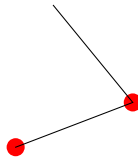


CLASSICAL MECHANICS

A SUMMARY OF WHAT I HAVE LEARNED ABOUT IT



Max Melching

Compiled on January 15, 2025 with git commit hash

[db517d6b4eae70fb88319997a126283630764ae3](#)

Contents

| | |
|--|-----------|
| 1. Newton | 1 |
| 2. Erweiterungen von Newton | 2 |
| 2.1. Lagrange-Formalismus | 2 |
| 2.2. Hamilton-Formalismus | 2 |
| 2.3. Symplektische Struktur | 2 |
| 2.3.1. Phasenraum | 2 |
| 2.3.2. Funktionen auf Γ | 3 |
| 2.3.3. Zeitentwicklung | 5 |
| 2.3.4. Random Ergänzungen | 7 |
| 3. Relativität | 9 |
| 4. Thermodynamik | 10 |
| 4.0.1. Einführung/ Motivation | 10 |
| 4.0.2. *Differentialformen (Wiederholung)* | 11 |
| 4.0.3. Streben ins Gleichgewicht, Zustandsraum | 17 |
| 4.0.4. 0. Hauptsatz, Wärmekontakt | 18 |
| 4.0.5. 1. Hauptsatz, adiabatische Arbeitsprozesse | 18 |
| 4.0.6. 2. Hauptsatz, Empirische Entropie | 19 |
| 4.0.7. Carnot-Prozesse | 21 |
| 4.0.8. Absolute Temperatur und Entropie | 22 |
| 4.0.9. Gleichgewichtsbedingungen | 25 |
| 4.0.10. Konvexität extensiver Zustandsgrößen | 28 |
| 4.0.11. *Konvexe Funktionen und Legendre-Transformationen* | 29 |
| 4.0.12. Thermodynamische Potentiale | 30 |
| 4.0.13. Phasenübergänge | 32 |
| 5. Statistische Mechanik | 34 |
| 5.0.1. Einführung/ Wiederholung Klassische Mechanik | 34 |
| 5.0.2. *Wahrscheinlichkeitstheorie* | 39 |
| 5.0.3. *Statistische Modellierung* | 43 |
| 5.0.4. Mikrokanonische Gesamtheit | 47 |

| | | |
|--------------|--|-----------|
| 5.0.5. | Kanonische Gesamtheit | 51 |
| 5.0.6. | Thermodynamische Funktionen | 55 |
| 5.0.7. | Gibbs'sches Variationsprinzip | 57 |
| 5.0.8. | Gleichverteilungssatz | 59 |
| 5.0.9. | Beispiel | 61 |
| 5.0.10. | *Dichteentwicklung* | 62 |
| 5.0.11. | *Simulation von Gleichgewichtszuständen* | 63 |
| 5.0.12. | *Phasenübergang im Ising-Modell* | 64 |
| 5.0.13. | *Entropie* | 66 |
| A. | Anhang | 70 |
| A.1. | Ideen/ random thoughts | 70 |
| A.2. | Literatur | 70 |
| A.2.1. | Links | 70 |
| A.2.2. | Bücher | 70 |
| Index | | 70 |

List of Figures

1. Newton

Dass man konservative Kräfte (für die $\nabla \times F = 0$, die also ein Potential haben) in die Form $F = -\nabla V$ bringen kann, sagt uns schon unglaublich viel ! Wenn man dann nämlich den GGW-Zustand eines Systems finden will, so entspricht das offenbar gerade $F = 0$ und daher sind dann die Extrema von V interessant ! Weil uns Kräfte zudem immer in die Richtung des Minimums von V drücken (so ist es quasi nach Definition), sucht man spezieller Minima (Maxima sind instabil). Daher kommt es, dass Systeme immer in den Zustand minimaler Energie streben, das Potential entspricht nämlich einer Energie und soll ja minimiert werden (daher wird auch Gesamtenergie minimiert, weil ja kinetische im Kräfte-GGW auch konstant ist oder ? -> ok, so doch nicht). Allgemeiner sucht man bei nicht konservativen Kräften dann Kräfte-Gleichgewichte (weil ja immer noch $F = 0$ sein muss) und setzt die daher gleich dann.

2. Erweiterungen von Newton

2.1. Lagrange-Formalismus

2.2. Hamilton-Formalismus

2.3. Symplektische Struktur

hier halt etwas mathematischere Beschreibung; die kanonischen Vertauschungsrelationen definieren nämlich mathematisch gesehen eine Basis sowie die dazu duale Basis eines Tangentialraums bzw. sogar -bündels

-¿ Beispiele für symplektische VR sind insbesondere die Tangentialräume von symplektischen MF

-¿ Satz von Darboux zeigt: jede symplektische MF ist Phasenraum eines physikalischen Systems (habe ich zumindest mal so gelesen)

gute Quelle: Nakahara DiffGeo + Topologie Abschnitt 5.4.3

2.3.1. PHASENRAUM

Mathematisch ist ein Teilchen in einem Gebiet Ω beschreibbar als Phase $\gamma = (\vec{p}, \vec{q})$ bestehend aus den *generalisierten Koordinaten* \vec{p}, \vec{q} im zugehörigen *Phasenraum*

$$\Gamma = \mathbb{R}^3 \times \Omega = \{\gamma : \gamma = (\vec{p}, \vec{q}) \equiv \text{Zustand}\} \equiv \text{Zustandsraum}, \quad (2.1)$$

wobei unter Umständen noch Nebenbedingungen berücksichtigt werden müssen.

? eher Konfiguration ? (p,q) ist Zustand statt Konfiguration, wenn stationäres Problem vorliegt. Dann ist ja Zeit egal und kann weggelassen werden (wie bei Ψ , das ja meist zeitunabhängig und dann ist eben bereits $\Psi(\vec{r})$ Zustand)

Anmerkung: meist ist $\vec{q} \in \Omega \subset \mathbb{R}^3$ ein Element des Ortsraumes (Ω ist natürlich $\subset \mathbb{R}^3$, da dies ja der von uns Menschen beobachtbare Raum ist) und $\vec{p} \in \mathbb{R}^3$ ein Element des Impulsraumes, der den Dualraum zum Ortsraum bildet (anschaulich, da man mit dem Impuls, der die Bewegungsrichtung und -geschwindigkeit enthält, quasi Orte aufeinander abbilden kann, sich also von einem zum anderen bewegen). Der Wechsel zwischen Orts- und Impulsraum ist übrigens mithilfe der Fourier-Trafo möglich.

Betrachtet man nun N Teilchen in Zuständen (\vec{p}_i, \vec{q}_i) , so ist der Phasenraum des Gesamtsystems gerade das kartesische Produkt der einzelnen Phasenräume, also

$$\begin{aligned}\Gamma &:= \Gamma_{Ges} = \Gamma_1 \times \dots \times \Gamma_N = (\mathbb{R}^3 \times \Omega) \times \dots \times (\mathbb{R}^3 \times \Omega) = (\mathbb{R}^3 \times \Omega)^N \\ &= \{\gamma : \gamma = ((\vec{p}_1, \vec{q}_1), \dots, (\vec{p}_n, \vec{q}_n))\} = \{\gamma : \gamma = (\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_n, \vec{q}_1, \dots, \vec{q}_n)\}.\end{aligned}\quad (2.2)$$

Durch Angabe von $\gamma \in \Gamma$ ist das N -Teilchen-System also vollständig beschreibbar.

Anmerkung: man sieht aber, dass $\dim(\Gamma) = 6N$, was in realen Anwendungen sehr groß werden kann (Avogadro-Zahl ist ja $\approx 6 \cdot 10^{23}$!), daher ist das nicht immer die beste Möglichkeit (siehe StaPhy).

Oft ändert man nun noch die Indizes, da nicht immer alle drei Teilchenkoordinaten zusammen benötigt werden und schreibt sie in einen Gesamtorts-/ impulsvektor

$$p = (p_{1,1}, p_{1,2}, p_{1,3}, \dots, p_{N,1}, p_{N,2}, p_{N,3}) = (p_1, \dots, p_{3N}) \quad (2.3)$$

$$q = (q_{1,1}, q_{1,2}, q_{1,3}, \dots, q_{N,1}, q_{N,2}, q_{N,3}) = (q_1, \dots, q_{3N}) \quad (2.4)$$

$$\Rightarrow \gamma = (p, q) \in (\mathbb{R}^{3N} \times \Omega^N) = \Gamma. \quad (2.5)$$

! Beispiel Plot reinmachen von Phasenraum Harmonischer Ossi, da sieht man mögliche (p,q)-Paare zu fester Energie, Masse = Nebenbedingung !

2.3.2. FUNKTIONEN AUF Γ

Ein Beispiel für eine Funktion auf dem Phasenraum ist die Hamilton-Funktion H (wie Hamilton-Operator), die gleichzeitig die Energie beschreibt und definiert ist als

$$H : \Gamma \rightarrow \mathbb{R}, \gamma \mapsto H(\gamma) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\vec{p}_i^2}{2m} + V_1(\vec{q}_i) \right) + \sum_{i,j=1; i \neq j}^N V_2(\vec{q}_i - \vec{q}_j). \quad (2.6)$$

Anmerkung: damit das Phasenraumvolumen eines Teilchens endlich ist, braucht man ein Potential, das im Unendlichen divergiert, da es sonst frei beweglich ist und somit ein unendliches Volumen beim Ortsteil eingenommen wird.

Wie in Vektorräumen üblich, existiert auch in Γ noch mehr Struktur und zwar eine Art Skalarprodukt, es hilft hier der Satz von Darboux: er besagt, dass jeder Phasenraum in der Hamilton'schen Mechanik eine *symplektische Mannigfaltigkeit* bildet (Begriffe sind äquivalent). Das ist ein Paar (M, ω) bestehend aus einer glatten Mannigfaltigkeit M mit einer *symplektischen Differentialform* $\omega = \sum_{i,j} \omega_{ij} dq_i \wedge dp_j$ (glatt und geschlossen, also $d\omega = 0$), die analoge Rollen zu Vektorräumen mit alternierenden Bilinearformen/ Skalarprodukten einnehmen.

! siehe OneNote → StaPhy Zusammenfassung für sehr hilfreiche Aufgabe ! dazu in Übung 10 MfP angucken, die man $\frac{\partial}{\partial x}$ in einer Differentialform auswertet und paar andere coole Sachen ! w anscheinend mit Koeffizienten 1 !

Auf dieser Grundlage kann man die sogenannte *Poisson-Klammer* definieren als

$$\{f, g\}_{p,q} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial f}{\partial q_i} \frac{\partial g}{\partial p_i} - \frac{\partial f}{\partial p_i} \frac{\partial g}{\partial q_i} = \sum_{i,j} \omega^{ij} \partial_i f \partial_j g, \quad (2.7)$$

das gilt nur in gewählten Koordinaten !!! ? hatte vorher $6N$, aber das kann nicht sein oder ? -> dort wahrscheinlich mit symplektischer Matrix gearbeitet

wobei die Indizes p, q oft weggelassen werden, da sie die Basis kennzeichnen und die Auswertung basisunabhängig ist (folgt aus den Eigenschaften von Differentialformen).

Es lassen sich direkt einige grundlegende Relationen nachrechnen, die *fundamentalen Poisson-Klammern*:

$$\{q_k, q_l\} = 0 \quad \{p_k, p_l\} = 0 \quad \{q_k, p_l\} = \delta_{kl}. \quad (2.8)$$

Dabei muss man lediglich die folgenden Zusammenhänge ausnutzen:

$$\frac{\partial q_k}{\partial q_l} = \delta_{kl} = \frac{\partial p_k}{\partial p_l} \quad \frac{\partial q_k}{\partial p_l} = 0 = \frac{\partial p_k}{\partial q_l}. \quad (2.9)$$

Man kann nun zeigen, dass für eine beliebige Phasenraumfunktion $F(p, q)$ gilt:

$$\frac{dF}{dt} = \{F, H\} + \frac{\partial F}{\partial t}. \quad (2.10)$$

Um nun die Dynamik dieses Systems (Annahme: N Teilchen gleicher Masse m) zu beschreiben, kann man einfach die generalisierten Orts- und Impulsfunktionen p_i, q_i (ordnen ja letztendlich jedem Zustand $\gamma \in \Gamma$ gewisse Größen zu, sind gerade Phasenraumfunktionen; sind nicht explizit zeitabhängig) in die Poisson-Klammer einsetzen. Das Ergebnis sind die *Hamilton'schen/ kanonischen Bewegungsgleichungen*:

$$\dot{q}_i = \{q_i, H\} = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad \dot{p}_i = \{p_i, H\} = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad i = 1, \dots, 3N. \quad (2.11)$$

2.3.3. ZEITENTWICKLUNG

Die allgemeine Lösung der kanonischen Gleichungen (5.10) zum beliebigen Anfangswert γ beschreibt ja die Zeitentwicklung eines Systems, ordnet also jedem Zeitpunkt t einen Punkt $\gamma(t) = \tilde{\gamma} = (p, q) \in \Gamma$ zu und bildet somit eine Kurve im Phasenraum (was einer Abfolge von Systemzuständen zu verschiedenen Zeiten entspricht).

Diese allgemeine Lösung lässt sich zu beliebigen Startwerten bestimmen (zumindest theoretisch ist das möglich, hier aber gar nicht explizit nötig) und ist deshalb allgemein mithilfe einer Abbildungs-Schar darstellbar, dem *Hamilton'schen Fluss*

$$\mathcal{F}_t : \Gamma \rightarrow \Gamma, \gamma \mapsto \mathcal{F}_t \gamma \equiv \gamma(t). \quad (2.12)$$

Es folgen quasi per Definition die Eigenschaften $\mathcal{F}_0 \gamma = \gamma$, $\mathcal{F}_s \circ \mathcal{F}_t = \mathcal{F}_{s+t}$, $s, t \in \mathbb{R}$.

Benutzung Fluss ergibt hier voll Sinn, weil man so zu jedem Anfangszustand die komplette Zeitentwicklung beschreiben kann und das in einer Abbildung (fasse also den Parameter der Schar als Parameter einer Abbildung auf)

$$\mathcal{F} : (\mathbb{R}, \Gamma) \rightarrow \Gamma, (t, \gamma) \mapsto \gamma(t) \quad (2.13)$$

Anmerkung: wir nehmen an, dass am Rand des Gebietes Ω die Lösung weiter gültig bleibt, das Teilchen aber "reflektiert" bzw. "gespiegelt" wird: $(\vec{p}_i, \vec{q}_i) \mapsto (-\vec{p}_i, \vec{q}_i)$.

Vorgriff zur Statistischen Mechanik: hier beschreibt man den Zustand bzw. die Präparation von Systemen als Dichtefunktion ρ (kommt z.B. aus mikrokanonischer/ kanonischer Gesamtheit), so ist dort die Zeitentwicklung des Systems gegeben durch:

$$\dot{\rho}_t = \{\rho, H\}. \quad (2.14)$$

Dies ist die *Liouville-Gleichung*, die dem Schrödinger-Bild $\dot{\rho}_t = i[\rho, H]$ in der QM entspricht. Der Zusammenhang zum Hamilton'schen Fluss \mathcal{F}_t ist $\rho_t(\gamma) = \rho(\mathcal{F}_{-t}\gamma)$.

Will man nun ein Volumen oder eine Fläche messen, so ist dazu immer ein Maß nötig. Das auf Γ verwendete Liouville-Maß ist dabei wie das Lebesgue-Maß definiert:

$$d\gamma = d^{3N} p d^{3N} q = dp_1 dq_1 \dots dp_{3N} dq_{3N} \equiv d^{3N} p \wedge d^{3N} q. \quad (2.15)$$

Mit diesem Hilfsmittel kann man nun die beiden wesentlichen Erhaltungsgrößen im Phasenraum mit den zugehörigen Konsequenzen untersuchen, Volumen und Energie.

Die Erhaltung des Volumens (damit ist nicht die Erhaltung von $d\gamma$ gemeint, sondern des Integrals davon über eine Menge M !) bedeutet einfach, dass für eine beliebige integrierbare

Funktion f zu jedem Zeitpunkt $t \in \mathbb{R}$ gilt:

$$\int_M f(\mathcal{F}_t \gamma) d\gamma = \int_{\mathcal{F}_t^{-1}M} f(\gamma) d\gamma = \int_M f(\gamma) d\gamma. \quad (2.16)$$

Idee: Anwendung der Transformationsformel auf die linke Seite, das ergibt dann $f(\mathcal{F}_t^{-1}(\mathcal{F}_t \gamma)) = f(\gamma)$, aber auch auf Gebiet nötig, es kommt dann $\mathcal{F}_t^{-1}M$ raus

Daraus erhält man dann mit $f = \chi_M : \Gamma \rightarrow [0, 1]$ als charakteristische Funktion einer beliebigen Menge $M \subset \Gamma$ für die Volumina

$$\int_{\mathcal{F}_t^{-1}M} d\gamma = \int_M d\gamma \equiv \int_M \omega^{3N} \Leftrightarrow V_M = V_{\mathcal{F}_t^{-1}M}. \quad (2.17)$$

Anmerkung: ω^{3N} ist gerade das ω von oben mit mehr Dimensionen (evtl. nur ω^N)

(sicher -1 etc. ??? \rightarrow ja, jetzt eigentlich schon; das kann man zudem safe umschreiben zu \mathcal{F}_{-t} nach den Eigenschaften von Flüssen)

\Rightarrow evtl. ist Bezeichnung nur missverständlich; er schreibt $\mathcal{F}_t^{-1}M = \{\gamma : \mathcal{F}_t \gamma \in M\}$, vlt. ist also gemeint, dass man sich das Volumen der zeitentwickelten γ anschaut und wenn man das dann quasi zurückentwickelt, erhält man das gleiche Volumen wie von M ? Das heißt nicht, dass gleich viele Zustände oder so (heißt es das doch evtl. ? Haben hier noch gar keine Dichte; eigentlich Aussage ist doch, dass Zustände aus M auch bei Zeitentwicklung in M bleiben oder ?), sondern eben nur, dass von allen Zuständen multipliziert mit der Dichte das gleiche Volumen eingenommen wird. -; hier geht es tatsächlich einfach nur mit Transformationsformel

Wie so oft in der Physik wird (hier auch auf Grundlage des 1. Hauptsatzes) zudem die Energieerhaltung angenommen, es soll während der Zeitentwicklung nichts davon verloren gehen. Das bedeutet einfach

$$H(\mathcal{F}_t \gamma) = H(\gamma), \forall t. \quad (2.18)$$

Betrachtet man nun alle Punkte mit gleicher Energie E , so bilden diese eine Energiefläche $\{\gamma | H(\gamma) = E\}$, die als Fläche im $6N$ -dimensionalen Phasenraum genau $(6N - 1)$ -dimensional ist. Das heißt aber, dass sie ein Liouville-Maß von 0 haben !

Um trotzdem eine Aussage über Energieflächen treffen zu können, fügt man ihnen in der fehlenden Dimension die Ausdehnung ϵ hinzu und konstruiert so eine Energieschale $\{\gamma : E - \epsilon \leq H(\gamma) \leq E\}$, die nun Liouville-messbar ist mit Maß $\neq 0$.

Um diese kleine Schummelei auszugleichen, teilen wir bei der Definition des Flächenintegrals über eine Energiefläche (oder einer Teilmenge davon) wieder durch ϵ und erhalten so als Integral

einer beliebigen Funktion $f : \Gamma \rightarrow \mathbb{R}$ (z.B. eine Observable)

$$\begin{aligned} \langle f \rangle_{[E=H(\gamma), E+\epsilon]} &= \int \chi_{[E=H(\gamma), E+\epsilon]} f(\gamma) d\gamma \\ &= \int_{\{\gamma | H(\gamma)=E\}} f(\gamma) d\gamma = \int \delta(H(\gamma) - E) f(\gamma) d\gamma \\ &:= \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\epsilon} \int_{E-\epsilon \leq H(\gamma) \leq E} f(\gamma) d\gamma = \frac{d}{dE} \int_{H(\gamma) \leq E} f(\gamma) d\gamma. \end{aligned} \quad (2.19)$$

-¿ müsste es nicht nur über $H(\gamma) = E$ sein, da $\epsilon = 0$, also $E - \epsilon = E$; zweite Schreibweise überhaupt nötig ???

Nach (5.14) ist auch dieses Integral zeitunabhängig, jedoch hängen die Schalenbreite und somit der Wert des Integrals vom Inversen des Gradienten der Energie dE ab.

Anmerkung: wir können die p_i, q_i auf einer Energiefläche nicht beliebig groß machen, da sonst zu viel Energie dazu benötigt wird (haben aber nur konstant viel zur Verfügung)

Die hier Beschreibung eines Systems über eine Phase $\gamma \in \Gamma$ ist meistens jedoch überhaupt nicht praktisch, da Γ ja $6N$ -dimensional ist und N oft Werte im Bereich von 10^{23} hat - man könnte die nötigen Datenmengen nicht speichern, geschweige denn damit rechnen. Zudem wäre es aufgrund der Quantenmechanik gar nicht möglich, ein System genau zu vermessen oder in einer Phase γ zu präparieren.

Wie bereits ganz am Anfang angedeutet, ist es sinnvoll, auf eine nicht exakte, statistische Beschreibung zurückzugreifen, da eine genaue nicht funktioniert. Die klassische Vielteilchen-Mechanik ist also eine Statistische Mechanik.

2.3.4. RANDOM ERGÄNZUNGEN

kanonische Trafos sind Basiswechsel (bzw. eigentlich sogar Kartenwechsel oder ?) -¿ jo, Karten- und Basiswechsel sind ja quasi das Gleiche; deshalb auch ruhig Interpretation als symplektische MF bringen in Kapitel nach Hamilton, da sieht man dann mathematisch genau die Physik von vorher wieder

Liouville-Gleichung folgt, weil ρ Erhaltungsgröße quasi (haben $\frac{d\rho}{dt} = 0$ und dann Umstellen)

Nolting Band 6, Abschnitt 1.2.1 - 1.2.3 ist super zu Phasenraum !

haben auch Poisson-Klammern bei Drehimpuls (werden auf jeden Fall auf Seite 5, Band 5.2 erwähnt, sehen aber genau so aus wie die Kommutatorrelationen) !

Formulierung mit Mannigfaltigkeiten: $(q, \dot{q}) \equiv$ Punkt, Tangentialvektor ergibt Sinn als Basis des Tangentialbündels (das den Konfigurationsraum beschreibt) -¿ ist ja bis auf Faktor m gleich mit (q, p) !! Und dann ist auch (q, p) als Basis des Kotangentialbündels richtig/ sinnvoll (weil

wegen Trivialisierung right; Eselsbrücke: Impuls erzeugt Translationen/ Bewegung, also die Abbildung eines Punktes auf andere Punkte und ist daher was Duales)

die ganz allgemeine Form von Lagrange- und Hamilton-Formalismus ist das Wirkungsprinzip -; da dann auch guter Verweis möglich, dass GR den gleichen Lagrangian hat und nur andere Metrik, da die dort durch Gravitation und Massen beeinflusst wird (daher dann auch bisschen andere Physik)

Legendre-Trafo wechselt zwischen Tangential- und Kotangentialbündel oder?

3. Relativität

4. Thermodynamik

nun wollen wir einen Schritt weitergehen und Systeme aus sehr vielen Teilchen beschreiben – so viele, dass man sogar die eigentliche Teilchennatur vernachlässigen kann und stattdessen das große Ganze beschreiben kann; das Ganze ist ähnlich zum Starren Körper, wir wollen aber nun den Fokus auf den Austausch von Energie in diesen Systemen legen und nicht deren Eigenschaften bei Translation/Rotation; das eigentliche Ziel heißt damit am Ende Statistische Mechanik, aber bevor wir das machen können, brauchen wir erst einmal ein besseres Verständnis von Energie in solchen Systemen; das wird auf die Begriffe Wärme und Arbeit führen, die im Rahmen von Thermodynamik erklärt werden können

? machen ? gehört halt irgendwie zu StatMech, aber vielleicht nicht in eigenem Abschnitt, sondern bei StatMech machen

4.0.1. EINFÜHRUNG/ MOTIVATION

Die auf Postulaten und experimentellen Daten beruhende Beschreibung von makroskopischen (also Vielteilchen-) Systemen (vor allem im Gleichgewicht) funktioniert sehr gut über die Hauptsätze der Thermodynamik und einige andere Gesetze mit recht wenigen Variablen wie Druck, Volumen, Temperatur, Dichte.

Bei der theoretischen, nicht phänomenologischen Erfassung dieser Sachverhalte mit den bisherigen Theorien (die ja sehr erfolgreich sind in ihren Einsatzgebieten) kommt man aber schnell zu Problemen: man würde normal Gleichungen für Moleküle o.Ä. über die Quantenmechanik lösen, aber in der Quantentheorie existieren gar keine Mittel zur Beschreibung mancher Eigenschaften (das heißt, keine Observablen für z.B. Wärmeleitfähigkeit) und zudem sind es meist viel zu viele Teilchen auf einmal, die man einzeln durch Gleichungen zu beschreiben hat ($\approx 10^{23} - 10^{25}$). Hinzu kommt noch, dass die dafür nötigen Daten (Anfangsbedingungen wie Ort/ Impuls) aufgrund der Unschärferelation und der schierenden Menge an Werten effektiv nicht bestimmbar sind.

→ haben gar keine Möglichkeit, diese Materialkonstanten etc. theoretisch zu beschreiben und müssen deshalb die Größen meist experimentell bestimmen (bei Materialentwicklung bspw. aber oft doof, hätten diese Info gerne vorher)

Der Sinn der Statistischen Mechanik ist deshalb, die Vorhersage des Verhaltens solcher Systeme

aus gewissen gegebenen/ bestimmbar Daten zu ermöglichen (worin die Vielteilchenphysik sowohl in der Quantenmechanik als auch klassisch versagt) und Begriffen wie "Temperatur" oder "Wärme" eine theoretische Grundlage zu geben.

Dabei nutzt man eben die stochastische/ statistische Beschreibung solcher Systeme, die zwar nicht mehr exakt ist, aber immerhin gelingt es so, aus mikroskopischen Daten und Zusammenhängen die Gesetze der makroskopischen Thermodynamik abzuleiten, sowie wichtige Aussagen moderner Theorie wie Wahrscheinlichkeiten in die klassische Physik aus Differentialgleichungen einzubinden.

Es wird dann primär darum gehen, Mittelwerte und Wahrscheinlichkeiten für Ereignisse bzw. Zustände zu bestimmen, sowie die möglichen Abweichungen davon (Fluktuationen), die bewusst in Kauf genommen werden. Hierzu sind die sehr großen Werte sogar von Vorteil, da die relative Abweichung so immer kleiner wird.

Die Interpretation von Thermodynamik ist aber auf verschiedene Weisen möglich, von denen natürlich keine falsch ist, das Verständnis ist einfach nicht in Stein gemeißelt.

4.0.2. *DIFFERENTIALFORMEN (WIEDERHOLUNG)*

Die allgemeine Definition einer Differentialform auf einer offenen Teilmenge $U \subset V = \mathbb{R}^n$ ist eine glatte Abbildung ($\equiv \infty$ oft differenzierbar)

$$w_p^k : U \rightarrow \Lambda^k V^*, \quad p \mapsto w^k(p) = w^k(v_1, \dots, v_k), \quad (4.1)$$

wobei $\Lambda^k V^*$ der Raum der alternierenden k -Linearformen

$$w^k : V \times \dots \times V \rightarrow \mathbb{R}, \quad (v_1, \dots, v_k) \mapsto w^k(v_1, \dots, v_k) \quad (4.2)$$

ist, die k Vektoren bzw. Elemente von V als Argument haben und nach \mathbb{R} abbilden. Es wird also jedem Punkt $p \in U$ (nicht unbedingt k -dimensional) eine k -lineare Abbildung zugeordnet, die abhängig von den hineingesteckten Vektoren (können z.B. Basisvektoren sein) verschiedene Funktionswerte ausgibt (Eigenschaften eines Feldes). Eine alternierende k -Linearform ist also ein Beispiel einer Differentialform, nämlich für eine (bezüglich p) konstante. Sie ordnet ja jedem Punkt $p \in U$ den gleichen Funktionswert zu, sie hängt nur von den hineingesteckten Vektoren ab.

Das Standardbeispiel und die einzig existierende n -Form auf dem \mathbb{R}^n ist die Determinante.

Man kann jedes $w^k \in \Omega^k(V)$ (Menge der Differentialformen, zur Veranschaulichung: $\Omega^0 = C^\infty$) in der Form

$$w^k = \sum_{1 \leq i_1 < \dots < i_k \leq n} w_{i_1 \dots i_k}(p) dx_{i_1} \wedge \dots \wedge dx_{i_k} \quad (4.3)$$

schreiben. Die Notation meint, dass die Funktion $w_{i_1 i_2} : U \rightarrow \mathbb{R}, p \mapsto w_{i_1 i_2}(p)$ (konstant bei k-Formen, abhängig von p bei Differentialformen) zum Dachprodukt/ äußeren Produkt $dx_{i_1} \wedge dx_{i_2}$ gehört, das einfach eine erneut alternierende Form erzwingt.

Dabei sind die dx_j die zu den Einheitsvektoren e_i des \mathbb{R}^n dualen Basisvektoren des $\Lambda^k V^*$ (also Funktionen !) und die $w_{i_1 \dots i_k} : U \rightarrow \mathbb{R} \in C^\infty$ glatte Funktionen auf U .

Beispiel dx : Abbildung auf Skalarprodukt mit Zeilenvektoren z.B. (dann kriegt man δ_{ij} raus da); können das aber auch über Ableitung darstellen ! Daher Notation mit d (hier zeigen !)

! Vorteil der Differentialformen ist Basisunabhängigkeit ! Sonst sind das "normale" Funktionen (siehe ausgewertet in Standardbasis) !

$$\begin{aligned} \text{Spezialfall } k = n : w^n &= w^n(e_1, \dots, e_n) dx_1 \wedge \dots \wedge dx_n \\ &\equiv g dx_1 \wedge \dots \wedge dx_n \text{ mit } g : U \rightarrow \mathbb{R} \end{aligned} \quad (4.4)$$

Da ja nun $dx_i(e_i) = 1$ per Definition der dualen Basis ist, gilt tatsächlich

$$w_p^k(e_{i_1}, \dots, e_{i_k}) = w_{i_1, \dots, i_k}(p) \Rightarrow w_p^k = \sum_{1 \leq i_1 < \dots < i_k \leq n} w_{i_1 \dots i_k}(p), \quad (4.5)$$

hier handelt es sich also einfach um eine normale Funktion. Diese explizite Darstellung in einer Basis ist aber eher nebensächlich, da dies den ganzen Vorteil der Differentialformen nimmt. Hier sollte aber klar werden, dass man es hier prinzipiell um etwas altbekanntes handelt (Vektorfelder), das jetzt verallgemeinert wird (basisunabhängige Darstellung).

Anmerkung: aus dieser Darstellung folgt auch, dass k-Differentialformen das k-fache Produkt von 1-Formen $w \in \Lambda^1 V^* = V^*$ sind (also konstanten linearen Abbildungen, die einen Vektor als Input nehmen) !

Der Vorteil dieser etwas komplizierten Darstellung ist, dass man nun eine von der gewählten Basis unabhängige Form der Darstellung einer Funktion hat, deren Funktionswert eindeutig durch den Wert $w_{i_1 i_2}$ auf der Standardbasis bestimmt ist. Zudem ist das Rechnen damit sehr angenehm, zu sehen am Beispiel der äußeren Ableitung

$$d : \Omega^k(V) \rightarrow \Omega^{k+1}(V), dw^k = \sum_{1 \leq i_1 < \dots < i_k \leq n} \sum_{\alpha=1}^n \frac{\partial w_{i_1 \dots i_k}(p)}{\partial x_\alpha} \wedge dx_\alpha \wedge dx_{i_1} \wedge \dots \wedge dx_{i_k}, \quad (4.6)$$

die das Differential von $w^k \in \Omega^k(V)$ darstellt. Ein Beispiel zur Veranschaulichung ist

$$w^1(s, t) \in \Omega^1(V) \Rightarrow dw^1(s, t) = \partial_s w^1(t) - \partial_t w^1(s) \in \Omega^2(V) \quad (4.7)$$

? nochmal ein explizites Beispiel machen ?

Rechenregeln Dachprodukt: sei $w^k \in \Omega^k, \eta^l \in \Omega^l, \nu^m \in \Omega^m$

$$(i) (a \cdot w^k + b \cdot \eta^l) \wedge \nu^m = a \cdot w^k \wedge \nu^m + b \cdot \eta^l \wedge \nu^m$$

$$(ii) (w^k \wedge \eta^l) \wedge \nu^m = w^k \wedge (\eta^l \wedge \nu^m)$$

$$(iii) w^k \wedge \eta^l = (-1)^{kl} \eta^l \wedge w^k$$

Rechenregeln Ableitung: sei zusätzlich $g : U \rightarrow \mathbb{R} \in C^\infty, w_0^k \in \Lambda^k V^*$

$$(i) d(w^k \wedge \eta^l) = (dw^k) \wedge \eta^l + (-1)^{kl} w^k \wedge (d\eta^l)$$

$$(ii) (d \circ d)(w^k) = d(dw^k) = 0$$

$$(iii) d(w^k + \eta^l) = dw^k + d\eta^l$$

$$(iv) d(g w_0^k) = dg \wedge w_0^k$$

? Hodge-Stern ?

Will man nun k -Differentialformen $w^k \in \Omega^k(M)$ integrieren, so ist dies nur auf einer (Unter-)Mannigfaltigkeit M gleicher Dimension k sinnvoll definierbar.

Mit dem k -dimensionalen Lebesgue-Maß λ_k gilt dann allgemein

$$\int_M w = \int_M w^k(e_1, \dots, e_n) d\lambda_k \quad (4.8)$$

mit der Standardbasis e_i oder einer anderen positiv orientierten Orthonormalbasis.

Man kann hier analog zu "normalen" Integralen eine Transformationsformel angeben

$$\int_M h^* w = \int_M w_{h(p)}(Dh(e_1), \dots, Dh(e_k)) d\lambda_k = \int_M |\det(Dh)| w \circ h d\lambda_k = \int_{h(M)} w \quad (4.9)$$

(im normalen Integral jeweils Auswertung auf (e_1, \dots, e_k)).

Man benutzt hier die Zurückholung einer Differentialform $w^k \in \Omega^k(V)$. Dabei definiert man mithilfe einer Funktion $h : U \rightarrow V$ (U, V nicht zwingend gleichdimensional) eine Differentialform $h^* w \in \Omega^k(U)$ auf dem Raum U und zwar durch

$$(h^* w)_p(v_1, \dots, v_k) = w_{h(p)}(D_p h(v_1), \dots, (D_p h(v_k))). \quad (4.10)$$

Für den Fall, dass U, V k -dimensional sind, vereinfacht sich das Ganze zu

$$h^* w^k = h^*(g dx_1 \wedge \dots \wedge dx_k) = (g \circ h) \det(Dh) dx_1 \wedge \dots \wedge dx_k \quad (g = w(e_1, \dots, e_k)) \quad (4.11)$$

Der zentrale Satz zur Integration von Formen $w^k \in \Omega^k(M)$ ist der Satz von Stokes, der auf k -dimensionalen, orientierten, berandeten UMF M gilt und besagt:

$$\int_M dw = \int_{\partial M} w. \quad (4.12)$$

In der Thermodynamik macht man sich das beim Rechnen im Zustandsraum $\mathcal{Z} \subset \mathbb{R}^n$ (Mannigfaltigkeit) eines Systems zunutze, den man natürlich in verschiedenen Basen beschreiben kann (man kann ein System ja über verschiedene Größen wie Temperatur, Druck, Volumen, Entropie charakterisieren, diese bilden dann verschiedene Basen des Zustandsraums). Das beste Beispiel ist das Arbeitsdifferential.

Hier sind dann nur 1-Formen (auch "Pfaffsche Formen", Index k meist weggelassen)

$$\delta F = \sum_{i=1}^n F_i dx_i = \vec{f} \cdot d\vec{x} \in \Omega^1(\mathcal{Z}) \quad (4.13)$$

(wichtig: $\delta F \equiv w^1$, δ sagt nur, dass Form nicht unbedingt exakt)

relevant, wobei $F_i, x_i : \mathcal{Z} \rightarrow \mathbb{R}$ jeweils n differenzierbare Funktionen auf \mathcal{Z} sind und die x_i zusätzlich eine Basis \equiv Koordinatensystem bilden (dann sind die F_i eindeutig).

Bei der Integration solcher 1-Formen kann man nur Wegintegrale über Kurven (die hier Prozesse darstellen, da sie ja in \mathcal{Z} verlaufen, also Zustandsänderungen beschreiben)

$$C : I = [a, b] \in \mathbb{R} \rightarrow \mathcal{Z}, \quad t \mapsto C(t) \quad (4.14)$$

im Zustandsraum definieren, diese haben nach dem Satz von Stokes die Form

$$\int_C \delta F = \int_C \sum_{i=1}^n F_i dx_i = \int_I \sum_{i=1}^n (F_i \circ C)(t) d(x_i \circ C)(t) dt = \int_I \sum_{i=1}^n F_i(C(t)) \frac{dx_i(C(t))}{dt} dt. \quad (4.15)$$

(in der Standardbasis gilt einfach $x_i(C(t)) = C(t) \Rightarrow \frac{dx_i(C(t))}{dt} = \dot{C}(t)$)

Etwas einfacher gilt für eine Funktion (0-Form) $G : \mathcal{Z} \rightarrow \mathbb{R}$ (man setzt also $\delta F = dG$)

$$\int_C dG = G(C(b)) - G(C(a)), \quad (4.16)$$

wobei man den Gradienten dG von G benutzt, der definiert ist über

$$dG = \sum_{i=1}^n \frac{\partial G}{\partial x_i} dx_i = \sum_{i=1}^n g_i dx_i := \vec{g} \cdot d\vec{x} \quad (4.17)$$

(das sind Abkürzungen, es handelt sich nicht um echte, mathematische Vektoren !)

Anmerkung: das Integral (4.16) ist im Allgemeinen $\neq 0$, wenn nämlich das Feld \vec{g} nicht konservativ ist; bei konservativen Feldern folgt aber wegen $d(dG) = 0$ aus Stokes direkt, dass (4.16) 0 wird bei geschlossenen C und wegen $d(dG) = d(\langle g, dx \rangle) = \langle \nabla \times g, *dx \rangle$ erhält man daraus direkt $\nabla \times \vec{g} = 0$, also die altbekannte Bedingung (gilt nur in 3D; neue Bezeichnung entspricht also dem bereits bekannten Gradienten)

Hier wurde kurz der Hodge-Stern-Operator $*$ verwendet, der die Basisvektoren ändert ($*(e_1 \wedge \dots \wedge e_k) = (e_{k+1} \wedge \dots \wedge e_n)$, also z.B. bei $n = 3$: $*dx_1 = dx_2 \wedge dx_3$).

Um zu verdeutlichen, dass die partielle Ableitung $\frac{\partial}{\partial x_i}$ nicht nur von x_i abhängt, sondern von der gesamten gewählten Basis (also dem Koordinatensystem) ergänzt man oft die beim Ableiten konstant gehaltenen Indizes und erhält so

$$\left(\frac{\partial G}{\partial x_i} \right)_{x_1, \dots, x_{i-1}, x_{i+1}, \dots, x_n} \quad (4.18)$$

Auch diese Integrale (4.16) sind unabhängig von der gewählten Parametrisierung von C , also ebenfalls so allgemein wie möglich formuliert. Bei Funktionen $F = dG$ (F exakt) aus Gradienten dG ist das Kurvenintegral folglich wegunabhängig (\equiv Konservatives Feld), was aufgrund des Satzes von Schwarz lokal äquivalent ist zu

$$\frac{\partial F_i}{\partial z_j} = \frac{\partial^2 G}{\partial x_i \partial z_j} = \frac{\partial^2 G}{\partial x_j \partial z_i} = \frac{\partial F_j}{\partial z_i}. \quad (4.19)$$

Differentialformen, für die das gilt, nennt man auch exakt (nur dann kann man F als Gradient schreiben und diese Symmetrie der gemischten zweiten Ableitungen gilt).

Mathematisch bedeutet das für eine Form $w \in \Omega^1(\mathcal{Z})$, dass es eine C^∞ -Funktion $f \in \Omega^0(\mathcal{Z})$ gibt mit $df = w$, die man Potential nennt. Nach dem Poincaré'schen Lemma gilt das für \mathcal{Z} einfach zusammenhängend, wenn w geschlossen ist, also $dw = 0$.

Die Umkehrung ist ebenfalls wahr wegen $d(dw) = 0$, was gerade wegen (4.19) folgt, da in der zweiten Ableitung wegen $dx \wedge dx = 0 = dy \wedge dy$ nur die gemischten Terme überleben, diese sind aber gleich und nach Tauschen der dx_i wird $d(dw) = 0$.

$$\begin{aligned} \text{Beispiel: } \delta B &= 2y \, dx + 2x \, dy \\ \Rightarrow \text{für } F &= 2xy \text{ ist } dF = \delta B \\ \Rightarrow d(\delta B) &= d(dF) = 2 \, dx \wedge dy + 2 \, dy \wedge dx = 0 \end{aligned}$$

Betrachtet man nun noch einmal das Integral (4.15), so sieht man, dass

$$\sum_{i=1}^n F_i(C(t)) \frac{dx_i(C(t))}{dt} = 0, \forall t \Rightarrow \int_C \delta F = 0 \quad (4.20)$$

Man sagt dann, dass " δF senkrecht auf C steht" oder dass " $\delta F = 0$ auf C ". Ist δF nun ein Gradient, also $\delta F = dG$, bedeutet dies, dass $G = \text{const.}$ auf C (oder allgemeiner/ genauer: die Kurve C liegt in den Konstanzflächen von G).

Eine Erweiterung dieser Aussage, die ja nur bei $\delta F = dG$ gilt, ist die Gültigkeit für $\delta F = \lambda^{-1} dG \Leftrightarrow dG = \lambda \delta F$ mit einer Funktion $\lambda(x_1, \dots, x_n) \neq 0$:

C Nullkurve von $\delta F \Leftrightarrow C$ Nullkurve von dG ; λ heißt integrierender Faktor.

Für uns wird im Zuge der Entropie interessant werden, wann die Nullkurven von δF eine (echte Teil-) Fläche von \mathcal{Z} bilden. Man kann dann nämlich die von verschiedenen Startpunkten aus erzeugten Flächen mit einer Funktion G parametrisieren. Geometrisch erhält man in diesem Fall, weil δF per Definition senkrecht auf diesen Flächen steht und weil für die Ableitung immer $dG \perp G$ gilt, dass Richtungsvektoren genau dann senkrecht zu δF stehen, wenn sie auch senkrecht auf dG stehen. Es folgt also, dass die Formen δF und dG proportional sind und der Proportionalitätsfaktor ist gerade der integrierende Faktor λ (kann Funktion sein, da es um Differentialformen geht ???).

Es wird sich nämlich zeigen, dass die Entropie S das G zu $\delta F = \delta Q$ ist ($\lambda = T$).

Das ist weiter interessant, da man so nicht exakte Felder $\delta F = \vec{f} \cdot d\vec{x}$ (mit $\nabla \times \vec{f} \neq 0$) über Multiplikation mit einem solchen integrierenden Faktor zu einem Gradientenfeld $dG = \vec{g} \cdot d\vec{x}$ machen kann, für das dann $\nabla \times (\lambda \vec{f}) = \nabla \times \vec{g} = 0$ gilt.

Die Bedingung an δF , damit solche λ und dG existieren, ist dabei (nach Frobenius)

$$\delta F \wedge d(\delta F) = 0 \Leftrightarrow \vec{F} \cdot (\nabla \times \vec{F}) = 0 \quad (4.21)$$

Das folgt direkt mit $d\vec{A} = (dy \wedge dz, dz \wedge dx, dx \wedge dy) = *d\vec{x}$ als Vektor der infinitesimalen Flächenelemente, da man das Problem dann umschreiben kann zu

$$\begin{aligned} \delta F \wedge d(\delta F) &= \vec{f} \cdot d\vec{x} \wedge (\nabla \times \vec{F}) \cdot d\vec{A} = \sum_{i=1}^3 f_i dx_i \wedge (\nabla \times \vec{F})_i dA_i \\ &= \left(\sum_{i=1}^3 f_i \wedge (\nabla \times \vec{F})_i \right) dx \wedge dy \wedge dz \end{aligned}$$

$$\text{und es ist } dx \wedge dy \wedge dz = dV \neq 0$$

Noch auszuformulieren (Lagrange-Multiplikatoren): Zur Berechnung eines Extremums der Funktion $F : \mathcal{Z} \rightarrow \mathbb{R}$ mit den Nebenbedingungen $G_\mu = c_\mu$ ($\mu = 1, \dots, k$) betrachten wir Kurven C , die die Nebenbedingung überall erfüllen. Es gilt also $dG_\mu = 0$ auf C . Führt C durch ein Extremum von F , so gilt am Ort des Extremums zusätzlich $dF|_{extr} = 0$. Da dies für alle Richtungen durch das Extremum gilt, für die $dG_\mu = 0$ ist, muss gelten: $dF = \sum_i \lambda_i dG_i$, oder $dF - \sum_i \lambda_i dG_i = 0$. Die λ_i heißen Lagrange-Multiplikatoren. Eine Konsequenz dieses Verfahrens ist, dass F an den gleichen Punkten bei festem G extremal wird wie G bei festem F , nämlich dort wo dF und dG proportional sind.

4.0.3. STREBEN INS GLEICHGEWICHT, ZUSTANDSRAUM

Die Grundannahme der Thermodynamik und -statik ist, dass physikalische/ thermodynamische Systeme von sich aus in einen stabilen Endzustand streben, den man (thermodynamischen) Gleichgewichtszustand nennt (Zustandsänderung führt nach gewisser Zeit zu neuem Gleichgewicht). Es gibt dabei sehr viele mögliche Zustände (hochdimensionale und komplizierte Menge), aber deutlich weniger Gleichgewichtszustände $U \in \mathcal{Z} \subset \mathbb{R}^n$ im Zustandsraum \mathcal{Z} (\mathcal{Z} damit niederdimensional). Typische Koordinaten in \mathcal{Z} sind z.B. (p, V) oder (T, S) , wobei wir jeweils nur einen Parameter für jede Größe haben (Druck/ Temperatur können ja theoretisch überall unterschiedlich sein), weil wir gerade das Gleichgewicht betrachten, in dem sich die Größen räumlich angeglichen haben.

Wichtig: ein System an sich ist mathematisch nicht definiert und eher axiomatisch festgehalten. In der Physik ist der Begriff jedoch meist aus dem Sachzusammenhang klar oder wird am Anfang einer Problemstellung/ Untersuchung festgelegt.

Einen Teil der Koordinaten in \mathcal{Z} bilden sogenannte äußere Parameter/ Kontrollparameter, die vom Experimentator während eines Prozesses eingestellt und verändert werden können, beispielsweise das Volumen eines Kolbens (die restlichen Parameter reagieren dann darauf). Wir nehmen dabei an, dass diese Änderung "langsam" geschieht, wobei dieser Begriff wiederum nur schwammig definiert ist. Es geht hier darum, dass die Änderung so erfolgt, dass man das System trotzdem die ganze Zeit mit einer einzigen Größe beschreiben kann (dass also EIN Gesamtdruck des Systems existiert, der überall gleich ist z.B. und nicht viele verschiedene \rightarrow wie im Gleichgewichtszustand), man nennt solche Prozesse quasi-statisch (Vorgriff: Geschwindigkeit der Änderung eigentlich egal für Gültigkeit dieser Näherung, aber wichtig für Reversibilität des Prozesses und somit Äquivalenzrelation \rightarrow spielt deshalb doch eine Rolle).

Ein sogenanntes einfaches System hat außer einem solchen Kontrollparameter nur eine weitere Größe, die zur vollständigen Beschreibung genügt.

Zur besseren Unterscheidung von solchen Zustandsgrößen führt man die Begriffe intensiv (unabhängig vom Volumen, Beispiele sind Temperatur, Druck, Materialkonstanten) und extensiv (proportional zum Volumen, Beispiele sind Volumen, Stoffmenge, Energie, Entropie) ein, die das Verhalten bei einer Volumenänderung beschreiben. Damit ist zum Beispiel gemeint, dass man zu einem Eimer Wasser einen weiteren hinzukippt.

Ändert man nun den Zustand eines Systems, so kann man auch das klassifizieren:

- isotherm heißt $T = \text{const.}$ ($pV = \text{const.}$; isothermer Prozess zwischen zwei Systemen ist adiabatischer im Gesamtsystem, kann also auch rückwärts ablaufen)
- isobar heißt $p = \text{const.}$ (gesamte Wärme in Erhöhung der Enthalpie, $\delta Q = dH = dU + pdV$)
- isochor heißt $V = \text{const.}$ (gesamte Wärme in Erhöhung der inneren Energie, $\delta Q = dU = C_V \delta T$)

- adiabatisch heißt $\delta Q = 0$ (keine Wärmeverluste; kann auch rückwärts verlaufen)

4.0.4. 0. HAUPTSATZ, WÄRMEKONTAKT

Man nehme nun zwei Systeme A, B und stelle eine schwache Wärmebrücke zwischen diesen beiden her, indem man sie beispielsweise in irgendeiner Form in Kontakt bringt, sodass es zu einem Austausch von Wärme Q kommen kann. Bei Festhalten der Kontrollparameter wird dann das Einstellen eines neuen Gleichgewichtszustandes des Gesamtsystems AB zu beobachten sein (Gesamtenergie bleibt dabei erhalten!).

Ist dieser Zustand erreicht, so sind die Systeme A und B in einem thermischen Gleichgewicht, es findet auch bei Wärmekontakt kein weiterer Austausch statt.

Anmerkung: wir betrachten hier keine Theoreme, sondern eher Axiome/ Gesetze (Hauptsätze), diese bilden die Grundlage der Thermodynamik.

Der 0. Hauptsatz der Thermodynamik besagt nun, dass dieser Austauschprozess unabhängig von der Art der Wärmebrücke ist und mathematisch gesehen eine Äquivalenzrelation bildet (insbesondere gilt Transitivität: A im GGW mit B und B im GGW mit $C \Rightarrow A$ im GGW mit $C \rightarrow$ z.B. Grundlage für Fiebermessung). Eine Äquivalenzklasse bilden hierbei Systeme mit gleicher "empirischer Temperatur". Diese Temperatur kann man über ein Referenzsystem festlegen, hier kann man z.B. die Länge einer Quecksilbersäule wählen und hat damit ein Thermometer.

Anmerkung: ein Perpetuum Mobile 0. Art (Werners Erfindung) würde ein Verletzen der Transitivität bedeuten, dass also die Systeme A und C nicht im Gleichgewicht wären, was wiederum ein Ungleichgewicht wäre und daraus lassen sich in der Thermodynamik meist Energiegewinne konstruieren (hieraus aber keine neuen Erkenntnisse).

Mathematisch interessant ist, dass zwei einfache Systeme im Wärmekontakt ein neues Gesamtsystem bilden, das ebenfalls einfach ist. Wählt man nämlich neben dem Kontrollparameter noch die Gesamtenergie $U = U^{(1)} + U^{(2)}$ als Parameter, ist der Systemzustand wieder eindeutig festgelegt (die einzelnen Energien $U^{(i)}$ sind ungeeignet, da sie sich ja im Austausch befinden). Das kommt daher, dass die Räume \mathcal{Z}^i ($k^{(i)} + 1$)-dimensional sind, wobei es $k^{(i)}$ Kontrollparameter gibt und einen zusätzlichen, der zur Festlegung des Zustandes ausreicht, weil das System einfach ist (man kann dort z.B. $U^{(i)}$ nehmen). Das Gesamtsystem hat dann $k^{(1)} + k^{(2)}$ Kontrollparameter, ist aber zunächst $(k^{(1)} + k^{(2)} + 2)$ -dimensional. Deshalb reduziert man die Dimension durch Einführen von $U = U^{(1)} + U^{(2)}$.

Anmerkung: auch δQ und δA additiv $\Rightarrow \delta Q_{Ges} = \delta Q^{(1)} + \delta Q^{(2)}, \delta A_{Ges} = \delta A^{(1)} + \delta A^{(2)}$.

4.0.5. 1. HAUPTSATZ, ADIABATISCHE ARBEITSPROZESSE

Hier wird eine Brücke/ Anbindung der Thermodynamik an den Energiebegriff aus Mechanik und Elektrodynamik (Poynting-Vektor) gebaut, was an sich nicht zu erwarten ist. Wärme ist

zunächst einmal ja nicht selbstverständlich das selbe wie (z.B. mechanische) Energie. Tatsächlich wurde Wärme zunächst als Stoff ("Phlogiston") gesehen, bevor von Meyer der Begriff des Wärmeäquivalents eingeführt wurde.

Die Anbindung geschieht dabei über das Arbeitsdifferential (ist Differentialform !). Nimmt man Kontrollparameter $\alpha_1, \dots, \alpha_k$ und ändert diese um $d\alpha_i$, so beschreibt

$$\delta A = \sum_{i=1}^k k_i d\alpha_i \quad (4.22)$$

die Änderung der Systemenergie (Abgabe bei $-$, Aufnahme bei $+$ \rightarrow analog zu δQ).

Anmerkung: i.A. ist auch bei einem Kreisprozess (wenn also $C \in \mathcal{Z}$ geschlossen) $\delta A_{ges} \neq 0$, es braucht ja sogar oft Arbeit, um von einem Punkt auf der Kurve wieder in den Anfangszustand zu kommen (z.B. Hinzuführen von Q / Verkleinerung von V)
 \rightarrow liegt an Art der "Felder" (oft nichtmal von Kraft), meist nicht konservativ

Mögliche Beispiele sind ein Gas, bei dem $\delta A = p dV$ gilt (hier ist also V der Kontrollparameter), ein Magnet mit $\delta A = \vec{M} \cdot d\vec{B}$ (mit Magnetisierung M und 3 Kontrollparametern aus der magnetischen Induktion B) oder in der Chemie $\delta A = \mu dN$ (mit einem chemischen Potential μ und der Teilchenzahl N).

Man hat dabei oft auch Arbeitsspeicher (mechanische Systeme, haben nichts mit Wärme zu tun, nehmen also keine auf \rightarrow keine Reibung da, das würde Reversibilität beenden), die Energie (mechanische !) aufnehmen können, so z.B. ein hebbares Gewicht/ eine Feder, wo potentielle Energie aufgenommen werden kann.

Betrachtet man nun adiabatische Prozesse ($\delta Q = 0$) ohne Wärmeaustausch nach außen (außer natürlich den durch Änderung der Kontrollparameter gewollten ???), so kann man die Energie des Systems am Arbeitsspeicher ablesen und erhält mit der Zustandsgröße $U : \mathcal{Z} \rightarrow \mathbb{R} \equiv$ innere Energie des Systems den 1. Hauptsatz der Thermodynamik

$$U = \text{innere Energie} + \text{abgegebene Arbeit} = \text{const.} \Leftrightarrow dU + \delta A = 0. \quad (4.23)$$

Im Prinzip steht dort einfach nur die Energieerhaltung für das System.

Allgemeiner schreibt man, wenn doch ein Wärmeaustausch mit der Umgebung durch einen Wärmestrom δQ stattfindet,

$$\delta Q = dU + \delta A. \quad (4.24)$$

4.0.6. 2. HAUPTSATZ, EMPIRISCHE ENTROPIE

Zum Aufbau: man hat ein Gesamtsystem aus mehreren einfachen Teilsystemen vorliegen,

sowie einen Speicher für mechanische Arbeit. Zudem ist der Wärmekontakt zwischen den Teilsystemen quasi per Schalter regelbar. Bei sehr großen Teilsystemen ist zu beachten, dass diese ihren Zustand bei Kontakt mit kleinen Systemen kaum ändern werden (immer noch viel innere Energie/ Wärme da), solche Teilsysteme nennt man Wärmebäder.

Anmerkung: der Arbeitsspeicher ist natürlich aufgrund der Energieerhaltung nicht ohne eine Zustandsänderung (z.B. Wärmeabgabe) in einem Teilsystem aufladbar. Eine solche selbstversorgende Maschine, die nach einmaliger Energiezufuhr von außen ewig autark weiterlaufen würde, nennt man Perpetuum Mobile 1. Art. Sie ist nach dem 1. Hauptsatz nicht möglich/ verboten.

Der 2. Hauptsatz der Thermodynamik macht nun eine Aussage über das Verhalten des Gesamtsystems und seiner Eigenschaften bei Zustandsänderungen (verursacht durch Änderung der Kontrollparameter oder Wärmeaustausch danach). Man kann ihn auf verschiedene Weisen formulieren:

- (i) Der Wärmefluss bei einer Zustandsänderung hat eine Vorzugsrichtung, sie fließt immer vom wärmeren zum kälteren Körper.
- (ii) Eine Aufladung des Arbeitsspeichers auf Kosten der inneren Energie eines Teilsystems ist nicht möglich, es müssen sich alle ändern. Ein solches Perpetuum Mobile 2. Art ist nicht möglich (oft in Widerspruchsbeweisen benutzt).
- (iii) Nach Max Planck und William Kelvin: "Es ist unmöglich, eine periodisch arbeitende Maschine zu konstruieren, die nichts weiter bewirkt, als Hebung einer Last und Abkühlung eines Wärmereservoirs." Das Problem ist nämlich, dass man immer noch andere beteiligte Teilsysteme hat, die dann auch am Wärmeaustausch beteiligt werden.

Rein mathematisch erhält man im Szenario eines einzelnen Systems bei adiabatischer Zustandsänderung, dass $U_{Anfang} = U_{Ende}$ gelten muss (Kreisprozess; kein Arbeitsgewinn aus der inneren Energie, siehe oben), woraus folgt, dass die Kurven mit gleichem Startpunkt und $\delta Q = 0$ (Bedingung für adiabatisch) eine Teilfläche von \mathcal{Z} bilden, die man Adiabatenfläche nennt (alle Punkte auf dieser Fläche sind mit adiabatischen Prozessen erreichbar). Jede zu diesem Prozess senkrechte Funktion $\tilde{S} : \mathcal{Z} \rightarrow \mathbb{R}$ (deren Gradient diesen Prozess als Nullkurve hat, durch deren Konstanzflächen der Prozess also läuft, siehe bei (4.20)) nennt man jeweils empirische Entropie.

Anmerkung: man erhält so die isentropen Zustandsänderungen ($dS = 0$)
 \Rightarrow alle Zustände auf einer Adiabatenfläche haben die gleiche Entropie (sind isentrop)

Eine weitere Formulierung des 2. Hauptsatzes lautet in diesem Zusammenhang:

- (iv) Die Entropie eines Systems kann bei einem Prozess nur zunehmen ($dS > 0$). ! sogar $\geq \frac{\delta Q}{T}$!

Beispiel (Bestimmung der Adiabatenflächen eines idealen Gases):

Die Zustandsgleichung ist hier $U = \frac{f}{2} pV$ und das Arbeitsdifferential $\delta A = p dV$.

$$0 = dU + \delta A = \frac{f}{2}(p dV + V dp) + p dV = \left(\frac{f}{2} + 1\right)p dV + \frac{f}{2}V dp \quad (4.25)$$

Nach Einführen des Adiabatenexponents $\kappa = \frac{f/2+1}{f/2} = \frac{f+2}{f} = 1 + \frac{2}{f}$ wird das zu

$$0 = \kappa \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = d(\kappa \ln(V) + \ln(p)) = d(\kappa \ln(pV)) = d(\ln(pV^\kappa)) \quad (4.26)$$

die Adiabatenflächen erfüllen also $pV^\kappa = \text{const.}$ (steiler als Isotherme $pV = \text{const.}$).

4.0.7. CARNOT-PROZESSE

Ein Carnot-Prozess (letztendlich Gedankenexperiment) ist ein Kreisprozess (ein System startet im gleichen Zustand wie es endet, die Kurve zum zugehörigen Prozess ist also geschlossen), aufgeteilt in vier Phasen (abwechselnd isotherm, adiabatisch). Untersucht wird dabei ein einfaches System E im Zustand $(\tilde{T}_+, \tilde{S}_+)$ in Kontakt mit zwei Wärmebädern der empirischen Temperaturen \tilde{T}_+, \tilde{T}_- .

Bei jedem Prozess C_i wird vom System E Wärme $Q_i \equiv \delta Q$ aufgenommen/ abgegeben und Arbeit $A_i \equiv \delta A$ verrichtet (VZ jeweils abhängig von Richtung des Prozesses).

Zur Erklärung: haben zwei isotherme Prozesse C_1, C_3 mit Wärmeänderung Q_1, Q_3 (laufen bei gleichem $T = \tilde{T}_+ / \tilde{T}_-$ ab \rightarrow Wichtig: $\Delta Q \not\Rightarrow \Delta T$!) und zwei adiabatische C_2, C_4 mit $Q_2 = 0 = Q_4$ (war ja gerade Bedingung; dort bleibt Entropie konstant).

Die vom System verrichtete Arbeit wird hier nicht näher beleuchtet, da es gar nicht explizit benötigt wird, es reicht hier der Zusammenhang $A_{Ges} = \sum_i A_i$.

Bei Kontakt mit dem Wärmebad \tilde{T}_+ nimmt das betrachtete einfache System E also die Wärme $Q_1 > 0$ auf, bei Kontakt mit \tilde{T}_- gibt es $Q_3 < 0$ ab (können nicht das gleiche VZ haben, da sonst dauerhafter Energiegewinn auf Kosten des Wärmebades, was vom 2. Hauptsatz verboten wird). Da jedoch im Allgemeinen $|Q_1| \neq |Q_3|$ ist, hat man nach diesem Prozess eine andere Energie im System E (und dementsprechend auch in den beiden Wärmebädern), als davor.

Je nachdem, in welche Richtung der Prozess abläuft, hat man so eine Wärmekraftmaschine (Arbeit aus Wärme, also Umwandlung von thermischer Energie in mechanische $\Rightarrow Q_1 + Q_3 > 0$) oder eine Wärmepumpe (Temperaturunterschied ΔT , also Wärme, aus Arbeit $\Rightarrow Q_1 + Q_3 < 0$) konstruiert.

Das Besondere am Carnot-Prozess ist dabei die Reversibilität: wenn man also nach dem Kontakt der Reihenfolge $\tilde{T}_+ \rightarrow \tilde{T}_-$ den umgekehrten Prozess $\tilde{T}_- \rightarrow \tilde{T}_+$ ausführt, so sind alle beteiligten Teilsysteme danach wieder im Ausgangszustand (bei ± 0).

Mathematisch kann man bei einem Kreisprozess $C_{Ges} = C_1 + C_2 + C_3 + C_4$ schreiben:

$$0 = \oint_{C_{Ges}} dU = \oint_{C_{Ges}} (Q_{Ges} - A_{Ges}) = \sum_i Q_i - \sum_i A_i \Leftrightarrow Q_1 + Q_3 = A_{Ges} \quad (4.27)$$

Anmerkung: wir dürfen das Integral so einfach im (\tilde{S}, \tilde{T}) -Raum bestimmen, da es bei Differentialformen ja unabhängig von der Parametrisierung ist !

Satz: bei allen Carnot-Prozessen zwischen \tilde{T}_+ und \tilde{T}_- ist das Verhältnis

$$\frac{|Q_3|}{Q_1} = const. \quad (4.28)$$

Der Carnot-Wirkungsgrad einer idealen Wärmekraftmaschine ist definiert als

$$\eta_C = \frac{Q_1 + Q_3}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_3|}{Q_1} \equiv \frac{\text{abgegebene Arbeit } A_{Ges}}{\text{aufgenommener Wärme } Q_{Ges}} < 1, \quad (4.29)$$

hier wird erfasst, welcher Anteil der aufgenommenen Wärmeenergie in nutzbare Arbeit/ Nutzarbeit umgewandelt werden kann (nicht vollständig möglich nach 2. Hauptsatz, da man sonst auf Kosten des Wärmebads \tilde{T}_+ Energie gewinnen würde).

Mit einer realen, periodisch arbeitenden Maschine (stellt auch Kreisprozess dar; das beste Beispiel ist die Dampfmaschine, die man als Wärmekraftmaschine auf dieser Basis konstruiert hat) können sogar nur Wirkungsgrade $\eta < \eta_C < 1$ erreicht werden (viele Verluste, da das System E ja nicht wärmeisoliert ist, zusätzlich Reibung etc.).

Die Behandlung/ Idealisierung eines realen Prozesses als Carnot-Prozess wird oft zur Optimierung des Wirkungsgrades η genutzt und auch Carnotisierung genannt.

4.0.8. ABSOLUTE TEMPERATUR UND ENTROPIE

Nächster Schritt: Auswerten des 2. Hauptsatzes und Ausnutzen von Carnot-Prozessen

Bisher haben wir die Größen Temperatur und Entropie nur empirisch betrachtet, also relativ zueinander. Bei der Angabe von Experiment-übergreifenden, absoluten Werten für diese Größen hilft die Kombination von zwei Carnot-Prozessen (mit $Q'_3 = -Q_1$).

Man nehme dazu drei Wärmebäder der empirischen Temperaturen $\tilde{T}_- < T_0 < \tilde{T}_+$. C bezeichnet dabei den zwischen \tilde{T}_-, T_0 und C' den zwischen T_0, \tilde{T}_+ .

Den zusammengesetzte Carnot-Prozess C'' zwischen \tilde{T}_-, \tilde{T}_+ bildet dabei das äußere Rechteck (ohne Durchlaufen Q_1, Q'_3).

Nach Satz (4.28) können wir unabhängig von der expliziten Form des Prozesses C'' $f(\tilde{T}_+, \tilde{T}_-) =$

$\frac{|Q_3''|}{Q_1''}$ (wohldefiniert !) setzen. In der Abbildung 4.0.8 ist gut erkennbar, dass $Q_1'' = Q_1'$ und $Q_3'' = Q_3$, weshalb wir schreiben können (da offensichtlich $Q_3' = -Q_1$):

$$f(\tilde{T}_+, \tilde{T}_-) = \frac{|Q_3''|}{Q_1''} = \frac{|Q_3|}{Q_1'} = \frac{|Q_3|}{Q_1} \frac{|Q_3'|}{Q_1'} = f(\tilde{T}_0, \tilde{T}_-) f(\tilde{T}_+, \tilde{T}_0) \quad (4.30)$$

Setzt man nun \tilde{T}_0 auf einen beliebigen, aber festen Wert, ändert die Variable \tilde{T}_+ zu \tilde{T} und setzt \tilde{T}_- ebenfalls auf einen konstanten Wert, so ist $f(\tilde{T}_0, \tilde{T}_-) := T_0 = \text{const.}$ und wir können $f(\tilde{T}_+, \tilde{T}_-)$ als Temperaturskala verwenden:

$$T(\tilde{T}) = f(\tilde{T}_0, \tilde{T}) \cdot T_0. \quad (4.31)$$

Die Funktion T ist nun die absolute Temperatur, die von nun an immer statt der empirischen verwendet wird. T ist natürlich nicht eindeutig, da T_0 (dimensionsbehaftet, z.B. °C, K) beliebig ist, bekannte Beispielwerte sind hier $T_0 \equiv \text{Tripelpunkt von Wasser bei der Celsius-Skala oder } T_0 = 273,15 \text{ bei der Kelvin-Skala}$ (messen Werte von T dann relativ zu/ in Einheiten von T_0 , also eigentlich in der Form: dieses ΔT ist doppelt so groß wie T_0).

Anmerkung: wegen $\frac{|Q_3|}{Q_1} = \frac{T(\tilde{T}_-)}{T(\tilde{T}_+)} := \frac{T_-}{T_+}$ kann man auch schreiben: $\eta = 1 - \frac{T_-}{T_+} = \frac{T_+ - T_-}{T_+}$.

Analog können wir nun auch die empirische Entropie S ersetzen, was wichtig wird, da S ja mit den interessanten Adiabatenflächen zusammenhängt.

Wir fixieren also den beliebigen, festen Wert S_0 einer ebenfalls beliebigen, aber festen Adiabatenfläche (dient als Referenz). Dann ist die Entropie einer anderen Adiabatenfläche, die über einen isothermen Prozess von der Referenzfläche zu erreichen ist (Flächen also über eine Kurve C verbunden mit $T = \text{const. auf } C$), gerade

$$S = S_0 + \frac{1}{T} \int_C \delta Q. \quad (4.32)$$

S ist die (absolute) Entropie (wegunabhängige Definition, deshalb wohldefiniert). Tatsächlich ist die Analogie Entropie als Maß von Ordnung ist oft auch irreführend, aber in dem Sinne gerechtfertigt, dass es leichter ist, eine heile Tasse kaputt zu machen also eine kaputte Tasse wieder zusammen zu setzen.

Wir hatten ja bereits, dass dS und δQ beide auf den Adiabatenflächen verschwinden, also die gleichen Konstanzflächen haben. Damit können wir ein λ (integrierender Faktor) finden, sodass $dS = \lambda \delta Q$. Zu beachten ist, dass das λ entlang eines nicht-adiabatischen Weges bestimmt werden muss, sonst gilt die Gleichheit $\forall \lambda$, weil dort ja gerade $\delta Q = 0 = dS$. Geeignet ist z.B. ein isothermer Weg wie in (4.32). Das ergibt

$$\lambda = \frac{1}{T} \Leftrightarrow dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (4.33)$$

Wir können die Entropie also insbesondere als Aufsammeln/ Abgeben von Wärme δQ bei

Durchlaufen eines Prozesses C normiert mit T betrachten. Daraus folgt direkt, dass bei adiabatischen Prozessen ($\delta Q = 0$) $dS = 0 \Leftrightarrow S = \text{const.}$ gilt, die Entropie bleibt also erhalten. Dies gilt weiterhin bei zusammengesetzten Systemen, da dort $dS_{Ges} = \frac{\delta Q_{Ges}}{T} = \sum_i \frac{\delta Q_i}{T} = \sum_i dS_i$ (folgt also, da andere Größen wie δQ auch additiv). Insbesondere folgt daraus, dass bei Carnot-Prozessen die Entropie S_{Ges} erhalten bleibt ($dS_{Ges} = 0$, Herleitung in OneNote zu HÜ 2 Aufgabe 1).

Betrachtet man nun jedoch zwei einfache Systeme – und + mit Temperaturen $T_- < T_+$ und bringt diese in Wärmekontakt, so kommt es aufgrund des 2. Hauptsatzes zu einem Wärmefluss von + zu –, der zum Herstellen eines Gleichgewichtszustandes nötig ist. Während dieses Ausgleich-Prozesses kommt es also zu Energie-/ Wärmeänderungen $\delta Q_- > 0$ (Aufnahme), $\delta Q_+ < 0$ (Abgabe), wobei $\delta Q_- = \delta Q_+$ gelten muss (1. Hauptsatz/ Energieerhaltung). Für die Entropieänderung erhält man dann gerade

$$dS = dS^{(-)} + dS^{(+)} = \frac{\delta Q_-}{T_-} + \frac{\delta Q_+}{T_+} = \delta Q_- \left(\frac{1}{T_-} - \frac{1}{T_+} \right) > 0. \quad (4.34)$$

Hier ist die Entropie des Gesamtsystems also nicht erhalten, sie nimmt zu (allgemeingültige Aussage für abgeschlossene Systeme) ! Durch Zuschalten eines speziellen Wärmebades ließe sich zwar auch jede andere Zustandsänderung (also jeder andere Wert von dS) erreichen, aber nur im dann nicht mehr abgeschlossenen System aus – und + (im Gesamtsystem aus –, + und Wärmebad hätte man wieder $dS > 0$!).

Dies ist die Bestätigung der Formulierung (iv) des 2. Hauptsatzes.

Sehr interessant ist, dass solche Austauschprozesse mit $dS > 0$ nicht rückgängig zu machen sind (zumindest nicht im betrachteten abgeschlossenen System), adiabatische Prozesse mit $dS = 0$ aber schon (Umkehrung der Richtung durch Umkehrung der Wärmkontakte und Kontrollparameter).

Das ist kein Zufall/ Spezialfall, die Entropie bildet allgemein ein Maß für die Erreichbarkeit eines Zustands und somit die Machbarkeit einer Zustandsänderung (bzw. auch für die Machbarkeit der Umkehrung dieser Änderung):

- Prozesse mit $dS = 0$ heißen reversibel und sind durch einen adiabatischen Prozess erreichbar (auch Umkehrung möglich)
- Prozesse mit $dS > 0$ heißen irreversibel (nicht umkehrbar); bei größeren Werten von dS ist die Änderung also schwieriger \rightarrow logisch, da dann große Wärmemenge δQ bei evtl. kleiner Temperatur T aufgewendet werden muss

Beispiel (Bestimmung der Entropie eines idealen Gases):

Allgemein gilt beim idealen Gas $\delta A = p dV$ (siehe oben). Weiter ist auf einer Isothermen nach dem Gesetz von Boyle-Mariotte $pV \sim T = \text{const.} \Leftrightarrow pV := \theta = \text{const.}$, es gilt also $U = \frac{f}{2} pV =$

$\frac{f}{2} \theta = \text{const.}$. Mit dem ersten Hauptsatz folgt dann

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + \delta A}{T} = \frac{dU}{T} + \frac{p dV}{T} \quad (4.35)$$

Im Koordinatensystem (θ, V) lautet dieser Ausdruck (mit $p = \frac{\theta}{V}$):

$$dS = \frac{d(f/2 \theta)}{T} + \frac{\theta/V dV}{T} = \frac{f}{2T} d\theta + \frac{\theta}{VT} dV \quad (4.36)$$

Da dS exakt ist, muss sie auch geschlossen sein und es folgt wegen der Symmetrie der gemischten zweiten Ableitungen und da $T = \text{const.}$:

$$\left(\frac{\partial(\theta/TV)}{\partial \theta} \right)_V = \left(\frac{\partial(f/2T)}{\partial V} \right)_\theta = 0 \quad (4.37)$$

Aus dem zweiten Gleichzeichen folgt, dass $\chi := \theta/T$ (extensive Größe; später: $\chi = N \cdot R$) unabhängig von θ sein muss (V wird ja festgehalten; Gasthermometer also gut geeignet, gibt absolute Temperatur). Einsetzen von $\theta = \chi T$ ergibt den endgültigen Ausdruck

$$dS = \chi \left(\frac{f}{2} \frac{dT}{T} + \frac{dV}{V} \right) \Leftrightarrow S(T, V) = S_0 + \chi \left(\frac{f}{2} \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) \right) \quad (4.38)$$

In anderen Koordinatensystemen würde man folgende Ausdrücke erhalten:

$$S(p, V) = S_0 + \chi \left(\frac{f}{2} \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) + 2 \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) \right) \quad (4.39)$$

$$S(U, V) = S_0 + \chi \left(\frac{f}{2} \ln \left(\frac{U}{U_0} \right) + \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) \right) \quad (4.40)$$

Dabei wurde Proportionalitäten und Kürzen von Konstanten im Bruch genutzt.

4.0.9. GLEICHGEWICHTSBEDINGUNGEN

Beispiel (zwei einfache Systeme 1 und 2 in Wärmekontakt):

Wie bereits festgehalten, wird sich im zusammengesetzten System ein Gleichgewicht einstellen (in dem $T^{(1)} = T^{(2)}$). Die Art des Gleichgewichts ist dabei abhängig vom Prozess, der eventuell dazwischen stattfindet:

1. spontaner Energieausgleich: hier bleibt die Gesamtenergie $U = U^{(1)} + U^{(2)}$ des Systems erhalten, die Entropie $S = S^{(1)} + S^{(2)}$ aber wächst ($\Rightarrow dU = 0, dS > 0$)
→ Einstellen von maximaler Entropie bei fester innerer Energie
2. Verrichtung von Arbeit durch reversibel arbeitende Wärmekraftmaschinen: hier bleibt

$U = U^{(1)} + U^{(2)} - \delta A$ aufgrund des Verlustes an mechanische Arbeit δA nicht erhalten, die Entropie $S = S^{(1)} + S^{(2)}$ hingegen schon ($\Rightarrow dU < 0, dS = 0$)

→ Einstellen von minimaler Energie bei fester Entropie

\Rightarrow beide liefern aber ein äquivalentes Ergebnis, wie man schnell mithilfe von Lagrange-Multiplikatoren (keine Konstanten, sondern Funktionen !) sieht: mit der jeweiligen Bedingung $d(U - \lambda S) = 0$ (U extremal bei festem S und festen Kontrollparametern) bzw. $d(S - \lambda' U) = 0$ (S extremal bei festem U und festen Kontrollparametern) folgt (beide Bedingungen sind äquivalent mit $\lambda' = 1/\lambda$)

$$\begin{aligned}
 dU^{(i)} &= \delta Q^{(i)} - \delta A^{(i)} = T^{(i)} dS^{(i)} - \delta A^{(i)} = T^{(i)} dS^{(i)} \quad (\text{Fall 1}) \\
 \Rightarrow dU - \lambda dS &= dU^{(1)} + dU^{(2)} - \lambda dS^{(1)} + dS^{(2)} \\
 &= (T^{(1)} - \lambda) dS^{(1)} + (T^{(2)} - \lambda) dS^{(2)} \\
 \Leftrightarrow T^{(1)} = \lambda = T^{(2)} &\quad (\text{da } dS^{(1)} \neq dS^{(2)})
 \end{aligned} \tag{4.41}$$

Beispiel (Doppelkolben):

Wir erweitern nun die Anzahl der Nebenbedingungen, indem wir Änderungen der Kontrollparameter (hier die Volumina $V^{(1)}, V^{(2)}$ eines Gases) zulassen. Sind die beiden Kolben mit einer Stange verbunden, so ergibt sich die NB zu

$$\frac{V^{(1)}}{a_1} + \frac{V^{(2)}}{a_2} = \text{const.} \tag{4.42}$$

Bei Auslenkung der Kolben (System in Nicht-Gleichgewichtszustand), so werden die Kolben eine Schwingung ausführen, bis die Schwingungsenergie durch irreversible Prozesse (z.B. Reibung \equiv Wärmeentwicklung) aufgebraucht ist (dann Gleichgewicht erreicht). Dabei wächst die Entropie nach dem 2. Hauptsatz an und erreicht ihr Maximum im Gleichgewichtszustand. Eine Alternative, die nun näher beleuchtet werden soll, ist das Verschieben von Energie in einen Arbeitsspeicher (gerade so viel, dass es zu keiner Schwingung kommt). Wir wollen also $dU = 0$ unter Berücksichtigung von (4.42), $S^{(1)} = \text{const.}, S^{(2)} = \text{const.}$ (getrennte Betrachtung von S , da Systeme wärmeisoliert sein sollen). Da zusätzlich eventuell zum Ausgleichen anderer Kräfte eine Arbeit $\delta A^{(i)} = p^{(i)} dV^{(i)}$ wird, erhält man mit den drei nötigen Lagrange-Multiplikatoren

λ_j zu den drei NB:

$$\begin{aligned}
 dU^{(i)} &= T^{(i)} dS^{(i)} - p^{(i)} dV^{(i)} \\
 \Rightarrow 0 &= dU - \lambda_1 dS^{(1)} - \lambda_2 dS^{(2)} - \lambda_3 \left(\frac{V^{(1)}}{a_1} + \frac{V^{(2)}}{a_2} \right) \\
 &= \left(T^{(1)} - \lambda_1 \right) dS^{(1)} + \left(T^{(2)} - \lambda_2 \right) dS^{(2)} - \left(p^{(1)} + \frac{\lambda_3}{a_1} \right) dV^{(1)} - \left(p^{(2)} + \frac{\lambda_3}{a_2} \right) dV^{(2)} \\
 &= - \left(p^{(1)} + \frac{\lambda_3}{a_1} \right) dV^{(1)} - \left(p^{(2)} + \frac{\lambda_3}{a_2} \right) dV^{(2)} \\
 \Leftrightarrow - \left(a_1 p^{(1)} + \lambda_3 \right) \frac{dV^{(1)}}{a_1} &= \left(a_2 p^{(2)} + \lambda_3 \right) \frac{dV^{(2)}}{a_2} \\
 \Leftrightarrow - \left(a_1 p^{(1)} + \lambda_3 \right) d \left(\frac{V^{(1)}}{a_1} \right) &= \left(a_2 p^{(2)} + \lambda_3 \right) d \left(\frac{V^{(2)}}{a_2} \right) \tag{4.43}
 \end{aligned}$$

Ableiten von (4.42) ergibt die Bedingung

$$-d \left(\frac{V^{(1)}}{a_1} \right) = d \left(\frac{V^{(2)}}{a_2} \right)$$

und setzt man das in (4.43) ein, erhält man

$$\begin{aligned}
 \left(a_1 p^{(1)} + \lambda_3 \right) d \left(\frac{V^{(2)}}{a_2} \right) &= \left(a_2 p^{(2)} + \lambda_3 \right) d \left(\frac{V^{(2)}}{a_2} \right) \\
 \Leftrightarrow a_1 p^{(1)} &= a_2 p^{(2)} \tag{4.44}
 \end{aligned}$$

Speziell, wenn lediglich das Gesamtvolumen $V = V^{(1)} + V^{(2)}$ erhalten werden soll (also $a_1 = 1 = a_2$), ist die Gleichgewichtsbedingung statt (4.44) einfach $p^{(1)} = p^{(2)}$.

Beispiel (einfaches, evtl. zusammengesetztes System in Kontakt mit Wärmebad B):
Allgemeiner betrachten wir hier beliebige Kontrollparameter α_i mit den zugehörigen Nebenbedingungen und suchen das Minimum von $U + U_B$ bei festem $S + S_B$.

$$\Rightarrow d(U + U_B) = 0 = d(S + S_B) \Leftrightarrow dU = -dU_B, dS = -dS_B \tag{4.45}$$

Bei festem α (als Satz der Kontrollparameter) variiert also nur die Aufteilung der Entropie zwischen S und S_B . Mit dem zustandsunabhängigen Faktor T_B gilt dann

$$dU_B = T_B dS_B = -T_B dS = -dU \tag{4.46}$$

Betrachten wir T_B als Lagrange-Multiplikator, so ist es also die Aufgabe, das Minimum von $U - T_B S$ zu finden. Wir definieren dann die Helmholtz'sche Freie Energie als

$$F(T_B, \alpha) = \min \{U - T_B S : \alpha \text{ fest}\} = \min \{U - T S : \alpha \text{ fest}\} \tag{4.47}$$

F ist die Legendre-Transformierte der inneren Energie bezüglich S (da $-\min = \max$) und steht für die Energie des Systems im Gleichgewichtszustand (dieser ist bei festem T, V gerade darüber definiert, dass F dort minimal sein muss). Im Koordinatensystem (S, α) muss man dann nur noch das zugehörige S finden, in dem das Gleichgewicht erreicht wird. Im Gleichgewichtszustand gilt natürlich auch $T_B = T$, sodass die Notation in (4.47) gerechtfertigt ist.

Man hat nun die Variablen des Problems reduziert auf T_B bzw. T und man kann zur Lösung des Problems einfach $F(T, \alpha)$ zu den gegebenen NB α berechnen.

Anmerkung: sehr ähnliches Vorgehen bei Volumenaustausch mit B (dabei $p \equiv T$)

4.0.10. KONVEXITÄT EXTENSIVER ZUSTANDSGRÖSSEN

Die Definition extensiver Zustandsgrößen war ja, dass bei einer Vervielfachung des Systems um einen Faktor λ die Größe ebenfalls um λ wächst. Beispiele sind die innere Energie U , die Entropie S , das Volumen V oder die verschiedenen Stoffmengen N_i der im System enthaltenen Stoffe, zusammengefasst in einem Vektor \vec{N} . Man kann nun aufgrund der eben beschriebenen Extensivität schreiben:

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda \vec{N}) = \lambda U(S, V, \vec{N}) \quad (4.48)$$

Man nennt U dann homogen vom Grad 1. Durch partielles Ableiten beider Seiten in (4.48) nach λ an der Stelle $\lambda = 1$ erhält man das Euler-Theorem (4.49) und daraus die Gibbs'sche Fundamentalrelation (4.50)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)S + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)V + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)N_i = U \quad (4.49)$$

$$\Rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)dV + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)dN_i = T dS - p dV + \sum_i \mu_i dN_i, \quad (4.50)$$

wobei man die Größen μ_i als chemische Potentiale des jeweiligen Stoffes bezeichnet.

Da S, V, \vec{N} eine Basis von \mathcal{Z} , also ein KS bilden, und die Darstellung (4.50) von dU in einer Basis eindeutig ist, sind die Größen T, p, μ_i eindeutig und (4.49) wird zur Euler-Gleichung der inneren Energie

$$U(S, V, \vec{N}) = T S - p V + \sum_i \mu_i N_i. \quad (4.51)$$

Auf ganz analogem Wege (S auch homogen) erhält man die Sackur-Tetrode-Gleichung

$$S(U, V, N) = RN \left(\frac{f}{2} \ln \left(\frac{U}{U_0} \right) + \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) - \frac{f+2}{2} \ln \left(\frac{N}{N_0} \right) + \frac{S_0}{RN_0} \right). \quad (4.52)$$

Anmerkung: die x_0 -Terme sind nur Konstanten, die den \ln dimensionslos machen \rightarrow können so Gleichungen schön vereinfachen !

$R = N_{Avogadro} \cdot k_B$ ist die allgemeine Gaskonstante, deren exakter Zahlenwert von den Einheiten von T, N abhängt. Durch Differentiation nach U erhält man die Ausdrücke

$$U = \frac{f}{2} RT, \quad pV = RNT???. \quad (4.53)$$

Bringt man nun zwei Systeme der gleichen, homogenen Substanz in Wärmekontakt und wartet ab, bis es im Gleichgewicht (bei minimalem U) ist, so erhält man mit $U^1 = U^2 = U^{Ges}$ (Energiewerte zwar unterschiedlich, aber aus gleicher Funktion bestimmt wird; logisch, da Art des Zustands, nämlich homogen, bei allen gleich)

(Annahmen: nur adiabatische Prozesse $\Leftrightarrow S = const.$, eingeschränktes Volumen $\Leftrightarrow V^{Ges} = V^1 + V^2 = const.$, Teilchenzahlerhaltung $\Leftrightarrow \vec{N}^{Ges} = \vec{N}^1 + \vec{N}^2 = const.$)

$$U(S^{(1)} + S^{(2)}, V^{(1)} + V^{(2)}, \vec{N}^{(1)} + \vec{N}^{(2)}) \leq U(S^{(1)}, V^{(1)}, \vec{N}^{(1)}) + U(S^{(2)}, V^{(2)}, \vec{N}^{(2)}). \quad (4.54)$$

Wiederum mit genau analogen Überlegungen zur maximalen Entropie erhält man

$$S(U^{(1)} + U^{(2)}, V^{(1)} + V^{(2)}, \vec{N}^{(1)} + \vec{N}^{(2)}) \geq S(U^{(1)}, V^{(1)}, \vec{N}^{(1)}) + S(U^{(2)}, V^{(2)}, \vec{N}^{(2)}). \quad (4.55)$$

Man nennt $U(S, V, \vec{N})$ subadditiv (bei Zusammensetzen kann man nur Energie durch Arbeit o.Ä. verlieren, aber keine gewinnen) und $S(U, V, \vec{N})$ superadditiv (kann bei einem Prozess nach dem 2. Hauptsatz ja nur zunehmen, außer bei Carnot).

Kombiniert man diese Additivitätseigenschaften mit der Homogenität vom Grad 1, so erhält man die Konvexität von $U(S, V, \vec{N})$ und Konkavität von $S(U, V, \vec{N})$

$$\begin{aligned} U(\lambda S^{(1)} + (1 - \lambda) S^{(2)}, \lambda V^{(1)} + (1 - \lambda) V^{(2)}, \lambda \vec{N}^{(1)} + (1 - \lambda) \vec{N}^{(2)}) \\ \leq \lambda U(S^{(1)}, V^{(1)}, \vec{N}^{(1)}) + (1 - \lambda) U(S^{(2)}, V^{(2)}, \vec{N}^{(2)}) \end{aligned} \quad (4.56)$$

$$\begin{aligned} S(\lambda U^{(1)} + (1 - \lambda) U^{(2)}, \lambda V^{(1)} + (1 - \lambda) V^{(2)}, \lambda \vec{N}^{(1)} + (1 - \lambda) \vec{N}^{(2)}) \\ \geq \lambda S(U^{(1)}, V^{(1)}, \vec{N}^{(1)}) + (1 - \lambda) S(U^{(2)}, V^{(2)}, \vec{N}^{(2)}). \end{aligned} \quad (4.57)$$

Dies kann man als Stabilitätsbedingung betrachten, da es impliziert, dass man aus dem inhomogenen Zustand eines Materials Energie gewinnt, wenn man es homogen macht (da U minimal bei homogen muss inhomogener höhere Energie haben).

4.0.11. *KONVEXE FUNKTIONEN UND LEGENDRE-TRANSFORMATIONEN*

Der Wert der zweiten Ableitung $f'' \geq 0$ ist hinreichend für konvex (wenn f dfb.; allgemeiner soll die Hesse-Matrix $D^2 f$ positiv definit sein), aber nicht notwendig.

Doppelte Anwendung Legendre gibt konvexe Hülle der Funktion (gleich der Funktion wenn konvex) -; Involutivität

Anmerkung: konkav ist als Definition nicht sinnvoll, da man es als Gegensatz von konvexer Menge definieren kann, aber dann könnte man auch einfach nicht konvex sagen. Linsen heißen konvex oder konkav, da man dort eine Krümmung von der optischen Achse aus hat (hier also sinnvoll).

Supergraph ist abgeschlossen genau dann wenn f unterhalbstetig ist (Gesundheit; sind Legendre-Transformierte immer) -; heißt, dass man bei Unstetigkeitsstelle immer unteren Funktionswert nimmt

Legendre-Trafo ändert zwar auch die transformierte Größe, aber insbesondere den Variablensatz der Funktion -; dabei bleiben aber die Informationen über das System erhalten, da ja eine doppelte Legendre wieder die Funktion gibt (enthält ja selbe Infos dann), sie kann also nicht verloren gehen

Beispiel: Legendre von $U(S, V; N)$ bezüglich (S, V) auf die neuen Variablen (T, p) ist das (negative) Gibbs'sche Potential $G(T, p, N) = -(\mathcal{L}U(\cdot, \cdot, N))(T, p, N)$

4.0.12. THERMODYNAMISCHE POTENTIALE

Thermodynamische Potentiale (auch Fundamentalgleichungen genannt) sind Funktionen, die bereits alle Informationen über ein System enthalten. Diese Information steckt aber in den funktionalen Abhängigkeiten, es kommt also vor allem darauf und weniger auf die genaue Größe/ Funktion an. Man betrachtet dazu oft die Differentiale dieser Größe, da man so die jeweiligen Koeffizienten erhält (eben z.B. $p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$). Relevant werden sie vor allem auch als Andockpunkt an die Statistische Mechanik, wo sie die sogenannte Mikrokanonische Gesamtheit beschreiben.

Welches Potential man genau für ein gewisses System betrachtet, hängt dabei von den Kontrollmöglichkeiten ab, die einem zur Verfügung stehen, da man einen Teil der Argumente ja als Kontrollparameter hat.

Anmerkung: zur Notation: N (nicht mehr \vec{N} genannt) umfasst weiter die Stoffmengen N_i , aber auch alle anderen Kontrollparameter α . Daher steht μN für $\vec{\mu} \cdot \vec{N} = \sum_i \mu_i N_i$.

Wichtige Beispiele für thermodynamische Potentiale sind:

- Innere Energie $U(S, V, N)$:

$$dU = T dS - p dV + \mu dN \quad (4.58)$$

Es folgen sofort Relationen $\delta Q = T dS$, $\delta A = p dV - \mu dN$ sowie für die Koeffizienten $T(S, V, N) = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N}$, $p(S, V, N) = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, N}$, $\mu(S, V, N) = -\left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S, V}$ (das sind aber alles keine thermodynamischen Potentiale!).

Zudem erhalten wir aus der Konvexität von U Ungleichungen

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_{S,N} = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{S,N} \geq 0 \quad (4.59)$$

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{S,V} \geq 0 \quad (4.60)$$

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial N^2}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{S,V} \geq 0 \quad (4.61)$$

Daraus folgt z.B., dass Adiabaten ($dS = 0$) im p - V -Diagramm fallen.

Aus der Vertauschbarkeit der zweiten Ableitung folgen die Maxwell-Relationen:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p, \quad (4.62)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad (4.63)$$

schlecht: können Entropie nicht wirklich messen, daher ersetzen ?

- Freie Energie $F(T, V, N)$ (auch Kanonische Gesamtheit; gut bei Wärmekontakt):

$$F(T, V, N) = U - TS = -(\mathcal{L}U(\cdot, V, N))(T, V, N) \quad (4.64)$$

$$dF = -S dT - p dV + \mu dN \quad (4.65)$$

F ist also eine Legendre-Transformierte von U , wobei der Variablenwechsel $S \mapsto T$ durchgeführt wird. Daraus folgt direkt die Konkavität in T und die Konvexität in (V, N) (da U ja insgesamt konvex). Zudem muss auch F alle Informationen über das System enthalten, da $\mathcal{L}F = U$ (wieder, da U konvex).

Bei einem isothermen Prozess ($dT = 0$) erhält man dann $dF = -\delta A$ und dass dann F konvex ist (einzige konkave Variable T weg). Es gilt dann analog zu U

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_{T,N} = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,N} \quad (4.66)$$

Auch die Isothermen fallen also im p - V -Diagramm.

- ? Enthalpie $H(S, p, N)$, $H = U + pV$ (auch iwie mit Legendre), dann $G = H - TS$?
- Freie Enthalpie $G(T, p, N)$ / Gibbs'sches Potential (gut bei Volumenaustausch):

$$G = U - TS + pV = \mu N = -(\mathcal{L}U(\cdot, \cdot, N))(T, p, N) \quad (4.67)$$

$$dG = -S dT + V dp + \mu dN \quad (4.68)$$

G ist also eine Legendre-Transformierte von U , wobei der Variablenwechsel $(S, V) \mapsto (T, p)$ durchgeführt wird. Daraus folgt direkt die Konvexität in N und die Konkavität in (T, p) .

Bei einem isothermen, isobaren Prozess ($dT = 0 = dp$) gilt fast analog zu F für die Arbeit $\delta A_{Ges} = \delta A - p dV = -dG$ (da der Teil $p dV$ nicht nutzbar ist, das soll aber G darstellen).

- Großkanonisches Potential $J(T, V, \mu)$ (auch großkanonische Gesamtheit):

$$J = -pV = F - \mu N = U - TS - \mu N = -(\mathcal{L}U(\cdot, V, \cdot))(T, V, \mu) \quad (4.69)$$

$$dJ = -S dT - p dV - N d\mu \quad (4.70)$$

J ist also eine Legendre-Transformierte von U , wobei der Variablenwechsel $(S, N) \mapsto (T, \mu)$ durchgeführt wird. Daraus folgt direkt die Konvexität in V und die Konkavität in (T, μ) .

Relevant wird das bei Quantengasen, Bose-Einstein-Kondensaten (hier nicht).

Durch Ausnutzen von bekannten Gleichungen (ideales Gas, Adiabaten, etc.) kann man dann weitere Variablenwechsel durchführen.

→ Guggenheim-Quadrat für einfaches Merken Zusammenhang dieser Größen

4.0.13. PHASENÜBERGÄNGE

Zunächst muss natürlich der Begriff des Phasenübergangs definiert werden. Sehr anschaulich/geometrisch ist ein Phasenübergang 1. Ordnung ein "Knick" in einem thermodynamischen Potential, wo eben jenes also nicht mehr stetig differenzierbar ist (bezogen auf erste Ableitung, dort "Sprung"). Analog definiert man einen Übergang n-ter Ordnung als "Sprung" der n-ten Ableitung eines thermodynamischen Potentials.

Beispiel Van-der-Waals-Gas:

(auch Reales Gas genannt im Kontrast zu Idealem Gas, selbst wenn es noch nicht ganz realistisch ist, siehe steigende Isotherme/ negativer Druck)

$$R = k_B!!!$$

to be continued....

Hier gilt die Energie-Zustandsgleichung (Druckzustandsgleichung nach Ersetzen U)

$$S(U, V, N) = NR \ln \left(\frac{1}{V_0} (V - bN) \right) + \frac{f}{2} NR \ln \left(\frac{N_0}{V_0} \frac{UV + aN^2}{NV} \right) \quad (4.71)$$

Dabei sind $b \equiv$ Binnenvolumen, $a \equiv$ Binnendruck im Prinzip Fitparameter. Es folgt

$$dS = \frac{1}{T} (dU + p dV) \Rightarrow T = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)^{-1}, \quad \frac{P}{T} = \frac{\partial S}{\partial V} \quad (4.72)$$

Im Plot aus der Vorlesung (Dateiname: 2020.10.29. vdW-Gas) sind die man die Isothermen zu verschiedenen Werten von p und V dargestellt. Ab einem kritischen Punkt bei $T_C = 8/3$ (dimensionslos durch Wahl der Konstanten, ist bei jedem Modell dieser Art so machbar) erkennt man, dass bei $T < T_C$ die Isotherme nicht mehr fällt, sondern steigt (bei kleinen T wird dabei sogar der Druck p negativ bei kleinen V)!

Sonst (bei $T \geq T_C$) erhält man monoton fallende Isothermen (genau richtig), aber der Rest ist unphysikalisch (widerspricht Stabilitätsbedingung des 2. Hauptsatzes) !

Das van-der-Waals-Gas kann also nicht die Realität beschreiben. Maxwell hat das Modell jedoch gerettet, indem er einen Sprung der Isotherme (weiter im p - V -Diagramm) eingeführt hat (die Maxwell-Konstruktion), sodass es keinen Widerspruch mehr gibt. Dieser Sprung ist ein Phasenübergang, da sich auf einmal das Volumen bei konstantem Druck ändert (funktioniert unter Mithilfe der Schwerkraft). Man erhält dann eine Phasenkoexistenz, links von der Geraden ist der flüssige Zustand und rechts ein Gas.

Die Frage ist nun jedoch, wo man diesen Schnitt ansetzt, es scheint erst einmal willkürlich. Man macht es jedoch gerade so, dass die thermodynamischen Potentiale konvex in V werden (man nimmt dabei genau die gleiche Fläche unter und über dem eigentlichen Graphen weg). Man könnte auch sagen, dass aus einem "schlechten" thermodynamischen Potential (unphysikalisch) ein "gutes" gemacht wird (ist konvexe Hülle des "schlechten").

Es tritt dabei auch ein Problem auf: wie z.B. in der Grafik erkennbar ist, liegen nun zwei Punkte mit gleichem Paar (T, p) vor, es kommt also auch zu Knicken in der Freien Enthalpie G und ein Zustand ist nicht wie normal eindeutig durch das Wertepaar (T, p) festgelegt. Diese Paare zu allen "schlechten" Temperaturen bilden die sogenannte Koexistenzlinie im p - T -Diagramm, die zum kritischen Punkt hinführen. Dabei kann es unter Umständen mehrere geben, die sich sogar im selben Punkt treffen können. Ein Beispiel ist der hier veranschaulichte Tripelpunkt von Wasser

will punkte mit gleicher steigung verbinden bei maxwell-konstruktion (damit Übergang smooth; so sind diese flächen unter dem graphen jeweils gleich), was genau dem ersetzen des potentials mit konvexer hülle entspricht (allgemeinere formulierung)

kriegen bei kleinen volumina auch falsche ergebnisse, denn eigentlich hat man ja einen weiteren phasenübergang bei zusammendrücken von flüssigkeit (= einfrieren)

phasenregel von gibbs: flache stücke sind simplizes (dreiecke, tetraeder etc.; eindeutige zerlegung in extremalpunkte im ganzen inneren) -> jede gemischte phase lässt sich eindeutig in reine phasen zerlegen (wohl toll in skript von straumann)

5. Statistische Mechanik

jeder Systemsorte kann eine ganz bestimmte Gesamtheit \equiv Dichtefunktion zugeordnet werden (haben mikrokanonisch, kanonisch, großkanonisch und jeweils ein zugehöriges thermisches Potential), die die WS für gewisse Zustände angibt

Dichtefunktionen (erfüllen spezielle Eigenschaften wie Normiertheit) auf dem Phasenraum geben Wahrscheinlichkeiten dafür an, dass gewisse Zustände angenommen werden; die Dichtefunktion erfasst die möglichen Zustände (die Mikrozustände) zu einem gewissen Makrozustand des gesamten Systems (beispielsweise gemessen als Energie/ Druck/ Temperatur o.Ä., beschreibt also den Zustand des gesamten Systems !; die Dichtefunktion hat die dann als Parameter) und daher ist das Integral über die Dichtefunktion \cdot multipliziert mit der jeweiligen Größe die sie parametrisiert \cdot den gewichteten Mittelwert aller Mikrozustände (sollte gerade den gemessenen Messwert ergeben und heißt dann z.B. kanonischer Erwartungswert); eine Gesamtheit erfasst alle möglichen Mikrozustände zu einem gemessenen Makrozustand und einer von den Mikrozuständen ist auch der Systemzustand, aber wir wissen nicht welcher (müssten sonst ja alles einzeln vermessen)

wollen hier ? (= kanonisch) ? nicht mehr nur isoliertes/ geschlossenes System nehmen wie bei mikrokanonisch, sondern erlauben Austausch des geschlossenen mit Wärmebad (großkanonisch geht noch einen Schritt weiter, nimmt offenes System in Kontakt mit Wärmebad; daher dann Summation über Teilchenzahlen; dann $\rho = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{-\beta(H-\mu N)}}{\Xi_V} = \sum_{N=0}^{\infty} z^N \mathcal{Z}_N$, Fugazität $z = e^{\beta\mu}$ mit großkanonischer Gesamtheit $\Xi = \Xi(T, V)$; davor war auch $\mathcal{Z} = \mathcal{Z}(T, V)$) ! Entropie als thermodynamisches Potential (?) nicht mehr hilfreich, da Energie nicht mehr konstant (daher dann Freie Energie genommen)

5.0.1. EINFÜHRUNG/ WIEDERHOLUNG KLASSISCHE MECHANIK

Die Idee der Klassischen Statistischen Mechanik ist es, ein makroskopisches Vielteilchen-System durch seine klassischen, mikroskopischen Eigenschaften zu beschreiben und die Quantenmechanik erst einmal zu vernachlässigen. Manchmal ist das hilfreich bei der Veranschaulichung, aber man muss immer beachten, dass diese Beschreibung aus verschiedensten Gründen nicht exakt ist.

In der klassischen Mechanik beschreibt man ein Teilchen, das sich in einem Gebiet Ω befindet,

als Phase γ bestehend aus den generalisierten Koordinaten (\vec{p}, \vec{q}) im zugehörigen Phasenraum $\Gamma = \mathbb{R}^3 \times \Omega$ ($\Gamma \equiv$ Zustandsraum, also $\gamma \equiv$ Zustand). Dabei ist $\vec{q} \in \Omega \subset \mathbb{R}^3$ ein Element des Ortsraumes (Ω ist natürlich $\subset \mathbb{R}^3$, da dies ja der von uns Menschen beobachtbare Raum ist) und $\vec{p} \in \mathbb{R}^3$ ein Element des Impulsraumes, der den Dualraum zum Ortsraum bildet (anschaulich, da man mit dem Impuls, der die Bewegungsrichtung und -geschwindigkeit enthält, quasi Orte aufeinander abbilden kann, sich also von einem zum anderen bewegen). Der Wechsel zwischen Orts- und Impulsraum ist übrigens mithilfe der Fourier-Trafo möglich (hier nicht wichtig).

Betrachtet man nun N Teilchen in Zuständen (\vec{p}_i, \vec{q}_i) , so ist der Phasenraum des Gesamtsystems gerade das kartesische Produkt der einzelnen Phasenräume, also

$$\Gamma = \Gamma_1 \times \dots \times \Gamma_N = (\mathbb{R}^3 \times \Omega) \times \dots \times (\mathbb{R}^3 \times \Omega) = (\mathbb{R}^3 \times \Omega)^N \equiv \Gamma_{Ges} \quad (5.1)$$

Durch Angabe eines Punktes $\gamma \in \Gamma$ können wir das N -Teilchen-System mikroskopisch vollständig beschreiben, aber man sieht, dass $\dim(\Gamma) = 6N$, kann also sehr groß werden.

Ein Beispiel für eine Funktion auf dem Phasenraum ist die Hamilton-Funktion H (wie Hamilton-Operator), die gleichzeitig die Energie beschreibt und definiert ist als

$$H : \Gamma \rightarrow \mathbb{R}, \gamma \mapsto H(\gamma) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\vec{p}_i^2}{2m} + V_1(\vec{q}_i) \right) + \sum_{i,j=1; i \neq j}^N V_2(\vec{q}_i - \vec{q}_j). \quad (5.2)$$

Anmerkung: damit das Phasenraumvolumen eines Teilchens endlich ist, braucht man ein Potential, das im Unendlichen divergiert, da es sonst frei beweglich ist und somit ein unendliches Volumen beim Ortsteil eingenommen wird.

Oft ändert man nun die Indizes, da nicht immer alle drei Teilchenkoordinaten zusammen benötigt werden und schreibt sie in einen Gesamtorts-/ impulsvektor

$$p = (p_{1,1}, p_{1,2}, p_{1,3}, \dots, p_{N,1}, p_{N,2}, p_{N,3}) = (p_1, \dots, p_{3N}) \quad (5.3)$$

$$q = (q_{1,1}, q_{1,2}, q_{1,3}, \dots, q_{N,1}, q_{N,2}, q_{N,3}) = (q_1, \dots, q_{3N}) \quad (5.4)$$

$$\Rightarrow \gamma = (p, q) \in (\mathbb{R}^{3N} \times \Omega^{3N}) = \Gamma \quad (5.5)$$

Bei den Hamilton-Bewegungsgleichungen hat man also auch $i = 1, \dots, 3N$.

Wie in Vektorräumen üblich, existiert auch in Γ noch mehr Struktur und zwar eine Art Skalarprodukt, es hilft der Satz von Darboux: er besagt, dass jeder Phasenraum in der Hamilton'schen Mechanik eine symplektische Mannigfaltigkeit bildet (Begriffe sind äquivalent). Das ist ein Paar bestehend aus einer glatten Mannigfaltigkeit mit einer symplektischen Differentialform $\omega = \sum_{i,j} \omega_{ij} dq_i \wedge dp_j$ (glatt und geschlossen, also $d\omega = 0$), die analoge Rollen zu

Vektorräumen mit alternierenden Bilinearformen/ Skalarprodukten einnehmen.

! siehe OneNote → StaPhy Zusammenfassung für sehr hilfreiche Aufgabe ! dazu in Übung 10 MfP angucken, die man $\frac{\partial}{\partial x}$ in einer Differentialform auswertet und paar andere coole Sachen !

Auf dieser Grundlage kann man die sogenannte Poisson-Klammer definieren als

$$\{f, g\}_{p,q} = \sum_{i=1}^{6N} \frac{\partial f}{\partial q_i} \frac{\partial g}{\partial p_i} - \frac{\partial f}{\partial p_i} \frac{\partial g}{\partial q_i} = \sum_{i,j} \omega^{ij} \partial_i f \partial_j g, \quad (5.6)$$

wobei die Indizes p, q oft weggelassen werden, da sie die Basis kennzeichnen und die Auswertung basisunabhängig ist. Es lassen sich direkt einige grundlegende Relationen nachrechnen, die fundamentalen Poisson-Klammern:

$$\{q_k, q_l\} = 0 \quad \{p_k, p_l\} = 0 \quad \{q_k, p_l\} = \delta_{kl}. \quad (5.7)$$

Dabei muss man lediglich die folgenden Zusammenhänge ausnutzen:

$$\frac{\partial q_k}{\partial q_l} = \delta_{kl} = \frac{\partial p_k}{\partial p_l} \quad \frac{\partial q_k}{\partial p_l} = 0 = \frac{\partial p_k}{\partial q_l}. \quad (5.8)$$

Man kann nun zeigen, dass für eine beliebige Phasenraumfunktion $F(p, q)$ gilt:

$$\frac{dF}{dt} = \{F, H\} + \frac{\partial F}{\partial t}. \quad (5.9)$$

Um nun die Dynamik dieses Systems (Annahme: N Teilchen gleicher Masse m) zu beschreiben, kann man einfach die generalisierten Orts- und Impulsfunktionen p_i, q_i (ordnen ja letztendlich jedem Zustand $\gamma \in \Gamma$ gewisse Größen zu, sind gerade Phasenraumfunktionen; sind nicht explizit zeitabhängig) in die Poisson-Klammer einsetzen. Das Ergebnis sind die Hamilton'schen/ kanonischen Bewegungsgleichungen:

$$\dot{q}_i = \{q_i, H\} = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad \dot{p}_i = \{p_i, H\} = -\frac{\partial H}{\partial q_i}. \quad (5.10)$$

Die allgemeine Lösung der kanonischen Gleichungen (5.10) zum beliebigen Anfangswert γ beschreibt ja die Zeitentwicklung eines Systems, ordnet also jedem Zeitpunkt t einen Punkt $\gamma(t) = \tilde{\gamma} = (p, q) \in \Gamma$ zu und bildet somit eine Kurve im Phasenraum.

Diese allgemeine Lösung lässt sich zu beliebigen Startwerten bestimmen (zumindest theoretisch ist das möglich, hier aber gar nicht explizit nötig) und ist deshalb allgemein mithilfe einer Abbildungs-Schar darstellbar, dem Hamilton'schen Fluss

$$\mathcal{F}_t : \Gamma \rightarrow \Gamma, \gamma \mapsto \mathcal{F}_t \gamma \equiv \gamma(t). \quad (5.11)$$

Es folgen quasi per Definition die Eigenschaften $\mathcal{F}_0\gamma = \gamma$, $\mathcal{F}_s \circ \mathcal{F}_t = \mathcal{F}_{s+t}$, $s, t \in \mathbb{R}$.

Anmerkung: wir nehmen an, dass am Rand des Gebietes Ω die Lösung weiter gültig bleibt, das Teilchen aber "reflektiert" bzw. "gespiegelt" wird: $(\vec{p}_i, \vec{q}_i) \mapsto (-\vec{p}_i, \vec{q}_i)$.

Vorgriff zur Statistischen Mechanik: hier beschreibt man den Zustand bzw. die Präparation von Systemen als Dichtefunktion ρ (kommt z.B. aus mikrokanonischer/ kanonischer Gesamtheit), so ist dort die Zeitentwicklung des Systems gegeben durch:

$$\dot{\rho}_t = \{\rho, H\}. \quad (5.12)$$

Dies ist die Liouville-Gleichung, die dem Schrödinger-Bild $\dot{\rho}_t = i[\rho, H]$ in der QM entspricht. Der Zusammenhang zum Hamilton'schen Fluss \mathcal{F}_t ist $\rho_t(\gamma) = \rho(\mathcal{F}_{-t}\gamma)$.

Will man nun ein Volumen oder eine Fläche messen, so ist dazu immer ein Maß nötig. Das auf Γ verwendete Liouville-Maß ist dabei wie das Lebesgue-Maß definiert:

$$d\gamma = d^{3N}p d^{3N}q = dp_1 dq_1 \dots dp_{3N} dq_{3N} \equiv d^{3N}p \wedge d^{3N}q. \quad (5.13)$$

Mit diesem Hilfsmittel kann man nun die beiden wesentlichen Erhaltungsgrößen im Phasenraum mit den zugehörigen Konsequenzen untersuchen, Volumen und Energie.

Die Erhaltung des Volumens (damit ist nicht die Erhaltung von $d\gamma$ gemeint, sondern des Integrals davon über eine Menge M !) bedeutet einfach, dass für eine beliebige integrierbare Funktion f zu jedem Zeitpunkt $t \in \mathbb{R}$ gilt:

$$\int_M f(\mathcal{F}_t\gamma) d\gamma = \int_{\mathcal{F}_t^{-1}M} f(\gamma) d\gamma = \int_M f(\gamma) d\gamma. \quad (5.14)$$

Idee: Anwendung der Transformationsformel auf die linke Seite, das ergibt dann $f(\mathcal{F}_t^{-1}(\mathcal{F}_t\gamma)) = f(\gamma)$, aber auch auf Gebiet nötig, es kommt dann $\mathcal{F}_t^{-1}M$ raus

Daraus erhält man dann mit $f = \chi_M : \Gamma \rightarrow [0, 1]$ als charakteristische Funktion einer beliebigen Menge $M \subset \Gamma$ für die Volumina

$$\int_{\mathcal{F}_t^{-1}M} d\gamma = \int_M d\gamma \equiv \int_M \omega^{3N} \Leftrightarrow V_M = V_{\mathcal{F}_t^{-1}M} \quad (5.15)$$

Anmerkung: ω^{3N} ist gerade das ω von oben mit mehr Dimensionen (evtl. nur ω^N).

(sicher -1 etc. ??? \rightarrow ja, jetzt eigentlich schon)

\Rightarrow evtl. ist Bezeichnung nur missverständlich; er schreibt $\mathcal{F}_t^{-1}M = \{\gamma : \mathcal{F}_t\gamma \in M\}$, vlt. ist also gemeint, dass man sich das Volumen der zeitentwickelten γ anschaut und wenn man das

dann quasi zurückentwickelt, erhält man das gleiche Volumen wie von M ? Das heißt nicht, dass gleich viele Zustände oder so (heißt es das doch evtl.? Haben hier noch gar keine Dichte; eigentlich Aussage ist doch, dass Zustände aus M auch bei Zeitentwicklung in M bleiben oder?), sondern eben nur, dass von allen Zuständen multipliziert mit der Dichte das gleiche Volumen eingenommen wird.

Wie so oft in der Physik wird (hier auch auf Grundlage des 1. Hauptsatzes) zudem die Energieerhaltung angenommen, es soll während der Zeitentwicklung nichts davon verloren gehen. Das bedeutet einfach

$$H(\mathcal{F}_t \gamma) = H(\gamma), \forall t. \quad (5.16)$$

Betrachtet man nun alle Punkte mit gleicher Energie E , so bilden diese eine Energiefläche $\{\gamma | H(\gamma) = E\}$, die als Fläche im $6N$ -dimensionalen Phasenraum genau $(6N - 1)$ -dimensional ist. Das heißt aber, dass sie ein Liouville-Maß von 0 haben!

Um trotzdem eine Aussage über Energieflächen treffen zu können, fügt man ihnen in der fehlenden Dimension die Ausdehnung ϵ hinzu und konstruiert so eine Energieschale $\{\gamma | E - \epsilon \leq H(\gamma) \leq E\}$, die nun Liouville-messbar ist mit Maß $\neq 0$.

Um diese kleine Schummelei auszugleichen, teilen wir bei der Definition des Flächenintegrals über eine Energiefläche (oder einer Teilmenge davon) wieder durch ϵ und erhalten so als Integral einer beliebigen Funktion $f : \Gamma \rightarrow \mathbb{R}$ (z.B. eine Observable)

$$\begin{aligned} \langle f \rangle_{[E=H(\gamma), E+\epsilon]} &= \int \chi_{[E=H(\gamma), E+\epsilon]} f(\gamma) d\gamma \\ &= \int_{\{\gamma | H(\gamma)=E\}} f(\gamma) d\gamma = \int \delta(H(\gamma) - E) f(\gamma) d\gamma \\ &:= \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\epsilon} \int_{E-\epsilon \leq H(\gamma) \leq E} f(\gamma) d\gamma = \frac{d}{dE} \int_{H(\gamma) \leq E} f(\gamma) d\gamma \end{aligned} \quad (5.17)$$

-¿ müsste es nicht nur über $H(\gamma) = E$ sein, da $\epsilon = 0$, also $E - \epsilon = E$; zweite Schreibweise überhaupt nötig ???

Nach (5.14) ist auch dieses Integral zeitunabhängig, jedoch hängen die Schalenbreite und somit der Wert des Integrals vom Inversen des Gradienten der Energie dE ab.

Anmerkung: wir können die p_i, q_i auf einer Energiefläche nicht beliebig groß machen, da sonst zu viel Energie dazu benötigt wird (haben aber nur konstant viel zur Verfügung).

Die hier Beschreibung eines Systems über eine Phase $\gamma \in \Gamma$ ist meistens jedoch überhaupt nicht praktisch, da Γ ja $6N$ -dimensional ist und N oft Werte im Bereich von 10^{23} hat - man könnte die nötigen Datenmengen nicht speichern, geschweige denn damit rechnen. Zudem wäre es aufgrund der Quantenmechanik gar nicht möglich, ein System genau zu vermessen oder in einer Phase γ zu präparieren.

Wie bereits ganz am Anfang angedeutet, ist es sinnvoll, auf eine nicht exakte, statistische

Beschreibung zurückzugreifen, da eine genaue nicht funktioniert. Die klassische Vielteilchen-Mechanik ist also eine Statistische Mechanik.

5.0.2. *WAHRSCHEINLICHKEITSTHEORIE*

Ausgangspunkt: ein System $\gamma \in \Gamma$ beschrieben durch den Phasenraum Γ (Menge aller Zustände), auf dem das Maß $d\gamma$ gegeben ist (meist Liouville-Maß, könnten aber auch Zählmaß nehmen, insbesondere bei endlichen/ abzählbaren Γ)

Ein System ist immer in einem Zustand γ präpariert (durch Auswahl aus Stichprobe oder Vorbereiten von Hand). Dabei ist dieser Zustand auch bei eigentlich identischer Präparation nicht immer gleich, da es sich um sehr große Systeme handelt. Man erhält also eine statistische Verteilung von Zuständen, die in der Dichtefunktion $\rho : \Gamma \rightarrow \mathbb{R}$ bestimmt ist (auch Gesamtheit, Zustand oder Ensemble; in der QM ein Operator).

Per Definition müssen deshalb $\rho(\gamma) \geq 0$, $\forall \gamma$ und $\int_{\Gamma} \rho(\gamma) d\gamma = 1$ gelten. Bei einem endlichen Γ kann man die zweite Eigenschaft auch umschreiben zu $\sum_{\gamma \in \Gamma} \rho(\gamma) = 1$.

Die Wahrscheinlichkeit (besser: relative Häufigkeit bei vielen Durchführungen), einen Zustand aus der bestimmten Teilmenge $M \subset \Gamma$ zu erhalten ist dann gegeben durch

$$P(M) = \int_M \rho(\gamma) d\gamma = \int_{\Gamma} \rho(\gamma) \chi_M(\gamma) d\gamma \quad (5.18)$$

Eine Phasenraumfunktion $f : \Gamma \rightarrow \mathbb{R}$ wird Observable genannt, wenn sie eindeutig den Messwert $f(\gamma)$ zu einem gegebenen Zustand γ bestimmt (f stellt also Messung dar).

Mit der oben beschriebenen Dichtefunktion ρ gilt dann für den wahrscheinlichsten Messwert von f , den man Erwartungswert nennt (bildet theoretische Vorhersage),

$$\langle f \rangle_{\rho} = \int_{\Gamma} \rho(\gamma) f(\gamma) d\gamma. \quad (5.19)$$

(Idee: Aufintegrieren der Wahrscheinlichkeiten $\rho(\gamma)$ aller möglichen Messwerte $f(\gamma)$)

Davon zu unterscheiden ist eine andere Zufallsgröße, der Mittelwert M_N (auch \bar{f}), der experimentell in einer Stichprobe (f_1, \dots, f_N) (sollen jeweils unabhängig und gleich verteilt sein) aus N Durchführungen ermittelt wird

$$M_N = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N f_j. \quad (5.20)$$

Ein fundamentales Axiom der Wahrscheinlichkeitstheorie (zumindest der wie wir sie kennen/ verstehen/ annehmen, das ist aber eher Philosophie, von daher egal), das Gesetz der Großen Zahlen, bringt $\langle f \rangle$ und \bar{f} in einen Zusammenhang. Es besagt, dass für eine große Anzahl N an

Durchführungen gelten muss: Mittelwert \rightarrow Erwartungswert.

Ein weiteres wichtiges Axiom ist die statistische Unabhängigkeit aufeinanderfolgender Messungen eines gleich präparierten Systems, deren Erwartungswert sollte sich also z.B. nicht unterscheiden (wird z.B. oben bei der Stichprobe aus den f_j angenommen, muss beispielsweise in Laboren aber erst gezeigt werden, bevor man dort sinnvollerweise über Wahrscheinlichkeiten reden kann).

Platzselektion ?? da gilt das auch

Unter Annahme dieser im Wesentlichen axiomatischen Theorie kann man viel über die Geschwindigkeit der Konvergenz $\langle f \rangle \rightarrow \bar{f}$ aussagen (also über Abweichungen/ Varianzen) und genau darin besteht ja ein Ziel der Statistischen Mechanik, die stochastisch das Verhalten großer Systeme beschreiben soll, wobei man natürlich an der Abweichung von der Realität interessiert ist.

Die Varianz der Messgröße f (Maß für Abweichung vom Erwartungswert) ist

$$\text{Var}(f) = \langle (f - \langle f \rangle_\rho)^2 \rangle_\rho = \langle f^2 \rangle_\rho - \langle f \rangle_\rho^2 \geq 0. \quad (5.21)$$

Anmerkung: manchmal ist man auch an der Streuung $\sim \sqrt{\text{Var}}$ interessiert.

(diese Gleichung nicht sicher !!) Für die Varianz eines Mittelwertes ergibt sich (mithilfe der Standardabweichung s)

$$\text{Var}(f) = s^2 = \frac{1}{N-1} \sum_{j=1}^N (f_j - M_N)^2 \quad (5.22)$$

Unsicherheit ist $u = \frac{s}{\sqrt{N}}$

Man kann natürlich auch den Erwartungswert von M_N berechnen und erhält dabei

$$\langle M_N \rangle = \left\langle \sum_{j=1}^N f_j \right\rangle = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \langle f_j \rangle = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \langle f \rangle = \langle f \rangle, \quad (5.23)$$

wobei im zweiten Schritt die Unabhängigkeit der f_j ausgenutzt wurde.

Für die Varianz von M_N erhalten wir ebenfalls durch eine Rechnung

$$\begin{aligned}
 \text{Var}(M_N) &= \langle (M_N - \langle M_N f \rangle)^2 \rangle = \langle (M_N - \langle f \rangle)^2 \rangle \\
 &= \left\langle \left(\frac{1}{N} \sum_j f_j - \langle f \rangle \right)^2 \right\rangle = \left\langle \left(\frac{1}{N} \left[\sum_j f_j - N \langle f \rangle \right] \right)^2 \right\rangle \\
 &= \frac{1}{N^2} \left\langle \left(\sum_j (f_j - \langle f \rangle) \right)^2 \right\rangle = \frac{1}{N^2} \left\langle \sum_{j,k} (f_j - \langle f \rangle)(f_k - \langle f \rangle) \right\rangle \\
 &= \frac{1}{N^2} \left\{ \left\langle \sum_j (f_j - \langle f \rangle)^2 \right\rangle + \sum_{j,k; j \neq k} \langle (f_j - \langle f \rangle)(f_k - \langle f \rangle) \rangle \right\} \\
 &= \frac{1}{N^2} \left\{ N \langle (f - \langle f \rangle)^2 \rangle + \sum_{j,k; j \neq k} \langle f_j - \langle f \rangle \rangle \langle f_k - \langle f \rangle \rangle \right\} \\
 &= \frac{1}{N} \langle (f - \langle f \rangle)^2 \rangle \\
 \Rightarrow \text{Var}(M_N) &= \frac{1}{N} \text{Var}(f) \tag{5.24}
 \end{aligned}$$

-¿ fehlen da nicht Erwartungswerte am Anfang und Ende? Sonst gilt das ja so nicht oder?

Anmerkung: es wurde in der dritten Zeile lediglich die Summe aufgeteilt sowie verwendet, dass einzelne Messungen f_j, f_k unabhängig sind und in der vierten genutzt, dass die Abweichung der f_j vom erwarteten Wert von f im Mittel verschwinden muss.

Man erhält also wenig überraschend, dass die Abweichung vom Mittelwert der Größe f kleiner ist als die von f an sich.

Statistik ist die Kunst der Parameter-Schätzung aus gemessenen Daten

Fehlerbalken für WS -¿ brauchen eine Irrtumswahrscheinlichkeit, um den Fehler beurteilen zu können (prinzipiell ist ja jede Messfolge möglich, können theoretisch auch 42 Sechsen hintereinander würfeln) und so den Wert der WS abzuschätzen (nutzen Konfidenz-Intervalle, Tschebyscheff-Ungleichung)

Large Deviations (das haben wir bei Statistischer Mechanik): Betrachtung von großen Abweichungen vom Mittelwert, sollen natürlich möglichst 0 werden (Cramér-Theorie); mit $p_N = \text{Prob}\{M_N \geq \mu\}$ erhält man dass bei $\mu < \langle f \rangle : p_N \rightarrow 1$ und bei $\mu > \langle f \rangle : p_N \sim e^{-I(\mu)N}$, wobei

$I(\mu) \equiv$ Ratenfunktion Mit der Indikatorfunktion $\chi_\mu(M)$ gilt dann

$$\begin{aligned}
 \text{Prob}\{M_N \geq \mu\} &= \langle \chi_\mu(M) \rangle \\
 &\leq \left\langle e^{Nt(M-\mu)} \right\rangle \\
 &= \left\langle e^{t \sum_j f_j} \right\rangle e^{-\mu t N} \\
 &= \langle e^{t f_1} \dots e^{t f_N} \rangle e^{-\mu t N} \\
 &= \langle e^{t f} \rangle^N e^{-\mu t N}
 \end{aligned} \tag{5.25}$$

Ratenfunktion als Legendre-Transformierte von Kumulanten-Erzeugender Funktion (iwas mit log)

anscheinend hier Phasenraum = Zustandsraum (evtl wegen statik, wo die zusätzliche Dimension der Zeit nicht benötigt wird ???)

Bei der Berechnung Wahrscheinlichkeiten müssen auch Integrale ausgewertet werden, dazu verwenden wir das bereits eingeführte Liouville-Maß $d\gamma$ (könnten aber auch z.B. das Zählmaß betrachten).

In der Wirklichkeit ist der Zustand nach einem Prozess nicht festgelegt, sondern es gibt eine statistische Verteilung von Möglichkeiten.

Bei der Verwendung der Dichtefunktion eines Systems (also Gebietes) Ω ist es anschaulich zu wissen, dass $\rho = \rho \chi_\Omega$.

Bei mehreren Funktionen transformieren wir das quasi von γ auf x

Bei zusammengesetzten Systemen benutzt man Satz von Fubini zur Auswertung

sollte vor II.2.5 eher $d^3 p_1 d^3 q_1$ sein statt ohne Index

in II.2.6 ist das -t richtig; $df(\text{gamma}) = d\text{gamma}$ (evtl noch mit dem hoch -1 irgendwo)???

Zeitoperator als Warteoperator verstehen, solange warte ich zwischen Präparation und Messung (äquivalent zu späterer Messung ist frühere Präparation, daher kommt das -t)

Nachtrag Large Deviations: haben als Beispiele der Kumulanten $\Gamma(t) = \log \langle e^{t f} \rangle$ oder $C(t) = \langle e^{i t f} \rangle \equiv$ charakteristische Funktion. Wir nehmen eine Menge $S \subset \mathbb{R}$ (interessanter Fall: $\langle f \rangle \notin S$). Es gilt dann $\text{Prob}(M_N \in S) \sim e^{-N \tilde{I}(S)}$ mit der Ratenfunktion $\tilde{I}(S) = \inf_{x \in S} I(x)$ minimum ratenfunktion wird am rand angenommen; kleinere rate überlebt länger; Theorie hat untere und obere Abschätzungen an $\tilde{I}(S) \sim \frac{1}{N} \log (\text{Prob}(M_N \in S))$

Es gilt nun der zentrale Grenzwertsatz (sei f dazu eine Zufallsvariable mit endlichem zweiten

Moment, also $\langle f^2 \rangle < \infty$). Für die betrachtete Größe

$$G_N = \sqrt{N}(M_N - \langle f \rangle) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\alpha=1}^N (f_\alpha - \langle f \rangle) \quad (5.26)$$

gilt dann, dass die G_N (G wie Gauß) gegen eine Gauß-Verteilung G_∞ konvergieren.

Wir schreiben nun ($x \equiv f$ -Variable, $\rho_f \equiv$ WS-Dichte)

$$C_f(t) = \langle e^{itf} \rangle = \int \rho_f(x) e^{itx} dx, \quad (5.27)$$

womit C_f gerade der Fourier-Transformierten der Wahrscheinlichkeitsdichte entspricht. Wir haben dabei die Normierung $C_f(0) = 1$ vorgenommen.

$C_f \equiv$ Momente-erzeugende Funktion

normieren Fourier in der QM mit $1/\sqrt{2\pi}$, damit es eine unitäre Trafo wird von Ortsraum zu Impulsraum !!

Grundformel Zinseszins-Rechnung (Varianz drin !):

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \langle e^{itG_N} \rangle = e^{-\frac{t^2}{2}(\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2)} = C_{\text{Gauß}}(t) \quad (5.28)$$

Bei Wahrscheinlichkeitstheorie in hoch dimensionalen Räumen (haben hier ja oft $\approx 10^{24}$) muss man mit der aus 3D bekannten Intuition oftmals aufpassen, da diese nicht mehr gültig ist.

Skineffekt: Mitteln über Vollkugel ist äquivalent zu Mitteln über Oberfläche

Droetskys Theorem (Maß-Konzentration): ein zufälliger Schnitt durch einen Würfel ist eine Kugel (man kann sich ja Sechseck vorstellen, sieht schon bisschen wie Kreis aus)

Gauß-Schnitt ??? führt iwie zu Gauß-Verteilung

Kodierungs-Theorie ??? Entropie einer WS-Verteilung ???

5.0.3. *STATISTISCHE MODELLIERUNG*

In der Physik aber auch zum Beispiel Epidemiologie relevant, um stochastische Prozesse vorherzusagen (also Pandemie-Verlauf oder Entwicklung eines thermodynamischen Systems). Wir wollen deshalb Wahrscheinlichkeitsverteilungen für eine Folge von Ereignissen angeben und somit insbesondere für die ganze Folge (also Korrelation zwischen Zeiten etc.). Man benutzt dabei jedoch nicht diese ganz allgemeine Form zur Modellierung, sondern meist nimmt man Markow-Prozesse: dort sind Übergänge von einem Zustand zum nächsten statistisch unabhängig, sie haben also eine feste Übergangswahrscheinlichkeit. Die bedingte WS auf die gesamte Vergangenheit ist dann gleich der für die Zeiteinheit unmittelbar davor (dadurch bereits

ganze Information gegeben), $\text{Prob}(X_t | X_{\text{Vergangenheit}}) = \text{Prob}(X_t | X_{t-1})$. Der neue Zustand bei t ist also nur eine stochastische Funktion des alten (es werden also jedes mal frische/ statistisch unabhängige Zufallszahlen genutzt).

Sei \bar{X} ein Zustandsraum (z.B. mit Kardinalzahl $< \infty$). Dann gilt hier gerade $P_t(x|y) = \mathbb{P}(X_t | X_{t-1} = y)$. Daraus kann man Wahrscheinlichkeiten für längere Folgen von Zuständen angeben, also $\mathbb{P}(x_1, \dots, x_n | x_0) = P_n(x_n | x_{n-1}) \dots P_2(x_2 | x_1) P_1(x_1 | x_0)$

x_0 gegeben !! x_1 sind verschiedene zufallsgrößen

also $\mathbb{P}(x_n | x_0) = \sum_{x_1, \dots, x_{n-1}} P_n(x_n | x_{n-1}) \dots P_1(x_1 | x_0) = (P^n)_{x_n, x_0}$ wenn P zeitabhängig. Wir erhalten

also eine Matrixprodukt von Matrizen der Form $P = \begin{pmatrix} P(1|1) & \dots & P(1|n) \\ \dots & & \dots \\ P(n|1) & \dots & P(n|n) \end{pmatrix}$ Zwei Analy-

semöglichkeiten: 1. können über asymptotisches Verhalten solcher Matrixprodukte P^n vieles/ alles sagen, wenn Eigenwerte bekannt sind (Frobenius-Theorie für Eigenwerte von Übergangs-WS-Matrizen). 2. Modellierung: bilde Stichproben des Prozesses durch stochastische Berechnung der Sprünge (da Berechnung solcher Ketten hoffnungslos)

Beispiel: Karten mischen, also $\bar{X} = \{\text{Permutationen von 32 Karten}\}$ (zyklische Permutationen). Haben also Abheben an zufälliger Stelle und Ineinanderschieben als mögliche Prozesse und da diese zufällig sind, erhalten wir eine WS-Verteilung. Das ergibt eine $32! \times 32!$ -Matrix P ($32! \approx 10^{35}$, also riesig). Die Modellierung ist im Prinzip aber eigentlich sehr simpel, wir haben ja einfach nur 32 Karten da liegen (aber eben Zustandsbeschreibung mit P oder gar Eigenwertberechnung nicht mit Linearer Algebra möglich, da Matrix zu groß). Modellierung sollte natürlich gegen Gleichverteilung der Karten konvergieren (müssen aber Erfolgskriterien angeben, also z.B. gemeinsame Verteilung von Kartenpaaren).

Für Erstellen einer Simulation relevant:

1. Welche Zustände, also \bar{X} wählen (also Kodierung, graphische Analyse einzelner Zustände).
16 hoch Anzahl Plätze sind Anzahl Zustände (packe dort Infektion ja/ nein und wohnort z.B. rein); iwie jeden Platz veranschaulichen in Gitter
2. Welche Übergänge sind möglich (z.B. wie lange Infektion/ wer steckt wen an [Nachbarn sich selber, also ortsabhängig, oder jeder jeden, also ortsunabhängig, und die Covidioten besonders]) ? Können dort zum Beispiel "Filmchen" machen, hier muss eine reduzierte Darstellung gewählt werden da Zustand oft mehr als 2-dimensional.
3. Welche Fragen (z.B. kann man bestimmte Kombis auf die Hand kriegen bei Karten spielen/ kann man von seinen Karten auf die von anderen schließen, also Korrelation/ ist man danach immun oder Reinfektion möglich) ? Sollen dann Fragen wie welchen Unterschied machen Superspreader oder welchen Unterschied macht Quarantäne (wo man sich isoliert und somit nicht weiter verbreitet) selber klären. Wie lässt sich hier also ein Gleichgewicht

erreichen und wie schnell wird das erreicht (wenn es erst nach 100 Jahren kommt ist es ja uninteressant, dort ja alle tot auch; also hier eventuell gerade bestimmter Zeitraum wie 1 Monat).

4. laufen lassen und gucken was passiert

Theorie: sei $P_{xy} = P(x|y)$ zeitlich konstant und $\bar{X} = \{A, B, C\}$. Zu jedem Pfeil gehört eine Wahrscheinlichkeit (teilweise geht Zustand wieder in sich selber über) ! Man kann dann die Matrix

$$P = \begin{pmatrix} & A & B & C \\ A & & & \\ B & & & \\ C & & & \end{pmatrix}$$

hinschreiben. Wir zeichnen nur die Pfeile mit WS ≥ 0 Annahme (Regularität, Verknüpftheit, o.Ä.): für ein geeignetes n gilt $(P^n)_{xy} > 0, \forall x, y$, es lässt sich also jeder Platz in n Schritten von einem anderen aus erreichen (Problem: wenn jemand tot ist, wird Erreichbarkeit verletzt; dann Pfeil zu sich selber mit WS 1 zuordnen ?)

Theorem: Dann gibt es genau ein g mit $Pg = g$, wobei wir $g(x) = \sum_y P(x|y)g(y)$ Außer $\lambda = 1$ haben alle Eigenwerte den Betrag < 1 $(P^n)_{xy} \rightarrow_{n \rightarrow \infty} g(x), \forall x, y$

Permutationsinvarianz iwie ??? und deswegen EW < 1

kann von jedem Punkt aus jeden anderen Punkt erreichen im Pfeildiagramm (bei uns nicht der Fall, recht leicht zu prüfen, wenn nicht dann gibt es keinen eindeutigen GGW-Zustand)

Konvergenz ist exponentiell schnell, nicht mehr von y abhängig irgendwann (vergisst den Anfang, daher Streben ins GGW)

$$\max_y \sum_x |(P^n)_{xy} - g(x)| \leq c \cdot \max \{|\lambda| : \lambda \text{ ist EW } \neq 1\}^n \quad (5.29)$$

EW sind $\neq 1$!!! in der n -ten Potenz geht das exponentiell gegen 0; Menge auf der rechten Seite (ohne Potenz) heißt Kontraktionsrate

Perron-Frobenius-Theorem

Matrix und Transponierte haben gleiche Eigenwerte, die sind für Konvergenz relevant (größter hat am meisten Einfluss, EW 1 ist also zeitlich konstant; andere gehen gerade mit n -ter Potenz) -> Kontraktionsrate also für viele Modelle entscheidend, ist die Frage ob Lücke unter 1 erhalten bleibt (also ist die Frage, ob $1 - \lambda_{\max} \geq \epsilon > 0$ wenn die Systemgröße/ Volumen $\rightarrow \infty$); für nicht völlig verknüpfte Systeme können noch andere EW = 1 sein, wir haben zudem entartete EW (können sowohl 1 als auch nicht 1 sein; habe dann keinen Weg wie man von einem zum anderen kommt) wenn andere EW auf Einheitskreis, sind das immer die k -ten Einheitswurzeln, das heißt

man kommt nach k Durchgängen wieder im Ausgangszustand an (siehe Skizze zu einfacher Markov-Kette)

GGW-Zustand oft als einzige bestimmbar, da aus EW-Gleichung, zudem λ_{max} interessant (und meist noch bestimmbar)

für ziemlich große Systeme mit dünn besetzten Matrizen wo viele Elemente 0 sind (doof, da einfach viele Nullen addiert und multipliziert werden; entspricht im einfachen Zustandsdiagramm; bei vielen Knoten aber wenig Übergängen kriegt man zweite Potenz aus Aneinanderreihung von Pfeilen; Mathematica hat Paket dazu!) taugen Algorithmen bei denen nur P angewandt wird, also $x \mapsto Px$, aber nie als Matrix gespeichert werden muss (wegen Speicher; hier muss nie P^2 als Matrix explizit gespeichert werden). Dazu gehört die Bestimmung des größten Eigenwertes: macht man über Iteration von P , dann geht $P \rightarrow$ Projektor auf größten EW (wird Potenz-Iteration genannt). Müssen dann so kein charakteristisches Polynom bestimmen, was gut ist da die Determinante von Riesen-Matrizen auch ein riesiges Polynom gibt!

Für richtig große Systeme (z.B. Karten mischen) wird aber auch das hoffnungslos, dann wird $x_t \mapsto x_{t-1}$ als stochastische Funktion simuliert (müssen immer noch Vektoren speichern, aber nicht WS-Verteilung bzw. alle Elemente der Permutationsgruppe). Ich speichere immer nur die Größen im jeweiligen Zustand (also 32 Speicherplätze statt 10^{35})

Viele Simulationen werden bei feiner Zeitauflösung schlecht, in der Epidemiologie ist ein Tag beispielsweise eine gute Zeiteinheit. Oft benötigt man aber eine höhere Zeitauflösung.

Beispiel: radioaktiver Zerfall, die WS ist unabhängig gleichverteilt und $\approx \lambda t$ für kleine t . Die Übergangsmatrix ist $P^n \rightarrow \exp^{tG}$ mit G als Übergangsrate. Dann $G_{xy} \geq 0$, $x \neq y$ und $\sum_x G_{xy} = 0$, also $G_{xx} = - \sum_{y \neq x} G_{yx}$. Daraus folgt $P_t \approx 1 + tG + o(t^2)$ (danach iwas mit Gershgorin-Kreisen, in der Vereinigung von denen sind die EW, Zentren gebildet Diagonalelementen).

Bei komplexen Simulationen entstehen natürlich viele Schritte, bei denen nichts passiert (dort einfach Multiplikation mit 1). Besser ist die Ereignis-getriebene/ event-driven Simulation (entspricht dünn besetzte Matrizen in Zeit), also zu gucken was als Nächstes passiert und wann.

Reflektieren heißt einfach nachdenken über warum, was kann ich raus kriegen, wie genau machbar (also Ergebnisse diskutieren).

guide for expression of uncertainty in measurement (gum) beschreibt fehler in hochpräzisionsphysik. dort ist erster schritt simulation von experimenten, dort kann man fehler am besten simulieren (auch welcher die größten einflüsse hat, error budget), wichtig um zu erfahren wo investition in verbesserung lohnt.

5.0.4. MIKROKANONISCHE GESAMTHEIT

Nun wollen wir wieder auf das Physikalische zurückzukommen. Wir brauchen dort im nächsten Schritt natürlich eine Übersetzung von Begriffen aus der theoretischen Mechanik zur makroskopischen Wirklichkeit, die wir beobachten können. Dabei identifiziert man leicht das Gebiet Ω mit einem Behälter, in dem ein Gas eingeschlossen wird oder die Innere Energie U mit $H(\gamma)$. Schwieriger wird das aber bei Begrifflichkeiten wie Entropie und Temperatur.

Der Ausgangspunkt ist dann ein klassisches Vielteilchensystem (das sind dann richtig viele Teilchen, also hochdimensionale Systeme), wo man (außerhalb der Näherung des Idealen Gases) auch eine Wechselwirkung der Teilchen hat. Das kann man zwar in einem Hamiltonian erfassen, aber dort stehen dann riesige Summen und man hat enorm viele Gleichungssysteme zu lösen (nicht zu machen).

Gesucht ist deshalb eine andere Beschreibung von Gleichgewichtszuständen, es muss ein neues Element zur Mechanik hinzugefügt werden (ein Gleichgewichts-Zustand von Planeten ist ja gar keine sinnvoll gestellte Frage, deshalb existiert so etwas bis dato gar nicht). Man muss also die Ideen der Thermodynamik auf die Mechanik übertragen.

1. Zustand ? \rightarrow Wahrscheinlichkeitsverteilung im Phasenraum
2. Zeitliche Konstanz ? \rightarrow wegen $\dot{\rho}_t = \{H, \rho\}$ mit $\rho_t(p, q) = \rho_0(\mathcal{F}_t(p, q))$ muss dann $\rho_t = \rho_0 := \rho \Leftrightarrow \{H, \rho\} = 0$ sein (Anwenden der Liouville-Gleichung).
3. Streben ins Gleichgewicht ? \rightarrow gibt es hier nicht !!!

Dieses Problem bei 3. wurde auch von Boltzmann erkannt, das Ganze ist also historisch sehr ähnlich abgelaufen. Das Ziel ist also nun, Gleichgewichtszustände zu finden. Dabei tritt das Problem auf, dass man zwar eine Zeitentwicklung durch \mathcal{F}_t hat, aber sich damit keine Zustände finden lassen, die sich von selbst in einem System einstellen. Die erste Idee, den Fall $t \rightarrow \infty$ von $\mathcal{F}_t(M)$ eines Systems M zu betrachten, funktioniert wegen der Erhaltung des Liouville-Maßes nicht (die betrachtete Menge M müsste dann zusammenziehbar sein, da ja $\mathcal{F}_t(M)$ in einem Limespunkt liegen soll).

Die nächste Idee ist, das Verhalten eines Systems M (Energie fest und vorgegeben) für $t \rightarrow \infty$ zu betrachten, hier aber M nicht über einen mikroskopischen Zustand γ zu beschreiben, der alle Informationen enthält. Da in einer Messung sowieso nur Mittelwerte aller Teilchen erfasst werden können, kann man nun einfach eine makroskopische Observable f_i betrachten und wie diese sich entwickelt (sollte gegen \bar{f}_i gehen).

Aber auch hier gab es zwei Einwände:

1. Wiederkehr-Einwand (Poincaré'scher Wiederkehersatz): Ist ein System M in einem Gebiet Ω eingesperrt, bleibt es aufgrund der Energieerhaltung auch in einem beschränkten Phasenraumgebiet (brauchen dazu unendliches Potential). Das den Teilchen zur Verfügung stehende Gebiet ist also endlich, deshalb ist auch das gesamte Maß endlich und nach dem

Satz von Liouville erhalten (Maß-erhaltende Trafo). Die Aussage des Wiederkehrrsatzes ist dabei, dass in einem solchen Fall jede Kugel um den Anfangswert beliebig oft wieder erreicht wird, was genau dem Erreichen eines bereits zuvor eingenommenen Zustandes entspricht. Diese Zeiten sind zwar sehr lang (also wirklich sehr sehr lang, wachsen mit exponentieller Funktion im Exponenten einer Funktion), aber trotzdem ist dieser Einwand noch berechtigt (es geht hier ums Prinzip) und muss in der zu entwickelnden Theorie berücksichtigt werden.

2. Umkehr-Einwand Die Mechanik ist zeitsymmetrisch (wenn keine symmetriebrechenden Felder da), man kommt also nach Impulsumkehr (\equiv Zeitumkehr, da ann Bewegung zurück) wieder genau in den Anfangszustand.

Mathematisch kann man diese Umkehr durch einen Operator

$$T : \Gamma \rightarrow \Gamma, \gamma = (p, q) \mapsto T(\gamma) = (-p, q) \quad (5.30)$$

beschreiben. Man kann sich dann überlegen, dass $T(\mathcal{F}_t T(\mathcal{F}_t \gamma)) = \gamma$. \rightarrow Herleitung über Betrachtung einzelner Schritte: machen Zeitentwicklung $\mathcal{F}_t \gamma$, dann Impulsumkehr $T(\mathcal{F}_t \gamma)$ und gleiche Zeitentwicklung $\mathcal{F}_t T(\mathcal{F}_t \gamma)$; dann ist man aber bei $\gamma' = -\gamma$, es ist also eine weitere Impulsumkehr mit $T(\mathcal{F}_t T(\mathcal{F}_t \gamma))$ nötig

Damit sollte für einen beliebigen Nicht-Gleichgewichtszustand γ und einer von dort ausgehenden Bahn in Γ für $\lim_{t \rightarrow \infty}$ der Zusammenhang $f_i \rightarrow \bar{f}_i$ gelten, das würde dem Streben ins Gleichgewicht entsprechen.

Man findet nun aber zu jedem Anfangszustand $\gamma \in \Gamma$, der ins Gleichgewicht strebt, genau so viele, die aus dem Gleichgewicht heraus streben! Dazu muss lediglich $\tilde{\gamma} = T(\mathcal{F}_t \gamma)$ betrachtet werden. Hier beobachtet man bei einer Zeitentwicklung dann gerade ein Streben aus dem Gleichgewichtszustand heraus (auch wenn immer noch $T(\mathcal{F}_t T(\mathcal{F}_t \tilde{\gamma})) = \tilde{\gamma}$, es geht hier um den Zustand zur Zeit t)

Ein berechtigter Einwand ist aber, dass der Hamiltonian gar nicht genügend genau definiert ist (Näherungen im WW-Potential vor allem), um einer Vorhersage auf dessen Basis über so lange Zeiträume zu trauen. Man erhält also nicht Trajektorien im Sinne scharfer Bahnen, sondern eher einen Schlauch als Bahn, der sich schnell aufweitet, was gerade heißt, dass die Vorhersage nicht mehr eindeutig ist (sehr schnell, Beispiel mit Schmetterling, der Tornado auslöst, wenn er mit den Flügeln schlägt; Anfangsbedingungen extrem empfindlich, Beschäftigung damit aber sinnlos bei Tornado-Vorhersage).

Trotzdem bleibt festzuhalten, dass die Thermodynamik nicht ohne Weiteres aus der Mechanik folgt, wir benötigen einige Zusätze:

- Einschränkung von Anfangsbedingungen (können sie nicht genau kennen)
- Einschränkung der Zeitskalen (da Beschreibung nur auf gewisse Zeit genau genug)

- muss auch bei endlicher Genauigkeit funktionieren (Beispiel Schmetterling)

Lehrstücke für die Entwicklung thermodynamischer Systeme sind Computersimulationen, wo man Wiederkehr bei Zeitumkehr als Genauigkeitskriterium definieren kann, um Rundungsfehler auszuschließen/ zu minimieren. Hier beobachtet man interessanterweise, dass unabhängig vom Anfangszustand und bereits bei recht kleinen Systemen von ca. 100 Teilchen ein Streben ins Gleichgewicht stattfindet, die Einwände beziehen sich also ganz offensichtlich auf die falschen Zeitskalen.

Wie bereits angedeutet, benötigt man letztendlich doch nur wenige Informationen aus dem vollständigen Mikrozustand $\gamma \in \Gamma$, zum Beispiel die Wahrscheinlichkeitsdichten oder Korrelationsfunktionen. Die letztendlich betrachtete Statistik dieser Systeme folgt dabei am Ende der Liouville-Verteilung im Phasenraum: alle $\gamma \in \Gamma$ sind gleich wahrscheinlich (also erhält bei Zuweisung von Zuständen in einem System ein Gleichgewicht), es ergibt sich die sogenannte mikrokanonische Verteilung.

Diese Gleichverteilung bezüglich $d\gamma$ wird hier noch einmal veranschaulicht:

Anmerkung: dabei ist das Liouville-Maß von M (das Integral !) weiterhin erhalten, also $\int_M \rho_0 d\gamma = \int_{\mathcal{F}_t M} \rho_t d\gamma$ (nimmt größeres Volumen ein, aber geringere Dichte !) und man sieht, dass sich einige Teile von M (Anfangszustände) annähern, andere entfernen.

Das Ganze ist nicht wirklich beweisbar, man müsste immer hin und her springen zwischen den verschiedenen Aussagen, dies wäre sehr aufwendig.

Ein Beweisansatz von Boltzmann war die Ergodentheorie. Hier ist die Idee, dass der Gleichgewichtszustand gerade der Zustand sein sollte, den man bei einer Zeitmittelung über alle Zeiten erhält, also

$$\langle f \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T f(\mathcal{F}_t \gamma) dt. \quad (5.31)$$

Zu zeigen wäre nun, dass dieser Zustand für Liouville-fast-alles Anfangszustände γ existiert und auch gleich ist (das ist ja die Definition des GGW-Zustands), das würde man als Ergodizität der Dynamik bezeichnen. Dies ist dann äquivalent dazu, dass es keine messbaren (von einem Maß, also mathematisch) Erhaltungsgrößen gibt und dass es außer den konstanten Funktionen keine weiteren messbaren Funktionen gibt.

Letztendlich bringt diese Theorie alleine aber keinen Erkenntnisgewinn über die Thermodynamik.

Die Erkenntnisse können uns aber trotzdem helfen. Zunächst einmal spielt sich wegen der Energieerhaltung, die ja weiterhin angenommen wird, die gesamte Bewegung im Phasenraum

auf einer Energiefläche mit $E = H(\gamma) = H(\mathcal{F}_t \gamma) = \text{const.} \equiv U$ ab (gilt auch in Ergodentheorie). Das kommt gerade aus der Volumenerhaltung des Liouville-Maßes. Liegen aber keine weiteren offensichtlichen Symmetrien vor, die man mit dem Noether-Theorem nachweisen könnte, so folgt aus der Ergodizität, dass die zum System gehörige Dichtefunktion zeitlich konstant sein muss (diese müssen natürlich messbar sein, es soll schließlich darüber integriert werden) !

?! Zeitmittelung kann wegen Ergodentheorie ersetzt werden mit Mittelung über Gesamtheit (da jeder Zustand einmal angenommen, sollte statistische Sichtweise sein und ergibt auch Sinn) ?!

Den Erwartungswert einer Funktion/ Observablen f schreibt man in diesem Fall als (nur Integration über eine Energiefläche, da E als Kontrollparameter fest !)

$$\begin{aligned} \langle f \rangle_E &:= \frac{\int \delta(H(\gamma) - E) f(\gamma) d\gamma}{\int \delta(H(\gamma) - E) d\gamma} := \frac{1}{\omega(E)} \int \delta(H(\gamma) - E) f(\gamma) d\gamma \\ &= \frac{1}{\omega(E)} \int_{H(\gamma)} f(\gamma) d\gamma = \int_{\Gamma} \rho_{\omega}(\gamma) f(\gamma) d\gamma. \end{aligned} \quad (5.32)$$

! nehmen alle Mikrozustände (gleich wahrscheinlich !), die angenommen werden können, und mitteln über die; Zustandssumme ist gerade das Phasenraumvolumen !

$\langle f \rangle_E$ heißt mikrokanonischer Erwartungswert von f , der Index E steht einfach für die Gesamtenergie des Systems. Durch Vergleichen erhält man als Dichtefunktion die mikrokanonische Gesamtheit (singulär !)

$$\rho_{\omega}(\gamma) = \frac{\delta(H(\gamma) - E)}{\omega(E)} = \rho_{\omega} = \text{const.} \quad (5.33)$$

mit der mikrokanonischen Zustandssumme $\omega(E)$, die für die Normierung zuständig ist und aus $\langle 1 \rangle_E = 1$ bestimmt werden kann ($f = 1$, Integration über alle $\gamma \in \Gamma$).

Anmerkung: konstant ist hier im Sinne der Ergodentheorie gemeint, wo man sowieso nur über die Energiefläche integriert und wo deshalb die δ -Funktion wegfällt. Die Motivation dieser Größe ist auch über die Forderung nach maximaler Entropie möglich, da diese gerade gegeben ist, wenn alle Zustände die gleiche Energie haben und alle Teilchenzahlen gleich wahrscheinlich sind (Rechnung siehe Hausübung 6).

? Zustandssumme = Phasenraumvolumen ?

Man bestimmt dabei das Maß auf der Energiefläche wie bereits in (5.17) beschrieben über die Energieschale. Dazu wird die δ -Funktion/ das Dirac-Delta benutzt, das aus der Distributionentheorie oder äquivalent aus der Hilbertraumtheorie von Johann von Neumann kommt. Die beste Darstellung dieser Funktion (so sollte man sich das vorstellen, beste Näherung; eben

nicht "überall 0 und an einer Stelle 1") ist:

$$\delta(H(\gamma) - E) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\epsilon} \chi_{[E, E-\epsilon]}(H(\gamma)) \quad (5.34)$$

Man kann nun zeigen, dass bei ergodischen Systemen für Liouville-fast-alles γ die rechte Seite in (5.31) existiert und da dort ebenfalls dem System eine zeitunabhängige Wahrscheinlichkeit zugeordnet wird, erhält man (Mittelwert \rightarrow Erwartungswert)

$$\langle f \rangle_E = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T f(\mathcal{F}_t \gamma) dt. \quad (5.35)$$

Die mikrokanonische Gesamtheit ist also ein geeigneter Weg, den zu Bahnen $\mathcal{F}_t \gamma$ auf einer Energiefläche $H(\gamma)$ gehörigen Gleichgewichtszustand zu finden (können nun also das einheitliche Grau im rechten Teil der obigen Abbildung beschreiben). Zumindest für ergodische Systeme ist also das Anknüpfen des Begriffs des Gleichgewichtszustandes an die Klassische Mechanik geglückt.

Ein Problem ist, dass es extrem schwer ist, die Ergodizität eines Systems mathematisch strikt zu zeigen. Es wird aber trotzdem oder vielleicht auch gerade deswegen angenommen, dass man beispielsweise ein Gas auch in dieser Weise beschreiben kann.

Anmerkung: prinzipiell muss man hier nicht das Liouville-Maß $d\gamma \equiv$ Lebesgue-Maß im Phasenraum benutzen, es wären auch möglich. Das Besondere ist aber, dass für jedes Hamilton'sche System das Maß $d\gamma$ für alle Zeiten invariant unter dem Fluss $\mathcal{F}_t \gamma$ ist (unabhängig davon, wie schlecht die Näherungen z.B. beim WW-Potential sind) ! Es hat also eine Stabilitätseigenschaft und ist daher das Mittel/ Maß der Wahl.

5.0.5. KANONISCHE GESAMTHEIT

Mit den Überlegungen aus dem vorherigen Abschnitt kann man nun Thermodynamik machen ! Insbesondere brauchen wir dazu aber einen Temperaturbegriff, der hier erarbeitet werden soll.

! wollen hier nicht mehr nur isoliertes/ geschlossenes System nehmen wie bei mikrokanonisch, sondern erlauben Austausch des geschlossenen mit Wärmebad (großkanonisch geht noch einen Schritt weiter, nimmt offenes System in Kontakt mit Wärmebad; daher dann Summation über Teilchenzahlen; dann $\rho = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{-\beta(H-\mu N)}}{\Xi_\nu} = \sum_{N=0}^{\infty} z^N \mathcal{Z}_N$, Fugazität $z = e^{\beta\mu}$ mit großkanonischer Gesamtheit $\Xi = \Xi(T, V)$; davor war auch $\mathcal{Z} = \mathcal{Z}(T, V)$) ! Entropie als thermodynamisches Potentiell (?) nicht mehr hilfreich, da Energie nicht mehr konstant (daher dann Freie Energie genommen) !

Wir betrachten dafür wieder einen Wärmekontakt (also quasi den 0. Hauptsatz), da man die Temperatur ja aus einem Gleichgewicht zweier Systeme herleiten konnte (genauer: ein

Wärmebad B , dessen Zustand mit γ_B bezeichnet wird und ein beliebiges, anderes System S mit γ_S). Wärmekontakt wird in der gewählten Formulierung ausdrücklich erlaubt, im Hamiltonian gibt es ja einen Wechselwirkungs-Term.

Es liegt also das System SB mit zugehörigem Phasenraum $\Gamma_{Ges} = \Gamma_S \times \Gamma_B$ in Zuständen $\gamma = \gamma_S \times \gamma_B \in \Gamma_{Ges}$ vor, dessen Hamiltonian sich ergibt als

$$H(\gamma_S, \gamma_B) = H_S(\gamma_S) + H_B(\gamma_B) + V_{SB}(\gamma_S, \gamma_B). \quad (5.36)$$

Man kann den Wärmekontakt andererseits als Störung des aus unabhängigen Teilsystemen zusammengesetzten Systems SB mit Hamiltonian $H(\gamma_S, \gamma_B) = H_S(\gamma_S) + H_B(\gamma_B)$ interpretieren (vereinfacht Beschreibung, da WW-Potentiale oft sehr kompliziert, dann liegt nämlich Produktverteilung vor). Auch das ist aber beschreibbar und überhaupt kein Problem, da das Liouville-Maß ebenfalls invariant unter Störungen ist (bereits angesprochene Stabilitätseigenschaft, leicht andere Anfangsbedingungen ändern den Endzustand nicht wesentlich).

Setzt man im Extremfall $V = 0$, so ist die Gesamtenergie E (und nur die geben wir ja vor, einzige Randbedingung) nach wie vor erhalten (auch wenn Energien der einzelnen Systeme vielleicht nicht). Man kann jetzt also den Erwartungswert einer beliebigen Observablen f bei fester Energie $E \equiv U$ bestimmen, was nach (5.32) gerade der Berechnung der mikrokanonischen Gesamtheit entspricht, woraus folgt:

$$\begin{aligned} \langle f \rangle_E &= \langle 1 \rangle_E^{-1} \int \delta(H_S(\gamma_S) + H_B(\gamma_B) - E) f(\gamma_S) d\gamma_S d\gamma_B \\ &= \langle 1 \rangle_E^{-1} \int f(\gamma_S) \left(\int \delta(H_B(\gamma_B) - (H_S(\gamma_S) + E)) d\gamma_B \right) d\gamma_S \\ &= \langle 1 \rangle_E^{-1} \int f(\gamma_S) \omega_B(E - H_S(\gamma)) d\gamma_S \end{aligned} \quad (5.37)$$

Anmerkung: f muss hierfür unabhängig von Koordinaten von B sein, sonst zweiter Schritt so nicht möglich, genauer heißt das $f(\gamma) = f(\gamma_S)$.

Es taucht aus dem Wärmebad also nur die mikrokanonische Zustandssumme $\omega_B(E - H_S(\gamma))$ auf, die hier einer Dichtefunktion entspricht (wieder durch Vergleich).

Da aber meist $H_S(\gamma) \neq \text{const.}$, liegt die Dichtefunktion im Allgemeinen nicht auf einer einzigen Energiefläche, was ein großer Unterschied zu vorher ist, wo $\rho_\omega = \text{const.}$ war. Insbesondere ist die Energie kein Kontroll-/ äußerer Parameter mehr (ist zwar anfangs fest, aber bleibt nicht mehr unbedingt) !

Diesen Ausdruck kann man nun in eine schönere Form bringen, indem man als Ansatz für ein Wärmebad ein Ideales Gas nimmt (ist recht einfach und bereits gut bekannt, damit kann

man schön arbeiten), so hat man dort ein N -Teilchensystem mit $E_N = \frac{3}{2}Nk_B T = NE_1$. Man kann jetzt weiter berechnen:

$$\langle f \rangle_{E_N} = \langle 1 \rangle_{NE_1}^{-1} \int f(\gamma_S) \left(1 - \frac{H_S(\gamma_S)}{NE_1} \right)^{\frac{3}{2}N-1} d\gamma_S$$

Im geeigneten Fall $N \rightarrow \infty$ (geeignet, da dann S vernachlässigbar, das war ja Bedingung an Wärmebad) geht auch $E_N \rightarrow \infty$, aber nicht $E_1 = \frac{3}{2}k_B T = \frac{E}{N}$. Man erhält dann (N in Bruch und Exponent !) den kanonischen Erwartungswert

$$\begin{aligned} \langle f \rangle_\beta &:= \lim_{N \rightarrow \infty} \langle f \rangle_{NE_1} = \langle 1 \rangle_{NE_1}^{-1} \int f(\gamma) e^{-\frac{3}{2E_1} H(\gamma)} d\gamma \\ &:= \frac{1}{\mathcal{Z}} \int f(\gamma) e^{-\beta H(\gamma)} d\gamma = \int_{\Gamma_{ges}} \rho_\beta(\gamma) f(\gamma) d\gamma \\ &= \int_{\Gamma_{Ges}} \rho_\beta(\gamma) f(\gamma_S) d(\gamma_S \times \gamma_B). \end{aligned} \quad (5.38)$$

Anmerkung: es wurde einfach γ_S durch γ ersetzt, da S ja beliebig war und der Index nur zur Unterscheidung von B und S war.

Man erhält als neue Größen in analoger Benennung die kanonische Gesamtheit

$$\rho_\beta(\gamma) = \frac{e^{-\beta H(\gamma)}}{\mathcal{Z}} \quad (5.39)$$

und die kanonischen Zustandssumme (ist ja Summe bei diskretem Γ_{Ges} , Bsp. QM)

$$\mathcal{Z}(\beta, V, N) = \int_{\Gamma_{Ges}} e^{-\beta H(\gamma)} d\gamma. \quad (5.40)$$

Mit dem Idealen Gasgesetz ergibt sich zudem der neue Parameter als

$$\beta = \frac{3}{2E_1} = \frac{1}{k_B T}. \quad (5.41)$$

Dieser ist nach den vorherigen Rechnungen geeignet, alle Äquivalenzklassen unter Wärmekontakt zu beschreiben. Es wurde also das Ziel erreicht, einen neuen Temperaturbegriff zu finden. Jedoch muss nun noch die Beziehung des kanonischen Erwartungswertes zum mikrokanonischen Erwartungswert geklärt werden, da nicht direkt klar ist, dass sie wirklich das selbe beschreiben. Das wäre jedoch gut, da der Begriff des Gleichgewichtszustandes eindeutig definiert sein sollte und der kanonische Erwartungswert ja durch Einsetzen und Rechnen

aus dem mikrokanonischen hergeleitet wurde.

Ganz offensichtliche Unterschiede zeigen sich beim Vergleich der beiden Dichtefunktionen ρ_ω und ρ_β , da eine konstant ist (nur vom Kontrollparameter E abhängig) und die andere nicht (ρ_β verschwindet auch nirgendwo im Phasenraum, ρ_ω außerhalb der betrachteten Energiefläche jedoch schon).

Die Gleichheit $\langle f \rangle_E = \langle f \rangle_\beta$ muss jedoch nur im sogenannten thermodynamischen Limes mit $N, V \rightarrow \infty$ und $\frac{E}{N}$ oder β fest gelten, was dann auch tatsächlich der Fall ist.

Man erhält dann als Konsequenz auch, dass in diesem Fall die kanonische Gesamtheit nur in der Nähe einer einzigen Energiefläche konzentriert ist (mikrokanonische liegt ja exakt auf einer). Das bedeutet nichts anderes, als dass die Streuung der Energie pro Teilchen E_1 (entspricht einer Energiedichte) für $N \rightarrow \infty$ gegen 0 geht (ist der Fall, siehe Skript). Dabei geht jedoch nicht die Streuung von $E = NE_1$ gegen 0 (die ist sogar $\sim N$ und geht deshalb gegen ∞ , N ist extensiv bezüglich der Varianz und intensiv bezüglich der Streuung!).

Man erhält dann gerade, dass dieser Energiewert $E = \langle H \rangle_\beta$ ist. Es gilt also, dass

$$\langle f \rangle_\beta \equiv \langle f \rangle_{E=\langle H \rangle_\beta}. \quad (5.42)$$

Anmerkung: die Begriffe Gesamtheit oder auch Ensemble sind eher antiquiert, man benutzt in der Quantenmechanik dann Präparationsoperator/ Dichteoperator.

Übrigens entspricht die Energie E des Systems natürlich genau der inneren Energie U , es gilt also die Beziehung (können damit die innere Energie bestimmen!)

$$U = U(T, V, N) = \langle H \rangle_\beta. \quad (5.43)$$

Anmerkung: ist logisch, da so die Dichte≡Besetzung $\rho_\beta(\gamma)$ mal die jeweilige Energie $H(\gamma)$ über alle γ integriert wird.

Ein allgemeines Prinzip, das zum Schluss noch vorgestellt werden soll, ist ein Trick zur Bestimmung von Erwartungswerten:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mathcal{Z}(\beta)}{\partial \beta} \right)_{N,V} &= \frac{\partial}{\partial \beta} \int e^{-\beta H(\gamma)} d\gamma = - \int H(\gamma) e^{-\beta H(\gamma)} d\gamma \\ &= - \langle H \mathcal{Z} \rangle_\beta = - \langle H \rangle_\beta \langle \mathcal{Z} \rangle_\beta = - \mathcal{Z} \langle H \rangle_\beta \\ \Leftrightarrow \langle H \rangle_\beta &= - \frac{\partial}{\partial \beta} (\ln \mathcal{Z}(\beta)) \end{aligned} \quad (5.44)$$

Anmerkung: Ergebnis stimmt, weil so im Skript, aber Rechnung teilweise selber gemacht und daher unsicher; Idee ist aber, dass H und \mathcal{Z} unabhängig sind, also gleichzeitig bestimmbar und dann, dass \mathcal{Z} konstant ist und daher $\langle \mathcal{Z} \rangle_\beta = \mathcal{Z}$.

Ist das nicht die Boltzmann-Verteilung, eben in thermischem GGW bei fester Temperatur (also festem β) -? jup

Berechne Besetzungswahrscheinlichkeit p_j (also Besetzungszahl N_j geteilt durch Teilchenzahl N) eines gewissen Zustands/ Niveaus j (charakterisiert über die zugehörige Energie E_j) als Erwartungswert der Funktion $\delta_{ij} = \begin{cases} 1, & i = j \\ 0, & i \neq j \end{cases}$ (ist einfach logisch, man integriert ja dabei über jeden Zustand und so wird der Beitrag aller relevanten Zustände aufsummiert -? bei endlicher Besetzung des Niveaus, was realistisch ist); das Ergebnis ist dann offenbar

$$p_j = \langle \delta_{ij} \rangle_\beta = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{\gamma: H(\gamma)=E_j} e^{-\beta E_j} =: \frac{g_j}{\mathcal{Z}} e^{-\frac{E_j}{k_B T}} \quad (5.45)$$

mit dem Entartungsgrad g_j des Niveaus (zählt halt einfach, wie viele Zustände diese Energie haben); dabei ist $p_j \leq 1$, weil man in \mathcal{Z} ja über alle Zustände summiert (da sind insbesondere die zum Niveau E_j enthalten, das sind gerade g_j Stück und in den meisten Fällen noch mehr)

5.0.6. THERMODYNAMISCHE FUNKTIONEN

Es wurde ja bereits festgehalten, dass ein thermodynamisches Potential alle Informationen über ein gegebenes System enthält. Leider ist aber die bereits bekannte Funktion $U(T, V, N) = \langle H \rangle_\beta$ kein solches Potential, die bisherigen Erkenntnisse reichen also noch nicht zur Angabe einer solchen Funktion.

Man findet aber aus der zuvor behandelten, mikroskopischen Theorie, dass

$$U = F + TS = F - T \frac{\partial F}{\partial T} = F + \beta \frac{\partial F}{\partial \beta} = \frac{\partial}{\partial \beta}(\beta F). \quad (5.46)$$

Anmerkung: das β und zweite - kommen aus innerer Ableitung bei Substitution.

Ein Koeffizientenvergleich mit (5.44) ergibt dann das zu den Variablen (T, V, N) gehörige thermodynamische Potential, die Freie Energie

$$F(T, V, N) = F(\beta, V, N) = -\frac{1}{\beta} \ln(\mathcal{Z}(\beta)) + c(V, N). \quad (5.47)$$

Dabei liegt noch das c vor, da dieser Term bei Ableitung nach T herausfällt und wir ihn somit so nicht herleiten können! Zudem ergibt sich direkt ein großes Problem, das auch "Gibbs'sches

Paradoxon" genannt wird (da bereits Gibbs das entdeckte !): die Freie Energie ist nicht extensiv in N , nimmt also nicht $\sim N$ zu, was vollkommen entgegen der physikalischen Intuition ist.

Ein Vergleich mit zuvor behandelten Problemen (siehe z.B. (4.52)) ergibt

$$c(V, N) = c(N) = -N \ln(N) \approx -\ln(N!) \quad (\text{Stirling-Formel}) \quad (5.48)$$

$$\Rightarrow F(T, V, N) = -\frac{1}{\beta} \ln(\mathcal{Z}(\beta)) - \ln(N!) = -\frac{1}{\beta} \ln(N! \mathcal{Z}(\beta)). \quad (5.49)$$

Die Klassische Mechanik liefert keine Erklärung für das Auftreten dieser Terme !

Eine bereits von Gibbs vorgeschlagene Lösung für das Problem ist es, ein normiertes Phasenraum-Maß zu verwenden und so die Terme quasi "reinzuschmuggeln", also

$$d\gamma := \frac{1}{N!} dp_1^3 \dots dp_N^3 dq_1^3 \dots dq_N^3 = \frac{1}{N!} (d\gamma)_{alt}. \quad (5.50)$$

Anmerkung: bei mehreren Teilchensorten j ist statt $N!$ dann $\prod_j N_j!$ zu verwenden.

Die Begründung für diese neue Normierung des Liouville-Maßes ist, dass Konfigurationen aus N Teilchen, die bis auf die Sortierung/ Nummerierung der Teilchen identisch sind, natürlich physikalisch äquivalent sind und daher zusammengefasst werden sollen. Da es davon $N!$ viele gibt, die nun in einen Zustand γ gepackt werden, erhält man

$$\gamma := \gamma_{neu} = N! \gamma_{alt} \Leftrightarrow \gamma_{alt} = \frac{\gamma}{N!} \quad (5.51)$$

So ist sichergestellt, dass man mit den beiden Maßen das Selbe misst. Einsetzen eines Phasenraumpunktes γ (Maß ist ja auch nur lineare Abbildung) gibt dann nämlich

$$(d\gamma)(\gamma) = (d\gamma)(N! \gamma_{alt}) = N! \left(\frac{1}{N!} (d\gamma)_{alt} \right) (\gamma_{alt}) = ((d\gamma)_{alt})(\gamma_{alt}). \quad (5.52)$$

Trotzdem hat man das Problem, dass dies ja nicht aus der Klassischen Mechanik an sich kommt, sondern im Nachhinein als Lösung eines Problems eingeführt wird. Das sollte eigentlich nicht der Fall sein. Man kommt also langsam an die Grenzen der mit Klassischer Statistischer Mechanik erklärbarer Phänomene.

Betrachtet man aber die Quantenmechanik zu diesem Thema, erhält man diese Normierung/ bzw. das richtige Phasenraum-Maß sofort im Klassischen Limes:

$$d\gamma := \frac{1}{N!} \frac{dp_1^3}{h} \dots \frac{dp_N^3}{h} \frac{dq_1^3}{h} \dots \frac{dq_N^3}{h} = \frac{1}{N! h^{3N}} (d\gamma)_{alt}. \quad (5.53)$$

Anmerkung: hier wird in Einheiten mit $\hbar = 1$ gearbeitet. Dass man sich quasi nur noch Vielfache von h anschaut, ist also nur Einheitenwahl ! Gleichzeitig ist es ein Hinweis auf die Quantisierung der Physik.

Die Begründung für den zusätzlichen Faktor $\frac{1}{N!}$ kommt in der QM dann aus der Fermi-/Bose-Statistik und deren Vertauschungsrelationen (analoge Idee zu Gibbs).

In beiden Fällen erhält man dann die Formel

$$F(T, V, N) = -\frac{1}{\beta} \ln(\mathcal{Z}(\beta)) = -\frac{1}{\beta} \ln \left(\int e^{-\beta H(\gamma)} d\gamma \right), \quad (5.54)$$

die nun extensiv in N ist und damit auch mit etwaigen Grenzfällen aus anderen Bereichen übereinstimmt.

! haben nun F bei kanonisch analog zu S bei mikrokanonisch (auch gleiche Formel mit dem \ln und so !

Aus diesem thermodynamischen Potential F kann man nun weitere Funktionen bestimmen, das wichtigste Beispiel ist dabei die Entropie

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = k_B \beta^2 \frac{\partial}{\partial \beta} \left(-\frac{1}{\beta} \ln(\mathcal{Z}) \right) = \dots = -k_B \int \rho_\beta(\gamma) \ln(\rho_\beta(\gamma)) d\gamma \quad (5.55)$$

Definiert man aber die konkave Funktion

$$\eta(t) = \begin{cases} -t \ln(t), & t > 0 \\ 0, & t = 0 \\ -\infty & t < 0 \end{cases}, \quad (5.56)$$

so kann man durch folgende Definition die von S geforderte Konkavität erfüllen:

$$S = k_B \int \eta(\rho_\beta(\gamma)) d\gamma. \quad (5.57)$$

Anmerkung: Gleichheit gilt, da die 0 macht keinen Beitrag zum Integral und der Fall $\rho_\beta < 0$ nicht relevant ist, da Dichtefunktionen positiv sind (brauchen diese Teile also eigentlich gar nicht, sind nur für Konvexität da).

5.0.7. GIBBS'SCHES VARIATIONSPRINZIP

In diesem Abschnitt erfolgt quasi die Rechtfertigung der eben eher aufgestellt als hergeleiteten Formel für F und S .

Zuvor wurden F als Legendre-Transformierte definiert, das kann man hier analog machen,

indem man das Gibbs'sche Variationsprinzip nutzt. Man setzt dazu zunächst als Verallgemeinerung zwei Funktionale für \hat{F} , \hat{S} an:

$$\begin{aligned}\hat{F}_H &= \inf\{U - TS\} := \inf_{\rho}\left\{\langle H \rangle_{\rho} - \frac{1}{\beta}\hat{S}(\rho)\right\} \\ &= \inf_{\rho}\left\{\int \rho(\gamma)H(\gamma) d\gamma - \frac{1}{\beta}k_B \int \eta(\rho(\gamma)) d\gamma\right\}.\end{aligned}\quad (5.58)$$

Anmerkung: das H im Index soll nur verdeutlichen, dass es sich um die Legendre-Transformierte von U handelt.

Man ist also auf der Suche nach der minimalen Energie und minimiert dabei über alle möglichen Dichtefunktionen ρ , also alle möglichen Zustände des Systems (das schließt insbesondere auch Nicht-Gleichgewichtszustände ein !).

Vergleicht man diese Ausdrücke mit denen aus dem vorherigen Abschnitt, so entsprechen diese genau den nun aufgestellten mit der Kanonischen Gesamtheit $\rho = \rho_{\beta}$ eingesetzt. Genau das kommt auch bei Auswertung der Infimumsbedingung heraus ! Der Vorteil ist nun aber, dass dies für beliebige Dichtefunktionen so ist und nicht nur für Gleichgewichtszustände. Das ist auch der Grund, warum im Kapitel Thermodynamik die Begriffe Freie Energie und Kanonische Gesamtheit zusammen standen.

Man sieht aus der Formel sofort, dass bei gegebenem $U = \langle H \rangle$ die Aufgabe der Legendre-Transformation dazu wird, die Entropie \hat{S} durch Finden eines geeigneten ρ zu maximieren. Die günstigsten Zustände bei einer festen Energie sind also offenbar die mit der größten Entropie !

Die Bedeutung dieses Zusammenhangs wird klar, wenn man sich folgendes vor Augen führt: möchte man sich ganze Klassische Statistische Mechanik in einer Formel merken, dann sollte es diese für Freie Energie/ Entropie geschehen, da man sich dann quasi alles andere herleiten kann (zum Beispiel wie in der Thermodynamik über Koeffizientenvergleich von Differentialen).

Beispiel:

man betrachte nun eine Menge von Zuständen γ , die bestimmte (möglicherweise von einer Aufgabe geforderte) Eigenschaften erfüllen. Fasst man diese in der Menge $\Gamma_n \subset \Gamma$ zusammen, so erhält man die Gesamtheiten des Systems als

$$\rho_{\omega}(\gamma) = \frac{\delta(H(\gamma) - E)}{\int_{H(\gamma)=E} d\gamma} = \frac{\delta(H(\gamma) - E)}{\int_{\Gamma_n} d\gamma} = \frac{\delta(H(\gamma) - E)}{V_{\Gamma_n}} \quad (5.59)$$

$$\rho_{\beta}(\gamma) = \frac{e^{-\beta H(\gamma)}}{\int_{\Gamma_n} e^{-\beta H(\gamma)} d\gamma} = \frac{e^{-\beta E}}{e^{-\beta E} \int_{\Gamma_n} d\gamma} = \frac{e^{-\beta E}}{e^{-\beta E} V_{\Gamma_n}} = \frac{1}{V_{\Gamma_n}} \quad (5.60)$$

Anmerkung: alle $\gamma \in \Gamma_n$ müssen die gleiche Energie $H(\gamma) = E$ haben. Das ist durchaus üblich, da diese z.B. als Kontrollparameter festgehalten werden kann oder nur begrenzt zur Verfügung steht (siehe HÜ 6.1, dort Energie im Festkörper) !

Im zweiten Teil ist nur die Integration über Γ_n nötig, da außerhalb ja gar keine Zustände des betrachteten Systems liegen (steckt im ersten Teil quasi in Energie-Forderung).

Setzt man diese Ausdrücke ein, so ergibt sich nun tatsächlich das gleiche Ergebnis:

$$\begin{aligned}\hat{S}(\rho_\omega) &= k_B \int_{\Gamma_n} \eta(\rho_\omega(\gamma)) d\gamma = \hat{S}(\rho_\beta) = k_B \int_{\Gamma_n} \eta(\rho_\beta(\gamma)) d\gamma \\ &= k_B \int_{\Gamma_n} -\frac{1}{V_{\Gamma_n}} \ln \left(\frac{1}{V_{\Gamma_n}} \right) d\gamma = -\frac{k_B}{V_{\Gamma_n}} \ln \left(\frac{1}{V_{\Gamma_n}} \right) \int_{\Gamma_n} d\gamma \\ &= -\frac{k_B}{V_{\Gamma_n}} \ln \left(\frac{1}{V_{\Gamma_n}} \right) V_{\Gamma_n} = k_B \ln(V_{\Gamma_n})\end{aligned}\quad (5.61)$$

Die Entropie eines Systems entspricht also bis auf k_B und Skalierung dem Volumen V_{Γ_n} , das dem System im Phasenraum Γ zur Verfügung steht. Anschaulich wird das am Beispiel einer diskreten Teilmenge Γ_n : dann ist V_{Γ_n} die Anzahl der Zustände in Γ_n .

5.0.8. GLEICHVERTEILUNGSSATZ

Umgangssprachlich kennt man: „ $\frac{k_B T}{2}$ pro Freiheitsgrad als Beitrag zur Energie“.

In der jetzt entwickelten Sprache heißt das, dass in diesem Abschnitt eine allgemeine Aussage über den kanonischen Erwartungswert der Energie $\langle H \rangle_\beta$ gesucht ist.

Tatsächlich erhält man aus einer Rechnung für eine beliebige, differenzierbare Funktion $f : \Gamma \rightarrow \mathbb{R}$ (nötig zur Auswertung des Integrals: $f(p_i = \pm\infty) < \infty$) zunächst

$$\left\langle \frac{\partial f}{\partial p_i} \right\rangle_\beta = \beta \left\langle f \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\rangle_\beta. \quad (5.62)$$

Für die Wahl $f = p_j$ (hatten ja, dass Impulsraum der Dualraum zum Ortsraum ist, die Impulse sind also Abbildungen), wo wird das zu

$$\delta_{ij} = \beta \left\langle p_j \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\rangle_\beta \Leftrightarrow \left\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\rangle_\beta = \frac{1}{\beta} = k_B T. \quad (5.63)$$

Dies sieht fast schon wie gewollt aus. Wenn man nun den allgemeinen Hamiltonian

$$H(p, q) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i(q)} + V(q) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} + V_i(q) \quad (5.64)$$

hinschreibt, so erhält man gerade

$$\langle H_{kin} \rangle_\beta = \frac{N}{2} k_B T \quad (5.65)$$

Anmerkung: N ist hier die Anzahl der kanonischen Koordinaten (also quasi der Freiheitsgrade n_f), nicht unbedingt die Teilchenzahl (für k Teilchen wäre $N = 3k$)

Das ist der sogenannte Gleichverteilungssatz.

Da jeder Freiheitsgrad eine kanonische Koordinate bekommt, sollte man zur Klarstellung, dass N nicht immer für die Teilchenzahl steht, lieber die Anzahl der Freiheitsgrade n_f verwenden (bei Helium als Atom ohne weitere Symmetrien aber z.B. einfach 3, also nur Ortsfreiheitsgrade). Testet man das Ganze z.B. beim Idealen Gas, so erhält wegen der fehlenden WW und drei Impulsfreiheitsgraden gerade das altbekannte Ergebnis $\langle H \rangle_\beta = \frac{3}{2} N k_B T$, die Aussage wird also bestätigt.

Im Allgemeinen stimmt es jedoch nicht exakt, wie man empirisch ermitteln kann. Aber auch theoretisch kann man sich überlegen, dass das nicht stimmen kann: kleine Trägheitsmomente und innere Schwingungen der Atome (auch Freiheitsgrade!) wurden hier vernachlässigt, da man eine gleiche Masse überall annahm (kleine wurden vernachlässigt). Was hält einen zudem davon ab, die Atome weiter zu zerlegen in Quarks und deren Freiheitsgrade zu zählen (Spoiler: nichts. Problem.) ?

Die Lösung bringt (Überraschung) die Quantenmechanik. Hier hat man eine Quantisierung der Energie und am Beispiel der Schwingungen kann man sich überlegen, dass für $k_B T \ll \hbar \omega$ frieren die n_f Freiheitsgrade eines Oszillators $\hbar \omega (n_f + \frac{1}{2})$ ein (können nicht besetzt werden), sodass die getroffene Näherung auch die Wirklichkeit widerspiegelt.

Analog zur Herleitung oben kann man für geeignete Potentiale, die analog eine Bedingung der Form $|V_i(q_i = \pm\infty)| = \infty$ erfüllen, herausfinden, dass

$$\left\langle q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} \right\rangle_\beta = \frac{1}{\beta} = k_B T. \quad (5.66)$$

Wegen $V_i(q) \sim q_i^\eta$, so zum Beispiel bei $V_i(q_i) = \alpha |q_i|^\eta$, gilt

$$q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} = \frac{1}{\eta} \frac{\partial V_i}{\partial q_i} \Leftrightarrow V_i = \frac{1}{\eta} \frac{\partial V_i}{\partial q_i}. \quad (5.67)$$

Man kann nun durch Einsetzen von (5.66) den sogenannten Virialsatz zeigen:

$$\langle V_i \rangle_\beta = \frac{1}{\eta} \left\langle \frac{\partial V_i}{\partial q_i} \right\rangle_\beta = \frac{1}{\eta} k_B T. \quad (5.68)$$

5.0.9. BEISPIEL

Es erfolgt nun die Betrachtung des Standardbeispiels der Physik: dies ist harmonischen Oszillator, für den $V_i(q_i) = \alpha q_i^2$ gilt. Genauer nehme man nun N gleiche Teilchen, die alle ein Harmonischer Oszillator sind und sonst keine weiteren Freiheitsgrade besitzen, man hat hier also nur die jeweils drei Orts- und Impulsfreiheitsgrade und $n_f = 3N$.

Zur besseren Übersicht setzen wir $p_x = p_y = p_z$, also $p_i := p, \forall i$ und analog q_i .

Es erfolgt nun die Berechnung einiger thermodynamischer Größen, wobei H im klassischen Fall und im quantenmechanischen Fall betrachtet wird (verschiedene \mathcal{Z} !):

- klassisch:

$$H_c(\gamma) = H_c(p, q) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} q_i^2 = \frac{3N}{2} \left[\frac{p^2}{m} + m\omega^2 q^2 \right]$$

$$\langle H_c \rangle_\beta = \langle H_{kin} \rangle_\beta + \langle H_{pot} \rangle_\beta = \frac{3N}{2} k_B T + \frac{3N}{2} k_B T = 3N k_B T$$

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_c &= \int_{\Gamma} e^{-\beta H(\gamma)} \frac{d\gamma}{h} = \frac{1}{h} \int_{\Gamma} e^{-\beta \frac{3N}{2} \left[\frac{p^2}{m} + m\omega^2 q^2 \right]} dp dq \\ &= \frac{1}{h} \int e^{-\frac{3N\beta}{2m} p^2} dp \int e^{-\frac{3N\beta m\omega^2}{2} q^2} dq = \frac{3N k_B T}{hf} \end{aligned}$$

$$F_c = - \sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{\beta} \ln(\mathcal{Z}_c) = -3N k_B T \ln \left(\frac{3N k_B T}{hf} \right)$$

$$S_c = - \frac{\partial F_c}{\partial T} = 3N k_B \ln \left(\frac{3N k_B T}{hf} \right) + 3N k_B T \frac{1}{T} = 3N k_B \left[1 + \ln \left(\frac{3N k_B T}{hf} \right) \right]$$

$$C_{V,c} = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial \langle H \rangle_\beta}{\partial T} = 3N k_B \quad \text{oder} \quad C_{V,c} = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} = T \frac{\partial S_c}{\partial T} = T 3N k_B \frac{1}{T} = 3N k_B$$

haben im System ja die Energie aller Teilchen, daher Summe bei F

Folgerungen für große und kleine Energien !

- quantenmechanisch (diskret; hier nur $N \equiv$ Teilchenzahl relevant):

$$H_q(\gamma) = H_q(n) = \sum_{i=1}^N \hbar \omega \left[n_i + \frac{1}{2} \right] = N \hbar f \left[n + \frac{1}{2} \right]$$

$$\langle H_q \rangle_\beta = H_q(\gamma)???$$

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_q &= \int_{\Gamma} e^{-\beta H(\gamma)} d\gamma = \sum_{\gamma} e^{-\beta H(\gamma)} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta N \hbar \omega (n + \frac{1}{2})} \\ &= e^{-\frac{\beta N \hbar \omega}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta N \hbar \omega n} = e^{-\frac{N \hbar f}{2k_B T}} \frac{1}{1 - e^{-\frac{N \hbar f}{k_B T}}} \end{aligned}$$

$$F_q = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{\beta} \ln(\mathcal{Z}_q) = -N \frac{1}{\beta} \ln \left(e^{-\frac{N \hbar f}{2k_B T}} \frac{1}{1 - e^{-\frac{N \hbar f}{k_B T}}} \right) = N^2 \frac{\hbar f}{2} - N k_B T \ln \left(\frac{1}{1 - e^{-\frac{N \hbar f}{k_B T}}} \right)$$

$$S_q = - \frac{\partial F_q}{\partial T} = \dots = N k_B \ln \left(\frac{1}{1 - e^{-\frac{N \hbar f}{k_B T}}} \right) + N^2 \frac{\hbar f}{T} \frac{1}{e^{\frac{N \hbar f}{k_B T}} - 1}$$

$$C_{V,q} = -T \frac{\partial^2 F_q}{\partial T^2} = T \frac{\partial S_q}{\partial T} = \dots = \left[\frac{N \hbar f}{e^{\frac{N \hbar f}{k_B T}} - 1} \right]^2 e^{\frac{N \hbar f}{k_B T}} \frac{1}{k_B T^2}$$

kann das N^2 hinkommen ?

Folgerungen für große und kleine Temperaturen !

SUPER BEISPIEL IST AUFGABE 3 VON ZETTEL 6

erkennen, dass ν klein gut (dann F klein und S groß)

5.0.10. *DICHTENTWICKLUNG*

Bisher wurde mathematisch eher unspannende Systeme betrachtet, die Idealen Gase ohne jegliche Wechselwirkung. Es liegt hier dann ein Hamilton

$$H(\gamma) = \sum_{i=1}^N h(\gamma_i) \Rightarrow F = -N k_B T \ln \left(\int \exp(-\beta h(\gamma_1)) \right) \quad (5.69)$$

Es erfolgt nun eine erste Verallgemeinerung, indem eine kleine Wechselwirkung Φ zwischen

zwei Teilchen (Beispiel wäre Lenard-Jones) zugelassen wird (auch dünne Gase genannt, das heißt nämlich gerade $\frac{N}{V}$ klein). Für die kanonische Zustandssumme erhält man dann

$$\mathcal{Z} = \mathcal{Z}_{ideal} \cdot \mathcal{Z}_{pot} \quad (5.70)$$

Hätten eigentlich wie immer irre viele Rechnungen, aber: man hat viele gleiche Terme und kommt zudem wegen der Produkte (viele davon disjunkt) deshalb mit wenigen Integralen aus.

mache iwas mit Graphen-Kombinatorik (Produktnäherung des log ?); erhalten dann Virial-Koeffizienten (Cluster-Entwicklung) ist zu lesen als systematische Dichteentwicklung, es kommt ja N/V vor

traditionelle Art: Entwicklung in Potenzen von B , da Funktion klein (haben β klein und Potential klein für die meisten Nachbarn) Problem dabei: wird nicht extensiv in N (ln geht insbesondere gegen ∞ im thermodynamischen Limes, egal wie langsam er steigt !); richtig gemacht wäre wirklich Zählen, wie oft es vorkommt

5.0.11. *SIMULATION VON GLEICHGEWICHTSZUSTÄNDEN*

Hier stellt sich die Frage, ob man $e^{-\beta H}$ direkt berechnen kann. Das Problem ist wieder, dass man wahnsinnig viele Variablen hat.

Selbst im diskreten Fall $\Gamma = ()\{\gamma\}$ mit endlich vielen, aber eben immer noch vielen Zuständen wäre es "hoffnungslos und unsinnig", alle Werte $e^{-\beta}$ zu berechnen.

Deshalb: "Nachbarn der Messung", man kann ja eine Stichprobe nehmen, ohne die Wahrscheinlichkeiten zu kennen und so auch Erwartungswerte berechnen. Aber nun stellt sich die Frage, wie man eine Stichprobe aus einer kanonischen Verteilung erzeugt. Daher gilt es, einen Markov-Prozess zu finden mit einem Gleichgewichtswert $e^{-\beta H}$.

Zur CÜ auch tlw.: geht iwie darum, den kanonischen Erwartungswert zu bestimmen

werden von Rundungsfehlern erschlagen, wenn wir lineare algebra versuchen (da die WS bei zu vielen Teilchen durch Nachkommastellen beschränkt, ist nicht mehr angebbbar und die Gesamt-WS wird quasi Zufallszahl !)

Zustandsraum so groß, dass Listung von WS nicht mehr sinnvoll; analog ist es eben bei Berechnung des Ensembles eines Systems (Beispiel Magnetfeld)

Problem numerische Integration: Anzahl der Stützstellen nimmt enorm zu; daher Monte-Carlo (Fehler der Ordnung $\frac{1}{\sqrt{N}}$, kann also bis auf bestimmten Fehler genau bestimmen), wo man Werte im Intervall bestimmt und den Mittelwert nimmt

haben extrem unterbestimmtes Problem, da nur N Bedingungen aus Zusammenhang P und

ρ , aber N^2 Matrixelemente (finden immer irgendeine Lösung); aber wie schränke ich jetzt noch besser ein (sind ja bei weitem nicht alle Lösungen sinnvoll!) ? Antwort ist detailliertes Gleichgewicht; kriege dadurch transponiertes Matrixelement direkt mit, bei Anwendung der Matrix P auf ρ (also $(P\rho)(y)$) Wenn wir Erreichbarkeit für P sichern (jeder Punkt kann in endlich vielen Schritten von jedem anderen Punkt erreicht werden), dann ist der Eigenwert 1 nicht entartet (Perron-Frobenius); kann Fehler der Simulation über n -te Potenz des größten Eigenwertes von P (Vergleich: WS, in einem Würfelspiel nie die 6 zu kriegen); dieser größte EW wird oft empirisch bestimmt, Fehler hängt ab von Differenz zu 1 Problem: müssen trotzdem exponentiell viele $P(\cdot|\cdot)$ bestimmen, haben nichts gewonnen; außer wir können lokale WW annehmen (möglich, wenn die Zustandsmenge genügend Struktur hat; müssen also nächste Nachbarn klassifizieren) Können dann also lokal eine Simulation bauen und so P berechnen. Beispiel Spin: Übergangs-WS zu anderem Spin hängt von Energiegewinn dabei ab (ist gerade lokal), machen also stochastisches Update der einzelnen Spins ("stochastischer Zellularautomat")

zu Übungsaufgabe: nehmen statt Spin = ± 1 bei Magneten dann beliebige Größe, die z.B. 0,1 annehmen kann (unbesetzt und besetzt) also ein sogenanntes Gittergas; arbeiten da bei fester Teilchenzahl, diese Erhaltung muss dann natürlich lokal gesichert werden (arbeiten ja nur lokal; ein Weg wäre Vertauschung von Nachbarn) in seiner Skizze sieht man, dass wenn die im Rechteck getauscht werden, Energie gewonnen wird (bevorzugt bei niedriger Temperatur); alle Paarvertauschungen durchführen, für die Energie lokal kleiner wird (schauen nur lokal an, global interessiert und hier nicht, auch Energie nur lokal relevant); meinen nicht mehr physikalischen Spin dann !

Was ist nun mit der Lücke des EW zu 1, wie schnell ist die Konvergenz da (insbesondere als Funktion von L) ? Wäre doof, wenn erreicht, wegen Entartung bei Gleichheit !

Auch in FKP relevant: hat man Grundzustand und dann ne Gap oder etwas kontinuierliches ?

zum Glück Theorem: Lücke bleibt offen, können Abschätzung gleichmäßig in L (Gitterlänge, also Maß für Systemgröße) machen

bei Phasenübergang geht Gap gegen 0, dann große Fluktuationen

5.0.12. *PHASENÜBERGANG IM ISING-MODELL*

Wie in der Überschrift angedeutet, wird hier nur ein Modell für Phasenübergänge behandelt, nämlich das Ising-Modell (wurde bereits angesprochen bei Spin-Flips im vorherigen Abschnitt).

bekannt war das Weiss-Modell (mean field, in der QM Heisenberg-Modell; Weiss'sche Bezirke ??); Quatsch, weil so WW von zwei Teilchen beeinflusst von Teilchenanzahl, aber ist eben gut zu berechnen daraufhin Lenz zu Ising: versuch mal realistischer eine lokale WW; Ising hat es aber vergeigt

Technik von Ising funktioniert eigentlich, hier Vorstellung des 1D-Falls mit nächste-Nachbarn-

WW dann mit h für den lokalen Hamiltonian

$$\rho(s_1, \dots, s_L) = \frac{1}{\mathcal{Z}} \exp \left(-\beta \left[\sum_i h(s_i, s_{i+1}) + h_{Rand}(s_1, s_L) \right] \right) \quad (5.71)$$

$$= \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-\beta h_{Rand}} \prod_{i=1}^{L-1} T(s_i, s_{i+1}) = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-\beta h_{Rand}} \prod_{i=1}^{L-1} e^{-\beta h(s_i, s_{i+1})} \quad (5.72)$$

mit der Transfermatrix T (wurde translationsinvariant gewählt, also für alle Gitterplätze gleich !)

P als Projektor (nicht orthogonal aber !), der wird einfach als dyadisches Produkt aus Eigenvektoren aufgebaut; erster Eigenwert ist der Perron-Frobenius-EW, der andere Teil geht also exponentiell gegen 0 (Rand ist hier egal, spielt keine Rolle, da die eben vernachlässigt werden können)

der EW hat ganz tolle Eigenschaften (bei Störung der Matrix auch analytische Funktion, also keine Knicks in irgendwelchen Ableitungen und man kann Potenzreihenentwicklung machen); ganz easy mit analytischem Funktionalkalkül, drücke den Projektor durch ein Cauchy-Integral aus

$T > 0$ vorausgesetzt (dann hat Matrix Nulleinträge nämlich; gerade nur mit Plusen oder nur Minussen), da sonst Nulleinträge in Matrix und dann hat man eben nur wenige Möglichkeiten

man sah es stark als Problem an, dass das nicht klappte in 1D; man kann aber Limiten vertauschen (Ableitung und thermodynamischen)

thermodynamischer Limes führt zu Phasenübergang !

B als Magnetfeld oder im Gittergas-Modell dann chemisches Potential

Peierls-Argument: nehme Trennlinien von Regionen mit unterschiedlichen Spins (Klumpen), die werden Konturen genannt; die kosten immer Energie und die ist proportional zur Länge der Kontur (lange sind also unwahrscheinlich)

bei hohen (eher normalen) Temperaturen hat man im Prinzip Gauß-Verteilung der Magnetisierung um den Nullpunkt (das kommt gerade von den Klumpen); bei tiefen Temperaturen kann man gerade kanonische WS-Verteilung erhalten, die nicht mehr um 0, sondern bei ± 1 konzentriert ist ! das ist dann gerade Spin-Flip, dort haben alle gleiche Energie auch

in der Theorie brauchen wir einen Symmetriebruch für einen Phasenübergang; lege dazu z.B. kleines B -Feld an ("symmetrie-brechendes Feld")

muss Außenspin wählen ! das wird der Symmetriebruch dann, weil die Konturen auf dem Rand enden müssen, dort liegt ja nur eine Spinart vor (können nur geschlossene nehmen dann); Konturen sind also entweder geschlossen oder gehen von Rand zu Rand

können Konturen auch eine Richtung geben (dass minus immer links liegt z.B.); können die lokal ja immer einzeichnen, interessant sind insbesondere Knicke (müssen es aber eindeutig machen, was ist wenn sich zwei treffen oder so ?)

haben quasi Abbildung zwischen Modellen (von Spins zu Konturen), müssen dabei aber natürlich vorsichtig sein und das gut überprüfen

können nun innen oder außen relativ zu einer Kontur definieren; haben primitive Abschätzung der Fläche durch die Konturenlänge (grob, passt aber hier)

wenn ich Peaks unterscheiden will, muss man irgendwas unterscheiden, wir nehmen hier den Außenspin

lange Konturen sind unwahrscheinlich natürlich

5.0.13. *ENTROPIE*

Maß dafür, wie weit System vom GGW-Zustand weg ist; bzw. wie viele GGW-Zustände zur Verfügung stehen ?

Ist Art Zeitbegriff (deswegen begann erst mit dem Urknall die Zeit, vorher keine Objekte, die "ungeordnet" wären)

Informations-Entropie ist Verteilungsgröße

Aus Übung: Berechnung $S = k_B \hat{S}(\rho_\beta) = k_B \ln(V_\Gamma)$ auf jeden Fall was anderes als Volumen (war nur Spezialfall vermutlich) -; ne, passt ! (Gibbs-Entropie): nehmen dabei das Phasenraumvolumen V_Γ , da das ein Maß für Anzahl der Lösungen ist, die ja in Γ drin sind !!! Ein Punkt hat ja z.B. nur einen möglichen Zustand und deshalb keine Entropie. Entropie ist Maß dafür, ob Systeme im thermischen Gleichgewicht sind (Formel aus Übung umstellen, Systeme sollen ja gleiche Temperatur haben). Können auch Differential der Energie betrachten, dann erhält man die Formel für T aus $dE = \frac{\partial E}{\partial S} dS + \dots$, sodass $\frac{1}{T} = \frac{\partial E}{\partial S}$ folgt.

Mit einer WS-Verteilung P , die Elementen einer anderen Menge M jeweils WS zuordnet, gilt dann $S(P) = - \sum_{x \in M} P_x \log_2(P_x)$

Entropie ist erstmal Zustandsgröße; reversibel im Sinne von Isoflächen der Entropie bei adiabatischen Prozessen; System braucht sonst Hilfe von außen, um wieder zurück zu kommen; reversibel ist keine Zustandsgröße, müssen da unterscheiden (Zusammenhang aber ok, verständlich)

Boltzmann verwendet das auch als Zustandsgröße, darin taucht das Phasenraumvolumen eines Makrozustandes auf; besagt im Prinzip, dass Entwicklung eines Systems der Wahrscheinlichkeit folgt (die im Phasenraumvolumen gemessen wird); ist ne gute und klare Idee, aber knifflig zu präzisieren (haben im Prinzip ja Unsicherheit/ Unschärfe bei Wahl der makroskopischen Variablen)

Problem: brauche glatte Energiedichte, haben ja eigentlich in der Form, dass immer 0, außer bei Teilchen (dort sehr groß dann); das ist aber doof so, da man dann mikroskopisch (also auf ganz kleinen Gebieten, wo kein Teilchen drin) Probleme kriegt, wo dann nur Gebiete vom Maß 0 auftreten (aber was ist dann ein sinnvoller Volumenbegriff?); man macht dann oft gerne so etwas wie Zellteilung (aber dann auch Unsicherheit bei Zuordnung von mikroskopischen zu makroskopischen Zuständen); Energiedichte will Ort und Energie (QM macht da aber Probleme !)

Boltzmann: betrachte Dichte im Ein-Teilchen-Phasenraum

Entropie als Maß für Phasenraumvolumen (soll dann eben jeweils zunehmen)

geordnete Familien von Zuständen brauchen wenig Phasenraumvolumen (also wenige mögliche Gleichgewichtszustände); aber viele verschiedene Möglichkeiten, einen ungewöhnlichen (eben ungeordneten) Zustand zu realisieren

hängt aber auch davon ab, wie ich die Zustände klassifiziere (machen das makroskopisch, daher diese Sichtweise; müssen unsere Version von Ordnung definieren); mikroskopisch sind alle Zustände gleichverteilt !!!

aus dieser H-Gleichung kommt die Boltzmann-Gleichung

Zusammenhang zu Unordnung hängt von Sichtweise ab, also von den Größen, die wir messen (mitteln ja z.B. meist nur, da Phasenraum so groß)

Gibbs betrachtet die mikroskopische Entropie einer Phasenraumverteilung; nehmen an, dass mikrokanonisch die Dichte in einer Energieschale konstant ist, dann folgt mit $-k_B \log(\rho) = k_B \log(V_\Gamma) \sim$ Entropie; nimm allgemeiner den Mittelwert davon, also $S(\rho) = \int \eta(\rho(\gamma)) d\gamma$ mit einer konvexen (?) Funktion η , die vorher schon einmal erwähnt wurde (nicht mehr Taylor-approximierbar, da unendliche Steigung im Nullpunkt); dann ist also S ein Verteilungsparameter, der wegen der Dichte quasi die "Gemischtheit" des Systems/ der Dichte misst (geht nicht linear auch !); ist aber keine messbare Größe, wie wir es vorher hatten ! die typischen thermodynamischen Größen sind Erwartungswerte, Zufallsvariablen etc. (ist hier gar nicht so, können das nicht einem Punkt oder so zuordnen (?)); wesentliche Leistung ist Gibbs'sches Variationsprinzip, wo auch die freie Energie rauskommt (really ? oder meint er, wie)

Dualraum zu Dichtematrizen ist Raum der Observablen/ Operatoren und dazwischen kann man mit Legendre wechseln (ob da min oder max steht ist nur VZ-Konvention); $T dS$ oder $\frac{1}{\beta} S(\rho)$ geht beides, beim zweiten ist S eben nur dimensionslos

von Neumann (eigentlich Vater der QM, weil er gesamten Formalismus gebaut hat, aber weniger beachtet) hat das Analogon in der QM gefunden: $S(\rho) = \text{tr } \eta(\rho)$, wobei man η dann im Funktionalkalkül auswerten muss; in der Spektralzerlegung von ρ erhält man es dann als Funktion der Koeffizienten vor den Projektoren

Claude Shannon stellte die Entropie in der Informationstheorie auf in seinem quasi Manifest

für die Digitalisierung: effizientere Nutzung von Bits durch Umschreiben des Textes (manche Buchstaben/ Wörter kommen viel häufiger vor als andere, nehmen aber gleichen Speicherplatz ein ! Versehe also häufig vorkommende Sachen mit kleinem Speicherplatz, unabhängig von der Quelle, die als unabhängig gleichverteilt angenommen wird; daher scheißt Google Translate auf Grammatik und ordnet nur nach Häufigkeit die jeweiligen Sätze zu); hier taucht dann Formel analog zu Gibbs auf (nur mit Zweier-log, da ja bei Bits), bei optimaler Codierung braucht man $S(p) = \sum_{x \in X} \eta(p(x)) = \sum_{x \in X} -p(x) \log_2(p(x))$ Bits pro Zeichen zur Codierung der Quelle (sei X ein zugehöriges Alphabet und $p(x)$ die Wahrscheinlichkeit für das Symbol $x \in X$); minimale Entropie bei bester Codierung bei vorgegebener Irrtumswahrscheinlichkeit; kann aber natürlich nicht alle fehlerfrei codieren dann, nehmen seltene Irrtümer in Kauf zur Fehlervermeidung: schicke Signal dreimal und mache Mehrheitsentscheid über die drei Bit-Werte; wenn alle vorkommenden Dinger gleich wahrscheinlich sind, dann nummeriert man einfach durch mit z.B. binärer Zahlenfolge; muss dann natürlich Codebuch verteilen zum Austausch, das ist an Shannon-Grenze sehr aufwendig (daher oft weniger effiziente genommen, aber eben mit kleinerem Codebuch); Bildtelefonie beruht darauf, dass man Gesichter toll codieren kann (haben ja ein erwartetes Muster darin, sehen immer irgendein Gesicht)

Ergänzungen, die erstmal nicht zuzuordnen waren

gleiche Energie um 1kg Wasser um 1°C zu erhöhen, kann dieses kg ca. 400m in die Luft heben (Wärmeäquivalent -; ganz schwer, Kalorien zu verbrennen, auch mit Sport, davon ist eher wichtig, den Stoffwechsel anzuregen)

Sinn 3.3: kann trotzdem überall hin (finde Nullkurve zu jedem Punkt), aber es wird eben keine Fläche von Nullkurven aufgespannt (da kein Gradient) -; soll eben veranschaulicht werden

bezahle Freie Energie beim Energieversorger, nicht innere

Go-Board aus PBS SpaceTime als Beispiel bei Entropie (Mikrozustände) -; als Veranschaulichung: wie gut ist Energie verteilt (S klein, wenn auf engem Raum und groß, wenn gut verteilt)

doppelte Anwendung Fourier heißt Spiegelung im Phasenraum (müssen viermal machen, damit es exakt das gleiche gibt, sonst eben Funktion mit negativem Argument)

Untersuchen von Wirtschaft mit Legendre-Trafos ("Temperatur" von Märkten)

Gleichverteilung muss präpariert werden, nicht gottgegeben (sondern symmetriegegeben) !

Spin-Statistik-Theorem → kommt von Pauli, besagt dass Fermionen (also Teilchen, die der Fermi-Statistik genügen) Spin-1/2-Teilchen sind und Bosonen Spin-1-Teilchen

kanonische Gesamtheit aus Statistik von Teilsystemen (aus Mikrozuständen quasi)

reiner Zustand (soll γ_0 heißen) ist hier $\rho(\gamma) = \delta(\gamma - \gamma_0)$, dann ist $\langle f \rangle_\rho = f(\gamma_0)$

sehr nices Veritasium Video: jeder Zustand eines Systems ist gleich wahrscheinlich (mit gleicher Energie, gleicher Teilchenzahl etc.; könnten vermutlich eher Konfiguration sagen); Entropie = Unordnung kommt dann daher, dass geordnete Zustände einfach viel unwahrscheinlicher sind als ungeordnete, weil es einfach viel weniger davon gibt!

A. Anhang

A.1. Ideen/ random thoughts

Hmmm ok, Prinzip der kleinsten Wirkung sagt doch eigentlich, dass sich das System in seiner Evolution so verhält, dass es sich so wenig wie möglich ändern muss oder? Dass es extremale Änderung sein sollte, ist relativ klar, weil es sich das ja sonst quasi beliebig aussuchen könnte und das Minimum folgt dann wegen der Stabilität (Herleitung ist ja mit kleinen Abweichungen davon, das heißt bei nem Maximum würde man wieder wegkommen davon)

Looooo wait, der Plot $x(t)$ ist doch ein Plot des Phasenraums oder? Weil wir da Achsen x, t haben und das sind genau die Parameter oder? (Also glaube Phasenraum, weil ja auch Zeit. Konfigurationsraum wäre ja nur x z.B.) -¿ Hmm oder zumindest eines Teils davon (Impuls ja nicht dabei), also quasi eine Projektion davon auf gewisse Achsen

Das Minus bei $-c^2 dt^2$ kommt daher, dass Phasenräume genau die symplektischen MF bilden (wenn man so will also aus den kanonischen Vertauwchungsrelationen, right? Weil die ja symplektischen Struktur zeigen oder?) und die haben eben eine antisymmetrische Bilinearform, keine symmetrische

zur Herleitung der BGL eines Starren Körpers: https://de.wikipedia.org/wiki/Starrer_K%C3%B6rper?wprov=sfla1, <https://de.wikipedia.org/wiki/Rotationsenergie?wprov=sfla1>

A.2. Literatur

A.2.1. LINKS

Playlist VL Osborne dazu: <https://youtube.com/playlist?list=PLDfPUNusx1EoVnrQcCRishydtNBYU6A0c>

A.2.2. BÜCHER

Index

Hamilton-Fluss, 5

kanonisch

-e Bewegungsgleichungen, 4

Koordinaten

generalisierte, 2

Liouville-Gleichung, 5

Phasenraum, 2

Poisson-Klammer, 4

fundamentale, 4

symplektisch

-e Differentialform, 4

-e Mannigfaltigkeit, 4