilchenpaare mit WW-Abstand r_0 :

$$\sim N \cdot \frac{r_0^3}{V} (N-1) \frac{r_0^3}{V} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} \text{konst.} \left(\frac{N}{V} \right)^2 \quad (7.18)$$

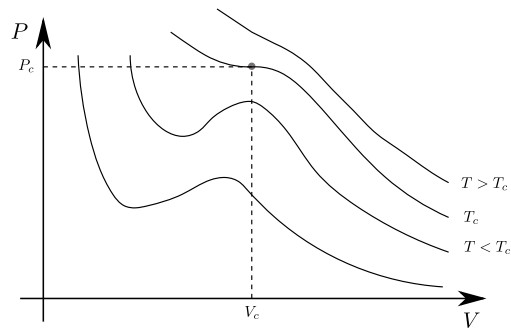
$$\Rightarrow P = P_0 - \frac{aN^2}{V^2}$$

⇒ Van-der-Waals-Zustandsgleichung

$$\boxed{(V - Nb) \left(P + \frac{aN^2}{V^2} \right) = NT} \quad (7.19)$$

mit a, b Materialkonstanten

Isothermen:

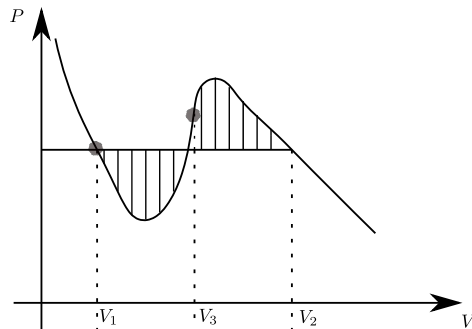


Achtung: Segmente mit $\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T > 0$ unphysikalisch!
(Wir haben implizit Homogenität ausgenommen)

Gibt es stattdessen ein Phasengleichgewicht?

Die Maxwell-Konstruktion:

Betrachte eine Isotherme mit unphysikalischem Abschnitt:

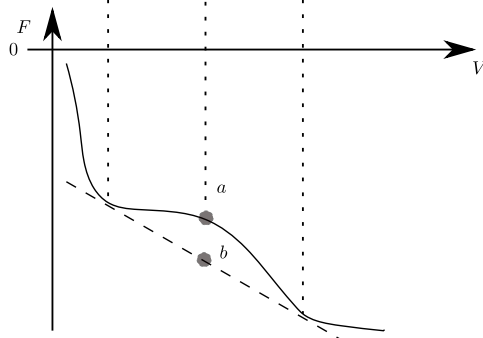


Minimiere F !

entlang Isotherme:

$$dF = -PdV$$

$$\Rightarrow F = - \int_{T=\text{konst.}} PdV$$



a: entlang Kurve, homogenes System

b: entlang Horizontale, 2-Phasensystem

Der Gleichgewichtszustand ist derjenige mit kleinerer freier Energie $\Rightarrow b$
 \Rightarrow Zerfall in 2 Phasen zwischen V_1, V_2

\Rightarrow Phasenübergang erster Ordnung zwischen V_1 und V_2 , $P = \text{konst}$

Wo genau liegt die Horizontale?

$$P_1 = P_2 \Leftrightarrow - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_1 = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_2 \quad \text{homogene Kurve (7.20)}$$

$$\text{gemeinsame Tangente in 1: } \frac{F_2 - F_1}{V_2 - V_1} = \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_1 \quad \text{2-Phasenkurve (7.21)}$$

$$-\left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_1 (V_2 - V_1) = -(F_2 - F_1) \quad (7.22)$$

$$P_1(V_2 - V_1) = \int_1^2 P dV \quad (7.23)$$

⇒ Die Bereiche A,B nehmen die gleiche Fläche ein

Kritische Parameter:

Am kritischen Punkt ist

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T_c} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_{T_c} = 0 \quad \text{Wendepunkt} \quad (7.24)$$

$$P = \frac{NT}{V - Nb} - \frac{aN^2}{V^2} \quad (7.25)$$

$$P' = -\frac{NT_c}{(V_c - Nb)^2} + \frac{2aN^2}{V_c^3} = 0 \quad (7.26)$$

$$P'' = +2\frac{NT_c}{(V_c - Nb)^3} - \frac{6aN^2}{V_c^4} = 0 \quad (7.27)$$

$\frac{2}{(V_c - Nb)}P' + P'' :$

$$\frac{2}{V_c - Nb} \frac{2aN^2}{V_c^3} - \frac{6aN^2}{V_c^4} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad 4V_c - 6(V_c - Nb) = 0 \quad (7.28)$$

$$\boxed{V_c = 3bN, \quad T_c = \frac{8a}{27b}, \quad P_c = \frac{a}{27b^2}} \quad (7.29)$$

⇒ Durch Messen eines Paares aus P_c, T_c, V_c können a, b festgelegt werden

Def Reduzierte Parameter:

$$p \equiv \frac{P}{P_c}, \quad t \equiv \frac{T}{T_c}, \quad v \equiv \frac{V}{V_c} \quad (7.30)$$

⇒ Zustandsgleichung:

$$\left(p + \frac{3}{v^2}\right)\left(v - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}t \quad (7.31)$$

Gesetz der korrespondierenden Zustände:

Zustandsgleichung unabhängig von Materialparametern $a, b \Rightarrow$ gilt für alle Substanzen, für die das van-der-Waals Modell korrekt ist \Rightarrow Universalität

7.6 Kritische Phänomene

$\hat{=}$ thermodynamisches Verhalten nahe kontinuierlichem Phasenübergang oder kritischem Punkt, d.h. Phasenübergänge 2. Ordnung
 \Rightarrow universell, unabhängig von Details des Systems!
 \Rightarrow gleiche Phänomene für sehr verschiedene Systeme wie Flüssig-Gas, Magnetismus, Supraleitung, QFT, ...

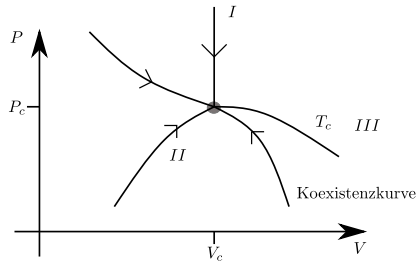
Terminologie: Ferromagnetismus \Rightarrow Spinnmodelle
 (mit großer Genauigkeit numerisch lösbar!)

Experimenteller Befund:

Bei Annäherung an einen kritischen Punkt (Phasenübergang zweiter Ordnung) divergieren oder verschwinden verschiedene Observablen gemäß Potenzgesetzen mit sogenannten kritischen Exponenten

Phasendiagramm Flüssig-Gas-System:

Betrachte Annäherung an kritischen Punkt auf Pfaden *I, II, III*



$$t = \frac{T - T_c}{T}, \quad n = \frac{N}{V} \quad (7.32)$$

$$\text{Wärmekapazität: } C_V \sim \begin{cases} (-t)^{-\alpha'} & (II) \quad T < T_c, n \rightarrow n_c \\ t^{-\alpha} & (I) \quad T > T_c, n = n_c \end{cases} \quad (7.33)$$

$$\text{Ordnungsparameter } \Delta n \sim \begin{cases} (-t)^\beta & (II) \quad T < T_c, n \rightarrow n_c \\ \text{nicht def.} & (I) \quad T > T_c \end{cases} \quad (7.34)$$

$$\text{Kompressibilität: } \kappa_T \sim \begin{cases} (-t)^{-\gamma'} & (II) \quad T < T_c \\ t^{-\gamma} & (I) \quad T > T_c \end{cases} \quad (7.35)$$

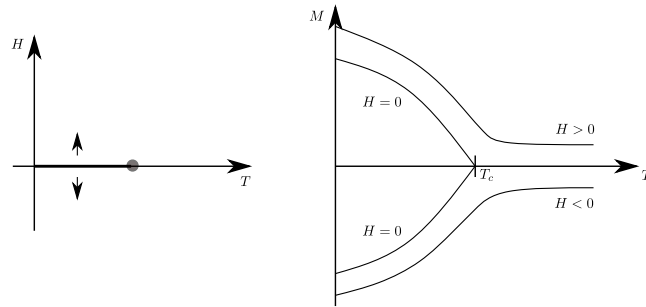
$$\text{Zustandsgleichung: } P \sim \begin{cases} |n - n_c|^\delta & (III) \quad T = T_c \end{cases} \quad (7.36)$$

$$(7.37)$$

Die Exponenten $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \dots$ (es gibt weitere!) heißen kritische Exponenten

Phasendiagramm Ferromagnet:

Spontane Magnetisierung unterhalb einer kritischen Temperatur



$$H = 0 : \begin{cases} M = 0 & T > T_c \\ M \neq 0 & T < T_c \end{cases} \quad \frac{\partial M}{\partial T} \text{ springt bei } T_c \quad (7.38)$$

$T < T_c$: Spontane Symmetriebrechung

Hamiltonian ist rotationssymmetrisch, Grundzustand ist nicht rotationssymmetrisch

Vgl: Bleistift balanciert auf Spitze

\Rightarrow Umkipprichtung bricht Rotationssymmetrie spontan

$H \neq 0$: explizite Symmetriebrechung

Hamiltonian nicht rotationssymmetrisch \Rightarrow Richtung ausgezeichnet

$$\text{Wärmekapazität: } C_H \sim \begin{cases} (-t)^{-\alpha'} & H = 0 \quad T < T_c \\ t^{-\alpha} & H = 0 \quad T > T_c \end{cases} \quad (7.39)$$

$$\text{Ordnungsparameter } M \sim \begin{cases} (-t)^\beta & H = 0 \quad T < T_c \\ \text{nicht def.} & T > T_c \end{cases} \quad (7.40)$$

$$\text{Suszeptibilität: } \chi \sim \begin{cases} (-t)^{-\gamma'} & H = 0 \quad T < T_c \\ t^{-\gamma} & H = 0 \quad T > T_c \end{cases} \quad (7.41)$$

$$\text{Zustandsgleichung: } H \sim \begin{cases} M^\delta & T = T_c \end{cases} \quad (7.42)$$

$$(7.43)$$

Die Werte der kritischen Exponenten sind nicht alle unabhängig: Skalengesetze

Rushbrooke: $\alpha' + 2\beta + \gamma' \geq 2$

Griffiths: $\alpha' + \beta(1 + \delta) \geq 2$

Widom: $\gamma' \geq \beta(\delta - 1)$

etc.

Die Werte der kritischen Exponenten hängen nicht von den Details der mikroskopischen Wechselwirkungen, sondern nur von den Symmetrien und der Dimensionalität des Systems ab

\Rightarrow Klassen verschiedener Systeme mit gleichen kritischen Exponenten
 $\hat{=}$ Universalitätsklassen

Beispiel: Universalitätsklasse 3d $Z(2)$

- Ising-Modell (Namensgeber)
- einkomponentige Ferromagnete
- kritischer Punkt in Flüssig-Gas-Systemen: Wasser!
- Kondensation von Kernmaterie
- Standardmodell bei endlicher Temperatur (frühes Universum)
- Quark-Gluon-Plasma?

7.7 Phasenübergänge aus der Zustandssumme

Experimentell: Singularitäten in thermodynamischen Funktionen
z. B. Druck bei Flüssig-Gas, Magnetisierung bei Ferromagnetismus

Aber: Zustandssumme $Z(z, V, T)$ ist analytische Funktion ihrer Variablen

Wie kommt es mathematisch zu Singularitäten?

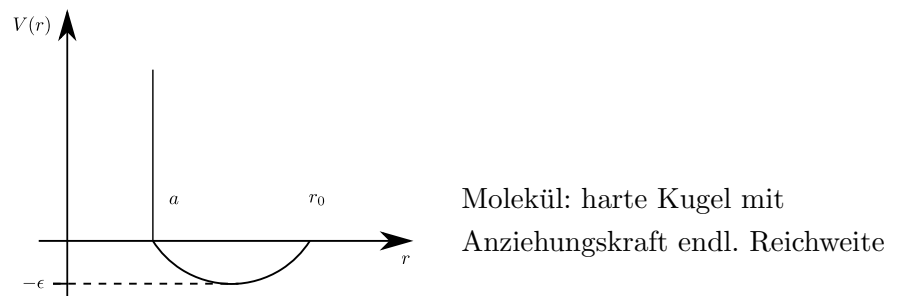
\Rightarrow thermodynamischer Limes $V \rightarrow \infty$ bzw. $N \rightarrow \infty$ mit $v = \frac{V}{N}$ konstant

\Rightarrow eine Folge mit wachsenden Volumina entspricht einer Sequenz analytischer Funktionen mit nichtanalytischer Grenzfunktion

\Rightarrow Lee-Yang-Theorem (1952)

Beispiel:

klassisches System aus N Molekülen in Volumen V , WW Zweikörperpotenzial:



Endliches Volumen: \exists maximale Anzahl von Molekülen $M(V)$

Für $N > M(V)$ ist E unendlich $\Rightarrow e^{-\beta E} = 0$

$$\Rightarrow Z_N(V, T) = 0 \quad \text{für } N > M(V) \quad (7.44)$$

Großkanonisch:

$$Z(z, V, T) = 1 + zZ_1(V, T) + \dots + z^n Z_n(V, T) \quad (7.45)$$

$Z_i > 0 \Rightarrow$ keine reell positiven Nullstellen

$$\frac{P}{T} = \frac{1}{V} \ln Z(z, V, T) \quad (\Omega = -PV = -T \ln Z) \quad (7.46)$$

\Rightarrow Für beliebig großes, endliches V ist $P(V, T, z)$ eine analytische Funktion von z entlang der positiven reellen Achse mit $P > 0, (\partial P / \partial z) \geq 0$

$$\bar{N} = \langle N \rangle = z \frac{\partial}{\partial z} \ln Z \quad (= T \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z) \quad (7.47)$$

$$\frac{1}{v} = \frac{\bar{N}}{V} = \frac{1}{V} z \frac{\partial}{\partial z} \ln Z \quad (7.48)$$

$$\left(\frac{\Delta N}{V} \right)^2 \underset{\text{Kap.3.8}}{=} \frac{T}{V^2} \left(\frac{\partial}{\partial \mu} N \right)_{T,V} = \frac{1}{V^2} \left(z \frac{\partial}{\partial z} N \right)_V = \frac{1}{V} z \frac{\partial}{\partial z} \frac{1}{v} \quad (7.49)$$

$$= - \frac{z}{V v^2} \frac{\partial v}{\partial z} \quad (7.50)$$

$\Rightarrow v(z)$ ist ebenso analytisch $\Rightarrow P(v)$ analytisch

Außerdem ist

$$\frac{\partial P}{\partial v} = \frac{\partial P}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial v} = \frac{T}{V} \left(\frac{\partial}{\partial z} \ln Z \right) \frac{\partial z}{\partial v} = \frac{T}{v z} \frac{1}{\frac{\partial v}{\partial z}} = - \frac{T}{V v^3} \frac{1}{\left(\frac{\Delta N}{V} \right)^2} < 0 \quad \checkmark \quad (7.51)$$

Mechanische Stabilität gewährleistet

(d.h. keine scheinbar unphysikalischen Segmente wie bei van der Waals)

\Rightarrow Für beliebiges endliches V sind P und v analytische Funktionen in einem Gebiet der komplexen z -Ebene einschließlich der positiven reellen Achse

\Rightarrow Die Möglichkeit für Singularitäten kann es nur in thermodynamischem Limes geben, d. h. $N, V \rightarrow \infty, \frac{N}{V}$ fest

Dann gilt $M(V) \rightarrow \infty$ und die Grenzfunktion der großkanonischen Zustandssumme ist kein Polynom mehr

Lee-Yang-Theorem: Phasenübergänge treten auf, wenn Nullstellen z_0 der Zustandssumme, $Z(z_0, V, T) = 0$, im Limes $V \rightarrow \infty$ auf der reellen z -Achse liegen

Satz 1:

Der Limes $f_\infty(z) = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \ln Z(z, V, T)$ existiert für alle $z > 0$ und ist eine stetige, monoton steigende Funktion von z . Der Limes hängt nicht von der Gestalt von V ab, solange die Randfläche von V nicht schneller als $V^{2/3}$ wächst.

Satz 2:

Sei G ein Gebiet in der komplexen z -Ebene, das ein Segment der positiven reellen Achse einschließt und das keine Nullstellen der großkanonischen Zustandssumme enthält. In diesem Gebiet konvergiert die Größe $V^{-1} \ln Z(z, V, T)$ für $V \rightarrow \infty$ gleichmäßig gegen ihre Grenzfunktion. Die Grenzfunktion ist für alle $z \in G$ analytisch

Gleichmäßige Konvergenz:

$f_n(x)$ konvergiert in G gleichmäßig gegen $f_\infty(x)$, falls es zu jedem $\epsilon > 0$ eine natürliche Zahl $N(\epsilon)$ gibt, so dass für alle $n > N(\epsilon)$ und $x \in G$ $|f_n(x) - f_\infty(x)| < \epsilon$.

Diskussion:

Definiere eine thermodynamische Phase durch die Werte von z , die sich in einem Gebiet im Sinne von Satz 2 befinden.

Zustandsgleichung:

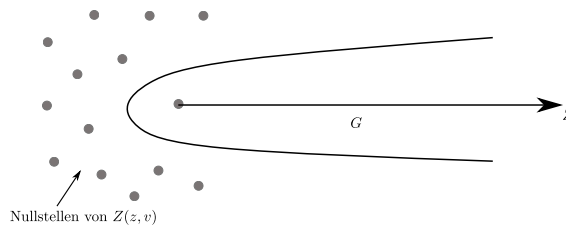
$$\frac{P}{T} = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \ln Z(z, T, V) = f_\infty(z) \quad (7.52)$$

$$\frac{1}{v} = \lim_{V \rightarrow \infty} V^{-1} z \frac{\partial}{\partial z} \ln Z(z, T, V) = z \frac{\partial}{\partial z} f_\infty(z) = \frac{z}{T} \frac{\partial P}{\partial z} \quad (7.53)$$

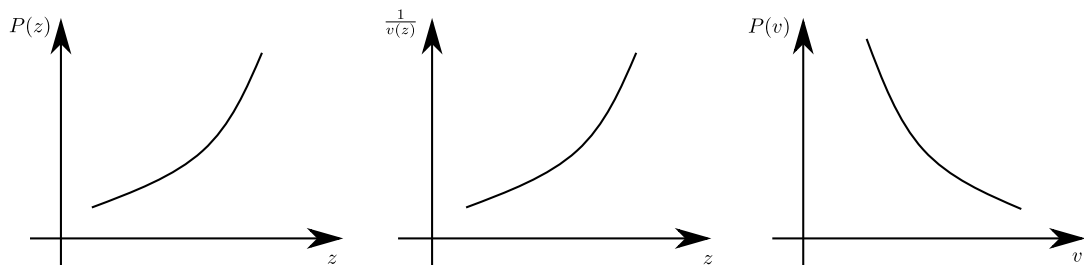
(bei gleichmäßiger Konvergenz Vertauschung $\lim \leftrightarrow \frac{\partial}{\partial z}$ erlaubt)

$P > 0, \frac{\partial P}{\partial v} < 0$ bleibt bei Grenzwertbildung erhalten

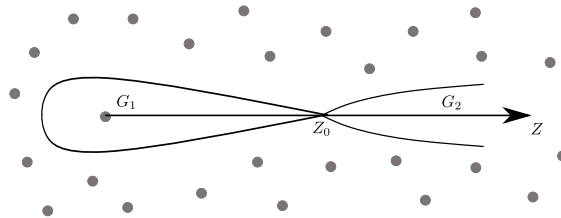
Fall 1:



G enthält ganze positive reelle Achse \Rightarrow das System hat nur eine einzige Phase



Fall 2:



Satz 2 gilt in G_1, G_2 separat

Bei $z = z_0$:

Wegen Satz 1 $\exists f_\infty(z)$ in jedem Gebiet $\Rightarrow P(z)$ stetig in z_0

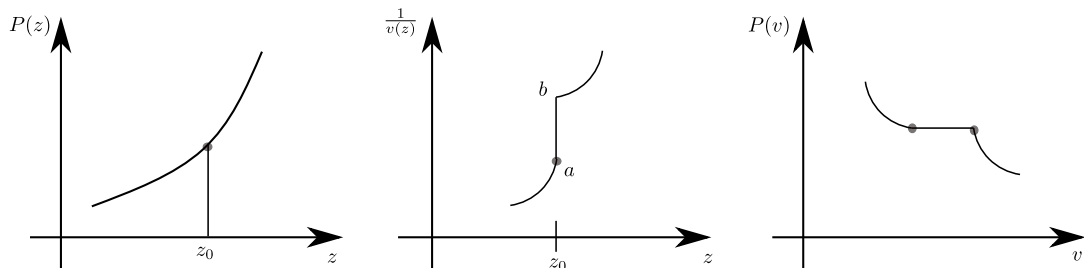
Aber: Ableitung kann unstetig sein!

\Rightarrow System besitzt zwei Phasen $z < z_0, z > z_0$

Wegen Satz 1 ist $\frac{1}{v(z)}$ nicht-abnehmende Funktion

$$\Rightarrow V^{-1} z \frac{\partial}{\partial z} \frac{1}{v(z)} = V^{-1} z \frac{\partial}{\partial z} z \frac{\partial}{\partial z} V^{-1} \ln Z(z, v) = \langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2 \geq 0$$

Möglichkeit 1: $\frac{\partial P}{\partial z}$ unstetig, Phasenübergang 1. Ordnung



Möglichkeit 2: $\frac{\partial P}{\partial z}$ stetig, $\frac{\partial^2 P}{\partial z^2}$ unstetig, Phasenübergang 2. Ordnung

