

0. Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	2
2	Wahrscheinlichkeitstheorie	2
2.1	Frequentismus	2
2.2	Bayessche Theorie	4
2.3	Binomialverteilung	5
2.4	Zentraler Grenzwertsatz	8
2.5	Verteilungsfunktionen in der klassischen Mechanik	9
2.6	Quantenstatistik	10
3	Entropie	11
3.1	Klassische Entropie	11
3.2	Prinzip der maximalen Entropie	12
3.3	Quantenmechanische Entropie	12
3.4	Additivität der Entropie	14
4	Gleichgewichtsensembles	14
4.1	Mikrokanonisches Ensemble	14
4.2	Temperatur	15
4.3	Kanonisches Ensemble	15
4.4	Gleichgewicht in der Quantenstatistik	16
4.5	Ideales Gas (unterscheidbare Teilchen)	17
4.5.1	Mikrokanonische Behandlung	18
4.5.2	Kanonische Behandlung	19
4.5.3	Gibbsches Paradoxon	19
4.6	Äquipartitionstheorem und Virialsatz	20
4.7	Großkanonisches Ensemble	21
5	Thermodynamik	22
5.1	Zustände	22
5.2	Arbeit und Wärme	22
5.3	Thermodynamische Prozesse	23
5.4	Temperatur	24

5.5	Differentiale	25
5.6	Entropie und 2. Hauptsatz	26
5.7	Kreisprozesse	31
5.8	Thermodynamische Potentiale	33
5.8.1	Legendre-Transformation	33
5.8.2	Definition der thermodynamischen Potentiale	34
5.8.3	Maxwellrelationen	35
5.8.4	Responsegrößen	35
5.8.5	Konvexität und Gibbs-Duhem-Relation	38
5.8.6	Gleichgewichtsbedingungen für thermodynamische Potentiale	39
5.9	Koexistenz von Phasen	40
5.10	Dritter Hauptsatz	43
5.11	Thermodynamischer Limes, Zusammenfassung	44
6	Ideale Quantengase	45
6.1	Quantenmechanik nicht-wechselwirkender Teilchen	45
6.2	Großkanonische Behandlung, Besetzungsstatistik	47
6.3	Schwach entartetes Gas	49
6.4	Entartetes Gas	50
6.5	Entartetes Fermi-Gas	50
6.6	Entartetes Bose-Gas	53
6.7	Photonengas	56
7	Wechselwirkende Teilchen	57
7.1	Mean-Field-Theorie (Molekularfeldnäherung): van der Waals-Gas	58
7.2	Van der Waals-Gas am kritischen Punkt	62
7.3	Ising-Modell (Ferromagnetismus)	64
7.4	Klassifizierung von Phasenübergängen	66
7.5	Kritische Exponenten	67
8	Nichtgleichgewichtsthermodynamik	68
8.1	Fluktuationen	68
8.2	Onsagers Regressionshypothese/ Fluktuations-Dissipationstheorem	69
8.3	Mastergleichung und H -Theorem	70

1. Einleitung

Statistische Mechanik oder allgemeiner statistische Physik

= Beschreibung von Systemen mit großer Teilchenzahl

Wesentliche Elemente:

- Auswahl einiger makroskopischer Variablen, die den Systemzustand ausreichend charakterisieren (Druck, Temperatur, ...)
- Fehlende Informationen über mikroskopische Details
- wahrscheinlichkeitsbasierte Theorie

Historisch entstanden aus der Thermodynamik (Theorie der Wärme)

Geschichte:

~ 1660: Boyle-Mariotte-Gesetz ($pV = \text{const}$)

1738: Bernoulli, Beginn der kinetischen Gastheorie, mikroskopische Deutung von Druck und Temperatur.

1824: Carnot, Begriff der Arbeit, Beginn der modernen Thermodynamik

1843: Joule, Zusammenhang Wärme-Arbeit, Energieerhaltung

1850: Clausius, Begriff der Entropie

1859: Maxwellverteilung

1875: Boltzmann, mikroskopische Erklärung der Entropie

1902: Gibbs, detaillierte Formulierung der statistischen Mechanik (zum Beispiel kanonisches Ensemble)

1932: von Neumann-Entropie

2. Wahrscheinlichkeitstheorie

Zwei Schulen: Frequentismus (basierend auf relativen Häufigkeiten)

Bayessche Theorie (Wahrscheinlichkeit als Maß der Erwartung)

Theorien sind größtenteils äquivalent. Aufgrund verschiedener Rechentechniken können sie aber zu scheinbar widersprüchlichen Schlussfolgerungen führen!

2.1. Frequentismus

Betrachte N -malige Durchführung eines Zufallsexperimentes (zum Beispiel Würfeln)

mit Ergebnisraum Ω (Würfel: $\Omega = \{1, 2, 3, 4, 5, 6\}$). Sei n die Anzahl des Eintretens eines Ereignisses E (Teilmenge von Ω , zum Beispiel $E = \{1, 6\}$ bedeutet einen Wurf mit Ergebnis 1 oder 6).

Relative Häufigkeit: $r = \frac{n}{N}$

Wahrscheinlichkeit von E : $P(E) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{n}{N}$

Eigenschaften und Rechenregeln müssen durch weitere Annahmen festgelegt werden.

→ Kolmogorov-Axiome:

1) $P(E) \geq 0 \quad \forall E$

2) $P(\Omega) = 1$ (Dem sicheren Ereignis wird $P = 1$ zugeordnet.)

3) Für disjunkte Ereignisse E_1, E_2, \dots gilt:

$$P\left(\bigcup_{j=1}^{\infty} E_j\right) = \sum_{j=1}^{\infty} P(E_j) \quad (\text{Wahrscheinlichkeiten sich ausschließender Ereignisse addieren sich})$$

Folgen: $P(\emptyset) = 0$

$$P(E_1) \leq P(E_2) \quad \text{für } E_1 \subset E_2$$

$$0 \leq P(E) \leq 1 \quad \forall E$$

$$P(E_1 \cup E_2) = P(E_1) + P(E_2) - P(E_1 \cap E_2)$$

Definition: – Zwei Ereignisse heißen unabhängig, wenn $P(E_1 \cap E_2) = P(E_1)P(E_2)$

– N_e Ereignisse heißen unabhängig, wenn dies nicht nur paarweise, sondern für beliebige Kombinationen gilt:

$$P\left(\bigcap_{j \in J} E_j\right) = \prod_{j \in J} P(E_j) \quad \text{für alle } J \in \mathcal{P}(\{n \in \mathbb{N} \mid n \leq N_e\})$$

$E_1 \cup E_2$ bedeutet: E_1 oder E_2 tritt ein (nicht ausschließendes „oder“).

$E_1 \cap E_2$ bedeutet: E_1 und E_2 treten ein.

Negation: \bar{E} beziehungsweise $\neg E$, $!E$ oder $\text{not } E$

$$P(\bar{E}) = 1 - P(E)$$

$$\overline{\bar{E}} = E$$

$$\overline{E_1 \cap E_2} = \overline{E_1} \cup \overline{E_2} \quad (\text{De Morgansches Gesetz})$$

Definition: Chance eines Ereignisses E ist $R(E) = \frac{P(E)}{1 - P(E)}$

Bedingte Wahrscheinlichkeit: $P(E_1|E_2) := \frac{P(E_1 \cap E_2)}{P(E_2)}$

Zufallsvariable: Abbildung der Ereignisse auf (Beispiel) Zahlen x_j ; $\Omega \rightarrow \mathbb{R}$.

Erwartungswert: $\langle x \rangle = \bar{x} = \sum_j p_j x_j$

Varianz und Standardabweichung: $\Delta x^2 = \langle (x - \bar{x})^2 \rangle$, $\Delta x = \sqrt{\Delta x^2}$

Beispiele:

1× Würfeln: $E_1 \triangleq \text{Augenzahl} \geq 5$ $E_1 = \{5, 6\}$

$E_2 \triangleq \text{Augenzahl} = 6$ $E_2 = \{6\}$

$$P(E_1) = \frac{2}{6} = \frac{1}{3}, \quad P(E_2) = \frac{1}{6}$$

$$E_1 \text{ oder } E_2: P(E_1 \cup E_2) = \frac{1}{3}$$

$$E_1 \text{ und } E_2: P(E_1 \cap E_2) = \frac{1}{6} \neq P(E_1) P(E_2) \text{ (abhängig)}$$

$$P(E_2|E_1) = \frac{\frac{1}{6}}{\frac{1}{3}} = \frac{1}{2}$$

$$\text{Chance, mindestens eine 5 zu würfeln: } R = \frac{P}{1-P} = \frac{\frac{1}{3}}{\frac{2}{3}} = \frac{1}{2}$$

$$\left(\frac{1}{2} = 1 : 2 = \text{Eins zu Zwei}\right)$$

2x Würfeln: $E_1 \triangleq$ 1. und 2. Wurf mit Augenzahl 6

$E_2 \triangleq$ 1. oder 2. Wurf mit Augenzahl 6

$$P(E_1) = \frac{1}{6} \cdot \frac{1}{6} = \frac{1}{36} \text{ (Würfe sind unabhängig)}$$

$$P(E_2) = \frac{1}{6} + \frac{1}{6} - \frac{1}{36} = \frac{11}{36}$$

2.2. Bayessche Theorie

Interpretiere Wahrscheinlichkeit als Maß für die Glaubwürdigkeit oder Plausibilität einer Aussage, insbesondere wenn nur unvollständige Information über einen Sachverhalt vorliegt.

Motivation: In der Realität sind Wahrscheinlichkeitsaussagen meist nicht mit wiederholten Experimenten verknüpft oder diese sind unpraktikabel. („Wie hoch ist die Wahrscheinlichkeit für Leben auf dem Saturn?“, „Wie wahrscheinlich ist Trumps Amtsenthebung?“)

Typische Anwendungen: Modifikation von Wahrscheinlichkeiten bei Auftauchen neuer Information

Notation: Aussagen A, B, C, \dots (können bei Zufallsexperimenten mit Ereignissen identifiziert werden)

„nicht A “ = \bar{A}

„ A und B “ = AB (logisches Produkt, $\triangleq A \cap B$)

„ A oder B “ = $A + B$ (logische Summe, $\triangleq A \cup B$)

de Morgan: $\overline{A + B} = \bar{A}\bar{B}, \overline{AB} = \bar{A} + \bar{B}$

Ausgangspunkt: $P(A|B) :=$ Wahrscheinlichkeit für A unter der Voraussetzung B .

Cox-Theorem:

Aus vernünftigen Postulaten (unter anderem: Existenz eines Zusammenhangs zwischen $P(\bar{A}|B)$ und $P(A|B)$, sowie zwischen $P(AB|C)$ und $P(A|C), P(B|AC)$; Wahrscheinlichkeiten 0

beziehungsweise 1 für Unmöglichkeit und Sicherheit) folgt:

$$1) \quad P(A|B) + P(\bar{A}|B) = 1$$

$$2) \quad P(AB|C) = P(A|C)P(B|AC)$$

$$3) \quad P(A + B|C) = P(A|C) + P(B|C) - P(AB|C)$$

(im Einklang mit Kolmogorov-Theorie bis auf Vereinigung abzählbar unendlich vieler Ereignisse)

Satz von Bayes

I = Vorwissen, Grundannahmen

D = Neue Daten

A = Beliebige Aussage

$$\left. \begin{array}{l} P(A|D|I) = P(A|I)P(D|AI) \\ P(A|D|I) = P(D|I)P(A|DI) \end{array} \right\} \rightarrow \boxed{P(A|DI) = P(A|I) \cdot \frac{P(D|AI)}{P(D|I)}}$$

Benennung: $P(A|DI)$ A-posteriori-Wahrscheinlichkeit

$P(A|I)$ A-priori-Wahrscheinlichkeit

oder kompakter: $P(A|D) = P(A) \cdot \frac{P(D|A)}{P(D)}$.

Satz von Bayes sagt aus, wie sich Wahrscheinlichkeiten bei Vorliegen neuer Informationen ändern.

Extremfälle: a) $P(A) = 0 \rightarrow P(A|D) = 0$

b) $P(A) = 1 \rightarrow P(D|A) = P(D) \rightarrow P(A|D) = 1$

In diesen Fällen keine Auswirkung von D .

Beispiel: 1 von 1000 Personen tragen Erreger einer Krankheit $P(K) = \frac{1}{1000}$.

Ein Test ist bei 90% der infizierten Getesteten positiv und außerdem bei 1% der gesunden Getesteten positiv.

$$P(T|K) = 0.9, P(T|\bar{K}) = 0.01$$

Wahrscheinlichkeit für positiven Test:

$$P(K|T) = P(K) \cdot \frac{P(T|K)}{P(T)} = \frac{1}{1000} \cdot \frac{0.9}{0.9 \cdot \frac{1}{1000} + 0.01 \cdot \frac{999}{1000}} = \frac{0.9}{10.89} \approx 0.08$$

2.3. Binomialverteilung

Gesucht: Wahrscheinlichkeiten $P(n)$, bei N unabhängigen Versuchen genau n -mal „erfolgreich“ zu sein, wenn p die Wahrscheinlichkeit für Erfolg bei einem Versuch ist. ($0 \leq n \leq N$, $0 \leq p \leq 1$).

Beispiel: Wahrscheinlichkeit, bei $10 \times$ Würfeln $3 \times$ eine 6 zu werfen.

Wahrscheinlichkeit für eine bestimmte Abfolge mit n Erfolgen und

$N - n$ Misserfolgen: $p^n (1 - p)^{N-n}$ (unabhängige Ereignisse)

Außerdem: $\frac{N}{n} = \frac{N!}{n!(N-n)!}$ verschiedene Anordnungen der Ereignisse.

→ Addition dieser sich ausschließenden Wahrscheinlichkeiten.

→ $\boxed{P(n) = B_{N,p}(n) = \frac{N}{n} p^n (1 - p)^{N-n}}$ (Binomialverteilung)

Überprüfung der Normierung: $\sum_{n=0}^N P(n) = (p + (1 - p))^N = 1^N = 1$,

$$\text{da } (x+y)^N = \sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} x^n y^{N-n} \text{ (Binomialreihe).}$$

Relative Häufigkeit: $\frac{n}{N}$

$$\begin{aligned} \text{Erwartungswert: } \left\langle \frac{n}{N} \right\rangle &= \frac{1}{N} \sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n (1-p)^{N-n} \\ &= \frac{1}{N} \left[p \frac{\partial}{\partial p} \sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n (1-p)^{N-n} \right]_{q=1-p} \\ &= \frac{1}{N} \left[p \frac{\partial}{\partial p} (p+q)^N \right]_{q=1-p} = \left[p(p+q)^{N-1} \right]_{q=1-p} = p \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Varianz: } \left(\Delta \frac{n}{N} \right)^2 &= \left\langle \left(\frac{n}{N} - p \right)^2 \right\rangle = \left\langle \left(\frac{n}{N} \right)^2 \right\rangle - p^2 \\ \left\langle \left(\frac{n}{N} \right)^2 \right\rangle &= \frac{1}{N^2} \sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} n^2 p^n (1-p)^{N-n} \\ &= \frac{1}{N^2} \left[p \frac{\partial}{\partial p} p \frac{\partial}{\partial p} \sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n (1-p)^{N-n} \right]_{q=1-p} \\ &= \frac{1}{N^2} \left[p \frac{\partial}{\partial p} p \frac{\partial}{\partial p} (p+q)^N \right]_{q=1-p} \\ &= \frac{1}{N} \left[p \frac{\partial}{\partial p} p (p+q)^{N-1} \right]_{q=1-p} \\ &= \frac{1}{N} \left[p(p+q)^{N-1} + p^2 (p+q)^{N-2} (N-1) \right]_{q=1-p} \\ &= \frac{1}{N} [p + p^2 (N-1)] \\ &= \frac{p(1-p)}{N} + p^2 \end{aligned}$$

$$\rightarrow \boxed{\left(\Delta \left(\frac{n}{N} \right) \right)^2 = \frac{p(1-p)}{N}}$$

$$\rightarrow \text{Standardabweichung: } \boxed{\Delta \frac{n}{N} = \frac{\sqrt{p(1-p)}}{\sqrt{N}}}$$

Das heißt wenn die relative Häufigkeit als Schätzung der Wahrscheinlichkeit p verwendet wird, ist der Fehler $\sim \frac{1}{\sqrt{N}}$ („Gesetz der großen Zahl“).

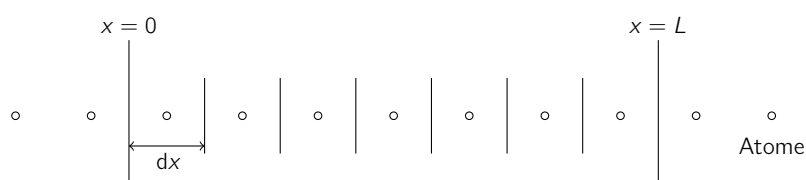
Grenzfälle der Binomialverteilung:

$$N \rightarrow \infty, p \rightarrow 0, \langle n \rangle = p \cdot N = \text{konstant} \quad \rightarrow \text{Poissonverteilung}$$

$$N \rightarrow \infty, p = \text{konstant}, \langle n \rangle = p \cdot N \rightarrow \infty \quad \rightarrow \text{Normalverteilung (Gaußverteilung)}$$

Poissonverteilung

Beispiele: – fluktuierendes 1-dimensionales Gas, Wahrscheinlichkeit, auf der Länge L genau n Atome zu finden, wenn $\langle n \rangle$ bekannt.



$dx \rightarrow 0, N = \frac{L}{dx} \rightarrow \infty$

– Wahrscheinlichkeit, pro Stunde n Anrufe zu erhalten, wenn $\langle n \rangle$ bekannt.

Wir benötigen Näherung für $N!$ wenn $N \rightarrow \infty$:

$$\ln N! = \sum_{n=1}^N \ln n \approx \int_{x=\frac{1}{2}}^{N+\frac{1}{2}} \ln x \, dx = [x \ln x - x]_{\frac{1}{2}}^{N+\frac{1}{2}} = \left(N + \frac{1}{2}\right) \ln \left(N + \frac{1}{2}\right) - N + \frac{1}{2} \ln 2$$

Genauer (ohne Beweis): Stirling-Formel $N! \approx \sqrt{2\pi n} N^N e^{-N}$

$$P(n) = \frac{N!}{n! (N-n)!} p^n (1-p)^{N-n} = \frac{N!}{n! (N-n)!} \left(\frac{\langle n \rangle}{N}\right)^n \left(1 - \frac{\langle n \rangle}{N}\right)^{N-n}$$

$$\ln P(n) = \ln N! - \ln n! - \ln (N-n)! + n \ln \frac{\langle n \rangle}{N} + (N-n) \ln \left(1 - \frac{\langle n \rangle}{N}\right)$$

$$\approx N \ln N - N + \frac{1}{2} \ln N - \ln n! - (N-n) \ln (N-n) + (N-n) - \frac{1}{2} \underbrace{\ln (N-n)}_{\approx \ln N - \frac{n}{N}} + n \ln \langle n \rangle - n \ln N + (N-n) \ln \left(1 - \frac{\langle n \rangle}{N}\right)$$

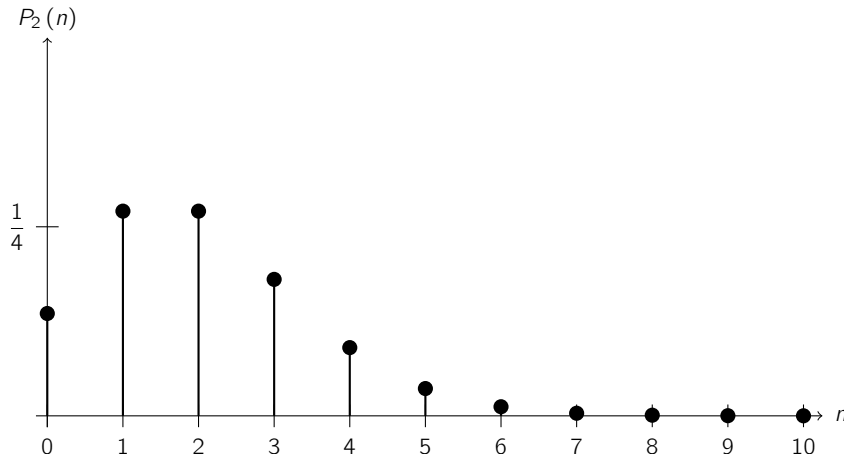
$$\approx N \ln \frac{N}{N-n} + \underbrace{n \ln \frac{N-n}{N}}_{\rightarrow 0} - \ln n! - n + \underbrace{\frac{n}{2N}}_{\rightarrow 0} + n \ln \langle n \rangle - \langle n \rangle + \underbrace{\frac{n}{N} \langle n \rangle}_{\rightarrow 0}$$

$$\approx \underbrace{-N \ln \left(1 - \frac{n}{N}\right)}_{\approx n} - \ln n! - n + \ln \langle n \rangle^n - \langle n \rangle$$

$$\approx -\ln n! + \ln \langle n \rangle^n - \langle n \rangle =: \ln P_{\langle n \rangle}(n)$$

→

$$P_{\langle n \rangle}(n) = \frac{\langle n \rangle^n e^{-\langle n \rangle}}{n!}$$



Varianz der Poissonverteilung kann leicht als Grenzwert der Varianz der Binomialverteilung erhalten werden.

Normalverteilung (vergleiche Übung)

Für $N \rightarrow \infty$, $p = \text{konstant}$, $\langle n \rangle = Np \rightarrow \infty$, $\Delta N = \sqrt{p(1-p)N} \rightarrow \infty$ liegen immer mehr mögliche

Werte von n innerhalb der Breite Δn

→ Übergang zu einer kontinuierlichen Verteilung

Man findet $P(n) \underset{N \rightarrow \infty}{\approx} \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{(n-Np)^2}{2\sigma^2}}$ mit $\sigma^2 = \Delta n^2$

2.4. Zentraler Grenzwertsatz

Aussage: Eine Größe, die eine Summe vieler unabhängiger Zufallsvariablen ist, befolgt eine Normalverteilung.

Zufallsgröße $x = s_1 + s_2 + \dots + s_N$ mit Zufallsvariablen s_j .

Wahrscheinlichkeitsverteilungen der s_j seien Funktionen w_j , die normiert sind: $\int_{-\infty}^{\infty} w_j(s) ds = 1$

und endliche Momente haben: $\bar{s}_j^n = \int_{-\infty}^{\infty} s^n w_j(s) ds < \infty, n = 1, 2, \dots$

Wahrscheinlichkeit, bestimmte Werte s_1, \dots, s_N zu finden, beträgt:

$$w_1(s_1) w_2(s_2) \dots w_N(s_N) ds_1 ds_2 \dots ds_N$$

Wahrscheinlichkeit, einen bestimmten Wert x zu finden, durch Integration über alle möglichen s_j , die zu x führen:

$$\begin{aligned} P(x) &= \int_{-\infty}^{\infty} w_1(s_1) \dots \int_{-\infty}^{\infty} w_N(s_N) \delta\left(x - \sum_{j=1}^N s_j\right) ds_N \dots ds_1 \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ikx} \left[\int_{-\infty}^{\infty} w_1(s_1) e^{iks_1} ds_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} w_N(s_N) e^{iks_N} ds_N \right] dk \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \prod_{j=1}^N W_j(k) e^{-ikx} \end{aligned}$$

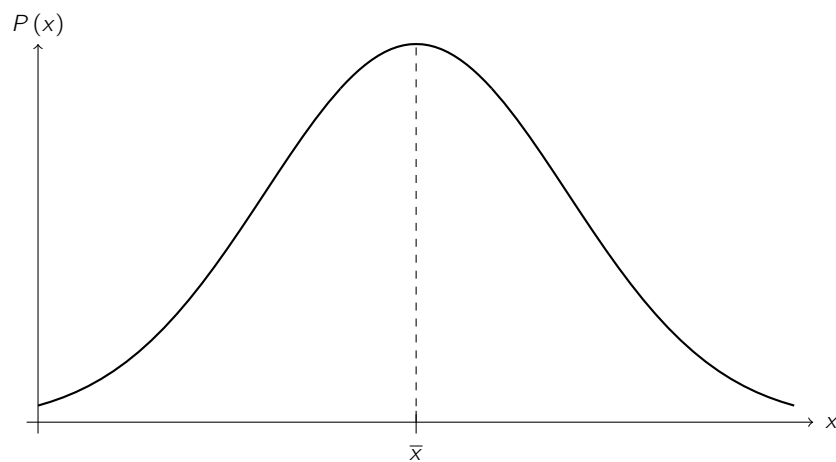
mit den charakteristischen Funktionen $W_j(k) = \int_{-\infty}^{\infty} w_j(s) e^{iks} ds$

$$\begin{aligned} \text{Entwickle } \ln \prod_{j=1}^N W_j(k) &= \sum_{j=1}^N \ln W_j(k) \\ &= \sum_{j=1}^N \ln \left(1 + ik\bar{s}_j - \frac{k^2}{2} \bar{s}_j^2 + \dots \right) \\ &= \sum_{j=1}^N \left[ik\bar{s}_j - \frac{k^2}{2} \bar{s}_j^2 - \frac{1}{2} (ik\bar{s}_j)^2 + \dots \right] \\ &= ik \sum_{j=1}^N \bar{s}_j - \frac{k^2}{2} \sum_{j=1}^N (\Delta s_j)^2 + \dots \\ &= ik\bar{x} - \frac{k^2}{2} (\Delta x)^2 + \dots \end{aligned}$$

Hier wurde verwendet, dass sich bei unabhängigen Zufallsvariablen sowohl Erwartungswerte als auch Varianzen addieren:

$$\begin{aligned} \bar{x} &= \int_{-\infty}^{\infty} w_1(s_1) \dots \int_{-\infty}^{\infty} w_N(s_N) (s_1 + \dots + s_N) ds_N ds_1 = \bar{s}_1 + \dots + \bar{s}_N = \sum_{j=1}^N \bar{s}_j \\ \Delta x^2 &= \int_{-\infty}^{\infty} w_1(s_1) \dots \int_{-\infty}^{\infty} w_N(s_N) \left[\sum_{j=1}^N (s_j - \bar{s}_j) \right]^2 ds_N ds_1 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \int ds_1 w_1 \dots ds_N w_N \left[\sum_{j=1}^N (s_j - \bar{s}_j)^2 + \sum_{j \neq l} (s_j - \bar{s}_j)(s_l - \bar{s}_l) \right] \\
&= \sum_{j=1}^N (\Delta s_j)^2 \\
&\rightarrow \prod_{j=1}^N W_j(k) \approx e^{ik\bar{x} - \frac{k^2}{2}(\Delta x)^2} \\
&\text{(Höhere Terme in } k \text{ können für } N \rightarrow \infty \text{ vernachlässigt werden; in } \exp\left(-ikx + ik\bar{x} - \frac{k^2}{2}\Delta x^2 + c_3 k^3 + \dots\right) \\
&\text{gilt } x - \bar{x} \sim \sqrt{N}, \Delta x^2 \sim N, c_3 \sim N \text{ und } k \cdot \sqrt{N} =: k' \rightarrow \exp\left(-ik'\alpha_1 + k'^2\alpha_2 + k'^3\frac{1}{\sqrt{N}} + \dots\right)). \\
&\rightarrow P(x) \approx \boxed{\frac{1}{\sqrt{2\pi}\Delta x} e^{-\frac{(x-\bar{x})^2}{2\Delta x^2}}} \text{ Normalverteilung}
\end{aligned}$$



Diese Form ergibt sich unabhängig von den Verteilungen $w_j(s_j)$, solange die oben genannten Bedingungen erfüllt sind.

2.5. Verteilungsfunktionen in der klassischen Mechanik

System von N Massepunkten mit Ortskoordinaten q_1, \dots, q_{3N} und Impulsen p_1, \dots, p_{3N}

Der mikroskopische Zustand (Mikrozustand) ist durch einen Punkt $(q_1, \dots, q_{3N}, p_1, \dots, p_{3N})$ im Phasenraum festgelegt.

Für ein makroskopisch großes System sind nur einige makroskopische Größen, zum Beispiel Energie E , Volumen V , Teilchenzahl N bekannt, aber nicht der Makrozustand. (Makrozustand)

\rightarrow Wahrscheinlichkeitsverteilung $\rho(q_1, \dots, q_{3N}, p_1, \dots, p_{3N})$

mit $\rho \geq 0$, $\int \rho \prod_j dq_j dp_j < \infty \rightarrow$ statistisches Ensemble

Teilchenbewegung folgt den Hamiltonschen Bewegungsgleichungen $\dot{q}_j = \frac{\partial H}{\partial p_j}$, $\dot{p}_j = -\frac{\partial H}{\partial q_j}$ mit

Hamiltonfunktionen $H(\{q_j, p_j\}, t)$.

Anfangsvariablen $q_{j,0}$, $p_{j,0}$ entwickeln sich $q_j(t; \{q_{j,0}, p_{j,0}\})$, $p_j(t; \{q_{j,0}, p_{j,0}\})$.

→ Anfangsverteilung ρ_0 entwickelt sich zu

$$\rho(\{q_j, p_j\}, t) = \int \prod_j \rho_0(\{q_{j,0}, p_{j,0}\}) \delta(q_1 - q_1(t; \{q_{j,0}, p_{j,0}\})) \dots \delta(p_{3N} - p_{3N}(t; \{q_{j,0}, p_{j,0}\})) dq_{j,0} dp_{j,0}$$

$$\rightarrow \frac{\partial \rho}{\partial t} = - \sum_j \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_j} \dot{q}_j + \frac{\partial \rho}{\partial p_j} \dot{p}_j \right) = - \sum_j \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_j} \frac{\partial H}{\partial p_j} - \frac{\partial \rho}{\partial p_j} \frac{\partial H}{\partial q_j} \right) = \{H, \rho\}$$

$$(\text{da } \frac{\partial}{\partial t} \delta(q_j - q_j(t; \{q_{j,0}, p_{j,0}\}))) = - \frac{\partial}{\partial q_j} \delta(q_j - q_j(t; \{q_{j,0}, p_{j,0}\})) \cdot \frac{\partial q_j}{\partial t}$$

$$\rightarrow \boxed{\frac{\partial \rho}{\partial t} = \{H, \rho\}} \quad \text{Liouville-Gleichung}$$

Weiterhin sieht man, dass $\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\vec{\nabla}(\vec{v}\rho)$ mit der Phasenraumgeschwindigkeit $\vec{v} = (\dot{q}_1, \dots, \dot{p}_{3N})$ sowie

$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$ für einen mit der Strömung mitbewegten Beobachter.

→ Verteilung wie eine inkompressible Flüssigkeit (aber nicht mit konstanter Dichte).

2.6. Quantenstatistik

Quantenmechanischer Mikrozustand = Vektor im Hilbertraum

= reiner Zustand

Normierter Zustand $|\phi\rangle$, Observable $A \rightarrow$ Erwartungswert $\langle \phi | A | \phi \rangle$

Statistisches Ensemble: Zustände $\langle \Phi_j |$, $\langle \Phi_j | \Phi_j \rangle = 1$, mit Wahrscheinlichkeiten p_j , $\sum_j p_j = 1$

= gemischter Zustand, statistisches Gemisch

$$\rightarrow \text{Ensemble-Mittelwert (eigentlich „Erwartungswert“): } \langle A \rangle = \sum_j p_j \langle \psi_j | A | \psi_j \rangle$$

$$\text{Es ist nützlich, den Dichteoperator (Dichtematrix) zu definieren: } \boxed{\rho = \sum_j p_j |\psi_j\rangle \langle \psi_j|}$$

$$\rightarrow \langle A \rangle = \sum_{j,n} p_j \langle \psi_j | A | n \rangle \langle n | \psi_j \rangle = \sum_{j,n} \langle n | \psi_j \rangle p_j \langle \psi_j | A | n \rangle = \sum_n \langle n | \rho A | n \rangle$$

$$\rightarrow \boxed{\langle A \rangle = \text{Spur}(\rho A)} \quad (\text{Spur von } \rho A)$$

Es gilt $\rho = \rho^\dagger$ und ρ positiv semidefinit ($\langle \psi | \rho | \psi \rangle \geq 0 \forall |\psi\rangle$)

→ ρ ist diagonalisierbar und hat reelle Eigenwerte ≥ 0 .

$$\rightarrow \rho = \sum_m P_m |m\rangle \langle m| \text{ mit } P_m \geq 0, \sum_m P_m = 1, \langle m | m' \rangle = \delta_{m,m'}$$

Es gilt $\text{Spur } \rho = 1$ $\text{Spur } \rho^2 < 1$ falls ρ kein reiner Zustand ist.

Rechnen mit der Spur: $\text{Spur}(AB) = \text{Spur}(BA)$

$$\text{Spur}[A, B] = 0$$

$$\text{Spur}(ABC) = \text{Spur}(CAB)$$

$$\text{Zeitentwicklung: } i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho = \sum_j p_j (H |\psi_j\rangle \langle \psi_j| - |\psi_j\rangle \langle \psi_j| H)$$

$$\rightarrow \boxed{i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho = [H, \rho]} \quad \text{von-Neumann-Gleichung}$$

3. Entropie

Bedeutung: Fehlende Information, Unkenntnis, „Unordnung“

In der Physik: Unkenntnis über den genauen mikroskopischen Zustand.

3.1. Klassische Entropie

System mit Zuständen A_1, A_2, \dots , die mit Wahrscheinlichkeiten p_j besetzt sind. „Klassisch“ bedeutet hier, dass A_1, A_2, \dots sich gegenseitig ausschließende Mikrozustände sind, die alle Observablen eindeutig festlegen. Aus vernünftigen Annahmen, die ein Maß für Unkenntnis erfüllen sollte (Shannon 1984), kann man einen Ausdruck für die Entropie herleiten, der zu dem in der Physik postulierten Ausdruck (Gibbs, Boltzmann) äquivalent ist.

$$\rightarrow \boxed{S = -k_B \sum_j p_j \ln p_j} \quad \text{Gibbs-Entropie } (S \geq 0, \text{ da } \ln p_j \leq 0)$$

k_B = Boltzmannkonstante $1.380649 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$ zur Identifikation mit der zuvor aus der Thermodynamik bekannten Entropie, sonst beliebig.

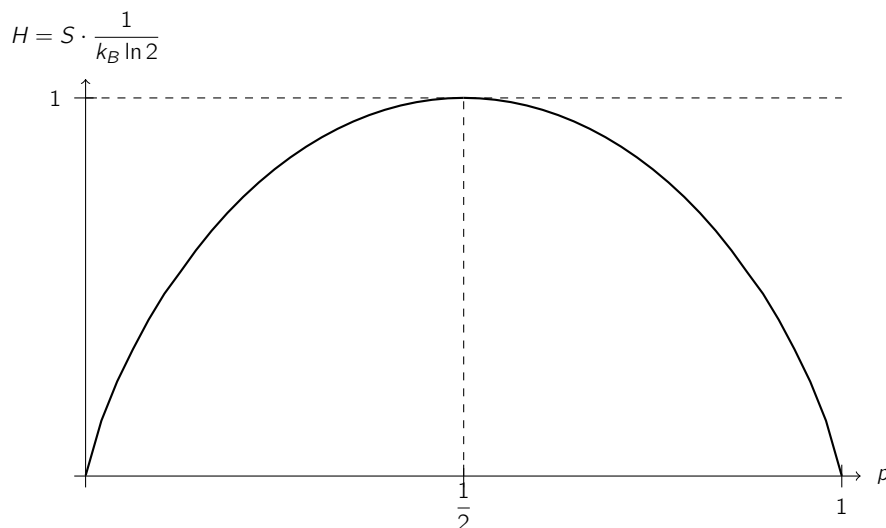
(Shannon-Entropie: $H = - \sum_j p_j \ln_2 p_j$, fehlende Informationen gemessen in Bits)

Beispiel: Münzwurf, p = Wahrscheinlichkeit für Kopf, $p - 1$ = Wahrscheinlichkeit für Zahl

$$\rightarrow S = -k_B [p \ln p + (1 - p) \ln (1 - p)]$$

$$\frac{dS}{dp} = -k_B [\ln p - \ln (1 - p)]$$

Entropie maximal bei $p = \frac{1}{2}$, das heißt bei Gleichverteilung



Betrachte den Fall, dass N verschiedene Mikrozustände gleich wahrscheinlich besetzt sind:

$$p_1 = \dots = p_N = \frac{1}{N}$$

$$\rightarrow \boxed{S = -k_B \sum_j \frac{1}{N} \ln \left(\frac{1}{N} \right) = k_B \ln(N)} \quad \text{Boltzmann-Entropie}$$

Wenn nur 1 Zustand besetzt: $N = 1$, $S = 0$

3.2. Prinzip der maximalen Entropie

Prinzip: Zuordnung der Wahrscheinlichkeiten p_j zu den Alternativen A_j so, dass die Entropie (fehlende Information über das System) maximiert wird, aber unter Berücksichtigung der vorhandenen Information durch Nebenbedingungen (\rightarrow Verwendung von Lagrange-Multiplikatoren).

Einfachster Fall: keine Information, außer, dass Verteilung normiert sein muss, $\sum_j = 1$.

$$\rightarrow S = -k_B \sum_j p_j \ln(p_j) \text{ maximal unter Variationen } p_j \rightarrow p_j + \delta p_j$$

$$\text{mit Nebenbedingung } \delta \left(1 - \sum_j p_j \right) = 0.$$

$$\rightarrow \delta \left[- \sum_j p_j \ln(p_j) + \lambda \left(1 - \sum_j p_j \right) \right] = 0 \text{ mit unabhängigen } \delta p_j$$

λ : Lagrange-Multiplikator

$$\rightarrow (\ln(p_j) + 1 + \lambda) \delta p_j = 0 \quad \alpha := 1 + \lambda$$

$$\rightarrow \ln p_j + \alpha = 0 \quad \forall j$$

$$\rightarrow p_j = e^{-\alpha}, \text{ das heißt alle Wahrscheinlichkeiten gleich}$$

$$\text{Erfüllung der Nebenbedingung: } 1 = \sum_j p_j = N e^{-\alpha}$$

$$\rightarrow \boxed{p_j = \frac{1}{N}}$$

Bei Vorliegen weiterer Informationen ändern sich die p_j .

3.3. Quantenmechanische Entropie

Definition: $\boxed{S = -k_B \text{Tr}(\rho \ln(\rho))}$ ist die zur Dichtematrix ρ gehörende Entropie
(von-Neumann-Entropie)

Anmerkung: Funktionen von Operatoren

Betrachte Operator A mit vollständigem Orthonormalsystem von Eigenzuständen $|n\rangle$ und Eigenwerten a_n .

$$\rightarrow \boxed{f(A) = \sum_n f(a_n) |n\rangle \langle n|}$$

oder alternativ, falls $f(\cdot)$ in Taylorreihe entwickelbar:

$$f(A) = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{f^{(j)}(0)}{j!} A^j, \text{ zum Beispiel } e^A = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{A^j}{j!}$$

$$\rho = \sum_n P_n |n\rangle \langle n| \rightarrow S = -k_B \sum_n P_n \ln(P_n) \geq 0, \text{ wenn } \langle n|m\rangle = \delta_{mn}.$$

Falls ρ aus N orthonormalen Zuständen $|n\rangle$ mit gleichen Wahrscheinlichkeiten

$$\rho = \frac{1}{N} \text{ besteht, dann: } \rho \ln(\rho) = \sum_{n=1}^N \rho \ln(\rho) |n\rangle \langle n|$$

$$\rightarrow S = -k_B \text{Tr} \left(\rho \ln(\rho) \sum_{n=1}^N |n\rangle \langle n| \right)$$

$$= -k_B \rho \ln(\rho) \sum_m \sum_{n=1}^N |\langle m|n\rangle|^2$$

$$\rightarrow S = -k_B \ln\left(\frac{1}{N}\right) = \boxed{k_B \ln(N)}$$

$$\text{Reiner Zustand: } N = 1 \rightarrow \boxed{S = 0}$$

Ist Prinzip der maximalen Entropie auch für von-Neumann-Entropie sinnvoll?

Betrachte $\text{Tr}[\rho(\ln(\rho) - \ln(\rho_1))]$ mit zwei Dichtematrizen

$$\rho, \rho_1. \rho = \sum_n P_n |n\rangle \langle n|, \rho_1 = \sum_{\nu} P_{1,\nu} |\nu\rangle_1 \langle \nu|$$

$$\begin{aligned} \rightarrow \text{Tr}[\rho(\ln(\rho) - \ln(\rho_1))] &= \sum_n P_n \langle n | (\ln(\rho_1) - \ln(\rho)) | n \rangle \\ &= \sum_n P_n \left\langle n \left| \ln \frac{\rho_1}{P_n} \right| n \right\rangle \\ &= \sum_{n,\mu,\nu} P_n \langle n | \nu \rangle_1 \left\langle \nu \left| \ln \frac{P_{1,\mu}}{P_n} \right| \mu \right\rangle_1 \langle \mu | n \rangle \\ &\leq \sum_{n,\mu,\nu} P_n \langle n | \nu \rangle_1 \left\langle \nu \left| \frac{P_{1,\mu}}{P_n} - 1 \right| \mu \right\rangle_1 \langle \mu | n \rangle \\ &= \sum_n P_n \left\langle n \left| \left(\frac{\rho_1}{P_n} - 1 \right) \right| n \right\rangle \\ &= \sum_n \langle n | \rho_1 | n \rangle - \langle n | \rho | n \rangle \\ &= \text{Tr}(\rho_1) - \text{Tr}(\rho) = 0 \end{aligned}$$

Betrachte nun ρ_1 und ρ mit Zuständen, die denselben N -dimensionalen Unterraum aufspannen, und

$$\rho_1 = \sum_{\nu=1}^N \frac{1}{N} |\nu\rangle_1 \langle \nu| \text{ (Gleichbesetzung)}$$

$$\rightarrow S[\rho] = -k_B \text{Tr}(\rho \ln(\rho)) \leq -k_B \text{Tr}(\rho \ln(\rho_1)) = -k_B \text{Tr} \left(\rho \ln\left(\frac{1}{N}\right) \sum_{\nu=1}^N |\nu\rangle_1 \langle \nu| \right)$$

$$\rightarrow S[\rho] \leq -k_B \sum_{n=1}^N \langle n | \rho \ln\left(\frac{1}{N}\right) \sum_{\nu=1}^N |\nu\rangle_1 \langle \nu | n \rangle = -k_B \ln\left(\frac{1}{N}\right) \sum_{n=1}^N \langle n | \rho | n \rangle$$

$$\rightarrow S[\rho] \leq k_B \ln N = S[\rho_1]$$

Gleichbesetzung liefert maximale Entropie \rightarrow Maximalprinzip sinnvoll.

3.4. Additivität der Entropie

Betrachte zwei nicht wechselwirkende unkorrelierte Systeme a, b .

Gesamtentropie: $S_{ab} = k_B \sum_{\nu_a, \nu_b} P(\nu_a, \nu_b) \ln(P(\nu_a, \nu_b))$ mit Zuständen ν_a, ν_b .

Unabhängige Systeme $\rightarrow P(\nu_a, \nu_b) = P(\nu_a) P(\nu_b)$

$$\begin{aligned} \rightarrow S_{ab} &= -k_B \sum_{\nu_a, \nu_b} P(\nu_a) P(\nu_b) (\ln(P(\nu_a)) + \ln(P(\nu_b))) \\ &= -k_B \sum_{\nu_a} P(\nu_a) \ln P(\nu_a) - k_B \sum_{\nu_b} P(\nu_b) \ln P(\nu_b) \end{aligned}$$

$\rightarrow \boxed{S_{ab} = S_a + S_b} \rightarrow$ Entropie ist eine extensive Größe.

Quantenmechanisch: Produktzustände $|\nu_a, \nu_b\rangle = |\nu_a\rangle \otimes |\nu_b\rangle = |\nu_a\rangle |\nu_b\rangle$

$$\text{Gesamtzustand } S_{ab} = S_a \otimes S_b = \sum_{\nu_a, \nu_b} P(\nu_a) P(\nu_b) |\nu_a\rangle |\nu_b\rangle \langle \nu_a| \langle \nu_b|$$

$$\rightarrow S_{ab} = -k_B \sum_{\nu_a, \nu_b} P(\nu_a) P(\nu_b) \ln(P(\nu_a) P(\nu_b)) = S_a + S_b \text{ wie oben.}$$

Produktzustände beschreiben Gesamtzustände aus unkorrelierten Subsystemen.

4. Gleichgewichtsensembles

Erfahrungsgemäß strebt jedes makroskopische System einem Gleichgewicht zu. \rightarrow Beschreibung des Systems durch ein Ensemble von Mikrozuständen. Messwerte werden als Ensemble-Mittelwerte berechnet.

Begründungen:

- Messungen benötigen eine gewisse Zeit. In dieser Zeit kann der Mikrozustand durch unvermeidbare Wechselwirkungen mit der Umgebung geändert werden.
- Erdogenhypothese: Ein Mikrozustand kommt allen Ensemblezuständen im Laufe der Zeit beliebig nahe. \rightarrow Ersetze Zeitmittel durch Ensemblemittel.

4.1. Mikrokanonisches Ensemble

Bekannt: – Form und Energie der Mikrozustände

– Gesamtenergie liege im Bereich $[E, E + \Delta E]$

Sei Ω die Zahl der Zustände in $[E, E + \Delta E]$.

Maximiere Entropie \rightarrow Gleichverteilung, $P_\nu = \frac{1}{\Omega}$, $S = k_B \ln \Omega$.

Mikrokanonisches Ensemble im Phasenraum:

Sei $\Omega_{Ph} = \int_{E \leq H \leq E + \Delta E} \prod_j dq_j dp_j$ das zugängliche Phasenraumvolumen.

→ Unendlich viele Zustände. Jedoch folgt aus der Quantenmechanik, dass die Zahl der Mikrozustände $\Omega = \frac{\Omega_{Ph}}{h^{3N}N!}$ ist. (1 Mikrozustand „nimmt den Platz h^{3N} ein“, Faktor $N!$ wegen Ununterscheidbarkeit bei N identischen Teilchen.)

4.2. Temperatur

Betrachte 2 Systeme a, b , die Energie austauschen, aber keine Teilchen. Gesamtenergie E sei festgelegt. Wie verteilt sich die Energie auf a und b ?

$E = E_a + E_b$, Zahl der zugänglichen Zustände: $\Omega_a(E_a), \Omega_b(E_b)$

→ Gesamtentropie $S = S_a + S_b = S_a(E_a) + S_b(E - E_a)$

Maximiere Entropie: $\frac{\partial S}{\partial E_a} = 0$
 $\frac{\partial S_a}{\partial E_a} - \frac{\partial S_b}{\partial E_b} = 0$
 $\rightarrow \frac{\partial S_a}{\partial E_a} = \frac{\partial S_b}{\partial E_b}$

→ Definiere Temperatur eines Systems: $T := \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)^{-1}$

Zwei Systeme sind im thermischen Gleichgewicht, wenn die Temperaturen gleich sind ($T_a = T_b$).

Temperatur skaliert nicht mit der Systemgröße, sie ist eine intensive Größe.

4.3. Kanonisches Ensemble

Es sei ein Schätzwert für die Energie bekannt: $\langle E \rangle$ festgelegt.

→ Maximiere Entropie $S = -k_B \sum_{\nu} P_{\nu} \ln P_{\nu}$ unter den Nebenbedingungen

$$\sum_{\nu} P_{\nu} = 1$$

$$\sum_{\nu} P_{\nu} E_{\nu} = \langle E \rangle$$

$$\delta \left(- \sum_{\nu} P_{\nu} \ln(P_{\nu}) + \lambda \left(1 - \sum_{\nu} P_{\nu} \right) + \beta \left(\langle E \rangle - \sum_{\nu} P_{\nu} E_{\nu} \right) \right) = 0$$

Mit Lagrange-Multiplikatoren λ und β

→ $\sum_{\nu} (\ln(P_{\nu}) + 1 + \lambda + \beta E_{\nu}) \delta P_{\nu} = 0$, δP_{ν} können unabhängig gewählt werden

Definiere: $\alpha := 1 + \lambda$

→ $\ln(P_{\nu}) + \alpha + \beta E_{\nu} = 0$ für alle ν

→ $P_{\nu} = e^{-\alpha - \beta E_{\nu}}$

Normierung: $\sum_{\nu} P_{\nu} = \sum_{\nu} e^{-\alpha - \beta E_{\nu}} = 1$

→ $e^{\alpha} = \sum_{\nu} e^{-\beta E_{\nu}}$

Definiere Zustandssumme $Z := \sum_{\nu} e^{-\beta E_{\nu}}$

Bestimme β über $\langle E \rangle = \sum_{\nu} E_{\nu} \frac{e^{-\beta E_{\nu}}}{Z}$ beziehungsweise $\langle E \rangle = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta}$

Wahrscheinlichkeitsverteilung: $P_{\nu} = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_{\nu}}$ Boltzmann-Verteilung

$e^{-\beta E_{\nu}}$ heißen Boltzmann-Faktoren.

Wert der Entropie für diese Verteilung:

$$\begin{aligned} S &= -k_B \sum_{\nu} P_{\nu} \ln(P_{\nu}) \\ &= -k_B \sum_{\nu} \ln\left(\frac{e^{-\beta E_{\nu}}}{Z}\right) \\ &= k_B \sum_{\nu} \frac{e^{-\beta E_{\nu}}}{Z} \beta E_{\nu} + k_B \sum_{\nu} \frac{e^{-\beta E_{\nu}}}{Z} \ln Z \\ &= k_B \beta \langle E \rangle + k_B \ln Z; \text{ Betrachte } \frac{\partial S}{\partial \langle E \rangle} = k_B \beta + k_B \langle E \rangle \frac{\partial \beta}{\partial \langle E \rangle} + k_B \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial \langle E \rangle} \end{aligned}$$

Definiere $T := \left(\frac{\partial S}{\partial \langle E \rangle}\right)^{-1}$ (analog zu Abschnitt 4.2)

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z = -k_B T \ln Z$$

$$\rightarrow T = \frac{1}{k_B \beta}, \quad \beta = \frac{1}{k_B T}, \quad S = \frac{\langle E \rangle}{T} - \frac{F}{T}, \quad F = \langle E \rangle - TS$$

Bezeichnungen: $\langle E \rangle$ innere Energie, auch einfach E , U

T Temperatur

F freie Energie, Helmholtz-Energie

S Entropie, Clausius-Entropie, Boltzmann-Entropie

(Maximalwert der Gibbs-Entropie)

Alternative Herleitung: Mikrokanonisches Ensemble für Gesamtsystem aus System

+ (großes) Wärmebad

4.4. Gleichgewicht in der Quantenstatistik

Zeitentwicklung der Dichtematrix: $i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = [H, \rho]$

Gleichgewicht: $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \rightarrow [H, \rho] \stackrel{!}{=} 0$

Vertauschende Operatoren besitzen gemeinsame Eigenzustände.

\rightarrow Energieeigenzustände $|\Phi_j\rangle$ mit $H|\Phi_j\rangle = E_j|\Phi_j\rangle$ sind auch Eigenzustände von ρ .

\rightarrow Konstruiere Dichtematrix: $\rho = \sum_j P_j |\Phi_j\rangle \langle \Phi_j|$

$$\text{mit } \sum_j P_j = 1, \langle \Phi_j | \Phi_k \rangle = \delta_{jk}, \text{Tr}(\rho \ln(\rho)) = \sum_j P_j \ln(P_j)$$

\rightarrow Herleitung durch Entropiemaximierung wie in 4.1, 4.3

Kanonisches Ensemble:

$$\rho = \sum_j \frac{e^{-\beta E_j}}{Z} |\Phi_j\rangle \langle \Phi_j| = \sum_j \frac{e^{-\beta H}}{Z} |\Phi_j\rangle \langle \Phi_j|$$

$$\rightarrow \boxed{\rho = \frac{e^{-\beta H}}{Z}} \text{ wobei } \beta = \frac{1}{k_B T}, Z = \sum_j e^{-\beta E_j} = \sum_j \langle \Phi_j | e^{-\beta H} | \Phi_j \rangle$$

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

$$\text{Energie: } U = \langle H \rangle = \text{Tr}(\rho H) = \frac{1}{Z} \text{Tr}(e^{-\beta H} H) = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \text{ oder } U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$$

Beispiel: Ein eindimensionaler harmonischer Oszillator

$$E_j = \hbar \omega \left(j + \frac{1}{2} \right)$$

$$Z = \sum_j e^{-\beta E_j} = e^{-\frac{\beta \hbar \omega}{2}} \sum_j e^{-\beta \hbar \omega j} = e^{-\frac{\beta \hbar \omega}{2}} \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}}$$

$$\langle H \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left[-\frac{\beta \hbar \omega}{2} - \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega}) \right] = \frac{\hbar \omega}{2} + \frac{\hbar \omega e^{-\beta \hbar \omega}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} = \hbar \omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega}} \right)$$

4.5. Ideales Gas (unterscheidbare Teilchen)

Betrachte abgeschlossenes System mit fester Teilchenzahl N , festem Volumen V , Teilchenmasse m .

(Begriffe abgeschlossen, isoliert – kein Austausch von Energie oder Materie mit Umgebung)

geschlossen – Austausch von Energie, aber kein Austausch von Materie

offen – Austausch von Energie und Materie mit Umgebung)

$$\text{Hamiltonfunktion beziehungsweise -Operator: } H = \sum_{j=1}^{3N} p_j^2 + V_{\text{Wand}}$$

Klassisch: Koordinaten begrenzt durch Volumen V , Impulse $-\infty < p_j < \infty$

Quantenmechanisch: nur bestimmte Impulse erlaubt. Eigentlich Potentialtopfzustände, aber Analyse

kann für große Energien durch Verwendung periodischer Randbedingungen

vereinfacht werden. Annahme $V = L^3$ (Würfel).

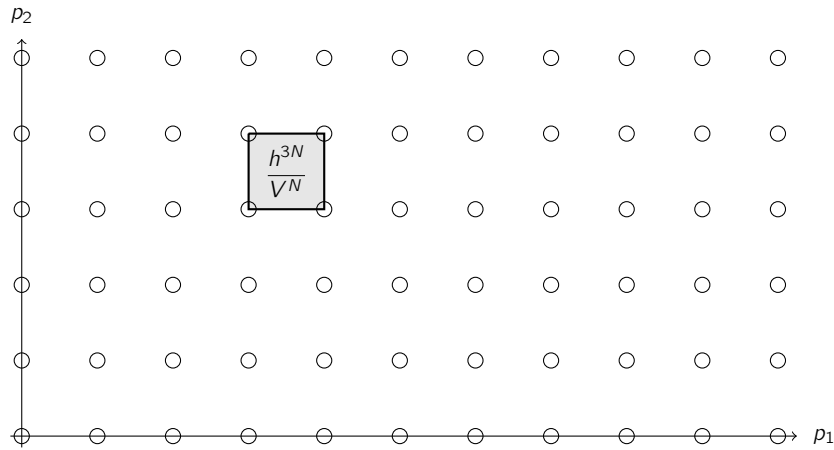
$$\rightarrow \psi(q_j) \stackrel{!}{=} \psi(g_j + L)$$

$$\rightarrow \text{Impulse } p_j = \hbar k_j = \hbar \frac{2\pi}{L} n_j, j = 1, \dots, 3N \text{ in Wellenfunktion } \phi \sim \prod_{j=1}^3 N e^{ip_j \cdot q_j}.$$

$$\rightarrow 1 \text{ Zustand nimmt das Impulsraumvolumen } \left(\frac{2\pi \hbar}{L} \right)^{3N} \text{ ein.}$$

$$\rightarrow \text{In ein Phasenraumvolumen } \Omega_{Ph} \text{ passen } \frac{\Omega_{Ph}}{h^{3N}} \text{ Zustände.}$$

$$\text{Energien: } E_0 \frac{1}{2m} \left(\frac{2\pi \hbar}{L} \right)^2 \sum_{j=1}^{3N} n_j^2$$



4.5.1. Mikrokanonische Behandlung

Zustände mit Energie $\leq E$ liegen im $3N$ -dimensionalen Impulsraum innerhalb einer Kugel mit Radius

$$R = \sqrt{2mE}, \text{ Volumen einer } D\text{-dimensionale Kugel: } K_D = \frac{\pi^{\frac{D}{2}}}{\Gamma\left(\frac{D}{2} + 1\right)} R^D$$

mit Gammafunktion $\Gamma(x) = \int_0^\infty t^{x-1} e^{-t} dt$.

Betrachte gerade $D \rightarrow \Gamma\left(\frac{D}{2} + 1\right) = \left(\frac{D}{2}\right)!$

Gesucht: Anzahl der Zustände mit Energien in $[E - \Delta E, E]$

$$\triangleq \text{Kugelschale mit Dicke } \Delta R \approx \frac{m}{\sqrt{2mE}} \cdot \Delta$$

$$\triangleq \text{Volumen } \frac{\partial K_D}{\partial R} \cdot \Delta R = \frac{D \cdot K_D}{R} \cdot \Delta R =: \Delta K_D$$

$$\frac{\Delta K_D}{K_D} = D \frac{\Delta R}{R}, \text{ das heißt für } D = 3N \rightarrow \infty \text{ liegt fast das ganze Kugelvolumen am Rand!}$$

$$\rightarrow \Delta K_D \approx K_D$$

$$\rightarrow \text{Anzahl der Zustände: } \Omega = \frac{K_{3N} V^N}{h^{3N}} = \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!} (2mE)^{\frac{3N}{2}} \frac{V^N}{h^{3N}}$$

Entropie: $S = k_B \ln \Omega$

Verwende Stirling-Formel $\ln\left(\left(\frac{3N}{2}\right)!\right) \underset{N \rightarrow \infty}{=} \frac{3N}{2} \ln\left(\frac{3N}{2}\right) - \frac{3N}{2}$

$$\rightarrow S = k_B \ln\left((2\pi mE)^{\frac{3N}{2}} \frac{V^N}{h^{3N}}\right) - k_B \cdot \frac{3N}{2} \ln\left(\frac{3N}{2}\right) + k_B \cdot \frac{3N}{2}$$

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

$$\rightarrow E = \frac{3h^2}{4\pi m} \frac{N}{V^{\frac{2}{3}}} e^{\frac{2S}{3k_B N} - 1} \text{ Innere Energie}$$

$$T^{-1} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{\partial}{\partial E} \left(k_B N \ln \left(E^{\frac{3}{2}} \right) \right) = k_B N \cdot \frac{3}{2} \frac{1}{E}$$

$$\rightarrow E = \frac{3}{2} k_B T$$

$$N = \text{Teilchenzahl} = \text{Molzahl} \cdot \frac{R}{k_B} \rightarrow E = \frac{3}{2} nRT.$$

Wärmekapazität: $C := \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_{N,V} = \frac{3}{2} N k_B$

Anschaulich: Jedes Teilchen trägt mittlere Energie $\frac{3}{2} k_B T$

Dies ist ein Spezialfall des Äquipartitionstheorems, welches besagt, dass ein Freiheitsgrad, der quadratisch in die Hamiltonfunktion eingeht (hier jede Impulskomponente) im Gleichgewicht und bei hohen Temperaturen die Energie $\frac{k_B T}{2}$ trägt.

4.5.2. Kanonische Behandlung

Impulse $p_1, \dots, p_{3N} \rightarrow$ Energie $E = \sum_{j=1}^{3N} \frac{p_j^2}{2m}$

Boltzmannverteilung: $P(E) = \frac{e^{-\beta E}}{Z}$

mit $Z = \sum e^{-\beta E} = \int \prod_j dq_j dp_j \frac{1}{h^{3N}} e^{-\beta \frac{(p_1^2 + \dots + p_{3N}^2)}{2m}}$

$\rightarrow Z = Z_1^{3N}$ mit $Z_1 = \int dq \int_{-\infty}^{\infty} dp \frac{1}{h} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} = \frac{L}{h} \sqrt{2\pi m k_B T}$

Entropie: $S = k_B \beta \langle E \rangle + k_B \ln Z$

mit $\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -3N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 = -3N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \sqrt{\frac{1}{\beta}} = \frac{3}{2} N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \beta = \frac{3}{2} N \frac{1}{\beta}$

$\rightarrow \boxed{\langle E \rangle = \frac{3}{2} N k_B T}$

$\rightarrow S = \frac{3}{2} N k_B + k_B \ln Z = \frac{3}{2} N k_B + 3N k_B \ln \left(\sqrt{2\pi m k_B T} \frac{L}{h} \right)$

$\rightarrow \boxed{S = \frac{3}{2} N k_B + N k_B \ln \left[\frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}} \right]}$

(identisch zum Ergebnis beim mikrokanonischen Ensemble)

Beachte: Für diesen Ausdruck gilt $S \xrightarrow{T \rightarrow 0} -\infty$, Widerspruch zur Definition der Entropie ($S \geq 0$).

Grund: Einteilung des Phasenraums in volumina h^{3N} ist nur bei großen Temperaturen (klassischer Limes) richtig.

4.5.3. Gibbsches Paradoxon

Entropie S muss eine extensive Größe sein, das heißt bei Skalierung der Systemgröße

$N \rightarrow \alpha N, V \rightarrow \alpha V$ muss gelten $S \rightarrow \alpha S$.

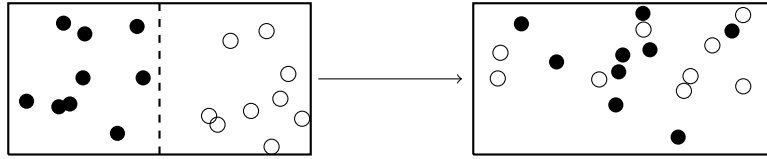
Für die Entropie in 4.5.2, 4.5.1 gilt jedoch:

$$S \rightarrow \alpha S + \alpha N k_B \ln \alpha \quad (N = \text{Teilchenzahl})$$

\rightarrow Beim Zusammenführen zweier Gase zu einem neuen System gibt es eine Mischentropie („Zunahme der Unordnung“)

Erklärung: – Teilchen wurden als unterscheidbar angenommen.

– Mischentropie ist sinnvoll beim Mischen verschiedener Gase:



Bei gleichen Gasen darf es keine Mischentropie geben.

→ Korrektur der Anzahl der Zustände: $\Omega \rightarrow \frac{1}{N!}\Omega, Z \rightarrow \frac{1}{N!}Z$

$N!$ berücksichtigt die Ununterscheidbarkeit im Fall, dass alle Teilchen verschiedene Einteilchenzustände $(\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)$ besetzen, also bei genügend hohen Temperaturen.

$$\rightarrow Z = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \sqrt{2\pi m k_B T}^{3N}, \langle E \rangle = \frac{3}{2} N k_B T$$

$$S = k_B \beta \langle E \rangle + k_B \ln Z = \frac{3}{2} N k_B + k_B \ln \left(\frac{V^N}{h^{3N}} \sqrt{2\pi m k_B T}^{3N} \right) - k_B \ln(N!)$$

Stirling $\rightarrow -k_B \ln(N!) \approx -k_B N \ln(N) + k_B N$

$$\rightarrow S = \frac{5}{2} N k_B + N k_B \ln \left[\left(\frac{V}{N} \right) \frac{1}{h^3} \sqrt{2\pi m k_B T}^3 \right] \quad \underline{\text{extensiv}}$$

4.6. Äquipartitionstheorem und Virialsatz

Klassisches System mit Phasenraumvariablen x_j (q_j oder p_j) und Hamiltonfunktion $H = \sum_n \sum_{j=1}^f a_{j,n} x_j^n$;

Verwende kanonisches Ensemble.

$$\text{Betrachte } \left\langle x_j \frac{\partial H}{\partial x_k} \right\rangle = \frac{1}{Z_{Ph}} \int e^{-\beta H} x_j \frac{\partial H}{\partial x_k} d\Gamma, \quad Z_{Ph} = \int e^{-\beta H} d\Gamma$$

$$\left\langle x_j \frac{\partial H}{\partial x_k} \right\rangle = -\frac{1}{\beta Z_{Ph}} \int x_j \frac{\partial e^{-\beta H}}{\partial x_k} d\Gamma = -\frac{1}{\beta Z_{Ph}} \left[\int \frac{\partial}{\partial x_k} (x_j e^{-\beta H}) d\Gamma - \int \delta_{jk} e^{-\beta H} d\Gamma \right]$$

Gauß: $\int \frac{\partial}{\partial x_k} (x_j e^{-\beta H}) d\Gamma = \oint x_j e^{-\beta H} \vec{e}_k \cdot d\vec{A} = 0$, falls $e^{-\beta H} \rightarrow 0$ genügend schnell.

Dies ist insbesondere erfüllt für $n = 2$.

$$\rightarrow \left\langle x_j \frac{\partial H}{\partial x_k} \right\rangle = \frac{1}{\beta Z_{Ph}} \delta_{jk} \int e^{-\beta H} d\Gamma = k_B T \delta_{jk}$$

$$\rightarrow \left\langle x_j \frac{\partial H}{\partial x_k} \right\rangle = 0 k_B T \delta_{jk} \quad \underline{\text{allgemeines Äquipartitionstheorem}}$$

$$\text{Ideales Gas: } H = \sum_{j=1}^{3N} \frac{p_j^2}{2m}, \quad \left\langle p_j \frac{\partial H}{\partial p_j} \right\rangle = 2 \cdot \left\langle \frac{p_j^2}{2m} \right\rangle = k_B T$$

$$\rightarrow \left\langle \frac{p_j^2}{2m} \right\rangle = \frac{k_B T}{2}$$

$$\text{Allgemeiner: } H = \sum_{j=1}^{3N} \frac{p_j^2}{2m} + V$$

$$\sum_j \left\langle p_j \frac{\partial H}{\partial p_j} \right\rangle = 2 \langle E_{kin} \rangle = 3Nk_B T$$

$$\sum_j \left\langle q_j \frac{\partial H}{\partial q_j} \right\rangle = \sum_j \left\langle q_j \frac{\partial H}{\partial q_j} \right\rangle = 3Nk_B T$$

$$\rightarrow \boxed{\langle E_{kin} \rangle = \frac{1}{2} \sum_j \left\langle q_j \frac{\partial H}{\partial q_j} \right\rangle = -\frac{1}{2} \sum_j \langle q_j F_j \rangle} \quad (\text{Virialsatz})$$

Für jeden Freiheitsgrad, der quadratisch in die Hamiltonfunktion eingeht (kinetische Energie $\frac{p_j^2}{2m}$ oder harmonisches Potential $\frac{1}{2}kq_j^2$), erhält man die mittlere Energie $\frac{k_B T}{2}$.

Dies gilt nicht in Quantensystemen, zum Beispiel harmonischer Oszillator:

$$\langle H \rangle = \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{-\beta\hbar\omega} - 1} \right) \approx \begin{cases} \frac{\hbar\omega}{2} + \hbar\omega e^{-\beta\hbar\omega} \approx \frac{\hbar\omega}{2} & , \quad T \rightarrow 0 \\ \frac{\hbar\omega}{2} + k_B T \approx k_B T & , \quad T \rightarrow \infty \end{cases}$$

Für große T : Äquipartitionstheorem gültig

Für kleine T : Freiheitsgrade sind „eingefroren“.

Virialsatz ist auch quantenmechanisch gültig, zum Beispiel Teilchen im Coulombpotential:

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}|}, \quad 2 \langle E_{kin} \rangle = - \langle E_{Pot} \rangle.$$

4.7. Großkanonisches Ensemble

Betrachte offenes System; keine feste Teilchenzahl, aber Erwartungswert $\langle N \rangle$ sei vorgegeben.

Beispiele: Flüssigkeit + Dampf, Hohlraum mit Wärmestrahlung, chemische Reaktionen

Nebenbedingungen für Wahrscheinlichkeiten P_j :

$$\sum_j P_j = 1, \quad \sum_j P_j E_j = \langle E \rangle, \quad \sum_j P_j N_j = \langle N \rangle$$

\rightarrow 3 Lagrangemultiplikatoren α, β, γ

\rightarrow Wahrscheinlichkeiten $P_j = e^{-\alpha - \beta E_j - \gamma N_j}$

$$\sum_j P_j = 1 \rightarrow e^\alpha = \sum_j e^{-\beta E_j - \gamma N_j} =: Z_G \quad (\text{großkanonische Zustandssumme})$$

Definiere $\mu := -\frac{\gamma}{\beta}$ chemisches Potential

$$\rightarrow \boxed{P_j = \frac{1}{Z_G} e^{-\beta(E_j - \mu N_j)}}, \quad \boxed{Z_G = \sum_j e^{-\beta(E_j - \mu N_j)}} \quad \text{mit } \beta = \frac{1}{k_B T}$$

(Bei mehreren Teilchensorten können mehrere Nebenbedingungen $\langle N_A \rangle, \langle N_B \rangle, \dots$ spezifiziert werden.

\rightarrow Mehrere μ_a, μ_B, \dots)

Großkanonische Entropie:

$$S_G = -k_B \sum_j P_j \ln(P_j) = k_B \sum_j \frac{e^{-\beta(E_j - \mu N_j)}}{Z_G} \beta (E_j - \mu N_j) + k_B \sum_j \frac{e^{-\beta(E_j - \mu N_j)}}{Z_G} \cdot \ln(Z_G)$$

$$\rightarrow S_G = k_B \beta \langle E - \mu N \rangle + k_B \ln(Z_G)$$

Definiere großkanonisches Potential: $\Phi := k_B T \ln(Z_G)$

→ $\Phi = \langle E \rangle - T S_G - \mu \langle N \rangle$ (analog zur freien Energie beim kanonischen Ensemble)

5. Thermodynamik

5.1. Zustände

Im folgenden bedeutet Zustand in der Regel: Gleichgewichts-Makrozustand,

- zeitlich unveränderlich, wenn äußere Parameter nicht verändert werden,
- gekennzeichnet durch einige makroskopische Angaben (Energie, Volumen, ...)

Zustandsgrößen: Größen, die in einem Zustand eindeutig festgelegt sind, zum Beispiel Energie, Entropie, Volumen, ...; nicht: Arbeit, Wärme. Es gibt intensive/ extensive Zustandsgrößen.

Zustandsvariable: Ein Satz von Zustandsgrößen, der ausreicht, um alle anderen Zustandsgrößen eindeutig festzulegen. Beispiel: Ideales Gas mit Variablen E, V, N ; oder alternativ T, V, N ; und so weiter.

5.2. Arbeit und Wärme

Unterteile Zustandsgrößen in äußere Parameter (Kontrollparameter) (können vom Experimentator willkürlich von außen eingestellt werden, zum Beispiel Volumen, gegebenenfalls Teilchenzahl) und andere, innere Größen, die auch von den inneren Eigenschaften abhängt. Oft genügt neben den äußeren Parametern eine weitere Variable (zum Beispiel Temperatur), um den Zustand festzulegen („einfaches System“).

Energie kann auf zwei Arten geändert werden:

- Arbeit: Veränderung der Kontrollparameter
- Wärme: Energieübertragung ohne Änderung der Kontrollparameter

Arbeit: $\delta W = f \cdot dX$ f intensiv, X extensiv (für kontrollierte, reversible Arbeit)

Beispiele:

- 1) Gas: Expansionsarbeit $\delta W = -F dX = -\frac{F}{A} A dx = -p dV$ mit Druck $p = \frac{F}{A}$, Kraft des Systems auf Wand. $\delta W > 0$, wenn $dV > 0$



- 2) Gummiband: Dehnungsarbeit $\delta W = F \cdot dl$, dl : Längenänderung, $f > 0$: Von außen angewandte Kraft
Hier: $\delta W > 0$, wenn $dl > 0$

- 3) Magnetisches System: $\delta W = \vec{B} \cdot d(\vec{M}V)$ \vec{B} : magnetische Flussdichte, $\vec{M}V$: Magnetisierung (hier

magnetisches Moment pro Volumen)

4) Chemische Arbeit: $\delta W = \mu dN$

1. Hauptsatz der Thermodynamik:

Es gibt in jedem System eine extensive Zustandsgröße „innere Energie“ (E oder U), die beim abgeschlossenen System erhalten bleibt und sich gemäß $dE = \delta W + \delta Q$ verhält.

(Kann als Energieerhaltungssatz beziehungsweise Definition von Wärme aufgefasst werden. Schreibweise „ dE “ deutet an, dass E eine Zustandsgröße ist und daher dE ein exaktes Differential ist.)

Mikroskopische Interpretation

$$\text{Energie } E = \langle E \rangle = \sum_j P_j E_j$$

$$\rightarrow dE = \sum_j P_j dE_j + \sum_j E_j dP_j$$

$$\text{Arbeit: } \sum_j P_j dE_j$$

$$\text{Wärme: } \sum_j E_j dP_j$$

$$\sum_j P_j dE_j = \sum_j P_j \frac{\partial E_j}{\partial V} dV = -p dV \text{ mit } -p := \sum_j P_j \frac{\partial E_j}{\partial V}$$

(wenn E_j nur von V abhängig; gilt zum Beispiel nicht für Arbeit mit Reibungsverlusten, zum Beispiel Rühren)

\rightarrow Arbeit $\hat{=}$ Änderung der Energieniveaus E_j

\rightarrow Wärme $\hat{=}$ Änderung der Besetzungswahrscheinlichkeiten P_j

Achtung: Die geänderten P_j , E_j entsprechen hier nicht unbedingt einem Gleichgewichtszustand. Ein solcher muss sich erst einstellen.

5.3. Thermodynamische Prozesse

Prozess = Änderung von Zustandsgrößen

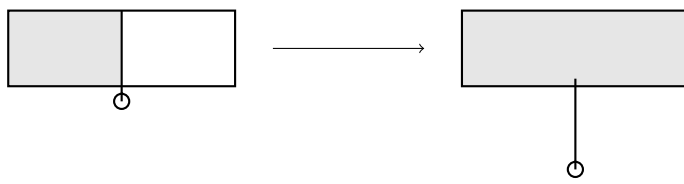
Quasistatischer Prozess: langsam genug, so dass System immer im Gleichgewicht ist; das heißt langsamer als die Relaxationszeit des Systems

\rightarrow Abfolge von Gleichgewichtszuständen

Reversibler Prozess: umkehrbar; genauer (Plancksche Definition): es ist möglich, den Prozess rückgängig zu machen und dazu auch alle benutzten Hilfsmittel in den Anfangszustand zu versetzen.

Adiabatischer Prozess: ohne Wärmeaustausch; thermisch isoliertes System

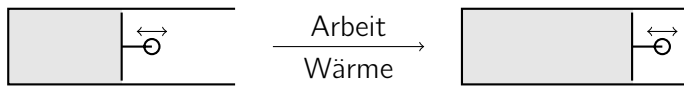
Beispiele:



plötzliche Expansion

nicht quasistatisch

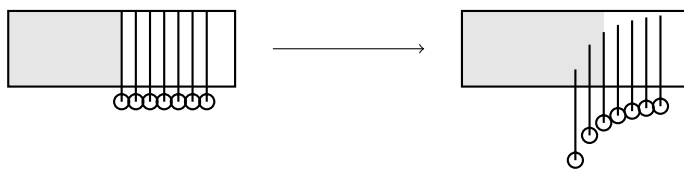
nicht reversibel



quasistatisch

und reversibel

(bei langsamer Bewegung)

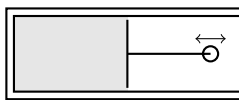


quasistatisch,

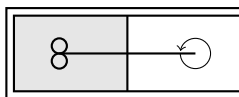
nicht reversibel

Adiabatischer Prozess: muss „schnell genug“ ablaufen, um Wärmeaustausch zu verhindern.

Beispiele:



reversible, adiabatische Arbeit $\delta W \leq 0$



Rührarbeit, adiabatisch und irreversibel $\delta W > 0$

Achtung: In anderen Gebieten, besonders Quantenmechanik, bedeutet „adiabatisch“ einen langsamen, reversiblen Prozess, bei dem die Besetzungswahrscheinlichkeiten konstant bleiben.

5.4. Temperatur

Empirisch: Systeme in Kontakt (diathermische Wände) können Wärme austauschen.

Thermisches Gleichgewicht: kein Netto-Austausch von Wärme

Nullter Hauptsatz:

Wenn Systeme A , B im thermischen Gleichgewicht sind, sowie B , C ebenso, dann sind auch A , C im thermischen Gleichgewicht.

→ Ermöglicht die Definition der Temperatur durch Einteilen der physikalischen Systeme in Äquivalenzklassen von Systemen im thermischen Gleichgewicht ($\hat{=}$ gleiche Temperatur).

→ Empirische Temperatur

→ im Einklang mit der statistischen Definition $T^{-1} := \frac{\partial S}{\partial E}$.

5.5. Differentiale

Betrachte Funktion $f : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$

Totales Differential: $df = \sum_j \frac{\partial f}{\partial x_j} dx_j$ ($x = (x_1, \dots, x_n) \in \mathbb{R}^n$)

Anschaulich: Änderung von f bei kleinen Änderungen dx_j .

Saubere Definition: df ist eine lineare Abbildung $\mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$, die im Limes $dx \rightarrow 0$ die Abbildung $f(x_0 + dx) - f(x_0)$ approximiert. Hier sind $x_0, dx \in \mathbb{R}^n$.

Kurvenintegral:

Differential df
 Kurve $C : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}^n; \tau \mapsto x(\tau)$ $\left. \vphantom{\begin{matrix} df \\ C \end{matrix}} \right\} \rightarrow \int_C df = \int_{\tau_1}^{\tau_2} \sum_j \frac{\partial f}{\partial x_j} \dot{x}_j d\tau$

mit $\dot{x}_j = \frac{dx_j}{d\tau}$

$\int_C df = f(x(\tau_2)) - f(x(\tau_1))$ wegunabhängig

Verallgemeinerung: Ersetze $\frac{\partial f}{\partial x_j}$ durch Funktionen $g_j : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$, die nicht unbedingt partielle Ableitungen

einer Funktion sind. → im Allgemeinen $\frac{\partial g_s}{\partial x_k} \neq \frac{\partial g_k}{\partial x_s}$.

→ Definiere Differentialform („1-Form“, „Pfaffsche Form“):

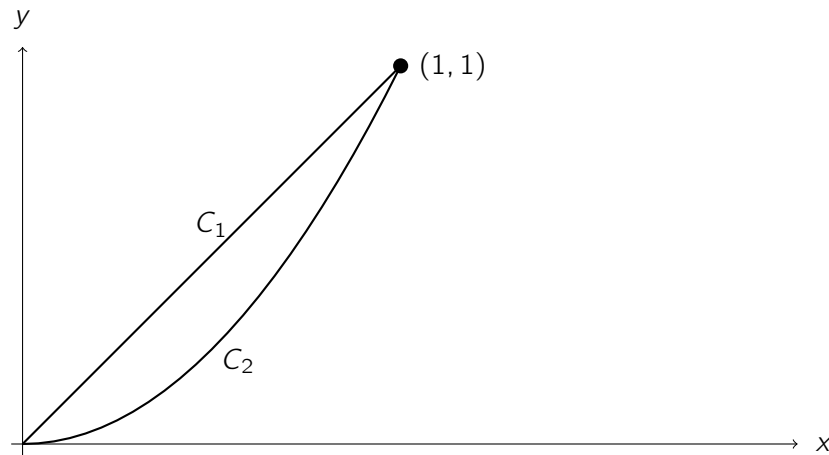
$\delta G := \sum_j g_j dx_j \rightarrow$ Kurvenintegrale $\int_C \delta G = \int_{\tau_1}^{\tau_2} \sum_j g_j \dot{x}_j d\tau$.

„ δG “ ist nur Schreibweise und impliziert nicht die Existenz einer Funktion G . Wenn jedoch $\frac{\partial g_j}{\partial x_k} = \frac{\partial g_k}{\partial x_j}$

$\forall j, k$, dann ist δG ein exaktes Differential und wir können schreiben $\delta G = dG$, $g_j = \frac{\partial G}{\partial x_j}$. (Hier wurde angenommen, dass Definitionsbereich einfach geschlossen ist.) Dann heißt G Potential zu δG . Kurvenintegrale im Allgemeinen wegunabhängig.

Beispiel:

$\delta G = y dx + dy$, $g_x = y$, $g_y = 1$, $\frac{\partial g_y}{\partial x} = 0$, $\frac{\partial g_x}{\partial y} = 1$



$$C_1: \tau \in [0, 1] \quad x(\tau) = \tau \quad y(\tau) = \tau \quad \int_{C_1} \delta G = \int_0^1 (g_x \dot{x} + g_y \dot{y}) d\tau = \int_0^1 (y \cdot 1 + 1) d\tau = \frac{3}{2}$$

$$C_2: \tau \in [0, 1] \quad x(\tau) = \tau \quad y(\tau) = \tau^2 \quad \int_{C_2} \delta G = \int_0^1 (y \cdot 1 + 2\tau) d\tau = \int_0^1 (\tau^2 + 2\tau) d\tau = \frac{4}{3}$$

Rechenregeln ($a, b \in \mathbb{R}$ konstant): $da = 0$, $d(af + bg) = a df + b dg$, $d(fg) = g df + f dg$

$\lambda(x)$ (überall $\neq 0$) heißt integrierender Faktor von δG , wenn $\lambda \delta G$ ein exaktes Differential ist. Dann gilt

$$\frac{\partial}{\partial x_j} \lambda g_k = \frac{\partial}{\partial x_k} \lambda g_j.$$

Beispiel: $e^x (y dx + x dy) = de^x y$

$$\text{In 3 Dimensionen: } \delta G = \vec{g} \cdot d\vec{x}, \quad \vec{g} = \begin{pmatrix} g_1 \\ g_2 \\ g_3 \end{pmatrix}, \quad d\vec{x} = \begin{pmatrix} dx_1 \\ dx_2 \\ dx_3 \end{pmatrix}$$

Exakt, wenn $\vec{\nabla} \times \vec{g} = 0$.

Integrierender Faktor existiert, wenn $\vec{\nabla} \times \lambda \vec{g} = \lambda \vec{\nabla} \times \vec{g} - \vec{g} \times \vec{\nabla} \lambda = 0$ mit $\lambda \neq 0$. $\rightarrow \vec{g} \cdot \lambda \vec{\nabla} \times \vec{g} = 0 \rightarrow$

$$\boxed{\vec{g} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{g} = 0} \quad (\text{Frobenius-Bedingung})$$

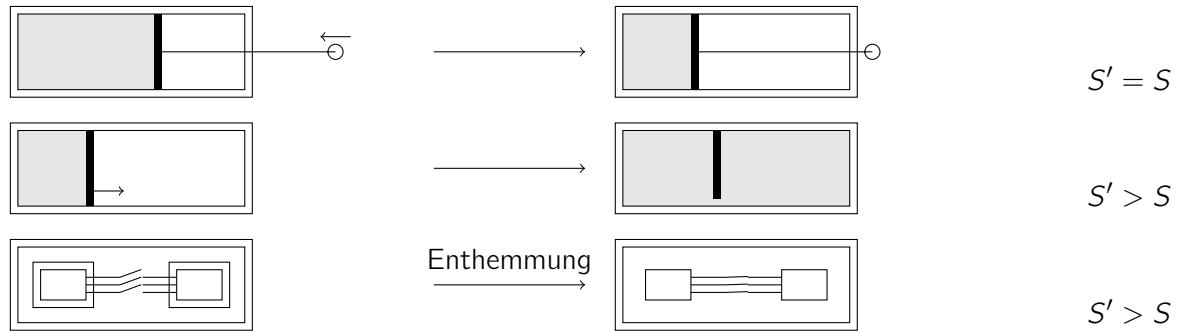
5.6. Entropie und 2. Hauptsatz

Empirisch gilt in adiabatisch eingeschlossenen Systemen: Es gibt reversible und irreversible Prozesse.

\rightarrow Fasse alle (Gleichgewichts-)Zustände, die durch reversible Prozesse ineinander Überführt werden können, zu einer Äquivalenzklasse zusammen und führe eine Zustandsgröße S ein (empirische Entropie), die für alle Zustände der Äquivalenzklasse denselben Wert hat.

Ordnungsschema: S so gewählt, dass S durch irreversible Prozesse erhöht wird (Konvention).

Bei der Wegnahme von einschränkenden Bedingungen („Enthemmung“) strebt das System dem Zustand höchster Entropie zu (im Einklang mit dem Prinzip der maximalen Entropie der Statistischen Physik).



2. Hauptsatz:

Es gibt eine Extensive Zustandsgröße, Entropie S , die im adiabatisch eingeschlossenen System nicht abnehmen kann: $\Delta S \geq 0$,

Häufig wird angenommen, dass S eine streng monoton wachsende Funktion $S(E, X)$ der Energie und der extensiven Parameter X ist, damit S nach E auflösbar ist: $E(S, X)$. Dies schließt negative Temperaturen aus.

Für quasistatische Prozesse: S kann (wie alle anderen Zustandsgrößen) als Funktion eines Satzes von Zustandsvariablen geschrieben werden.

→ $dS(E, X) = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_X dE + \left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_E dX$ ($\left(\frac{\partial a}{\partial b}\right)_c$ = partielle Ableitung bei festem c), $\frac{1}{T} := \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_X$

Für kontrolliert und reversibel zugeführte Arbeit gilt: $\delta W = f dX$. Zusätzlich adiabatisch ($\delta Q = 0$),

dann gilt: $dE = \delta W = f dX$. Reversibel + adiabatisch: $dS = 0$, $dE = f dX \rightarrow \frac{1}{T} f dX + \left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_E dX = 0$

→ $\frac{f}{T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_E$

Alternativ: Definiere f über $\frac{f}{T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_E$ und folgere daraus $\delta W = f dX$, wenn $dS = 0$ und $\delta Q = 0$.

$$\rightarrow dS = \frac{dE}{T} - \frac{f}{T} dX \quad \left. \vphantom{\frac{dE}{T}} \right\} \text{Gibbsche}$$

Umstellen → $dE = T dS + f dX$ Fundamentalfom

Für reversible Prozesse mit Wärmeaustausch gilt: $dE = \delta Q + f dX$

→ $dS = \frac{\delta Q}{T}$ ($\frac{1}{T}$ ist integrierender Faktor.)

Adiabatische Arbeit δW_{nr} , die nicht die Form $f dX$ hat: $dS \geq 0$, $dE = \delta W_{nr}$, $dX = 0 \rightarrow \delta W_{nr} \geq 0$.

Das heißt falls $\delta W_{nr} \neq 0$, dann $dS > 0$ (irreversibel) und $\delta W_{nr} > 0$ (\nexists Perpetuum mobile 2. Art).

Nichtreversibler Prozess mit Wärmeaustausch: $dS > \frac{\delta Q}{T}$.

→ Formulierung des 2. Hauptsatzes für Prozesse mit Wärme: $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$.

Ein allgemeiner Prozess mit konstanter Entropie heißt isentrop.

Beispiel: Gas mit Energie E , Volumen V .

$$\rightarrow dE = T dS - p dV \text{ beziehungsweise } dS = \frac{dE}{T} + \frac{p}{T} dV$$

$$\text{mit Druck } p = T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E$$

$$\text{Ideales Gas: } S = \frac{5}{2} N k_B + N k_B \ln \left[\frac{V}{N h^3} (2 \pi m k_B T)^{\frac{3}{2}} \right] = \frac{5}{2} N k_B + N k_B \ln \left[\frac{V}{N h^3} \left(2 \pi m \frac{2E}{3V} \right)^{\frac{3}{2}} \right]$$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E = \frac{N k_B}{V} \rightarrow \boxed{pV = N k_B T} \text{ thermische Zustandsgleichung}$$

$$\text{Wärmekapazitäten: } C = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right) = \frac{T dS}{dT} = T \frac{\partial S}{\partial T}$$

$$\text{konstantes Volumen: } C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V; \text{ konstanter Druck: } C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \neq \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p;$$

$$\text{Ideales Gas: } C_V = \frac{3}{2} N k_B; C_p = \frac{5}{2} N k_B$$

Betrachte im Folgenden System mit extensiven Variablen V, N („einkomponentiges Fluidum“). $\rightarrow S = S(E, V, N)$.

Auflösen nach $E \rightarrow E = E(S, V, N)$

$$\text{Totales Differential: } dE = \frac{\partial E}{\partial S} dS + \frac{\partial E}{\partial V} dV + \frac{\partial E}{\partial N} dN = T dS - p dV + \mu dN \text{ da } \frac{\partial E}{\partial S} = \frac{1}{\frac{\partial S}{\partial E}} = T; \frac{\partial E}{\partial V} = -p$$

$$(\text{Druck}); \frac{\partial E}{\partial N} = \mu \text{ (chemisches Potential)}$$

Einschub: Rechenregeln für partielle Ableitungen

Betrachte $z(x, y)$, das nach x oder y aufgelöst werden kann. $\rightarrow x(y, z), y(z, x)$

$$1) \text{ Bei festgehaltenem } y \text{ ist } x(y, z) \text{ die Umkehrfunktion von } z(x, y). \rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y = \frac{1}{\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y}}$$

$$2) \left. \begin{aligned} dz &= \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dy + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dx \\ dx &= \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y dz \end{aligned} \right\} \begin{aligned} &\xrightarrow[\text{Spezialfall}]{dz=0} \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy = 0 \\ &dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z dy = 0 \end{aligned}$$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x = 0$$

$$\rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x = -1}$$

$$\rightarrow \boxed{dE = T dS - p dV + \mu dN} \text{ oder } \boxed{dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN}$$

Definition der Temperatur $T = \frac{1}{\frac{\partial S}{\partial E}}$ stimmt mit der statistischen Physik überein.

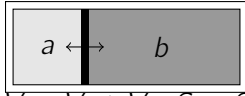
Dort wurde gezeigt, dass für 2 Systeme a, b im thermischen Gleichgewicht gilt: $T_a = T_b$. (Wegen

$$\text{Entropiemaximierung } 0 = \frac{\partial}{\partial E_a} (S_a + S_b) = \frac{\partial S_a}{\partial E_a} - \frac{\partial S_b}{\partial E_b})$$

\rightarrow Temperaturdefinition erfüllt auch die Anforderungen an eine empirische Temperatur (siehe 5.4).

Weitere Arten von Gleichgewicht:

- Zwei Systeme, die Volumen austauschen (das heißt mechanische Wechselwirkung) und Wärme austauschen (thermische Wechselwirkung):



$$V = V_a + V_b, S = S_a + S_b, T_a = T_b$$

$$S \text{ ist maximal} \rightarrow 0 = \frac{\partial S}{\partial V_a} = \frac{\partial S_a}{\partial V_a} - \frac{\partial S_b}{\partial V_b}$$

$$\rightarrow \frac{p_a}{T_a} = \frac{p_b}{T_b} \rightarrow p_a = p_b$$

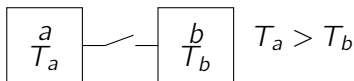
- Zwei Systeme, die Wärme und Teilchen austauschen:

$$T_a = T_b, N = N_a + N_b, S = S_a + S_b \rightarrow \mu_a = \mu_b$$

Beachte: – Volumenaustausch ohne Energieänderung physikalisch wenig sinnvoll, außer wenn $p_b = 0$!

- Bei Volumenaustausch ohne Wärme, aber mit Zulassen irreversibler Arbeit ($\delta W \neq -p dV$):
gleiche Schlussfolgerung $p_a = p_b$

Entropieänderung bei Temperatenausgleich:



$$\text{Wärmekontakt: } \Delta S = S_a(E_a + \Delta E_a) + S_b(E_b + \Delta E_b) - S_a(E_a) - S_b(E_b)$$

$$\text{Differenziell: } dS = \frac{\partial S_a}{\partial E_a} dE_a + \frac{\partial S_b}{\partial E_b} dE_b = \left(\frac{1}{T_a} - \frac{1}{T_b} \right) dE_a$$

$$dS > 0 \text{ (2. Hauptsatz) und } \frac{1}{T_a} - \frac{1}{T_b} < 0$$

Falls $T_a = T_b$: $dS = 0$ trotz $dE \neq 0$ (reversible Wärme).

Analog: Bei zwei Systemen im thermischen Gleichgewicht ($T_a = T_b$) dehnt sich das System mit höherem Druck aus ($\delta V_a > 0$), wenn mechanische Kopplung erlaubt, und Teilchen fließen vom höheren zum niedrigeren chemischen Potential, wenn Teilchenaustausch erlaubt. Prinzip der minimalen Energie: Bei konstanter Entropie (sowie $V = \text{konstant}$, $N = \text{konstant}$) nimmt ein System den Zustand minimaler Energie ein (wennn interne Nebenbedingungen variiert werden können).

Beweis: 1) Betrachte Energieänderung $\delta E^{(1)}$ bei Einführen und Variation einer Nebenbedingung



2) Enthemmung bei abgeschlossenem System $\rightarrow \delta S^{(2)} > 0$.

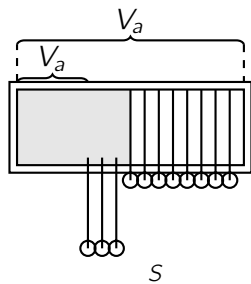
3) Rückführung in den Anfangszustand durch Entnahme von Wärme: $\delta Q^{(3)} = -t dS^{(2)} < 0 \rightarrow \delta E^{(1)} = -\delta Q^{(3)} > 0$.

Beachte: In $dE = T dS - p dV + \mu dN$ kommen nur Zustandsgrößen vor. diese sind zunächst nicht mit den Begriffen Arbeit und Wärme verbunden. Der Zusammenhang ist nicht universell, sondern wird

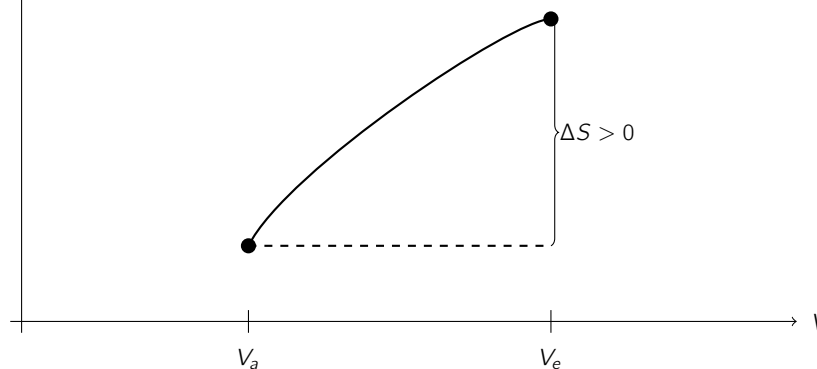
erst durch die Art der Prozessrealisierung festgelegt.

Beispiel: 2 Arten der Realisierung der quasistatischen Ausdehnung bei konstanter Energie

1) Adiabatisch eingeschlossen



2) Mittels „Wärmebad“ und „Arbeitsbad“
(= Reservoir an Wärme/ Arbeit)



$$\begin{aligned} \delta Q &= \delta W = 0 \\ \Delta S_{\text{ges}} &= \Delta S > 0 \\ &\text{(irreversibel)} \\ \Delta S &= \int_{V_a}^{V_e} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E dV = \int_{V_a}^{V_e} \frac{p}{T} dV \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Zu jedem Zeitpunkt:} \\ dE &= \delta Q + \delta W = 0 \\ \delta W &= -p dV \end{aligned}$$

$$dE = T dS - p dV$$

$$\rightarrow dS = -\frac{\delta Q_{\text{res}}}{T} = -dS_{\text{res}}$$

(Temperatur des Wärmebads so zu wählen, dass $T_{\text{res}} = T(E_a, V)$)

$$\rightarrow \Delta S = \int dS = \int_{V_a}^{V_e} \frac{p}{T} dV = - \int dS_{\text{res}} = -\Delta S_{\text{res}}$$

$$\rightarrow \Delta S_{\text{ges}} = 0 \text{ (reversibel)}$$

Zusammenfassung Entropie

- Natürlich ablaufende Prozesse (Streben ins Gleichgewicht) sind irreversibel und bedeuten $\Delta S > 0$
 $\hat{=}$ Entropiemaximierung der statistischen Physik
- Quasistatische Prozesse erfüllen $dE = T dS - p dV + \mu dN$ unabhängig von der Prozessrealisierung (Arbeit/ Wärme)
- Temperaturdefinition $T^{-1} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} \rightarrow$ Gleichgewichtsbedingung $T_a = T_b$.

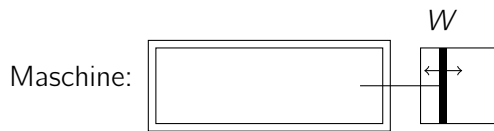
Achtung: Gelegentlich wird „quasistatisch“ (anders als hier) im Sinne von „reversibel“ benutzt.

5.7. Kreisprozesse

Ziel:

- Verrichten von Arbeit durch Umwandlung von Wärme in Arbeit (Wärmekraftmaschine/ Arbeitsmaschine)
- Transport von Wärme durch Arbeitseinsatz (Wärmepumpe, Kältemaschine)

Maximale Arbeit



Anfang $S_0, E_0(S_0)$

Ende $S, E(S)$

(äußere Parameter eventuell unterschiedlich)

$$\rightarrow W = E(S) - E_0(S_0) = W(S, S_0)$$

Arbeit als Funktion der Entropie: $\frac{\partial W}{\partial S} = \frac{\partial E}{\partial S} = T > 0$

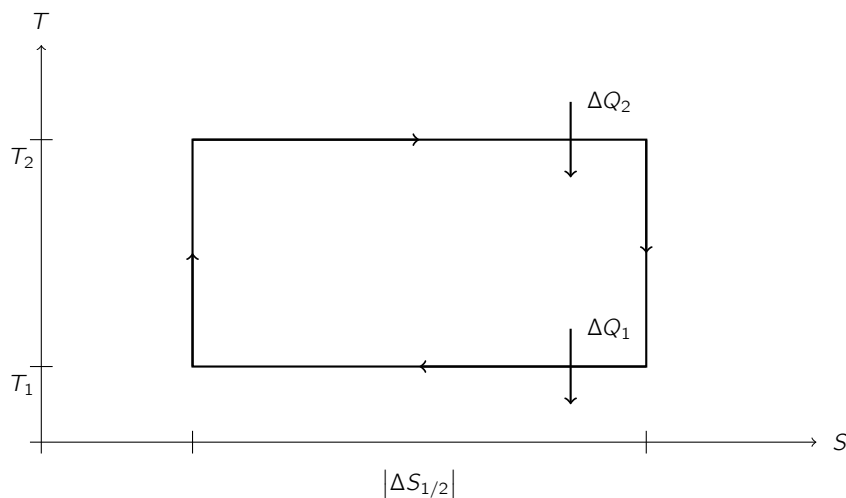
Von der Maschine verrichtete Nutz-Arbeit: $W_N = -W, \frac{\partial W_N}{\partial S} < 0$

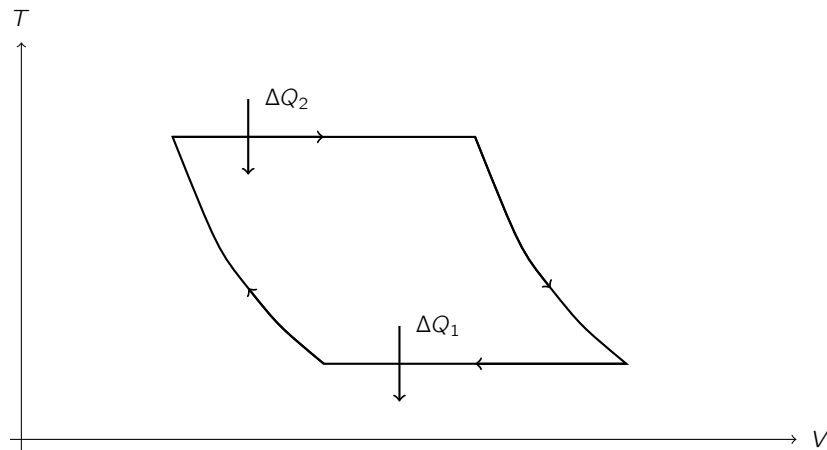
\rightarrow Entropie muss möglichst klein sein, damit W_N maximal.

Idealfall: $S = S_0$

Carnot-Prozess

Kombination aus isothermen (konstante Temperatur) und isentropen Prozessen an einem Hilfssystem (Arbeitsgas, Teil der Maschine). $\Delta Q_1 < 0, \Delta Q_2 > 0$





Hilfssysteme arbeitet zyklisch und reversibel: $\Delta S = \frac{\Delta Q_1}{T_1} + \frac{\Delta Q_2}{T_2} = 0$

$$\rightarrow \Delta Q_1 = -\frac{T_1}{T_2} \Delta Q_2$$

Gewonnene Arbeit: $W_N = \Delta Q_2 + \Delta Q_1 = T_2 \Delta S_2 - T_1 \Delta S_2 = (T_2 - T_1) \Delta S_2$

$$= \text{Fläche im } T\text{-}S\text{-Diagramm; } W_N = \left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right) \Delta Q_2$$

Wirkungsgrad der Carnot-Wärmekraftmaschine: $\eta = \frac{W_N}{\Delta Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$

Damit $W_N > 0$: Rechtsprozeß (Umlauf im Uhrzeigersinn), $\Delta Q_1 < 0$

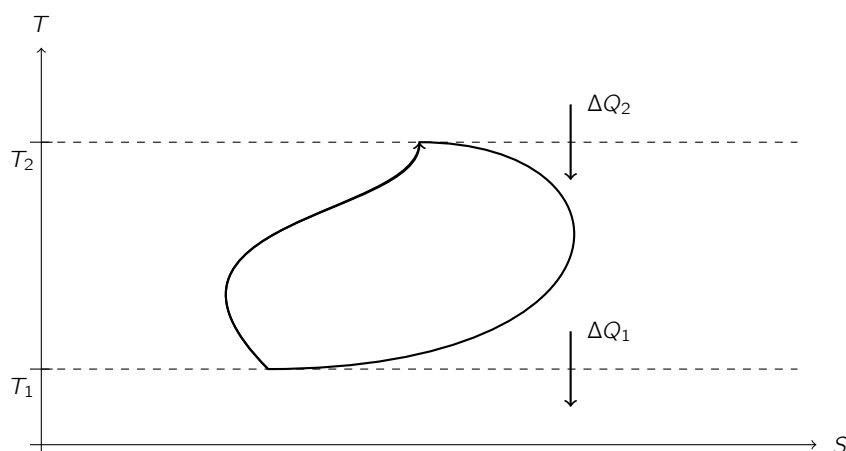
Linksprozeß (gegen Uhrzeigersinn): $\Delta Q_2 < 0$, $\Delta Q_1 > 0$

→ Betrieb als Wärmepumpe, Wirkungsgrad $\eta^H = \left| \frac{\Delta Q_2}{W_N} \right| = \frac{T_2}{T_2 - T_1}$ (Heizeffektivität)

→ Betrieb als Kältemaschine, Wirkungsgrad $\eta^K = \left| \frac{\Delta Q_1}{W_N} \right| = \frac{T_1}{T_2 - T_1}$ (Kühleffektivität)

Carnot-Prozess dient vor allem als Idealisierung. In der Realität ist der isotherme Prozess nicht sehr praktikabel für einen Motor (lange Wartezeiten) und es treten Reibungsverluste auf ($\Delta S_{\text{ges}} > 0$).

Allgemeiner Kreisprozess



$W_N = \Delta Q = \Delta Q_2 + \Delta Q_1$ mit $\Delta Q_2 > 0$, $\Delta Q_1 < 0$ beliebig auf dem Zyklus verteilt

Zweiter Hauptsatz: $dS \geq \frac{\delta Q}{T} \rightarrow \Delta S = \oint dS \geq \oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{\delta Q > 0} \frac{\delta Q}{T} + \int_{\delta Q < 0} \frac{\delta Q}{T}$

Zyklisch $\rightarrow \Delta S = 0$

Abschätzungen Für $\delta Q > 0$: $\frac{\delta Q}{T} \geq \frac{\delta Q}{T_2}$, für $\delta Q < 0$: $\frac{\delta Q}{T} \geq \frac{\delta Q}{T_1}$

$\rightarrow 0 \geq \frac{1}{T_2} \int_{\delta Q > 0} \delta Q + \frac{1}{T_1} \int_{\delta Q < 0} \delta Q = \frac{\Delta Q_2}{T_2} + \frac{\Delta Q_1}{T_1}$

$\rightarrow \frac{\Delta Q_1}{\Delta Q_2} \leq -\frac{T_1}{T_2}$

$\rightarrow W_N = \Delta Q_2 \left(1 + \frac{\Delta Q_1}{\Delta Q_2} \right) \leq \Delta Q_2 \left(1 - \frac{T_1}{T_2} \right)$

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

Idealer Wirkungsgrad wird nur erreicht, wenn keine irreversiblen Prozesse und wenn Wärmeüberträge bei Minimal- und Maximaltemperatur.

5.8. Thermodynamische Potentiale

5.8.1. Legendre-Transformation

Erinnerung: klassische Mechanik mit Lagrange-Funktion $L(q, \dot{q}, t)$ und Impuls $p = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}}$

\rightarrow Hamiltonfunktion $H(q, p, t) = p\dot{q}(q, p) - L(q, \dot{q}(q, p), t)$

Schnelle Herleitung in der Thermodynamik: Umformung $dE = T dS - p dV + \mu dN = dST - S dT - p dV + \mu dN$

Erkenntnis $d(E - ST) = -S dT - p dV + \mu dN$

Definition \rightarrow Definiere neue Funktion $F := E - ST$ mit Variablen T, V, N .

Motivation: Variable T ist praktischer als S (Messbarkeit, Anschaulichkeit)

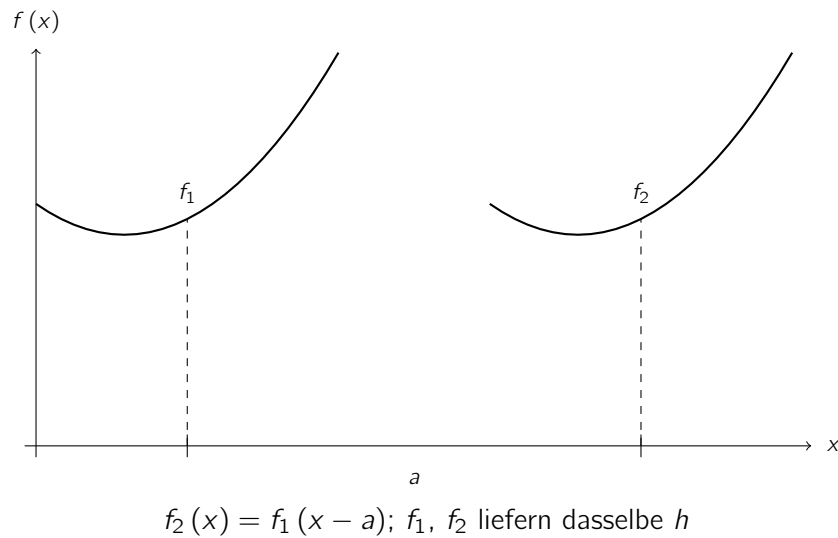
Mathematisch: Funktion $f: x \mapsto f(x)$, $x \in \mathbb{R}$, $f(x) \in \mathbb{R}$

Annahme: $\xi = f'(x) := \frac{df}{dx}(x)$ existiert und $f''(x) \neq 0 \forall x \rightarrow x = \varphi(\xi)$

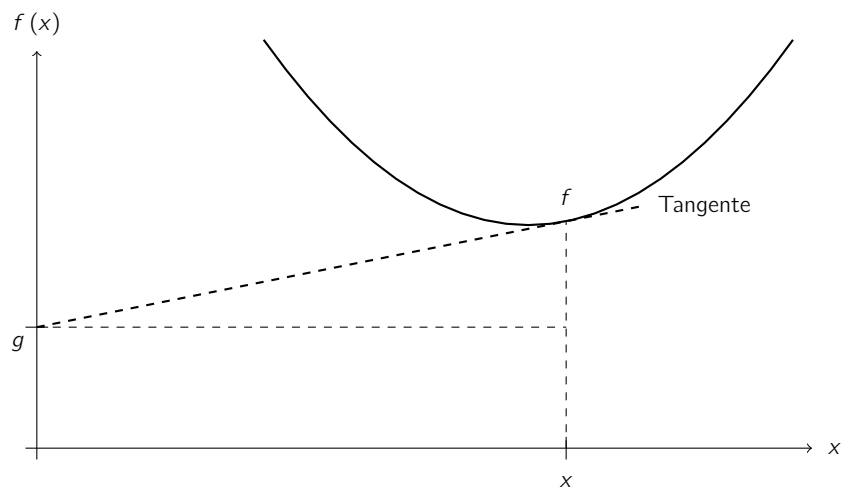
Definiere: $h(\xi) := f(\varphi(\xi))$

Problem: h enthält „weniger Informationen“ als f .

Gemeint: f kann nicht mehr eindeutig aus h zurückgewonnen werden.



Legendre-Transformation:



Achsenabschnitt: $g = f(x) - \xi x$

Steigung: ξ

Transformation: Ersetze Variable x durch Variable ξ , $x = \varphi(\xi)$

$$\rightarrow \boxed{g(\xi) := f(\varphi(\xi)) - \xi \varphi(\xi)}$$

Kein Informationsverlust!

5.8.2. Definition der thermodynamischen Potentiale

Ausgangspunkt: Innere Energie $E(S, V, N)$ (aus Umkehrung von $S(E, V, N)$)

Legendre-Transformation bezüglich S : $F(T, V, N) = E(S(T, V, N), V, N) - TS(T, V, N)$ (freie Energie)

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial T} &= \frac{\partial E}{\partial S} \frac{\partial S}{\partial T} - T \frac{\partial S}{\partial T} - S = -S(T, V, N) \\ \frac{\partial F}{\partial V} &= \frac{\partial E}{\partial V} = -p(T, V, N) \end{aligned}$$

$$\frac{\partial F}{\partial N} = \frac{\partial E}{\partial N} = \mu(T, V, N)$$

$$\rightarrow dF = -S dT - p dV + \mu dN$$

Thermodynamisches Potential = Größe, die die vollständige thermodynamische Information enthält, das heißt gleiche Information wie $E(S, V, N)$ beziehungsweise $S(E, V, N)$, wenn sie als Funktion der natürlichen Variablen formuliert wird, zum Beispiel $F(T, V, N)$

Potentiale mit Einheit einer Energie:

$E(S, V, N)$ $F(T, V, N) = E - TS$ $H(S, p, N) = E + pV$ $G(T, p, N) = E - TS + pV$ $\Phi(T, V, \mu) = E - TS - \mu N$ $(\Omega(T, V, \mu))$	$dE = T dS - p dV + \mu dN$ $dF = -S dT - p dV + \mu dN$ $dH = T dS + V dp + \mu dN$ $dG = -S dT + V dp + \mu dN$ $d\Phi = -S dT - p dV + N d\mu$	Innere Energie (Helmholtzsche) freie Energie Enthalpie Freie Enthalpie, Gibbs-Energie Großkanonisches Potential, Landau-Potential
---	---	--

5.8.3. Maxwellrelationen

(Beziehungen zwischen 2. Ableitungen der Potentiale)

$$E(S, V, N) \rightarrow dE = \underbrace{\frac{\partial E}{\partial S}}_T dS + \underbrace{\frac{\partial E}{\partial V}}_{-p} dV + \underbrace{\frac{\partial E}{\partial N}}_{\mu} dN$$

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

Weitere Relationen aus anderen Potentiale, zum Beispiel:

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

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

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

5.8.4. Responsegrößen

$$\text{Wärmekapazitäten: } C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N}, C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,N}$$

$$\text{Kompressibilitäten: } \kappa_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,N} \text{ (isotherm)}, \kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{S,N} \text{ (isentrop, „adiabatisch“)}$$

$$\text{Expansionskoeffizient: } \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N}$$

Typisches Problem: Umrechnen von C_V in C_p oder κ_T in κ_S und so weiter

Hilfsmittel für Variablenwechsel: Jacobi-Determinante

Beachte $\left. \begin{array}{l} \xi = \xi(x, y) \\ \eta = \eta(x, y) \end{array} \right\} \rightarrow \frac{\partial(\xi, \eta)}{\partial(x, y)} := \begin{vmatrix} \frac{\partial \xi}{\partial x} & \frac{\partial \xi}{\partial y} \\ \frac{\partial \eta}{\partial x} & \frac{\partial \eta}{\partial y} \end{vmatrix}$

Rechenregeln: (a) $\frac{\partial(\xi, y)}{\partial(x, y)} = \left(\frac{\partial \xi}{\partial x} \right)_y$

(b) $\frac{\partial(\xi, \eta)}{\partial(x, y)} = -\frac{\partial(\eta, \xi)}{\partial(x, y)} = -\frac{\partial(\xi, \eta)}{\partial(y, x)}$

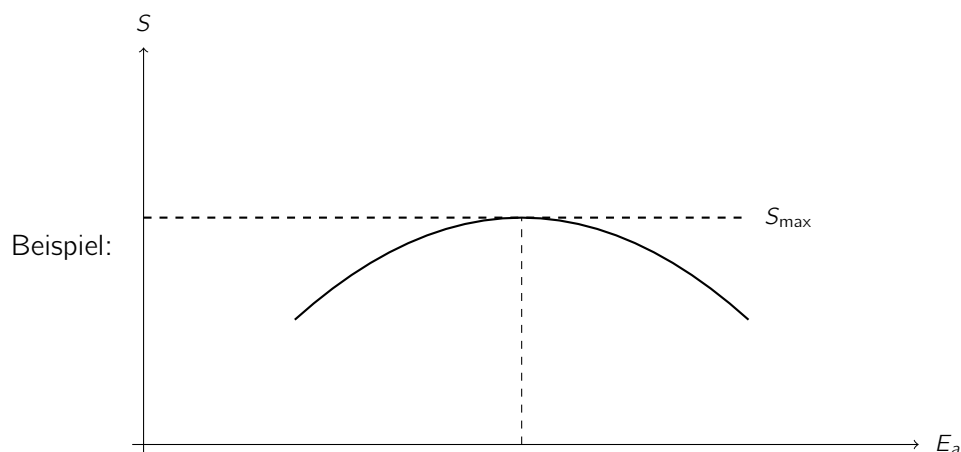
(c) $\frac{\partial(\xi, \eta)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(\eta, \xi)}{\partial(q, r)} \frac{\partial(q, r)}{\partial(y, x)} = \left(\frac{\partial(x, y)}{\partial(\xi, \eta)} \right)^{-1}$

Beispiel: $C_V = T \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} = T \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, p)} \frac{\partial(T, p)}{\partial(T, V)} = T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T$
 $= \dots$ (Verwendung von Maxwellrelationen)

Stabilitätsbedingungen:

- a) Betrachte zwei Systeme a, b im thermischen Gleichgewicht: $T_a^{-1} = \left(\frac{\partial S_a}{\partial E_a} \right)_V = \left(\frac{\partial S_b}{\partial E_b} \right)_V = T_b^{-1}$
 aus Maximierung von $S = S_a + S_b$ unter Nebenbedingung $E = E_a + E_b = \text{konstant}$ (isoliertes Gesamtsystem).

Bedingung für stabiles Gleichgewicht: $\left(\frac{\partial^2 S}{\partial^2 E_a} \right)_V \leq 0$



$\rightarrow \frac{\partial}{\partial E_a} \left(\frac{\partial S_a}{\partial E_a} - \frac{\partial S_b}{\partial E_b} \right)_V \leq 0$

$\rightarrow \frac{\partial}{\partial E_a} (T_a^{-1} - T_b^{-1})_V \leq 0$

$\rightarrow -\frac{1}{T_a^2} \left(\frac{\partial T_a}{\partial E_a} \right)_V - \frac{1}{T_b^2} \left(\frac{\partial T_b}{\partial E_b} \right)_V \leq 0$

$\rightarrow -\frac{1}{T_a^2} (C_{V,a}^{-1} + C_{V,b}^{-1}) \leq 0$

Wir können zwei gleichartige Systeme betrachten: $C_{V,a} = C_{V,b}$

$\rightarrow \boxed{C_V \geq 0}$

\rightarrow Wärmekapazitäten sind positiv. (Bei Gasen auch gültig für C_p .)

- b) Betrachte zwei Systeme a, b in mechanischem Kontakt ohne Austausch von Wärme / Entropie mit fester Gesamtentropie.

Stabiles Gleichgewicht: Energie ist minimal, $\frac{\partial}{\partial V_a} (E_a + E_b)_S = 0 \rightarrow P_a = P_b$ $\frac{\partial^2}{\partial^2 V_a} (E_a + E_b)_S \geq 0$
 $\rightarrow \frac{\partial}{\partial V_a} (-p_a + p_B)_S \geq 0$

Zwei gleichartige Systeme $\rightarrow -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S \geq 0 \rightarrow -\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S \geq 0 \rightarrow \boxed{\kappa_S \geq 0}$

\rightarrow Kompressibilitäten sind positiv. (Auch gültig für κ_T)

Allgemein: $\frac{\partial I}{\partial X} \geq 0$ mit I = intensiv, X = extensiv, wenn X = natürliche Variable eines thermodynamischen Potentials Φ mit $d\Phi = I dX$ (+ weitere Terme) und Φ = innere Energie oder Legendre-Transformation der Energie.

Beachte: (Expansionskoeffizient kann ≤ 0 sein. Beispiel: Wasser über / unter 4°C .)

Zusammenhang mit Fluktuationen

Berechne thermodynamische Größen durch statistische Mittelung.

a) Kanonisches Ensemble: $E = \langle E \rangle = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta}$, $\beta = \frac{1}{k_B T}$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial \beta}\right)_V \underbrace{\frac{\partial \beta}{\partial T}}_{-\frac{1}{k_B T^2}} = \frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta}\right) = \frac{1}{k_B T^2} \left(-\frac{1}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta}\right)^2 + \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial^2 \beta}\right)$$

$$= \frac{1}{k_B T^2} \left(-E^2 + \frac{1}{Z} \sum_j e^{-\beta E_j} E_j^2\right) = \frac{1}{k_B T^2} (\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2) = \frac{1}{k_B T^2} (\Delta E)^2$$

$$\rightarrow \boxed{C_V = \frac{1}{k_B T^2} (\Delta E)^2}$$

$(\Delta E)^2$ quantifiziert die Energiefluktuationen (Unschärfe), wenn dem System erlaubt ist, Energie mit der Umgebung auszutauschen.

b) Großkanonisches Ensemble: $N = \langle N \rangle = \frac{1}{Z_G} \sum_j e^{-\beta(E_j - \mu N_j)} N_j$

$$\rightarrow N = \frac{1}{Z_G} \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} Z_G$$

Suche statistischen Ausdruck für isotherme Kompressibilität $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,N}$

\rightarrow möchte „ ∂V “ durch „ ∂N “ ersetzen.

Betrachte homogenes System. Das heißt p, μ sind intensiv, V, N sind extensiv.

$$\rightarrow p(T, V, N) = p(T, \alpha V, \alpha N), \mu(T, V, N) = \mu(T, \alpha V, \alpha N)$$

$$\text{Ableitung nach } \alpha: 0 = \frac{\partial p}{\partial V} \Big|_{\alpha N} \cdot V + \frac{\partial p}{\partial N} \Big|_{\alpha N} \cdot N, 0 = \frac{\partial \mu}{\partial V} \Big|_{\alpha N} \cdot V + \frac{\partial \mu}{\partial N} \Big|_{\alpha N} \cdot N$$

$$\text{Bei } \alpha = 1: 0 = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,N} \cdot V + \left(\frac{\partial p}{\partial N}\right)_{T,V} \cdot N, 0 = \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,N} \cdot V + \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,V} \cdot N$$

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

$$\rightarrow \kappa_T^{-1} = V \cdot \frac{N}{V} \left(\frac{\partial p}{\partial N}\right)_{T,V} = -N \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,N} = \frac{N^2}{V} \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,V}$$

* (Maxwellrelation aus $dF = -S dT - p dV + \mu dN$)

$$\rightarrow \kappa_T = \frac{V}{N^2} \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \frac{V}{N^2} \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Z_G} \frac{1}{\beta} \frac{\partial Z_G}{\partial \mu} \right) = \frac{V}{N^2 \beta} \left(-\frac{1}{Z_G^2} \left(\frac{\partial Z_G}{\partial \mu} \right)^2 + \frac{1}{Z_G} \frac{\partial^2 Z_G}{\partial \mu^2} \right)$$

$$\rightarrow \kappa_T = \frac{V}{N^2 \beta} \left(-\beta^2 N^2 + \frac{1}{Z_G} \sum_j (\beta N_j)^2 e^{-\beta(E_j - \mu N_j)} \right) = \frac{V}{N^2 \beta} (-\beta^2 N^2 + \beta^2 [N^2])$$

$$\rightarrow \kappa_T = \frac{V}{N^2} \frac{1}{k_B T} (\Delta N)^2$$

Dies sind Beispiele für Fluktuations-Response-Theoreme.

5.8.5. Konvexität und Gibbs-Duhem-Relation

Annahme: homogenes System. Dann sind E, S, V, N extensive Größen.

Das heißt $E(\alpha S, \alpha V, \alpha N) = \alpha E(S, V, N)$ mit $\alpha \in \mathbb{R}, \alpha > 0$, also: E ist homogen vom Grad 1 in $S, V,$

$$N \quad (\alpha E = \alpha^1 E - \text{Grad } 1).$$

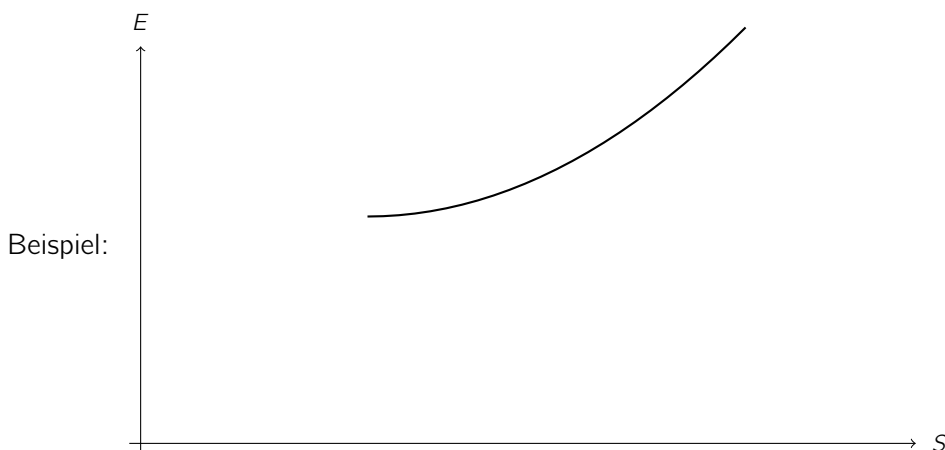
Außerdem: Minimalprinzip für die Energie (siehe 29)

Es folgt: $E(S_a + A_b, V_a + V_b, N_a + N_b) \leq E(S_a, V_a, N_a) + E(S_b, V_b, N_b)$ (Energie ist subadditiv.)

Zusammen:

$$\begin{aligned} \alpha E(S, V, N) + (1 - \alpha) E(S', V', N') &= E(\alpha S, \alpha V, \alpha N) + E((1 - \alpha) S', (1 - \alpha) V', (1 - \alpha) N') \\ &\geq E(\alpha S + (1 - \alpha) S', \alpha V + (1 - \alpha) V', \alpha N + (1 - \alpha) N') \end{aligned}$$

Das heißt Energie ist konvexe Funktion von S, V, N . (aber Konvexität bezieht sich auf alle möglichen Richtungen im Raum, der von S, V, N aufgespannt wird.)



Für Funktionen $\mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ gilt: f konvex \Leftrightarrow positiv semidefinite Hesse-Matrix (Matrix der 2. Ableitungen)

Konsequenzen der Homogenität

Differential: $dE = T dS - p dV + \mu dN$

Betrachte: $\alpha E = E(\alpha S, \alpha V, \alpha N)$ als Funktion von α, S, V, N

$$\rightarrow d(\alpha E) = d(E(\alpha S, \alpha V, \alpha N)) = T d(\alpha S) - p d(\alpha V) + \mu d(\alpha N)$$

$$\rightarrow \alpha dE + E d\alpha = \alpha (T dS - p dV + \mu dN) + (TS - pV + \mu N) d\alpha$$

$$\rightarrow \boxed{E = TS - pV + \mu N} \text{ (Euler-Theorem)}$$

$$\rightarrow F = -pV + \mu N, G = \mu N, H = TS + \mu N, \Phi = -pV \quad \mu = \text{freie Enthalpie pro Teilchen}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{(Gibbs-Duhem-Relation)} \\ dE = T dS - p dV + \mu dN \\ dE = d(TS - pV + \mu N) \end{array} \right\} \rightarrow \boxed{S dT - V dP + N d\mu = 0}$$

Das heißt: Intensive Größen sind nicht voneinander unabhängig.

$$\text{Nutzen} \quad \left. \begin{array}{l} \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p = -\frac{S}{N} =: -s \\ \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T = \frac{V}{N} =: v \end{array} \right\} \text{ ermöglichen gegebenenfalls Berechnung von } \mu(T, p)$$

5.8.6. Gleichgewichtsbedingungen für thermodynamische Potentiale

Wir kennen bereits Maximumprinzip für Entropie und Minimumprinzip für innere Energie. (Entropie ist auch ein thermodynamisches Potential, aber keine Legendre-Transformation der Energie.)

Weitere Extremalprinzipien:

- a) System bei konstanter Temperatur (Kontakt mit Wärmebad) und konstantem Volumen. Keine Arbeit.

Freiwillig ablaufende Prozesse: $dS \geq 0$ (2. Hauptsatz)

$$\delta W = 0 \rightarrow \delta Q = dE \text{ (1. Hauptsatz)} \rightarrow dS \geq \frac{dE}{dT}$$

$$\rightarrow \left. \begin{array}{l} dE - T dS \leq 0 \\ dT = 0 \end{array} \right\} \rightarrow dF = d(E - TS) \leq 0$$

$\rightarrow F$ nimmt bei freiwillig ablaufenden Prozessen ab.

Gleichgewicht: Minimum der freien Energie F .

$$\text{Stabilität: } \frac{\partial^2 F}{\partial^2 V} \geq 0 \rightarrow -\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,N} \geq 0, \text{ da } dF = -S dT - p dV + \mu dN$$

$$\kappa_T \geq 0$$

- b) System bei konstanter Temperatur und konstantem Druck.

Nur Arbeit der Form $\delta W = -p dV$

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} = \frac{dE + p dV}{T} \rightarrow \left. \begin{array}{l} dE - T dS + p dV \leq 0 \\ dT = 0, dp = 0 \end{array} \right\} \rightarrow d(E - TS + pV) \leq 0$$

$\rightarrow dG \leq 0$ mit freier Enthalpie $G = E - TS + pV$.

Gleichgewicht: Minimum der freien Enthalpie G .

- c) System bei konstanter Temperatur und konstantem chemischen Potential.

Gleichgewicht: Minimum des Landau-Potentials Φ $\Phi, \Omega = E - TS - \mu N$

Beachte: Die oben diskutierten Prozesse vor dem Erreichen des Minimums sind Nichtgleichgewichtsprozesse beziehungsweise (alternative Sichtweise) es ist kein vollständiger Satz von Zustandsvariablen angegeben. Deshalb $dE \neq T dS - p dV$ und so weiter.

5.9. Koexistenz von Phasen

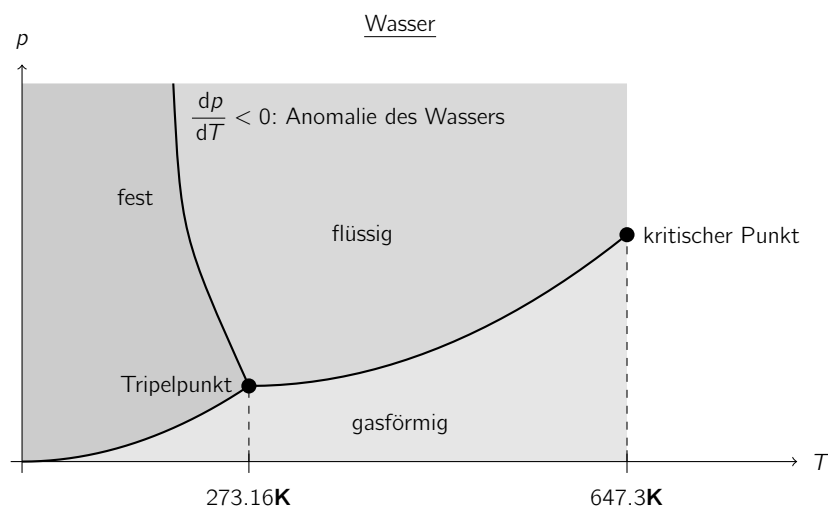
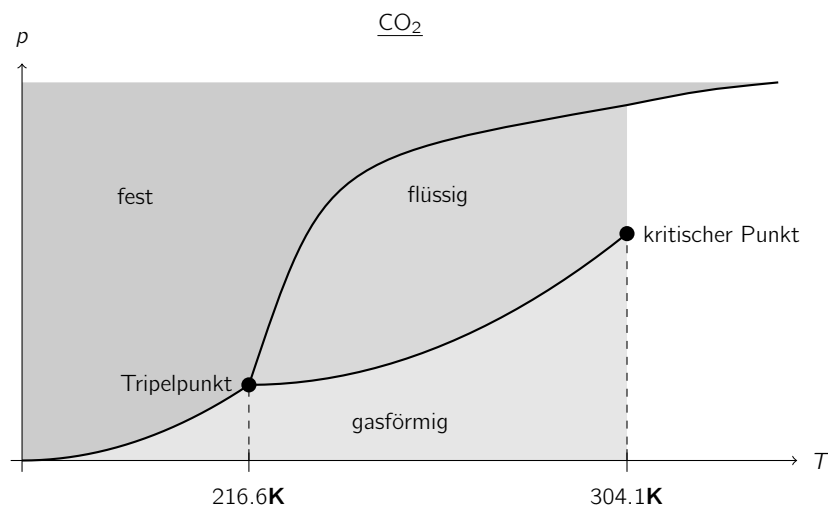
Empirisch existieren Stoffe in verschiedenen Phasen: – Suprafluid, Supraleitung

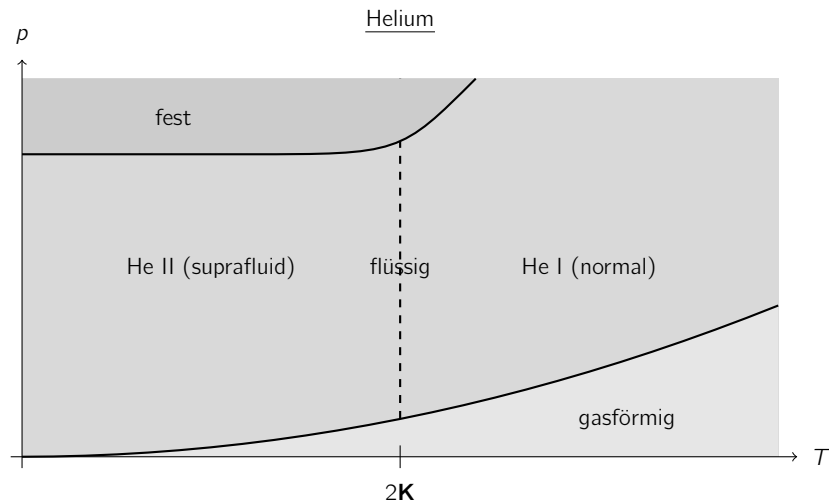
- Aggregatzustände (fest, flüssig, gasförmig, Plasma)
- Kristallstrukturen, Modifikationen (zum Beispiel Diamant / Graphit / Fullerene)

Allgemein: Phase = räumlich ausgedehnter homogener Bereich

Welche Phase eingenommen wird, hängt von intensiven Variablen wie Druck und Temperatur ab. → Darstellung im p - T -Phasendiagramm.

Beispiele:





Typischer Fall: p , T , N konstant vorgegeben \rightarrow freie Enthalpie G minimal

Wenn nur 1 Phase, dann $\mu = \frac{G}{N} \rightarrow \mu$ minimal

Wenn 2 Phasen, dann $T_1 = T_2$, $p_1 = p_2$, $\mu_1 = \mu_2$.

Im Allgemeinen: Mehrere Spezies (Molekülsorten), Anzahl r ; mehrere Phasen, Anzahl ν

Jede Spezies j hat ein chemisches Potential $\mu_j = \mu_j^{(1)} = \dots = \mu_j^{(\nu)}$ $j = 1, \dots, r$

$\rightarrow r \cdot (\nu - 1)$ Gleichgewichtsbedingungen

In jeder Phase ist μ eindeutig von den intensiven Variablen festgelegt (Gibbs-Duhem-Relation): $\mu_j^{(\alpha)} =$

$$\mu_j \left(T, p, x_1^{(\alpha)}, \dots, x_{r-1}^{(\alpha)} \right) \text{ mit Anteilen } x_j^{(\alpha)} = \frac{N_j^{(\alpha)}}{\sum_{j=1}^r N_j^{(\alpha)}}, \sum_j x_j^{(\alpha)} = 1$$

\rightarrow Anzahl Variablen: $2 + \nu \cdot (r - 1)$

\rightarrow Anzahl Freiheitsgrade (unabhängige intensive Variablen): $f = 2 + \nu \cdot (r - 1) - r \cdot (\nu - 1)$

$\rightarrow \boxed{f = 2 + r - \nu}$ (Gibbssche Phasenregel)

\rightarrow Für ein 1-komponentiges System ($r = 1$) gibt es die Möglichkeiten:

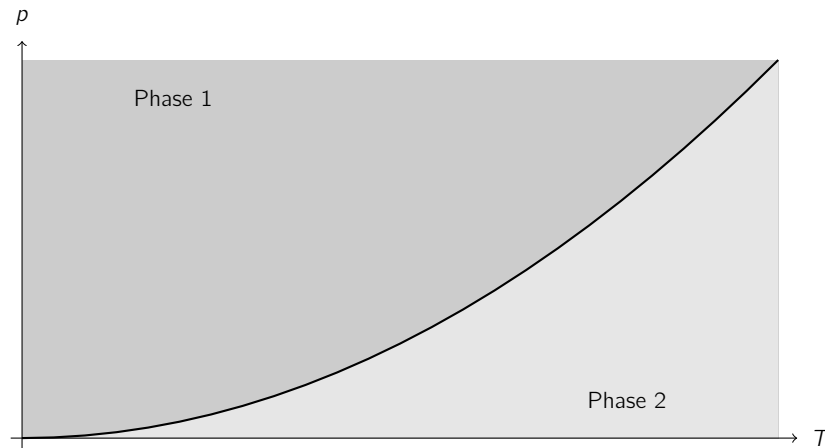
$\nu = 1$ $f = 2$ (1 Phase, p , T unabhängig variierbar)

$\nu = 2$ $f = 1$ (2 Phasen, p von T abhängig)

$\nu = 3$ $f = 0$ (3 Phasen, p und T fest)

(maximal 3 Phasen)

Koexistenzkurve beim Gleichgewicht von 2 Phasen im 1-komponentigen System



Gibbs-Duhem: $d\mu = -s dT + v dp$

Koexistenzkurve: $\mu_1 = \mu_2$ für alle p, T

$$\rightarrow d\mu_1 = d\mu_2$$

$$\rightarrow -s_1 dT + v_1 dp = -s_2 dT + v_2 dp$$

$$\rightarrow \boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1}} \text{ clausius-Clapeyron-Gleichung}$$

Entropiedifferenz zwischen Phasen: $\Delta s = s_2 - s_1, l = T \Delta s$

$l =$ „latente Wärme“, „Verdampfungswärme“, „Schmelzwärme“ (hier: pro Teilchen)

$l =$ Umwandlungsenthalpie (korrekter Ausdruck, da Vorgang bei konstantem Druck stattfindet)

$$\rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{l}{T \Delta v}$$

Beispiel: Übergang Wasser-Eis $v_{\text{Wasser}} < v_{\text{Eis}} \rightarrow \Delta v < 0 \rightarrow \frac{dp}{dT} < 0$

Einfachstmögliches Modell für: Gas \leftrightarrow Flüssigkeit beziehungsweise Gas \leftrightarrow Festkörper:

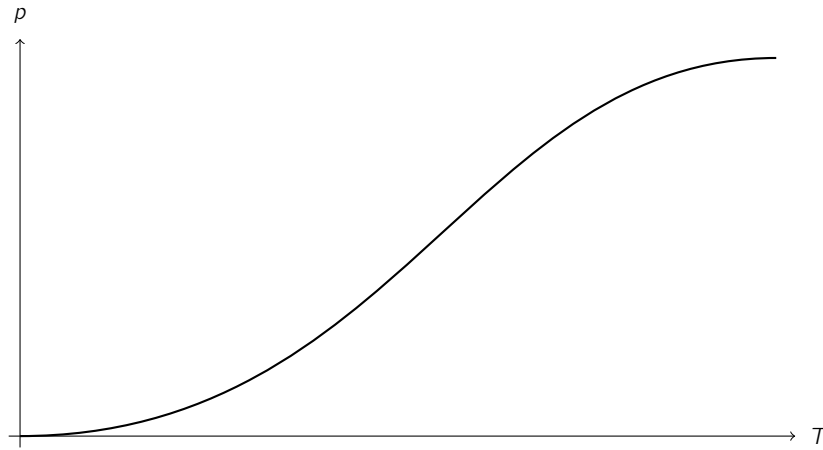
$$1) \quad v_{\text{gas}} \gg v_{\text{fest,flüssig}} \rightarrow \Delta v = v_{\text{gas}}$$

$$2) \quad \text{Ideales Gas} \rightarrow v_{\text{gas}} = \frac{V_{\text{gas}}}{N_{\text{gas}}} = \frac{k_B T}{p}$$

$$1) \text{ und } 2) \rightarrow \frac{dp}{dT} = l \frac{p}{k_B T^2} \rightarrow p = p_0 e^{-\frac{l}{k_B T}}$$

$$3) \quad l = \text{konstant}$$

Modell vernachlässigt die Existenz des kritischen Punkts ($l = 0$)



5.10. Dritter Hauptsatz

(auch: Nernstsches Theorem)

Entropie kann experimentell durch Messung von Wärmekapazitäten bestimmt werden:

$$C_X = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_X \rightarrow S(T) = S(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{C_X(T')}{T'} dT' \quad (X = \text{fest})$$

Empirisch: Für $T \rightarrow 0$ geht S gegen eine endliche Konstante, die nicht von Druck, Phase und so weiter abhängt. \rightarrow Setze Konstante = 0.

\rightarrow Dritter Hauptsatz

Am absoluten Nullpunkt $T = 0$ ist die Entropie $S = 0$. Das heißt für isotherme Prozesse bei $T \rightarrow 0$ gilt $\Delta S \rightarrow 0$.

Damit $S(T = 0)$ einen endlichen Wert hat, muss gelten $\left| \int_0^T \frac{C_X(T')}{T'} dT' \right| < \infty$ und daher $C_X(T) \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$.

(Alle Wärmekapazitäten verschwinden bei $T = 0$.)

Ausdehnungskoeffizient: $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \rightarrow 0$ für $T \rightarrow 0$

$$\frac{\alpha}{\kappa_T} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T}{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \rightarrow 0 \text{ für } T \rightarrow 0$$

Wie kann man sich dem absoluten Nullpunkt annähern?

Adiabatische Expansion: $dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S dp$ (genauer: isentropisch)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \frac{\partial(T, S)}{\partial(p, S)} = \frac{\partial(T, S)}{\partial(p, T)} \frac{\partial(p, T)}{\partial(p, S)} = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p} = \frac{V\alpha}{\frac{C_p}{T}}$$

$$\rightarrow dT = \frac{V\alpha T}{C_p} dp$$

$\frac{V\alpha T}{C_p} \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$ woraus folgt $\frac{V\alpha}{C_p} \xrightarrow{T \rightarrow 0} \text{konstant} \neq 0$, denn

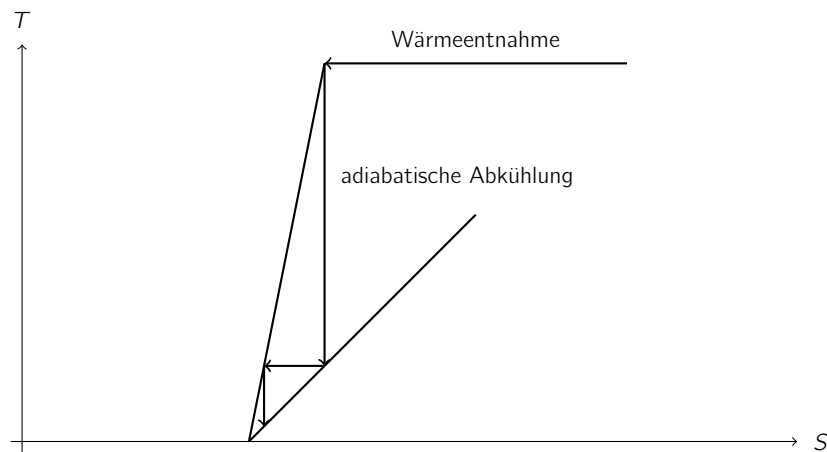
$V\alpha$ und C_p gehen „gleich schnell“ gegen Null: $S \underset{T \rightarrow 0}{\sim} T^\times$

$$\rightarrow V\alpha = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \sim T^\times, C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \sim T^\times$$

→ Nullpunkt kann nicht durch adiabatische Expansion erreicht werden.

Es muss außerdem die Entropie verringert werden durch Wärmeabfuhr. Dazu muss ein ebenso kaltes Wärmebad vorhanden sein.

→ Man kann den Nullpunkt nicht (in endlich vielen Teilschritten) erreichen. (Alternative Formulierung des 3. Hauptsatzes.)



Statistische Erklärung:

Bei $T = 0$ ist nur der niedrigste Quantenzustand besetzt ($P_j \sim e^{-\frac{E_j}{k_B T}}$). Wenn Grundzustand nicht-entartet, dann $S(T = 0) = 0$, wenn g_0 entartete Grundzustände, dann $S(T = 0) = k_B \ln g_0$.

Übliche Annahme: Tatsächlicher Grundzustand nicht-entartet, wird aber in der Praxis nicht erreicht → Restentropie.

Klassische Ergebnisse: im Widerspruch zum 3. Hauptsatz

5.11. Thermodynamischer Limes, Zusammenfassung

* Thermodynamischer Limes: Teilchenzahl $N \rightarrow \infty$, so dass extensive Variablen $\rightarrow \infty$ und intensive Variablen \rightarrow konstant.

In diesem Fall stimmen die Vorhersagen verschiedener Ensembles (= Gesamtheiten) überein.

* Thermodynamik kann unabhängig von statistischer Physik formuliert werden (Hauptsätze), aber stimmt mit ihr überein. Theorie der Gleichgewichtszustände.

* Zentrale Größe: Entropie → Definitione für T , p , μ .

* 2. Hauptsatz → Stabilitätsbedingungen

Nachtrag: Seit 2019 sind Boltzmannkonstante k_B , Avogadrozahl N_A und universelle Gaskonstante $R =$

$$k_B \cdot N_A \text{ exakt festgelegt: } k_B = 1.380649 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}, N_A = 6.02214076 \cdot 10^{23} \text{mol}^{-1}$$

6. Ideale Quantengase

6.1. Quantenmechanik nicht-wechselwirkender Teilchen

Hamiltonoperator: $H = \sum_{j=1}^N H^{(j)}$ (keine WW-Terme)

Energie-Eigenzustände Ψ_E : $H \Psi_E = E \Psi_E$

können als Produktzustände von Einteilchenzuständen $\Phi_{\alpha}^{(j)}$ konstruiert werden:

$$\Psi_E = \Psi_E(x^{(1)}, \dots, x^{(N)}) = \Phi_{\alpha(1)}^{(1)}(x^{(1)}) \dots \Phi_{\alpha(N)}^{(N)}(x^{(N)})$$

$x^{(1)}$: Koordinaten und / oder Spin von Teilchen 1

$$H^{(j)} \Phi_{\alpha}^{(j)} = \varepsilon_{\alpha}^{(j)} \Phi_{\alpha}^{(j)}$$

$$E = \sum_{j=1}^N \varepsilon_{\alpha(j)}^{(j)}$$

Kanonisches Ensemble:

$$Z = \sum_{\alpha_1} \dots \sum_{\alpha_N} \exp\left(-\beta \left(\varepsilon_{\alpha_1}^{(1)} + \dots + \varepsilon_{\alpha_N}^{(N)}\right)\right)$$

$$Z = Z^{(1)} \dots Z^{(N)}$$

$Z^{(j)}$: Zustandssumme von Teilchen j

Identische Teilchen:

$$Z^{(1)} = \dots = Z^{(N)}$$

→ $Z = \left(Z^{(1)}\right)^N$ (nur richtig für unterscheidbare Teilchen)

Beispiel: Gas im Volumen $V = L^3$, Periodische Randbedingungen

$$\Phi_{\alpha}(\vec{q}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i\vec{p}_{\alpha} \cdot \vec{q})$$

$$\vec{p}_{\alpha} = (p_{\alpha,1}, p_{\alpha,2}, p_{\alpha,3})^T$$

$$p_{\alpha,j} = \frac{2\pi\hbar}{L} \cdot \nu_{\alpha,j} \quad (\nu_{\alpha,j} \in \mathbb{Z})$$

$$\text{Energie: } \varepsilon_{\alpha} = \frac{\vec{p}_{\alpha}^2}{2m}$$

Identische Quantenteilchen sind ununterscheidbar. Es gibt 2 Arten:

- Fermionen, $\Phi(\dots, x, \dots, y, \dots) = -\Phi(\dots, y, \dots, x, \dots)$
(antisymmetrisch unter Teilchenvertauschung)
- Bosonen, $\Phi(\dots, x, \dots, y, \dots) = \Phi(\dots, y, \dots, x, \dots)$
(symmetrisch)

→ Produktzustände im Allgemeinen nicht richtig, Zahl der Zustände stark reduziert.

→ Wir benötigen andere Zählweise

Erlaubte Zustände sind (anti-)symmetrische Linearkombinationen von Produktzuständen:

$$\Phi_{\alpha_1} \otimes \dots \otimes \Phi_{\alpha_N} = \Phi_{\alpha_1} \dots \Phi_{\alpha_N}$$

$$\Psi = \mathcal{N} \sum_{\pi} P_{\pi} [\Phi_{\alpha_1} \dots \Phi_{\alpha_N}] \quad (\text{Bosonen, vollständig symmetrisch})$$

$$\Psi = \mathcal{N} \sum_{\pi} (-1)^{\pi} P_{\pi} [\Phi_{\alpha_1} \dots \Phi_{\alpha_N}] \quad (\text{Fermionen, vollständig antisymmetrisch})$$

\mathcal{N} : Normierungsfaktor (für Fermionen / Bosonen verschieden)

π : Permutation

$$\text{Signum: } (-1)^{\pi} = \sigma(\pi) = \begin{cases} 1 & : \text{gerade Permutation} \\ -1 & : \text{ungerade Permutation} \end{cases}$$

Zustand ist vollständig angegeben durch die Besetzungszahlen n_{α} ,

das heißt Zahl der Teilchen im Einteilchenzustand Φ_{α} .

Fermionen: $n_{\alpha} \in \{0, 1\}$

Bosonen: $n_{\alpha} \in \mathbb{N}$

Beispiel: 2 Teilchen, 2 Einzelteilchenzustände



Der Korrekturfaktor $\frac{1}{N!}$ (siehe Gibbs-Paradoxon) liefert eine Näherung,

die für kleine besetzungszahlen gut ist ($T \rightarrow \infty$).

Hier: $\frac{1}{N!} \cdot 2^N = \frac{1}{2!} 2^2 = 2$ Zustände (liegt zwischen fermionischem/ bosonischem Fall)

Struktur des Hilbertraums

Für 2 Teilchen: nur 2 mögliche Permutationen

$\pi_1 = (1, 2)$ (neutrales Element), $\pi_2 = (2, 1)$ (Transposition),

bilden Permutationsgruppe $S_2 = \{(1, 2), (2, 1)\}$

Für Zweiniveausysteme: $\mathcal{H} = \mathbb{C}^2 \otimes \mathbb{C}^2$,

Basiszustände $\vec{e}_{j,k} := \vec{e}_j \otimes \vec{e}_k$

mit $\vec{e}_1 = (1, 0)$, $\vec{e}_2 = (0, 1)$

\mathcal{H} zerfällt in symmetrischen Unterraum \mathcal{H}_- und antisymmetrischen Unterraum \mathcal{H}_+ :

$$\mathcal{H}_- = \left\langle (\vec{e}_{1,2} - \vec{e}_{2,1}) / \sqrt{2} \right\rangle_{\mathbb{C}}$$

$$\mathcal{H}_+ = \left\langle \vec{e}_{2,2}, \vec{e}_{1,1}, (\vec{e}_{1,2} + \vec{e}_{2,1}) / \sqrt{2} \right\rangle_{\mathbb{C}}$$

$\langle \cdot \rangle_{\mathbb{C}}$: Span bzw. lineare Hülle

Das soll heißen, es gilt:

$$P_{\pi}(\Psi) = (-1)^{\pi} \Psi \quad \forall \Psi \in \mathcal{H}_{-}$$

$$P_{\pi}(\Psi) = \Psi \quad \forall \Psi \in \mathcal{H}_{+}$$

Für mehr als zwei Teilchen gibt es weitere Unterräume außer \mathcal{H}_{-} und \mathcal{H}_{+}

6.2. Großkanonische Behandlung, Besetzungsstatistik

Besetzungszahlen: n_j , Vielteilchenzustand: $\nu = \{n_1, n_2, \dots\}$

$$\text{Energie: } E_{\nu} = \sum_j n_j \varepsilon_j,$$

$$\text{Teilchenzahl: } N_{\nu} = \sum_j n_j$$

$$\text{Besetzungswahrscheinlichkeiten: } p_{\nu} = \frac{1}{Z} \exp(-\beta(E_{\nu} - \mu N_{\nu}))$$

$$Z = \sum_{\nu} \exp(-\beta(E_{\nu} - \mu N_{\nu})): \text{Großkanonische Zustandssumme}$$

$$\text{Bei unterscheidbaren Teilchen ist } Z = \sum_{\{n_j\}} \frac{(\sum_j n_j)!}{\prod_j (n_j!)} \exp\left(-\beta \sum_j n_j (\varepsilon_j - \mu)\right)$$

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots \exp\left(-\beta \sum_j n_j (\varepsilon_j - \mu)\right) \\ &= \sum_{n_1} \exp(-\beta n_1 (\varepsilon_1 - \mu)) \cdot \sum_{n_2} \exp(-\beta n_2 (\varepsilon_2 - \mu)) \dots \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \rightarrow Z &= \prod_j Z_j \\ Z_j &= \sum_j \exp -\beta n_j (\varepsilon_j - \mu) \end{aligned}$$

Formal wie ein System mit unterscheidbaren Subsystemen (=Einzeteilchenzustände).

$$\text{Besetzung des Einteilchenzustands } j: p_j(n) = \frac{1}{Z_j} \exp -\beta n (\varepsilon_j - \mu)$$

$$\text{Großkanonisches Potential (Landau-Potential): } \Phi = -k_B T \ln Z$$

$$\begin{aligned} \rightarrow \Phi &= \sum_j \Phi_j \\ \Phi_j &= -k_B T \ln Z_j \end{aligned}$$

Fermi-Dirac-Statistik

$$n_j = 0, 1$$

$$\rightarrow Z_j = \sum_{n=0}^1 \exp \beta n (\mu - \varepsilon_j) = 1 + \exp \beta n (\mu - \varepsilon_j), \quad \Phi_j = -k_B T \ln \left(1 + e^{\beta(\mu - \varepsilon_j)}\right)$$

$$\text{Wahrscheinlichkeit, dass Teilchen in Zustand } j: p_j(n) = \frac{\exp \beta n (\mu - \varepsilon_j)}{1 + \exp \beta (\mu - \varepsilon_j)}$$

$$\text{Mittlere Teilchenzahl in Zustand } j: \langle n_j \rangle = p_j(1) = \frac{1}{1 + \exp \beta (\varepsilon_j - \mu)}$$

$$E = \langle E \rangle = \sum_j \varepsilon_j \langle n_j \rangle$$

$$N = \langle N \rangle = \sum_j \langle n_j \rangle$$

Möglichkeit β, μ zu bestimmen aus N, E beziehungsweise umgekehrt.

Bose-Einstein-Statistik

$$n_j = 0, 1, 2, \dots$$

$$\rightarrow Z_j = \sum_{n=0}^{\infty} \exp \beta n (\mu - \epsilon_j) \text{ konvergiert für } \exp \beta (\mu - \epsilon_j) < 1 \text{ das heißt, } \mu < \epsilon_j$$

$$\rightarrow \text{Es muss gelten } \mu < \epsilon_0 \text{ mit Grundzustandsenergie } \epsilon_0.$$

(Erklärung: Nach Hinzufügen eines Teilchens muss Energie reduziert werden (Annahme: $\epsilon_0 = 0$),

$$\text{um Entropie konstant zu halten, } \mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S,V}.$$

$$\rightarrow Z_j = \frac{1}{1 - \exp \beta (\mu - \epsilon_j)}$$

$$\Phi_j = k_B T \ln (1 - \exp \beta (\mu - \epsilon_j))$$

$$p_j(n) = \exp (\beta n (\mu - \epsilon_j)) (1 - e^{\beta (\mu - \epsilon_j)})$$

$$\langle n_j \rangle = \sum_n n \exp (\beta n (\mu - \epsilon_j)) (1 - e^{\beta (\mu - \epsilon_j)}) \quad (\text{alternativ } \langle n_j \rangle = - \left(\frac{\partial \Phi_j}{\partial \mu} \right)_{T,V})$$

$$\text{Summe: } \frac{\partial}{\partial \alpha} \sum_n e^{n\alpha} = \frac{\partial}{\partial \alpha} \frac{1}{1 - e^\alpha} = \frac{e^\alpha}{(1 - e^\alpha)^2}, \text{ mit } \alpha = \beta (\mu - \epsilon_j)$$

$$\rightarrow \langle n_j \rangle = \frac{e^{\beta (\mu - \epsilon_j)}}{1 - e^{\beta (\mu - \epsilon_j)}}$$

$$\rightarrow \boxed{\langle n_j \rangle = \frac{1}{e^{\beta (\epsilon_j - \mu)} - 1}}$$

Klassischer Grenzfall („nichtentartetes Gas“)

$$\text{Falls } \mu \ll \epsilon_j, e^{\beta (\epsilon_j - \mu)} \gg 1, \text{ dann } \langle n_j \rangle \approx e^{\beta (\mu - \epsilon_j)} \ll 1$$

$$\Phi_j = \mp_{BE}^{FD} k_B T \ln (1 \pm e^{\beta (\mu - \epsilon_j)}) \approx -k_B T e^{\beta (\mu - \epsilon_j)} \approx -k_B T \langle n_j \rangle$$

$$\text{Näherung: } \ln(1 \pm x) \approx \pm x$$

$$\rightarrow \Phi = \sum_j \Phi_j = -k_B T N$$

$$\text{Euler-Theorem für homogenes System: } E = TS - pV + \mu N$$

$$\rightarrow \Phi = E - TS - \mu N = -pV$$

$$\text{ergibt: } \boxed{pV = Nk_B T} \quad (\text{thermische Zustandsgleichung})$$

Beachte: Wir haben nicht verwendet, welche Form ϵ_j hat.

Beispiel:

$$\epsilon_j = \frac{\vec{p}_j^2}{2m}$$

Freies Teilchen

$$\epsilon_j = \frac{\vec{p}_j^2}{2m} + \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1)$$

Moleküle mit Drehimpuls

$$\epsilon_j^2 = (mc^2)^2 + c^2 \vec{p}_j^2$$

relativistische Teilchen

$$\text{Betrachte den klassischen Grenzfall für } \epsilon_j = \frac{\vec{p}_j^2}{2m}:$$

$$N = \sum_j \langle n_j \rangle = e^{\beta\mu} \sum_j e^{-\beta\epsilon_j} = e^{\beta\mu} \int \frac{V}{h^3} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \cdot g d^3\vec{p} = e^{\beta\mu} \cdot \frac{gV}{h^3} \cdot \sqrt{2\pi m k_B T}^3$$

Entartungsgrad: $g = 2s + 1$

$$\rightarrow \boxed{e^{\frac{\mu}{k_B T}} = \frac{N}{gV} \cdot \Lambda^3} \text{ (Fugazität) mit } \boxed{\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}} = \text{thermische de Broglie-Wellenlänge}$$

Bedingung für klassisches Gas: $e^{\frac{\mu}{k_B T}} \ll 1$, das heißt $\Lambda^3 \ll \frac{V}{N}$ (Wellenlänge \ll Teilchenabstand)

$$\rightarrow \mu = k_B T \ln \left(\frac{N}{gV} \cdot \Lambda^3 \right) = k_B T \ln \left(\frac{p}{g k_B T} \cdot \Lambda^3 \right), \quad \boxed{\Phi = -\frac{gV}{\Lambda^3} k_B T e^{\frac{\mu}{k_B T}}} \text{ (da } \Phi = -k_B T N \text{)}$$

$$\text{Freie Enthalpie: } G = \mu N = N k_B T \ln \frac{p \Lambda^3}{g k_B T}$$

Herleitung der kalorischen Zustandsgleichung (Zusammenhang zwischen E und T, V, N):

$$\text{Freie Energie: } F = G - pV = N k_B T \ln \left(\frac{N}{gV} \Lambda^3 \right) - N k_B T$$

$$dF = -S dT - p dV + \mu dN$$

$$\rightarrow S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N} = -N k_B \ln \left(\frac{N \Lambda^3}{gV} \right) - N k_B T \left(-\frac{3}{2} \right) \frac{1}{T} + N k_B = -N k_B \ln \left(\frac{N \Lambda^3}{gV} \right) + \frac{5}{2} N k_B$$

$$\rightarrow \boxed{E = F + TS = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} pV}$$

6.3. Schwach entartetes Gas

Betrachte den Fall $\langle n_j \rangle \ll 1$, aber mit erster Quantenkorrektur:

$$\Phi = \mp_{BE}^{FD} k_B T \ln \left(1 \pm e^{\beta(\mu - \epsilon_j)} \right) \approx -k_B T \sum_j e^{\beta(\mu - \epsilon_j)} \mp \left[-\frac{k_B T}{2} \sum_j e^{2\beta(\mu - \epsilon_j)} \right]$$

$$\Phi \approx \Phi_{klass}(T, V, \mu) \mp \Phi_{klass}\left(\frac{T}{2}, V, \mu\right) = -\frac{gV k_B T}{\Lambda^3} e^{\frac{\mu}{k_B T}} \mp -\frac{gV k_B \frac{T}{2}}{\Lambda^3 \cdot 2^{\frac{3}{2}}} e^{2\frac{\mu}{k_B T}}$$

$$\rightarrow \Phi(T, V, \mu) = \Phi_{klass}(T, V, \mu) \cdot \left[1 \mp \frac{e^{\frac{\mu}{k_B T}}}{2^{\frac{5}{2}}} \right]$$

Suche Modifikation der thermischen Zustandsgleichung \rightarrow berechne Druck:

$$p = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial V} \right)_{T, \mu} = \frac{g k_B T}{\Lambda^3} e^{\frac{\mu}{k_B T}} \cdot \left[1 \mp \frac{e^{\mu/k_B T}}{2^{5/2}} \right]$$

Wir möchten p durch T, V, N ausdrücken \rightarrow drücke μ durch N aus:

$$N = -\frac{\partial \Phi}{\partial \mu} = \frac{gV}{\Lambda^3} e^{\frac{\mu}{k_B T}} \mp \frac{gV}{\Lambda^3} \frac{1}{2^{5/2}} e^{2\frac{\mu}{k_B T}} \rightarrow e^{\frac{\mu}{k_B T}} \mp \frac{1}{2^{5/2}} \left(e^{\frac{\mu}{k_B T}} \right)^2 = \frac{N \Lambda^3}{gV}$$

$$e^{\frac{\mu}{k_B T}} \ll 1 \rightarrow e^{\frac{\mu}{k_B T}} \approx \frac{N \Lambda^3}{gV} \rightarrow \text{nächste Korrektur: } e^{\frac{\mu}{k_B T}} = \frac{N \Lambda^3}{gV} \left(1 \pm \frac{1}{2^{3/2}} \frac{N \Lambda^3}{gV} \right)$$

$$\text{Einsetzen in p: } p \approx \frac{g k_B T}{\Lambda^3} \frac{N \Lambda^3}{gV} \left(1 \pm \frac{1}{2^{3/2}} \frac{N \Lambda^3}{gV} \right) \cdot \left[1 \mp \frac{1}{2^{5/2}} \frac{N \Lambda^3}{gV} \right]$$

$$\rightarrow pV = N k_B T \cdot \left(1 \pm \frac{1}{2^{3/2}} \frac{N \Lambda^3}{gV} \mp \frac{1}{2^{5/2}} \frac{N \Lambda^3}{gV} + \dots \right)$$

$$\rightarrow \boxed{pV = N k_B T \cdot \left(1 \pm \frac{1}{2^{5/2}} \frac{N \Lambda^3}{gV} \right)}$$

„+“: Fermionen, $p > p_{klass}$, repulsive Austauschkräfte

„-“: Bosonen, $p < p_{klass}$, attraktive Austauschkräfte

6.4. Entartetes Gas

Für einige Zustände sei $\langle n_j \rangle \ll 1$ stark verletzt. Wir suchen:

$$\Phi = \mp k_B T \sum_j \ln \left(1 \pm e^{\beta(\mu - \epsilon_j)} \right) \quad (\text{da } \Phi \text{ die Berechnung thermodynamischer Eigenschaften erlaubt})$$

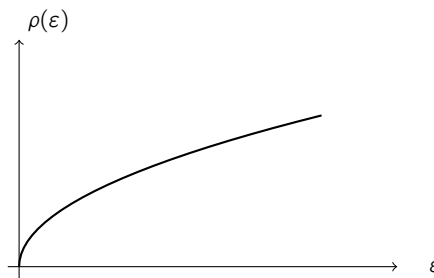
Betrachte Teilchen mit $\epsilon_j = \frac{p^2}{2m}$, zusätzlich mit Spinfreiheitsgrad.

$$\sum_j (\dots) = \int \frac{V}{h^3} d^3p \cdot g \cdot (\dots) \quad \text{mit } g = 2s + 1 = \begin{cases} 1 & : \text{Spin } s = 0 \\ 2 & : \text{Spin } s = \frac{1}{2} \\ \vdots & : \dots \end{cases}$$

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m} \rightarrow dp = \sqrt{2m} \frac{1}{2\sqrt{\epsilon}} d\epsilon$$

$$\sum_j (\dots) = \frac{gV}{h^3} \int_0^\infty 4\pi 2m\epsilon \sqrt{2m} \frac{1}{2\sqrt{\epsilon}} d\epsilon (\dots) = \frac{2\pi gV}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \sqrt{\epsilon} d\epsilon (\dots) =: \int_0^\infty \rho(\epsilon) d\epsilon (\dots)$$

Mit Zustandsdichte $\rho(\epsilon) \sim \sqrt{\epsilon}$



$$\rightarrow \Phi = \mp k_B T \frac{2\pi V (2m)^{3/2}}{h^3} \underbrace{\int_0^\infty d\epsilon \sqrt{\epsilon} \ln \left(1 \pm e^{\beta(\mu - \epsilon)} \right)}$$

$$\int_0^\infty d\epsilon \sqrt{\epsilon} \ln \left(1 \pm e^{\beta(\mu - \epsilon)} \right) = \frac{\epsilon^{3/2}}{\frac{3}{2}} \ln \left(1 \pm e^{\beta(\mu - \epsilon)} \right) \Big|_0^\infty - \int_0^\infty d\epsilon \frac{\epsilon^{3/2}}{\frac{3}{2}} \frac{\pm e^{\beta(\mu - \epsilon)}}{1 \mp e^{\beta(\mu - \epsilon)}} \cdot (-\beta)$$

$$\rightarrow \Phi = -\frac{2}{3} \int d\epsilon \rho(\epsilon) \epsilon \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} \pm 1} = -\frac{2}{3} E$$

Außerdem: $\Phi = -pV$

$$\rightarrow \boxed{E = \frac{3}{2} pV} \neq \frac{3}{2} N k_B T$$

6.5. Entartetes Fermi-Gas

Betrachte zunächst Grundzustand ($T = 0$):

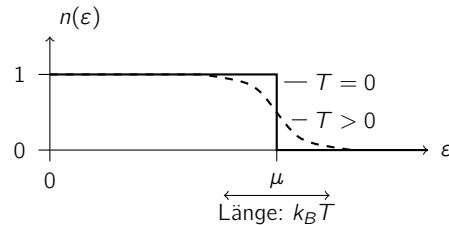
$$\langle n_j \rangle = n(\epsilon_j) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_j - \mu)} + 1} = \begin{cases} 1 & : \epsilon_j < \mu \\ 0 & : \epsilon_j > \mu \end{cases}$$

$$N = \int_0^\infty \rho(\epsilon) n(\epsilon) d\epsilon = \int_0^\infty \rho(\epsilon) d\epsilon = \frac{2\pi V (2m)^{3/2}}{h^3} \frac{\mu^{3/2}}{3/2} = \frac{gV}{6\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \mu^{\frac{3}{2}}$$

$$\mu(T=0) \text{ heißt Fermi-Energie } \varepsilon_F. \rightarrow \boxed{\varepsilon_F = \left(\frac{6\pi^2 n}{g}\right)^{\frac{2}{3}} \cdot \frac{\hbar^2}{2m}} \text{ mit Dichte } n = \frac{N}{V}$$

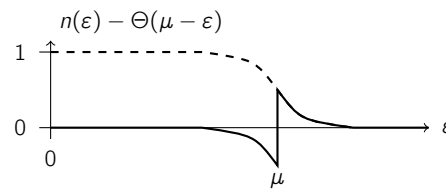
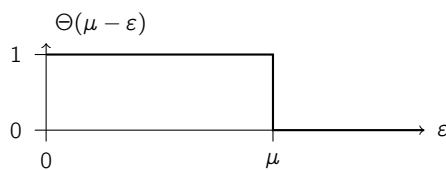
Impulsraum: Teilchen liegen vollständig innerhalb Fermi-Kugel mit Radius $p_F = \sqrt{2m\varepsilon_F}$.

Temperatur $T > 0$: Fermi-Kante ist aufgeweicht.



Makroskopische Größen wie $N = \int_0^\infty \rho(\varepsilon) n(\varepsilon) d\varepsilon$ oder $E = \int_0^\infty \rho(\varepsilon) \varepsilon n(\varepsilon) d\varepsilon$ sind von der Form

$$I = \int_0^\infty f(\varepsilon) n(\varepsilon) d\varepsilon, \quad I = \int_0^\mu f(\varepsilon) d\varepsilon + \underbrace{\int_0^\infty f(\varepsilon) (n(\varepsilon) - \Theta(\mu - \varepsilon)) d\varepsilon}_{I'}$$



Sommerfeld-Entwicklung (nutze aus, dass der Integrand von I' nur bei $\varepsilon \approx \mu$ ungleich 0):

$$I' \approx \int_{-\infty}^\infty d\varepsilon \sum_{m=0}^\infty \frac{f^{(m)}(\mu)}{m!} (\varepsilon - \mu)^m (n(\varepsilon) - \Theta(\mu - \varepsilon)) = \sum_{m=0}^\infty \frac{f^{(m)}(\mu)}{m!} (k_B T)^{m+1} \underbrace{\int_{-\infty}^\infty x^m \left(\frac{1}{e^x + 1} - \Theta(-x) \right) dx}_{\text{antisymmetrisch in } x}$$

Substitution: $x = \beta(\varepsilon - \mu)$ Nur ungerade m tragen bei.

$$I' \approx \underbrace{2f'(\mu)(k_B T)^2 \int_0^\infty x \left(\frac{1}{e^x + 1} - \Theta(-x) \right) dx}_{\frac{\pi^2}{12}} + \underbrace{\frac{1}{3}f'''(\mu)(k_B T)^4 \int_0^\infty x^3 \left(\frac{1}{e^x + 1} - \Theta(-x) \right) dx}_{\frac{7\pi^4}{120}}$$

$$\rightarrow I = \int_0^\mu f(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 f'(\mu) + \frac{7\pi^4}{360}(k_B T)^4 f'''(\mu) + \dots = I_0 + I_1 + I_3 + \dots$$

(Anmerkung: Dies ist keine Taylorreihe, sondern eine asymptotische Entwicklung,

das heißt für feste Ordnung m und $T \rightarrow 0$ geht $I_0 + \dots + I_m - I \rightarrow 0$ schneller als T^m ,

aber die Reihe konvergiert nicht für festes T und $m \rightarrow \infty$.)

Anwendung auf Teilchenzahl:

$$N = \int_0^\infty \rho(\varepsilon) n(\varepsilon) d\varepsilon$$

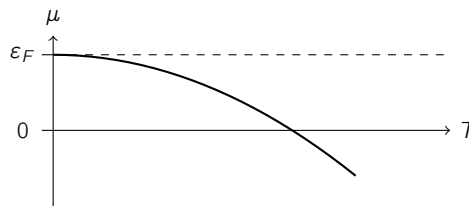
$$= \int_0^\mu \rho(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \rho'(\mu) + \mathcal{O}(T^4)$$

$$= \frac{gV}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^3} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{\mu^{3/2}}{3/2} + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \cdot \frac{1}{2\mu^{1/2}} + \mathcal{O}(T^4) \right)$$

$$\rightarrow \varepsilon_F^{3/2} = \mu^{\frac{3}{2}} \cdot \left(1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 + \mathcal{O}(T^4) \right)$$

Für $T \rightarrow 0$: $\mu \rightarrow \varepsilon_F$, $\varepsilon_F \approx \mu \left(1 + \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right)^{\frac{2}{3}} \approx \mu \left(1 + \frac{2}{3} \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right)$

$$\rightarrow \boxed{\mu \approx \varepsilon_F \cdot \left[1 - \frac{2}{3} \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right]}$$



Bei hohen T klassisch; $\mu = k_B T \ln \left(\frac{N \Lambda^3}{gV} \right) < 0$

Anwendung auf Energie:

$$E \underset{T \rightarrow 0}{\approx} \int_0^\mu \rho(\varepsilon) \varepsilon d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (\rho(\varepsilon) \varepsilon)' \big|_\mu (k_B T)^2 = \frac{gV}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{\mu^{5/2}}{5/2} + \frac{\pi^2}{6} \cdot \frac{3}{2} \mu^{\frac{1}{2}} \cdot (k_B T)^2 \right)$$

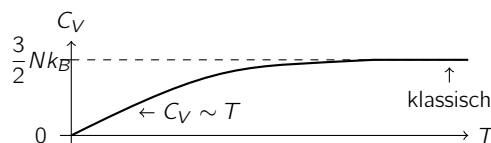
Mit Näherung für $\mu(T \rightarrow 0)$ (siehe oben): $\mu^{\frac{5}{2}} = \varepsilon_F^{5/2} \left[1 - \frac{5}{3} \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right]$

$$E \approx \frac{3}{2} N \cdot \varepsilon_F^{-3/2} \cdot \left\{ \frac{5}{2} \varepsilon_F^{-5/2} \left[1 - \frac{5}{2} \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right] + \frac{\pi^4}{4} \varepsilon_F^{1/2} (k_B T)^2 \right\}$$

$$E \approx \frac{3}{5} N \varepsilon_F \cdot \left[1 + \frac{5}{12} \pi^2 \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right]$$

$$\rightarrow \text{Wärmekapazität } C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{\pi^2}{2} N k_B \cdot \frac{k_B T}{\varepsilon_F} \text{ oder } \boxed{C_V = \frac{\pi^2}{2} N k_B \frac{T}{T_F}} \text{ (bei } T \rightarrow 0 \text{)}$$

mit Fermi-Temperatur $T_F = \frac{\varepsilon_F}{k_B}$. Zum Beispiel Elektronen in Cu: 82 000 **K**, Au: 64 000 **K**.



Reales Metall bei $T \rightarrow 0$: $C_V = AT + BT^3$

Wobei AT : Elektronen und BT^3 : Gitterschwingungen (Phononen)

Fermi-Gas dient als einfaches Modell für Metallelektronen oder auch Nukleonen im Atomkern oder Neutronensterne. Beispiel ${}^3\text{He}$: $T_F \sim 1 \text{ K}$.

6.6. Entartetes Bose-Gas

Betrachte Gas aus bosonischen Atomen, Einteilchenenergien $\varepsilon = \frac{\vec{p}^2}{2m}$, $\varepsilon = 0, \dots, \infty$.

→ Es muss gelten $\mu < 0$, damit $Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{\beta n(\mu - \varepsilon)} < \infty$.

Bei $T = 0$: Alle N Teilchen im Grundzustand $\varepsilon_0 = 0$

$$N = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_0 - \mu)}} = \frac{1}{e^{-\beta\mu} - 1} \rightarrow e^{-\beta\mu} = \frac{1}{N} + 1$$

→ $\mu = -k_B T \ln \left(1 + \frac{1}{N} \right) \approx -\frac{k_B T}{N} = 0$ für $N \gg 1$

Große Temperaturen: klassisches ideales Gas, $\mu = k_B T \ln \left(\frac{N\Lambda^3}{gV} \right)$

Ist das Verhalten bei $T \rightarrow 0$ mit dem Zustandsdichte-Formalismus beschreibbar?

Welche Teilchenzahl N_C gehört zu $\mu = 0$?

$$\rho(\varepsilon) = \frac{gV}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}}, \quad N = \sum_j \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_j - \mu)} - 1} = \int_0^{\infty} \frac{\rho(\varepsilon)}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} - 1} d\varepsilon$$

$$N_C = N(\mu = 0) = \int_0^{\infty} \frac{\rho(\varepsilon)}{e^{\beta\varepsilon} - 1} d\varepsilon = \frac{gV}{(2\pi)^2} \underbrace{\left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (k_B T)^{\frac{3}{2}}}_{(2\pi)^3 \frac{1}{\pi^{3/2}} \Lambda^{-3}} \int_0^{\infty} \frac{x^{1/2}}{e^x - 1} dx$$

Es gilt $\int_0^{\infty} \frac{x^{\nu-1}}{e^x - 1} dx = \Gamma(\nu) \zeta(\nu)$

mit: Gammafunktion $\Gamma(\nu) = \int_0^{\infty} e^{-t} t^{\nu-1} dt$,

Riemannsche ζ -Funktion $\zeta(\nu) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^{\nu}}$

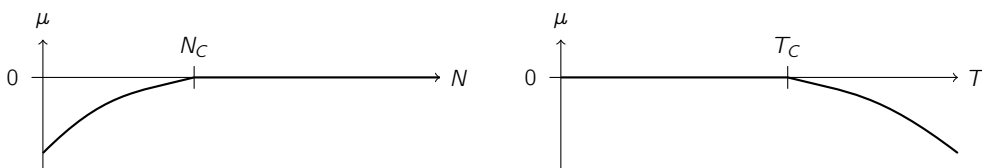
→ $\int_0^{\infty} \frac{x^{1/2}}{e^x - 1} dx = \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \zeta\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \underbrace{\left(1 + \frac{1}{2^{3/2}} + \frac{1}{3^{3/2}} + \dots\right)}_{2.612}$

→ $N_C = gV\Lambda^{-3} \cdot 2.612 \quad \Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$

→ Es gibt eine kritische Dichte $\frac{N_C}{V}$, bei der $\mu = 0$ erreicht wird.

Bei gegebener Dichte $\frac{N}{V}$ gibt es eine kritische Temperatur

$$T_C = \frac{1}{k_B} \left(\frac{N/V}{g \cdot 2.612} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot \frac{2\pi\hbar^2}{m}, \text{ wo } \mu = 0$$



Scheinbar kann die Teilchenanzahl nicht über N_C hinaus erhöht werden, da sonst μ

in $N = \int_0^\infty \frac{\rho(\varepsilon)}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1} d\varepsilon$ keinen erlaubten Wert annehmen kann.

Lösung: Integralnäherung versagt; Zustand $\vec{p} = 0$ muss separat behandelt werden;

makroskopische Besetzung in $\varepsilon_0 = 0$.

$$\rightarrow N = \underbrace{\frac{1}{e^{-\beta\mu} - 1}}_{N_0} + \underbrace{\int_0^\infty \frac{\rho(\varepsilon)}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1} d\varepsilon}_{N^*}$$

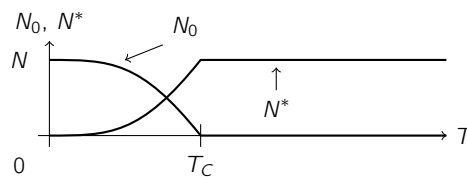
Wobei N_0 = Zahl der Teilchen im Grundzustand, N^* = Zahl der Teilchen in angeregten Zuständen

Für feste Teilchenzahl N :

$$T < T_C: \mu = 0, N^* = \int_0^\infty \frac{\rho(\varepsilon)}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1} d\varepsilon = \frac{gV}{\Lambda^3} \cdot 2.612 = \text{const.} \cdot T^{\frac{3}{2}}$$

$$T > T_C: \mu < 0, N^* = N$$

$$\rightarrow N^* = N \cdot \left(\frac{T}{T_C}\right)^{\frac{3}{2}} \text{ für } T < T_C, N_0 = N \cdot \left(1 - \left(\frac{T}{T_C}\right)^{\frac{3}{2}}\right) \text{ für } T < T_C.$$



Die makroskopische Besetzung des Grundzustandes bei $T < T_C$ nennt man

Bose-Einstein-Kondensation (BEC).

Innere Energie:

$$T < T_C: \mu = 0, E = \int_0^\infty \frac{\rho(\varepsilon)\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon} - 1} d\varepsilon \text{ (kein Beitrag des Grundzustands wegen } \varepsilon_0 = 0 \text{)}$$

$$\rightarrow E = \frac{gV}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} (k_B T)^{\frac{5}{2}} \underbrace{\int_0^\infty \frac{x^{3/2}}{e^x - 1} dx}_{\Gamma(\frac{5}{2})\zeta(\frac{5}{2})}$$

$$= \frac{gV}{(2\pi)^2} \left(\frac{2mk_B T}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \zeta\left(\frac{3}{2}\right) k_B T \underbrace{\frac{\gamma(5/2)\zeta(5/2)}{\gamma(3/2)\zeta(3/2)}}_{0.77}$$

$$\rightarrow E = 0.77 \cdot N k_B T \left(\frac{T}{T_C}\right)^{\frac{3}{2}}$$

$$T > T_C: E = \int_0^\infty \frac{\rho(\varepsilon)\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1} d\varepsilon = \frac{gV}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} (k_B T)^{\frac{5}{2}} \underbrace{\int_0^\infty \frac{x^{3/2}}{e^x z^{-1} - 1} dx}_{\Gamma(\frac{5}{2})g_{\frac{5}{2}}(z)}$$

mit $z := e^{\beta\mu}$, $g_\nu(z) := \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^\infty \frac{x^{\nu-1}}{e^x z^{-1} - 1} dx$ („verallgemeinerte ζ -Funktion“)

$$\rightarrow E = \frac{gV}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (k_B T_C)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{T}{T_C} \right)^{\frac{3}{2}} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \zeta\left(\frac{3}{2}\right) k_B T \frac{\Gamma(5/2) g_{5/2}(z)}{\Gamma(3/2) \zeta(3/2)}$$

$$E = N k_B T \left(\frac{T}{T_C} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot 0.574 g_{\frac{5}{2}}(z)$$

(Dabei ist z zu bestimmen aus $N = N \cdot \left(\frac{T}{T_C} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{g_{3/2}(z)}{\zeta(3/2)}$, das heißt $2.612 \cdot \left(\frac{T}{T_C} \right)^{\frac{3}{2}} = g_{\frac{3}{2}}(z)$.)

Druck:

$$E = \frac{3}{2} pV \rightarrow p = \frac{2E}{3V}$$

$$T < T_C: p = \frac{\Gamma(5/2) \zeta(5/2)}{\Gamma(3/2) \zeta(3/2)} \frac{2}{3} \frac{N}{V} k_B T \left(\frac{T}{T_C} \right)^{\frac{3}{2}}, T_C = \frac{1}{k_B} \frac{(N/V)^{2/3}}{(g \cdot \zeta(3/2))^{2/3}} \frac{2\pi \hbar^2}{m}$$

$$T_C^{\frac{3}{2}} = \left(\frac{2\pi \hbar^2}{m k_B} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{N/V}{g \cdot \zeta(3/2)}, \Lambda^3 = \left(\frac{4\pi^2 \hbar^2}{2\pi m k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} = \left(\frac{2\pi \hbar^2}{m k_B T} \right)^{\frac{3}{2}}$$

$$p = \zeta\left(\frac{5}{2}\right) \cdot g \cdot k_B T \cdot \Lambda^{-3}$$

$$p = 1.341 \frac{g k_B T}{\Lambda^3}, p \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$$

$$(\text{Eigentlich: } \varepsilon_0 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L} \right)^2 \text{ und } p = -\frac{\partial E_0}{\partial V} \text{ mit } E_0 = N \frac{\hbar^2}{2m} \pi^2 V^{-\frac{2}{3}})$$

$$T > T_C: p = g_{\frac{5}{2}}(z) \cdot \frac{g k_B T}{\Lambda^3}$$

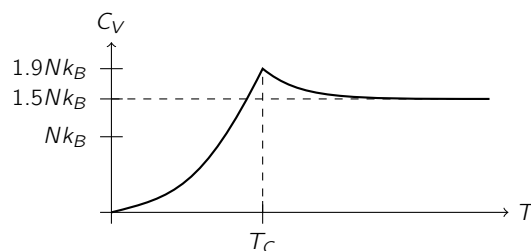
Wärmekapazität:

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

$$T < T_C: C_V = 1.923 \cdot N k_B \left(\frac{T}{T_C} \right)^{\frac{3}{2}} = 1.923 N^* k_B$$

$$T > T_C: C_V = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{3}{2} g_{\frac{5}{2}}(z) \frac{g k_B T V}{\Lambda^3} \right)_{N,V} = \frac{15}{4} g_{\frac{5}{2}}(z) \frac{g k_B V}{\Lambda^3} + \frac{3}{2} g'_{\frac{5}{2}}(z) \frac{\partial z}{\partial T} \frac{g k_B T V}{\Lambda^3}$$

$$\text{Man findet: } C_V = \frac{15}{4} g_{\frac{5}{2}}(z) \frac{g k_B V}{\Lambda^3} - \frac{9}{4} N k_B \frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)}$$



Geschichte:

1924: Vorhersage der Bose-Einstein-Kondensate (Bose, Einstein)

1938: Vermutung, dass BEC mit Suprafluidität in ^4He zusammenhängt. (Allerdings kann flüssiges He aufgrund der Wechselwirkungen nicht als ideales Quantengas betrachtet werden.)

1995: Erstes gasartiges BEC (Cornell, Wiemann), ~ 2000 Rb-Atome bei 170nK

1995: BEC mit ~ 500000 Na-Atomen (Ketterle)

2001: Nobelpreis Cornell, Wiemann, Ketterle

6.7. Photonengas

– Photon-Photon-Wechselwirkung extrem schwach

→ gutes ideales Gas!

– Zum Erreichen eines Gleichgewichts ist Wechselwirkung mit Umgebung notwendig.

→ Betrachte Photonen in einem Hohlraum mit Volumen V , Temperatur T

– Schwarzer Körper (perfekt absorbierend) strahlt wie Loch eines Hohlraums.

→ Schwarzkörperstrahlung, Hohlraumstrahlung

– Empirisch: Strahlungsspektrum hängt nur von T ab.



charakteristisch für $T \rightarrow$ Ohrthermometer

– Teilchenzahl kann nicht kontrolliert werden (jedenfalls nicht unabhängig von der Energie)

→ Rechnung wie im kanonischen beziehungsweise großkanonischen Ensemble mit $\mu = 0$.

Photonenstatistik:

Zustandssumme $Z = \prod_j Z_j$ mit $Z_j = \sum_n e^{-\beta n \epsilon_j} =$ Zustandssumme der Mode $j = (\vec{p}, \lambda)$

Mode angegeben durch Impuls \vec{p} , Polarisation $\lambda = \pm 1$ (links-/ rechtszirkular)

Boltzmannfaktoren $e^{-\beta n \epsilon_j} \rightarrow$ mittlere Photonenzahl $\langle n_j \rangle = \frac{1}{e^{\beta \epsilon_j} - 1}$

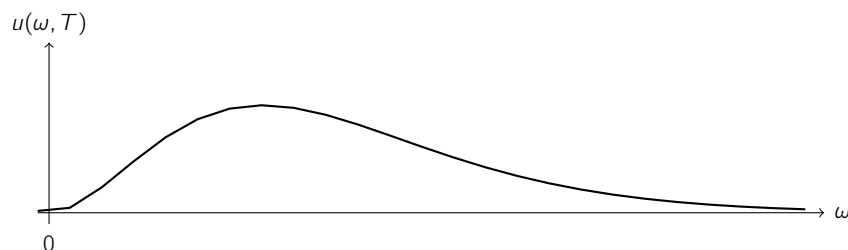
Dispersionsrelation: $\epsilon = c|\vec{p}|$ (mit $\epsilon = \hbar\omega$, $\vec{p} = \hbar\vec{k}$)

Zustandsdichte ρ als Funktion der (Kreisfrequenz): $\rho(\omega) d\omega = 2 \cdot \frac{4\pi \vec{p}^2 V}{h^3} dp$

$$|\vec{p}| = \frac{\hbar\omega}{c} \rightarrow \rho(\omega) = \frac{8\pi}{(2\pi c)^3} \omega^2 V = \frac{\omega^2 V}{\pi^2 c^3}$$

Spektrale Energiedichte (Energie pro $d\omega$ und pro Volumen):

$$u(\omega, T) = \frac{\rho(\omega)}{V} \cdot \hbar\omega \cdot \langle n \rangle \rightarrow \boxed{u(\omega, T) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3 (e^{\beta\hbar\omega} - 1)}} \quad (\text{Plancksches Strahlungsgesetz})$$



Beispiel: Hintergrundstrahlung des Universums, $T = 2.73\text{K}$.

Grenzfälle:

a) $\hbar\omega \ll k_B T$ (klassischer Grenzfall) $\rightarrow u(\omega, T) = \frac{k_B T \omega^2}{\pi^2 c^3}$ (Rayleigh-Jeans-Gesetz)
(würde für $\omega \rightarrow 0$ zu einer Divergenz führen; „Ultraviolett Katastrophe“)

b) $\hbar\omega \gg k_B T \rightarrow u(\omega, T) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} e^{-\beta\hbar\omega}$ (Wiensches Gesetz)

Energiedichte: $\frac{E}{V} = \int_0^\infty u d\omega = \frac{1}{\pi^2 c^3 \hbar^3} (k_B T)^4 \underbrace{\int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx}_{\Gamma(4)\zeta(4) = \frac{\pi^4}{15}}$

$\rightarrow \boxed{\frac{E}{V} = \frac{\pi^2}{15 \hbar^3 c^3} (k_B T)^4}$ (Stefan-Boltzmann-Gesetz)

Umrechnung in abgestrahlte Energie pro Fläche und Zeit:

$I = \frac{c}{4} \cdot \frac{E}{V} = \sigma T^4$ mit Stefan-Boltzmann-Konstante $\sigma = \frac{k_B^4 \pi^2}{60 \hbar^3 c^2}$.

Wärmekapazität: $C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{16\sigma}{c} V T^3$.

Freie Energie (beziehungsweise großkanonisches Potential, da $\mu = 0$):

$$F = -k_B T \ln Z = -k_B T \sum_j \ln Z_j = k_B T \int_0^\infty \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega}) \rho(\omega) d\omega$$

$$= \frac{k_B T V}{\pi^2 c^3} \left\{ \left[\frac{\omega^3}{3} \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega}) \right]_0^\infty - \frac{\beta\hbar}{3} \int_0^\infty \frac{\omega^3 e^{-\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} d\omega \right\}$$

 $\rightarrow F = -\frac{E}{3} = -\frac{4}{3} \frac{\sigma}{c} \cdot V T^4$

7. Wechselwirkende Teilchen

Mögliche Systeme beziehungsweise Lösungen

(1) Schwache Wechselwirkung \rightarrow Störungstheorie für Zustandssumme

$$Z = \frac{1}{N!} \int \frac{1}{h^{3N}} \exp \left(-\beta \left[\sum_j \frac{\vec{p}_j^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{j,l} u(\vec{r}_j - \vec{r}_l) \right] \right) d^3 p_1 \dots d^3 p_N d^3 r_1 \dots d^3 r_N$$

$$u := \frac{1}{2} \sum_{j,l} u(\vec{r}_j - \vec{r}_l)$$

$$e^{-\beta u} \approx 1 - \beta u + \frac{1}{2} \beta^2 u^2 + \dots$$

(2) Mean-Field-Theorie

Ersetze $U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_j u_{eff}(\vec{r}_j)$ mit effektivem Potential u_{eff}

(3) Neue Koordinaten, so dass ungekoppelte Freiheitsgrade (Normalmoden).

\rightarrow Nichtwechselwirkendes Gas

Beispiel: Phononengas, siehe Übung

(4) Exakte Lösung, zum Beispiel Ising-Modell (wechselwirkende Spins)

7.1. Mean-Field-Theorie (Molekularfeldnäherung): van der Waals-Gas

Betrachte nicht-ideales klassisches Gas, Hamiltonfunktion:

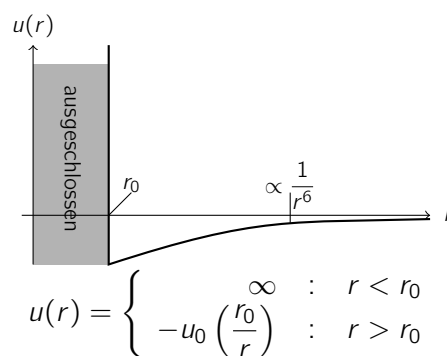
$$H = \frac{1}{2m} \sum_j \vec{p}_j^2 + u$$

$$U = \frac{1}{2} \sum_{j,l} u(|\vec{r}_j - \vec{r}_l|)$$

Zum Beispiel Lennard-Jones-Potential: $u(r) = u_0 \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$

Term $-2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6$: van der Waals-Anziehung

Einfacher: Hardcore-Potential



$$Z = \frac{1}{N!} \int \frac{1}{h^{3N}} \exp \left(-\beta \left[\sum_j \frac{\vec{p}_j^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{j,l} u(|\vec{r}_j - \vec{r}_l|) \right] \right) d^3 p_1 \dots d^3 p_N d^3 r_1 \dots d^3 r_N$$

$$= \frac{1}{N!} \frac{1}{\Lambda^{3N}} \int d^3 r_1 \dots d^3 r_N e^{-\beta u} \text{ (kanonische Zustandssumme)}$$

mit $\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$

Mean-Field: $u \rightarrow \sum_j u_{eff}(\vec{r}_j)$

$$\rightarrow Z = \frac{1}{N!} \frac{1}{\Lambda^{3N}} \left[\int d^3 r e^{-\beta u_{eff}(\vec{r})} \right]^N$$

Schätzung des Integrals: $\approx (V - V_{ex}) e^{-\beta \bar{u}_{eff}}$

Schätzung des ausgeschlossenen Volumens V_{ex} :

Sei r_0 = kleinstmöglicher Abstand; $v_0 = \frac{4}{3} \pi r_0^3$

1. Teilchen: ausgeschlossen: $\Delta V_{ex} = 0$

2. Teilchen: ausgeschlossen: $\Delta V_{ex} = v_0$

3. Teilchen: ausgeschlossen: $\Delta V_{ex} = 2v_0$

$$\rightarrow V_{ex} = \frac{1}{N} \cdot (0 + v_0 + 2v_0 + \dots + (N-1)v_0) = \frac{1}{N} v_0 \cdot \frac{N}{2} (N-1) = \frac{(N-1)v_0}{2}$$

$$N-1 \approx N$$

$$\rightarrow V_{ex} = N \frac{v_0}{2} = Nb \quad b = \text{„Kovolumen“}$$

Schätzung für \bar{u}_{eff} : Betrachte zunächst \bar{u} für zwei herausgegriffene Teilchen,

$$\bar{u} = \int_0^\infty u(r) \frac{4\pi r^2}{V} dr = -u_0 \frac{4\pi}{V} \int_{r_0}^\infty \frac{r_0^6}{r^4} dr = -\frac{u_0}{V} \frac{4}{3} \pi r_0^3 = -u_0 \frac{v_0}{V}$$

Wobei $\frac{4\pi r^2}{V} dr$ die Wahrscheinlichkeit ist, das zweite Teilchen in dr zu finden.

$$\text{Gesamte potentielle Energie: } U = \binom{N}{2} \bar{u} \approx \frac{N^2}{2} \bar{u}$$

$$U \stackrel{!}{=} N \bar{u}_{eff} \rightarrow \bar{u}_{eff} = \frac{N}{2} \bar{u} = -\frac{N}{V} u_0 v_0 =: -\frac{N}{V} a$$

mit Kohäsionsparameter a

$$\rightarrow \int d^3r e^{-\beta \bar{u}_{eff}} \approx (V - Nb) e^{\beta N a / V} \rightarrow \boxed{Z = \frac{1}{N!} \frac{(V - Nb)^N}{\Lambda^{3N}} e^{\beta N^2 a / V}}$$

Herleitung der thermischen Zustandsgleichung:

$$dF = -S dT - p dV + \mu dN$$

$$\rightarrow p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = - \left(\frac{\partial}{\partial V} \right)_{T,N} (-k_B T \ln Z)$$

$$= k_B T \frac{\partial}{\partial V} \ln [(V - Nb)^N e^{\beta N^2 a / V}] = k_B T \left[\frac{N}{V - Nb} - \frac{N^2 a}{V^2 k_B T} \right]$$

$$\rightarrow \boxed{\left(p + a \frac{N^2}{V^2} \right) \cdot (V - Nb) = N k_B T} \quad (\text{van der Waals-Zustandsgleichung})$$

Ideales Gas \rightarrow van der Waals-Gas:

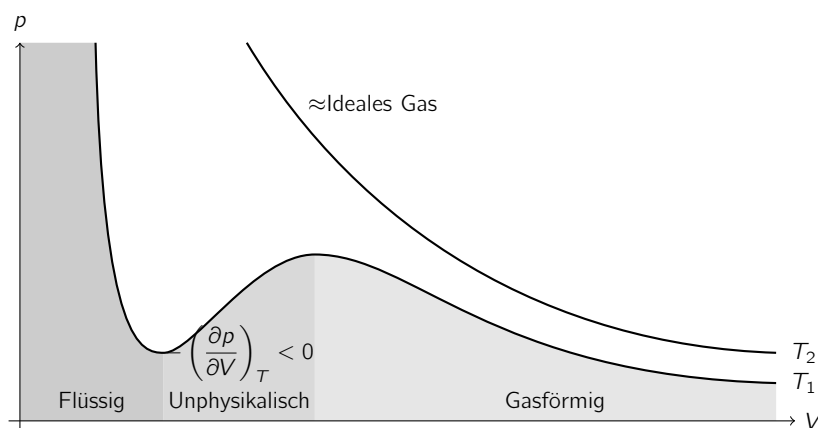
$$p_{ideal} \triangleq p + a \frac{N^2}{V^2}, \text{ Druck ist durch attraktive Wechselwirkung verringert } (p < p_{ideal})$$

$$V_{ideal} \triangleq V - Nb, \text{ Gas nimmt wegen des Eigenvolumens der Teilchen mehr Raum ein } (V > V_{ideal})$$

Isothermen:

In der Nähe von $-\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0$ ist der Zustand instabil und geht in die Koexistenz zweier Phasen

(flüssig, gasförmig) über

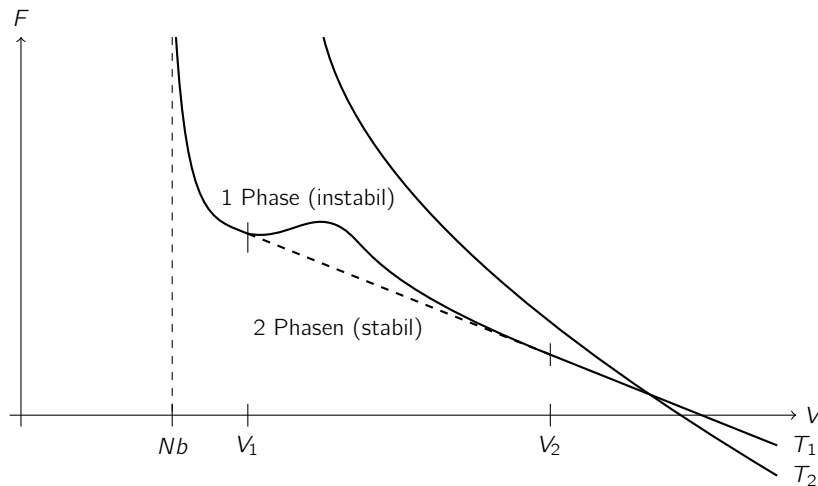


$$F = -k_B T \ln Z = -N k_B T \ln \left(\frac{V - Nb}{\Lambda^3} \right) - \frac{N^2 a}{V} + k_B T \ln N! \approx -N k_B T \ln \left(\frac{V - Nb}{N \Lambda^3} \right) - \frac{N^2 a}{V} - N k_B T$$

Gleichgewichtszustand bei gegebenen T, V, N : Minimum der freien Energie F

Koexistenzbereich: F linear in V

Gesamtkurve: konvexe Hülle der 1 Phasen-Kurve



V_1 : F_1 , flüssig; V_2 : F_2 , gasförmig

Dazwischen: $V = \alpha V_2 + (1 - \alpha)V_1$, $F = \alpha F_2 + (1 - \alpha)F_1$, da F extensiv!

Bestimmung der realen $p(V)$ -Kurve: Maxwell-Konstruktion

2 Phasen in Koexistenz: $\mu_g = \mu_f$, $p_g = p_f$

Innerhalb einer Phase: μ ist (stückweise) eindeutig von p, T festgelegt (Gibbs-Duhem)

$$\rightarrow \mu(p_2, T) = \mu(p_1, T) + \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_{T, N} dp \text{ wobei } \mu = \frac{G}{N} \text{ wegen } G = E - TS + pV$$

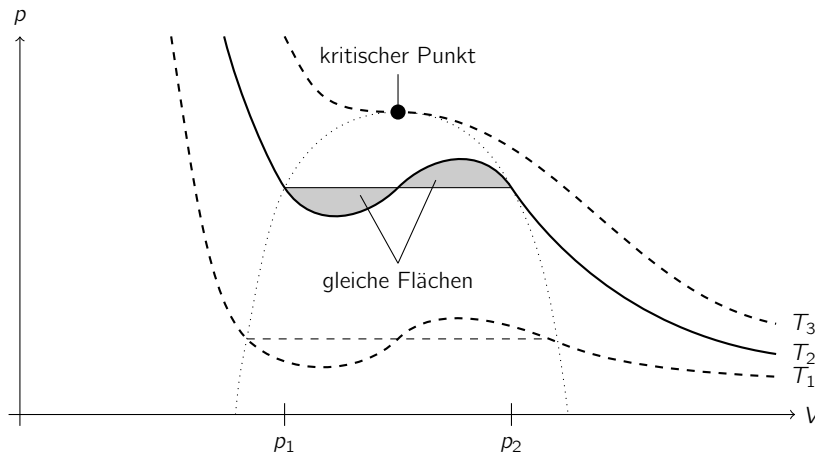
$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right) = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, N} = \frac{V}{N} \text{ wegen } dG = -S dT + V dp + \mu dN$$

$$\begin{aligned} \rightarrow \mu(p_2, T) &= \mu(p_1, T) + \frac{1}{N} + \int_{p_1}^{p_2} V dp \\ &= \mu(p_1, T) + \frac{1}{N} + \int_{V_1}^{V_2} V \frac{dp}{dV} dV \\ &= \mu(p_1, T) + \frac{1}{N} \left[(p_2 V_2 - p_1 V_1) - \int_{V_1}^{V_2} p dV \right] \end{aligned}$$

Gleichgewicht: $p_1 = p_2 =: p$, $\mu(p_1, T) = \mu(p_2, T)$

$$\rightarrow p(V_1 - V_2) = \int_{V_1}^{V_2} p dV - \text{Interpretation als Fläche im } p\text{-}V\text{-Diagramm}$$

Druck bei Koexistenz heißt Dampfdruck.



Konstruktion nur möglich unterhalb des kritischen Punkts, $T < T_C$

Bestimmung des kritischen Punkts:

$$\left(p + a \frac{N^2}{V^2}\right) (V - Nb) = Nk_B T \quad \left| \cdot \frac{V^2}{p} \right.$$

$$\rightarrow V^3 - \left(Nb + \frac{Nk_B T}{p}\right) V^2 + a \frac{N^2}{p} V - ab \frac{N^3}{p} = 0$$

Bei $T = T_C$ stimmen alle drei Nullstellen überein: $\Rightarrow (V - V_C)^3 = 0$

$$\rightarrow V^3 - 3V_C V^2 + 3V_C^2 V - V_C^3 = 0 \quad (\text{Koeffizientenvergleich})$$

$$(1) \quad 3V_C = Nb + \frac{Nk_B T_C}{p_C}$$

$$(2) \quad 3V_C^2 = \frac{a}{N^2} p_C$$

$$(3) \quad V_C^3 = \frac{abN^3}{p_C}$$

$$(3):(2) \rightarrow \frac{V_C}{3} = bN \rightarrow V_C = 3bN$$

$$(2) \rightarrow p_C = \frac{aN^2}{3 \cdot (3bN)^2} = \frac{a}{27b^2}$$

$$(1) \rightarrow \boxed{k_B T_C = \frac{8a}{27b}}$$

$$\text{Abweichung vom idealen Gas am kritischen Punkt: } \boxed{\frac{p_C V_C}{Nk_B T_C} = \frac{3}{8} = 0.375}$$

Vergleich mit realen Gasen: Helium 0.31, Wasser 0.23

Definiere reduzierte, dimensionslose Variablen

$$p^* = \frac{p}{p_C}, \quad T^* = \frac{T}{T_C}, \quad V^* = \frac{V}{V_C}$$

\rightarrow van der Waals-Gleichung in der Form

$$\left(p^* p_C + a \frac{N^2}{V^{*2} V_C^2}\right) (V^* V_C - Nb) = Nk_B T^* T_C$$

$$\left(p^* \frac{a}{27b^2} + a \frac{N^2}{9b^2 N^2 V^{*2}}\right) (V^* 3bN - Nb) = NT^* \frac{8a}{27b}$$

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

Gesetz der korrespondierenden Zustände - empirisch für viele Gase bestätigt!

(Beachte: vdW-Gleichung ist ein Spezialfall hiervon, da sie zwei Parameter (a , b) und nicht drei (p_C , V_C , T_C) enthält.)

7.2. Van der Waals-Gas am kritischen Punkt

Betrachte kleine Abweichungen vom kritischen Punkt:

$$\Delta p^* = p^* - 1, \Delta T^* = T^* - 1, \Delta V^* = V^* - 1$$

$$p^* = \frac{8T^*}{3V^* - 1} - \frac{3}{V^{*2}} = \frac{4(1 + \Delta T^*)}{1 + \frac{3}{2}\Delta V^*} - \frac{3}{(1 + \Delta V^*)^2}$$

Taylor:

$$(1 + \frac{3}{2}\Delta V^*)^{-1} = 1 - \frac{3}{2}\Delta V^* + \left(\frac{3}{2}\Delta V^*\right)^2 - \left(\frac{3}{2}\Delta V^*\right)^3 + \dots$$

$$(1 + \Delta V^*)^{-2} = 1 - 2\Delta V^* + 3\Delta V^{*2} - 4\Delta V^{*3} + \dots$$

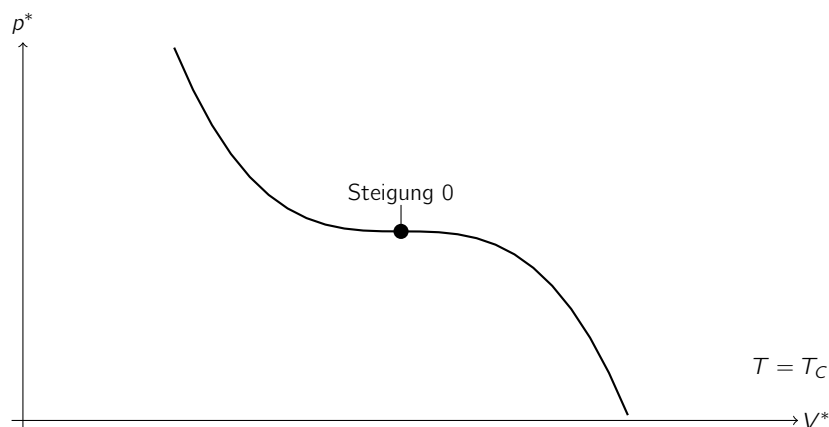
$$\begin{aligned} \rightarrow \quad p^* &= 4 + 4\Delta T^* - 3 \\ &+ 4 \cdot \left(-\frac{3}{2}\Delta V^*\right) + 4\Delta T^* \left(-\frac{3}{2}\Delta V^*\right) + 6\Delta V^* \\ &+ 4(1 + \Delta T^*) \left(\frac{3}{2}\Delta V^*\right)^2 - 9\Delta V^{*2} \\ &- 4(1 + \Delta T^*) \cdot \left(\frac{3}{2}\Delta V^*\right)^3 + 12\Delta V^{*3} + \dots \end{aligned}$$

$$p^* = 1 + 4\Delta T^* - 6\Delta T^* \Delta V^* - \frac{3}{2}\Delta V^{*2}$$

 (antisymmetrisch in ΔV^*)

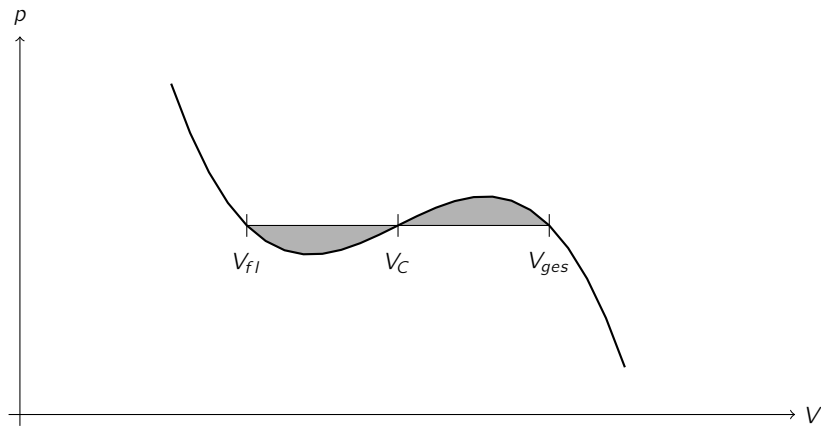
\rightarrow Kritische Isotherme ($\Delta T^* = 0$):

$$p^* = 1 - \frac{3}{2}\Delta V^*$$

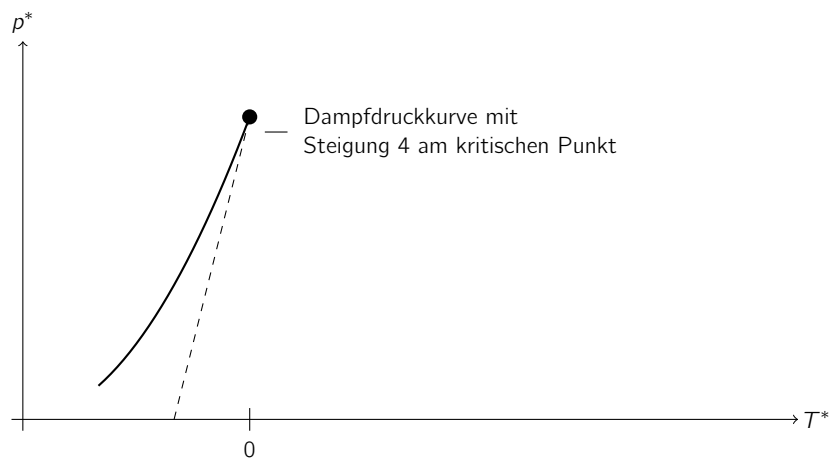


Dampfdruckkurve $p(T)$: $p_{fl} = p_{gas}$; Maxwell-Konstruktion

$$\rightarrow \quad \Delta V_{fl}^* = -\Delta V_{gas}^* \text{ wegen Antisymmetrie}$$

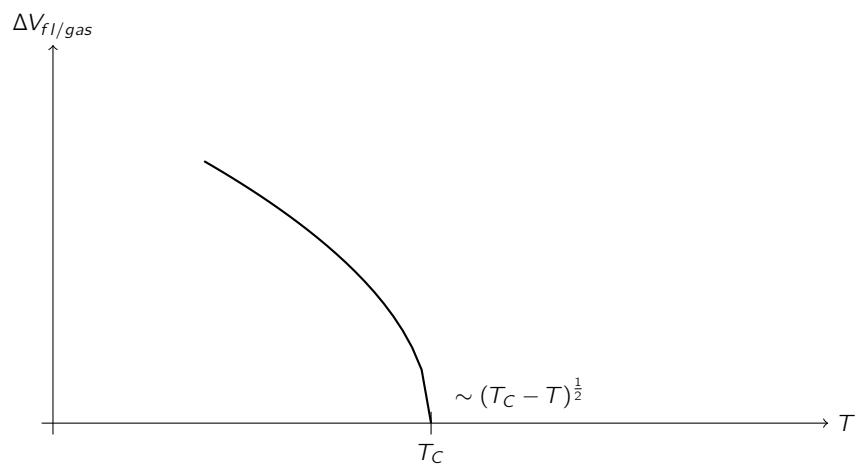


→ $p_{fl}^* = p_{fl}^* = p^*(\Delta V^* = 0) = 1 + 4\Delta T^*$



Wegen $p^*(\Delta V^* = 0) = p^*(\Delta V_{fl/gas}^*)$ gilt: $0 = -6\Delta T^* \Delta V_{fl/gas}^* - \frac{3}{2} \Delta V_{fl/gas}^{*3}$

→ $\Delta V_{fl/gas}^* = \pm \sqrt{4 \cdot (-\Delta T^*)}$ Exponent $\frac{1}{2}$



Kompressibilität:

Für $T > T_C$:
$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{p_C V^*} \left(\frac{\partial V^*}{\partial p^*} \right)_T = -\frac{1}{p_C V^*} \left(\frac{\partial p^*}{\partial V^*} \right)_T^{-1}$$

Auf der kritischen Isochore ist $\Delta V^* = 0$, $\frac{\partial p^*}{\partial V^*} = -6\Delta T^*$

→
$$\kappa_T = \frac{1}{6p_C \Delta T^*}$$

Für $T < T_C$: Betrachte Verhalten am Rand des Koexistenzbereichs, das heißt $\Delta V^* = \Delta_{fl/gas}^*$

→
$$\left(\frac{\partial p^*}{\partial V^*} \right)_T = -6\Delta T^* - \frac{9}{2}(\Delta V^*)^2 = 12\Delta T^*$$

→
$$\kappa_T = \frac{1}{12p_C - \Delta T^*}$$

Bei $T = T_C$ ist $\kappa_T = \infty$. → starke Dichteschwankungen. → kritische Opaleszenz.

Schlussfolgerung: Größen verhalten sich am kritischen Punkt nach Potenzgesetzen mit sogenannten kritischen Exponenten

Beispiel: $\kappa_T \sim |T - T_C|^{-\gamma}$, $T > T_C$, $\gamma = 1$ für vdW

$V_{fl/gas}^* \sim (T_C - T)^\beta$, $T < T_C$, $\beta = \frac{1}{2}$ für vdW

Man findet ein kritisches Verhalten mit systemspezifischen Exponenten in vielen Systemen mit Phasenübergängen. Die Größe ΔV_{fl}^* beziehungsweise ΔV_{gas}^* (oder alternativ Dichteabweichungen $\rho - \rho_C$) kann als Ordnungsparameter dienen: eine Größe, die bei $T < T_C$ eine strukturelle Veränderung anzeigt und für $T > T_C$ verschwindet.

7.3. Ising-Modell (Ferromagnetismus)

Nichtwechselwirkende Spins \vec{s}_j im Magnetfeld \vec{B} :

$$H = - \sum_j \vec{\mu}_j \cdot \vec{B} \text{ mit magnetischen Momenten } \vec{\mu}_j = -g \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{s}_j \text{ (für einfach negativ geladene Teilchen)}$$

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = \text{Bohrsches Magneton}$$

$g = 2$ (Annahme Elektron)

→
$$H = 2 \frac{\mu_B}{\hbar} \sum_j \vec{s}_j \cdot \vec{B} = \mu_B \sum_j \vec{\sigma}_j \cdot \vec{B} \text{ mit Pauli-Vektoren } \vec{\sigma}_j$$

Betrachte jetzt zusätzlich Wechselwirkung benachbarter Spins (Annahme, dass Spins auf einem regelmäßigen Gitter platziert sind).

→
$$H = 2 \frac{\mu_B}{\hbar} \sum_j \vec{s}_j \cdot \vec{B} - I \cdot \sum_{\{j,l\}} \vec{s}_j \cdot \vec{s}_l \text{ Heisenberg-Modell}$$

$\sum_{\{j,l\}}$ ist Summe über benachbarte Paare

$I > 0$: parallele Spins energetisch bevorzugt → Ferromagnet

$I < 0$: antiparallele Spins energetisch bevorzugt → Antiferromagnet

Vereinfachtes Modell: Ersetze $\vec{s}_j \cdot \vec{s}_l \rightarrow s_{j,z} \cdot s_{l,z}$ Ising-Modell (nur z-Komponenten) und $\vec{B} = B\vec{e}_z$

Vereinfachte Notation: $H = B \sum_j S_j - J \sum_{\{j,l\}} S_j S_l$, $S_j = \pm 1$

$\left\langle \sum_j S_j \right\rangle = M =$ „Magnetisierung“ (eigentlich: $M = \frac{\text{gesamtes magnetisches Moment}}{\mu_B}$).

1-dimensionales Ising-Modell: $H = B \sum_{j=1}^N -J \sum_{j=1}^N S_j S_{j+1}$

(mit periodischen Randbedingungen: $S_{N+1} = S_1$)

Zustandssumme: $Z = \sum_{S_1} \cdots \sum_{S_N} e^{-\beta H} = \sum_{S_1} \cdots \sum_{S_N} \prod_{j=1}^N \exp \left(-\frac{b}{2} (S_j + S_{j+1}) + K S_j S_{j+1} \right)$
 $b = \beta B$, $K = \beta J$

Lösung mit Transfermatrix-Methode:

Definiere Transfermatrix $T = \begin{pmatrix} e^{K-b} & e^{-K} \\ e^{-K} & e^{K+b} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} T_{1,1} & T_{1,-1} \\ T_{-1,1} & T_{-1,-1} \end{pmatrix}$

$\rightarrow T_{S,S'} = \exp \left(-\frac{b}{2} (S + S') + K S S' \right)$

$\rightarrow Z = \sum_{S_1} \cdots \sum_{S_N} \prod_{j=1}^N T_{S_j, S_{j+1}} = \sum_{S_1} (T^N)_{S_1, S_{N+1}} = \text{Spur} (T^N)$

Berechnung der Spur:

Zunächst Eigenwerte λ von T , $(e^{K-b} - \lambda)(e^{K+b} - \lambda) - e^{-2K} = 0$

$\lambda^2 - 2\lambda e^K \cosh(b) + e^{2K} - e^{-2K} = 0$ $\lambda_{1,2} = e^K \cosh(b) \pm \sqrt{e^{-2K} + e^{2K} \sinh^2(b)}$.

Eigenwerte von T^N : $\lambda_{1,2}^N \rightarrow \text{Spur} (T^N) = \lambda_1^N + \lambda_2^N$

Freie Energie: $F = -k_B T \ln Z = -k_B T \ln (\lambda_1^N + \lambda_2^N)$

Sei λ_1 der größere Eigenwert. $F = -k_B T N \ln \left[\lambda_1 \cdot \left(1 + \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^N \right)^{\frac{1}{N}} \right]$

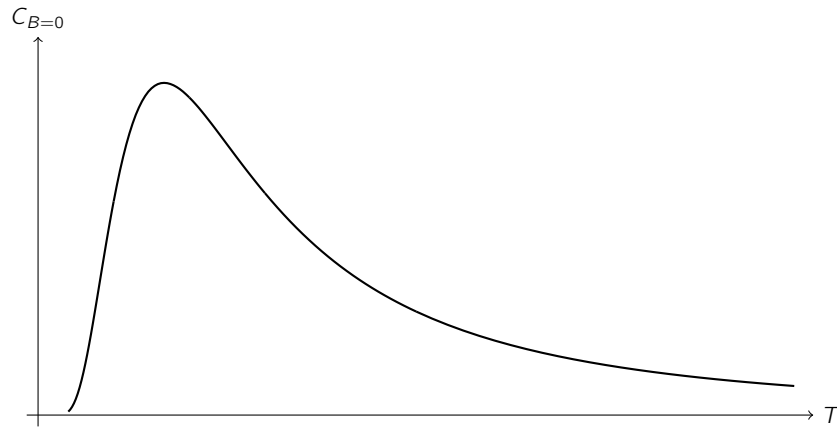
$1 + \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^N \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 1$

$\rightarrow F = -k_B T \ln \lambda_1$

Bei $B = 0$: $F = -k_B T N \ln \left(2 \cosh \frac{J}{k_B T} \right)$

$dF = -S dT - \mu dB \rightarrow S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_B$, $C_B = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_B = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_B$

\rightarrow glattes Verhalten, kein Phasenübergang



2-dimensionales Ising-Modell (Quadratgitter)

- Exakte Lösung möglich (Onsager 1944)
- Man findet Unstetigkeit der Wärmekapazität bei kritischer Temperatur (Phasenübergang)
- Für $J > 0$, $B = 0$: $T < T_C \rightarrow$ spontane Symmetriebrechung: Magnetisierung $\neq 0$, Ferromagnet
 $T > T_C \rightarrow$ Magnetisierung = 0, Paramagnet

Ordnungsparameter: spontane Magnetisierung (Maß für ferromagnetische Ordnung)

- Bei $T < T_C$ herrscht langreichweitige Ordnung.

Korrelationslänge χ in $\langle (S_{\vec{r}} - \langle S_{\vec{r}} \rangle) (S_{\vec{r}'} - \langle S_{\vec{r}'} \rangle) \rangle \sim e^{-|\vec{r}-\vec{r}'|/\chi}$ divergiert.

- In der Nähe von T_C : kritische Exponenten für Magnetisierung M

Wärmekapazität C_B

Suszeptibilität $\chi_T = \left(\frac{\partial M}{\partial B} \right)_T$

7.4. Klassifizierung von Phasenübergängen

Phasenübergang =

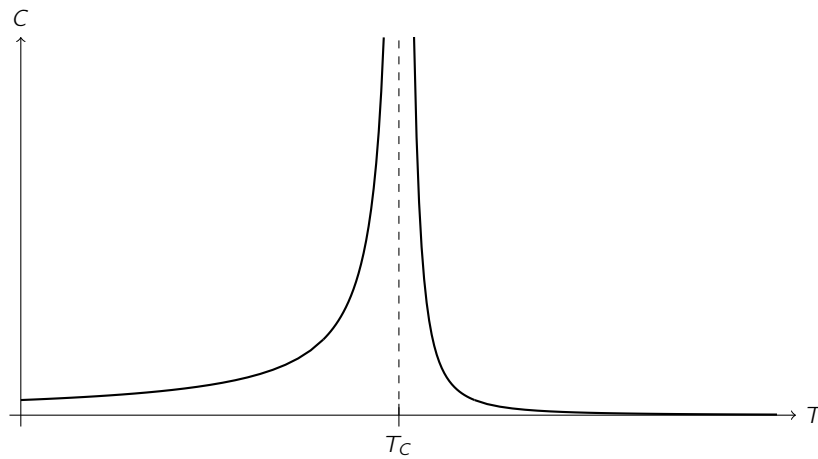
Umwandlung einer Phase in eine andere beziehungsweise Gemisch aus koexistierenden Phasen

Klassifizierung nach Ehrenfest:

Übergang der Ordnung $n \stackrel{\Delta}{=} -n$. Ableitung des relevanten thermodynamischen Potentials unstetig

– Ableitungen niedrigerer Ordnung stetig

Übergänge, die nicht 1. Ordnung sind, aber dennoch eine Singularität der Wärmekapazität zeigen, heißen λ -Übergänge:



Übergang	vdW ($T < T_C$) flüssig \rightarrow gasförmig	vdW $T > T_C \rightarrow T < T_C$	Ising $T > T_C \rightarrow T < T_C$	BEC
Ordnung (Ehrenfest)	1	2	2 (λ)	3 (nicht wechselwirkend)
Ordnungs- parameter	$\Delta\rho = \rho - \rho_C$	$\Delta\rho$	M	makroskopische Wellenfunktion (komplex)
gebrochene Symmetrie	–	„Reflexion“	$S_Z \rightarrow -S_Z$	Eichsymmetrie (der globalen Phase)
unstetige Größe(n)	Entropie S Volumen V Dichte ρ	C_V	C_B	$\frac{\partial C_V}{\partial T}$
		Ordnungsparameter stetig		

Moderne Einteilung: 1. Ordnung $\hat{=}$ Ordnungsparameter unstetig

2. Ordnung $\hat{=}$ Ordnungsparameter stetig

7.5. Kritische Exponenten

In der Nähe der kritischen Temperatur T_C gilt ($t = \frac{T - T_C}{T_C}$):

Wärmekapazität: $C \propto |t|^{-\alpha}$

Ordnungsparameter: $\psi \propto |t|^\beta$

Suszeptibilität/ Kompressibilität: $\chi \propto |t|^{-\gamma}$

Korrelationslänge: $\xi \propto |t|^{-\nu}$

Aus der Annahme von Potenzgesetzen lässt sich herleiten:

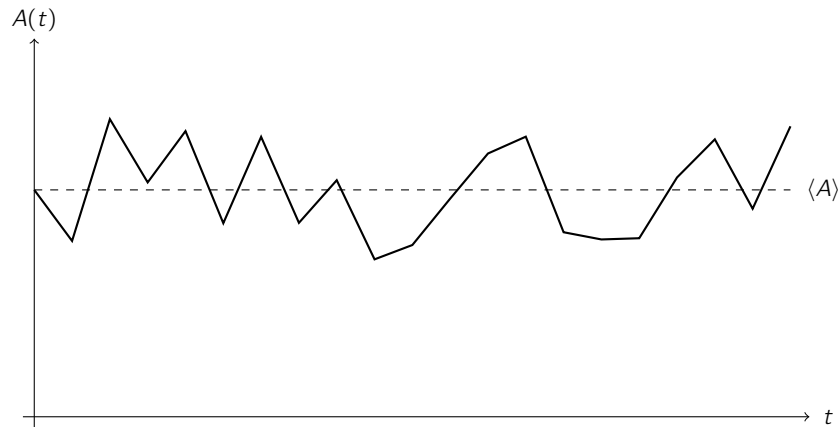
$\alpha = \alpha'$, $\gamma = \gamma'$, $\nu = \nu'$ (gleiche Exponenten ober-/unterhalb T_C)

$\alpha + 2\beta + \gamma = 2$, $2 - \alpha = d \cdot \nu$ in d Dimensionen (Skalengesetze)

8. Nichtgleichgewichtsthermodynamik

8.1. Fluktuationen

Reales System im Gleichgewicht zeigt kleine zeitliche Schwankungen der Observablen:



Fluktuation: $\delta A(t) = A(t) - \langle A \rangle$

Definiere Ensemble-Mittelwert $\langle A \rangle$ und Zeitmittelwert $\tilde{A} = \frac{1}{T} \int_0^T A(t) dt$.

$$\langle \tilde{A} \rangle = \frac{1}{T} \int_0^T \langle A(t) \rangle dt = \langle A \rangle \frac{1}{T} \int_0^T dt = \langle A \rangle$$

$$\begin{aligned} (\Delta \tilde{A})^2 &= \left\langle (\tilde{A} - \langle A \rangle)^2 \right\rangle = \left\langle \frac{1}{T^2} \int_0^T dt_1 \int_0^T dt_2 A(t_1) A(t_2) - \langle A \rangle^2 \right\rangle \\ &= \frac{1}{T^2} \int_0^T dt_1 \int_0^T dt_2 [\langle A(t_1) A(t_2) \rangle - \langle A(t_1) \rangle \langle A(t_2) \rangle] \end{aligned}$$

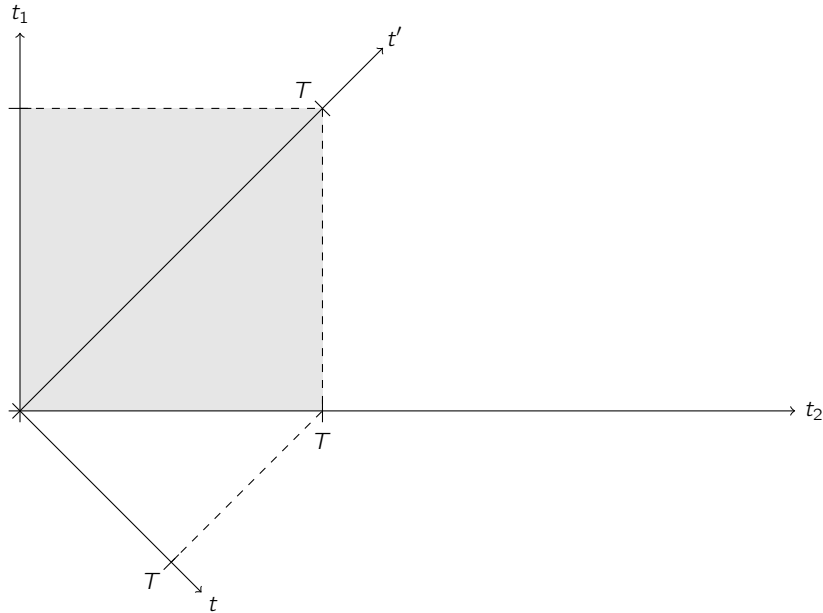
Mit Definition $C(t_2 - t_1) := \langle A(t_1) A(t_2) \rangle - \langle A(t_1) \rangle \langle A(t_2) \rangle$ (wegen Gleichgewicht nur von $t_2 - t_1$ abhängig)

Zeitkorrelationsfunktion: $C(t) = \langle A(0) A(t) \rangle - \langle A(0) \rangle \langle A(t) \rangle$

beziehungsweise $C(t) = \langle \delta A(0) \delta A(t) \rangle$

$$t = t_2 - t_1, \quad t' = \frac{1}{2}(t_1 + t_2)$$

$$\rightarrow (\Delta \tilde{A})^2 = \frac{2}{T} \int_0^T dt (T - t) C(t)$$



Falls $\int_0^\infty C(t) dt$, $\int_0^\infty tC(t) dt$ endlich, dann $\boxed{(\Delta \tilde{A})^2 \sim \frac{1}{T} \rightarrow 0}$ für $T \rightarrow \infty$.

Korrelationszeit $\tau_C := \frac{\int_0^\infty dt t C(t)}{\int_0^\infty dt C(t)}$

Oft: $C(t) \sim e^{-\alpha t} \rightarrow \tau_C = \frac{1}{\alpha}$.

8.2. Onsagers Regressionshypothese/ Fluktuations-Dissipationstheorem

Annahme: Für $t < 0$ kleine Störung $\Delta H = -fA$ des Hamiltonians

(Zum Beispiel $\Delta H = -\vec{B} \cdot \vec{\mu}$), Gleichgewichtszustand bis $t = 0$.

Für $t > 0$: $\Delta H = 0$, beobachte Zeitentwicklung $\langle A \rangle_t$.

$$\langle A \rangle_{t=0} = \frac{\sum_j e^{-\beta(E_j + \Delta E_j)} A_j(0)}{\sum_j e^{-\beta(E_j + \Delta E_j)}}$$

$$\langle A \rangle_t = \frac{\sum_j e^{-\beta(E_j + \Delta E_j)} A_j(t)}{\sum_j e^{-\beta(E_j + \Delta E_j)}}$$

(mit $A_j(t)$ = Observable A im zeitabhängigen Zustand j , $A_j(t) = \langle \Psi_j(t) | A | \Psi_j(t) \rangle$)

Näherung; ΔE_j klein

$$\begin{aligned} \langle A \rangle_t &\approx \frac{\sum_j e^{-\beta E_j} (1 - \beta \Delta E_j) A_j(t)}{\sum_j e^{-\beta E_j} (1 - \beta \Delta E_j)} \\ &= \frac{\sum_j e^{-\beta E_j} A_j(t) - \beta \sum_j e^{-\beta E_j} \Delta E_j A_j(t)}{Z \cdot \left(1 - \frac{\beta}{Z} \sum_j e^{-\beta E_j} \Delta E_j\right)} \end{aligned}$$

$$\approx (\langle A(t) \rangle - \beta \langle \Delta H A(t) \rangle) \cdot (1 + \beta \langle \Delta H \rangle)$$

$$= \langle A \rangle - \beta \langle \Delta H A(t) \rangle + \beta \langle A(t) \rangle \langle \Delta H \rangle + \mathcal{O}(\Delta H^2)$$

$$\Delta \langle A \rangle_t := \langle A \rangle_t - \langle A \rangle \approx -\beta (\langle \Delta H A(t) \rangle - \langle A \rangle \langle \Delta H \rangle) = \beta f (\langle A(0) A(t) \rangle - \langle A \rangle^2)$$

$\Delta \langle A \rangle_t$ = Abweichung vom Gleichgewicht

$$\rightarrow \boxed{\Delta \langle A \rangle_t = \beta f \langle \delta A(0) \delta A(t) \rangle = \beta f C(t)}$$

Aussage: Rückkehr ins Gleichgewicht (Regression, Dissipation) hängt zusammen mit spontanen Fluktuationen.

8.3. Mastergleichung und H-Theorem

Betrachte System fern vom Gleichgewicht, Zustände r , Besetzungswahrscheinlichkeiten P_r .

Plausibel, aber nicht trivial herzuleiten:

$$\frac{dP_r}{dt} = - \sum_{r'} W_{rr'} P_r + \sum_{r'} W_{r'r} P_{r'} = \sum_{r'} W_{rr'} (P_{r'} - P_r) \quad (\text{Mastergleichung})$$

Definiere $H(t) := \sum_r P_r \ln P_r$.

$$\begin{aligned} \rightarrow \quad \frac{dH}{dt} &= \sum_r (\dot{P}_r \ln P_r + \dot{P}_r) = \frac{1}{2} \left(\sum_r \dot{P}_r \ln (e P_r) + \sum_{r'} \dot{P}_{r'} \ln (e P_{r'}) \right) \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{r,r'} W_{rr'} (P_r - P_{r'}) [\ln (e P_r) - \ln (e P_{r'})] \\ &= \frac{1}{2} \sum_{r,r'} W_{rr'} \cdot P_r \cdot \left(1 - \frac{P_{r'}}{P_r} \right) \ln \frac{P_{r'}}{P_r} \end{aligned}$$

$$\rightarrow \boxed{\frac{dH}{dt} \leq 0} \quad (\text{H-Theorem})$$

Im Gleichgewicht: H minimal und $\frac{dH}{dt} = 0$.

Zusammenhang mit Entropie: $S = -k_B H$, maximal im Gleichgewicht

\rightarrow Systeme streben ins Gleichgewicht