

16.10.2017

Statistik und Thermodynamik

1

Plan

- ① Einleitung
- ② ~~Statistische Gesamtheiten~~ Reine und gemischte Zustände
- ③ Gleichgewichtsgesamtheiten
- ④ Thermodynamik
- ⑤ Ideale Quantengase
- ⑥ Reale Gase
- ⑦ Magnetismus
- ⑧ Phasenübergänge
- ⑨ Jenseits des Gleichgewichts

① Einleitung

2

Beobachtung:

Viele realistische Phys. Systeme ("Makrosysteme") setzen sich aus sehr vielen miteinander wechselwirkenden gleichartigen Teilsystemen ("Mikrobestandteilen") zusammen.

	<u>Makrosystem</u>	<u>Mikrobestandteile</u>
• <u>Standardbeispiel</u> <u>Für diese Vorlesung:</u>	"Alltagsgegenstände"	$\supset O(10^{23})$ Atome/ Moleküle
• <u>Weitere Beispiele:</u>	Atomkerne	$\supset O(10^2)$ Quarks + Gluonen
	Gehirn	$\supset O(10^{10})$ Nervenzellen
	Menschl. Population	$\supset O(10^9)$ Personen
	Galaxien	$\supset O(10^{6-12})$ Sterne
	Sichtbares Universum	$\supset O(10^{11})$ Galaxien

Problem:

3

Selbst bei exakter Kenntnis der mikroskopischen Gesetze (z.B. Schrödingergleichung für Atomare Bestandteile eines Gases) ist eine exakte Beschreibung der mikroskopischen Dynamik i.d.R. unmöglich:

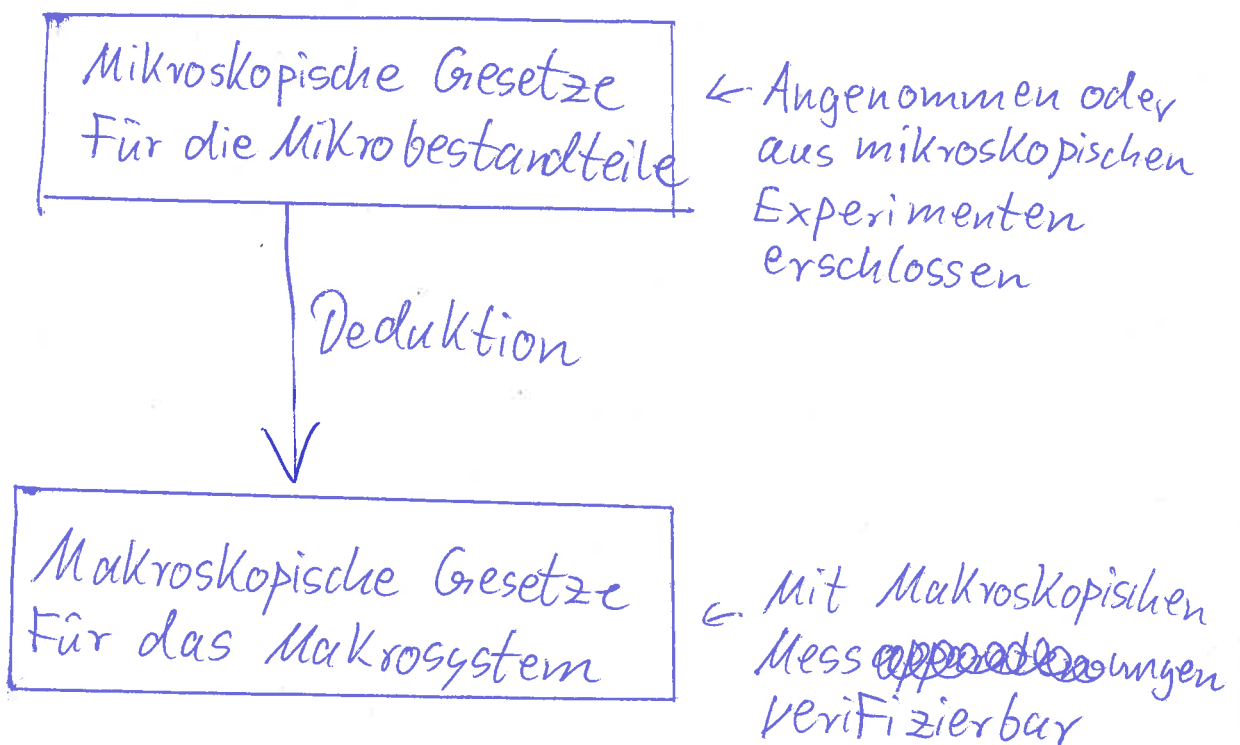
- Zu große Datenmengen (z.B. 10^{23} Anfangswerte)
- Oftmals chaotisches Verhalten
 - Erforderliche Datengenauigkeit wächst exponentiell mit Vorhersagezeit-Spanne.
- Energie differenz benachbarter Zustände $\Delta E \sim e^{-N}$ (siehe später)
($N \sim 10^{23}$)
 - $\Delta E \cdot \Delta T \geq \hbar$ erforderte extrem lange Messzeiten ΔT
- kleinste, exp. nicht erfassbare Störungen durch die Umgebung sind bei makroskopischen ~~Körpern~~ Objekten unvermeidbar
 - ~~Ständige~~ → unkontrollierbare Änderungen d. Mikrozustände.

Andererseits:

4

Relevantes makroskopisches Verhalten
(z.B. Funktionsweise einer Dampfmaschine)
hängt nicht von den Mikrodetails
(z.B. den exakten Positionen aller 10^{23}
Gasmoleküle) ab.

Ziel der statistischen Mechanik:



Inbesondere:

5

- Mikroskopisches Verständnis thermischer Erscheinungen und der Hauptsätze der Thermodynamik:

1. Hauptsatz:-

(0.1)

$$dE = \delta Q + \delta A \quad (\delta A = -pdV + \mu dN + \dots)$$

↑ ↑ ↑

Energie Dem Körper Am Körper verrichtete
des zugeführte Arbeit
Körpers Wärmemenge

↑

Keine Zustandsgrößen

2. Hauptsatz

∃ eine Zustandsgröße S (Entropie) mit

(0.2) $\delta Q = Tds$ (reversible & quasistatische Vorgänge)

(0.3) $\delta Q < Tds$ (irreversible, nicht quasistatische Vorgänge)

(0.4) $\Delta S \geq 0$ Für isolierte Systeme

($\Delta S > 0 \Rightarrow$ Irreversibler Prozess)

- Berechnung der relevanten makroskopischen Größen ~~Für Modellsysteme~~ und ihrer Beziehungen untereinander für gegebene Modellsysteme ~~(Für)~~.

6
im thermische Gleichgewicht

Beispiel: Klassisches ideales Gas (siehe später)

$$S(E, V, N) = K N \log \left[\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi m E}{3 N h^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{5/2} \right] \quad (0.5)$$

(Sackur-Tetrode-Gl.)

(siehe später) $\Rightarrow$

(0.1) $\rightarrow$ (0.6) $E = \frac{3}{2} N K T$ (kalorische Zustandsgl.)

(0.2) $\rightarrow$ (0.7) $P V = N K T$ (thermische Zustandsgl.)

($K = 1,381 \times 10^{-23} \frac{\text{Joule}}{\text{Kelvin}}$ (Boltzmann-Konstante))

Methode der Statistischen Mechanik:

1 Makrozustand
(z.B. Gas im Behälter
mit ~~Druck~~ ^{Energie}, ~~Temperatur~~ ^{Volumen},
~~Volumen~~ ^{Teilchenzahl}, ~~Stoffmenge~~)

$\Leftrightarrow$

sehr viele mögliche
Mikrozustände, die
mit den makroskopischen
Vorgaben kompatibel
wären
(z.B. mögliche mikroskopische
Konfigurationen
der Gasatome)

$\uparrow$
Welcher genau zu gegebener
Zeit t vorliegt, ist
unbekannt

$\rightarrow$ Mache nur Wahrscheinlichkeitsaussagen
über die möglichen Mikrozustände
($\Leftrightarrow$ "Statistische" Mechanik)

Gesetz der
großen Zahl

$$N \rightarrow \infty$$

(siehe später)

$$\left(\text{z.B. } \frac{\Delta E}{E} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \right)$$

Quasideterministisches Verhalten
der Makrozustände

(d.h. ohne messbare statistische

→ Unscharfen), das ^{häufig} einfachen
Gesetzen folgt.



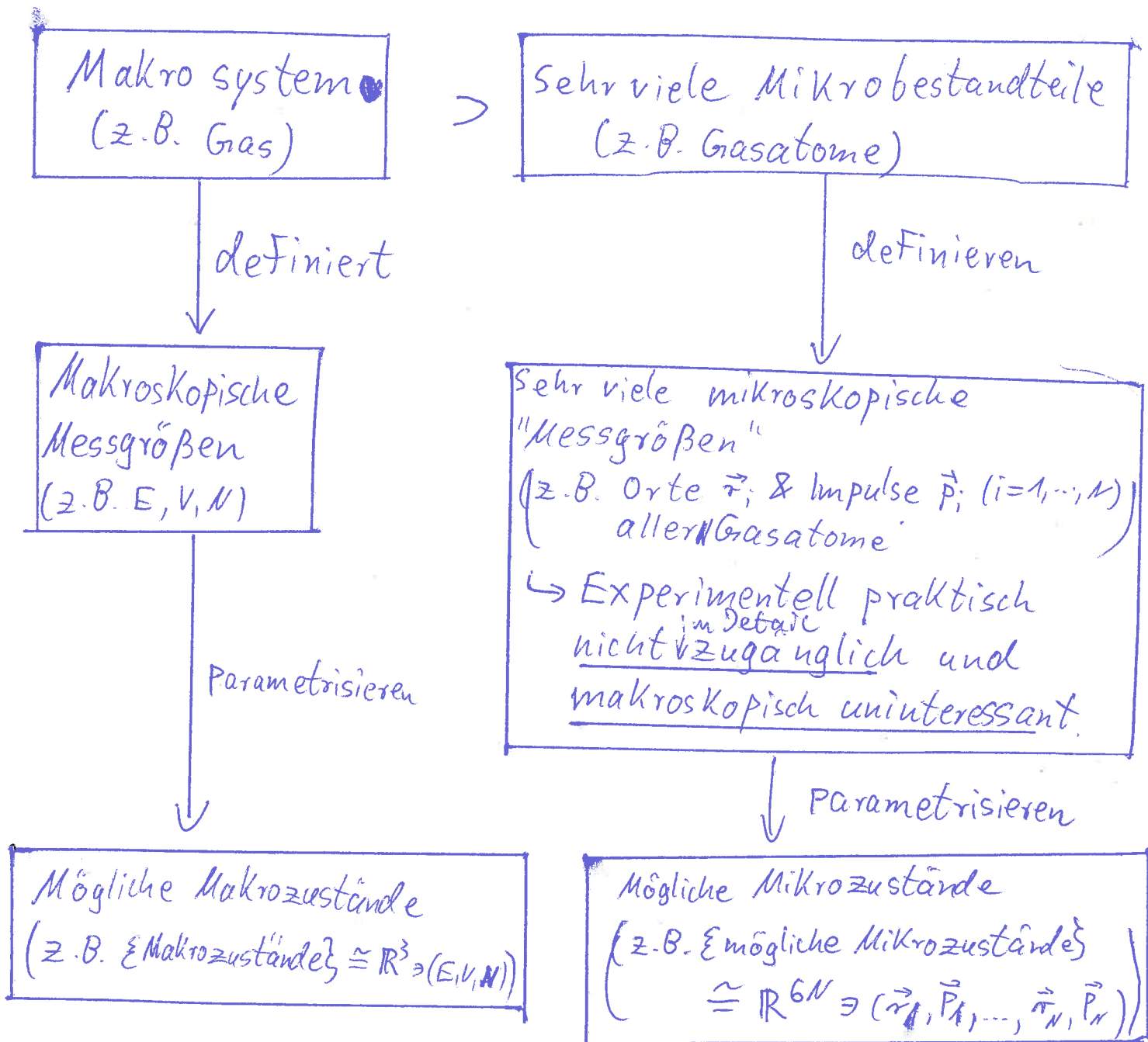
(z.B. 10.5) - (10.7)

19.10.2017

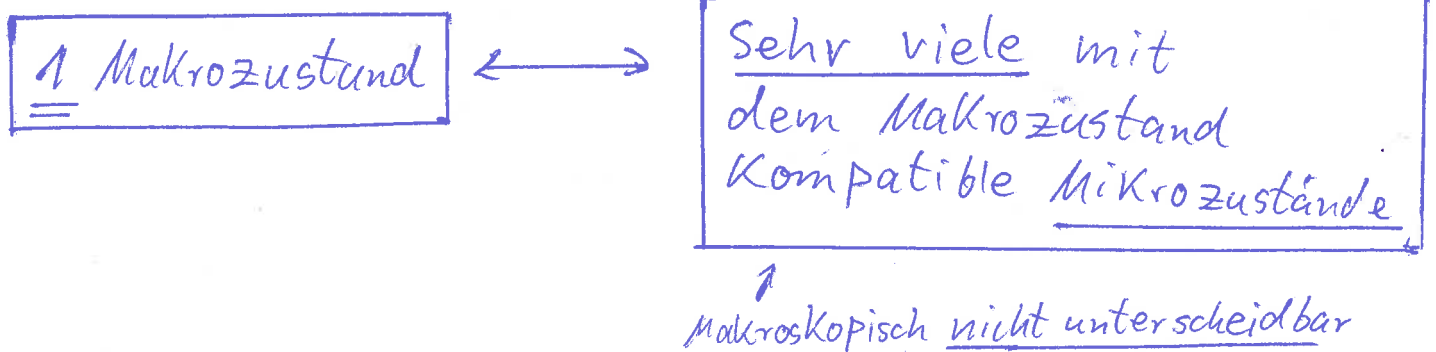
[2]

1

Letztes Mal:



Offensichtlich:



Beispiel:

2

Ideales klassisches Gas
im Raumgebiet G mit
Volumen $V(G)$, Energie E
und Teilchenzahl N

($\cong$ ein Punkt im (E, V, N) -Raum)



$$\{(\vec{r}_i, \vec{p}_i) \in \mathbb{R}^{6N} \mid \vec{r}_i \in G \forall i, \\ \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m_i} = E\}$$

($\cong$ eine $(6N-1)$ -dim.
Untermannigfaltigkeit
des $\mathbb{R}^{6N}$!)

$\Rightarrow$ Strategie der SM:

- Parametrisiere die dramatische
Unterbestimmtheit der Mikrozustände
durch eine geeignete Wahrscheinlichkeitsverteilg.
auf dem Raum aller Mikrozustände

$\rightarrow$ "Statistische Gesamtheit" ~~von~~ Ensemble ~~von~~
von Mikrozuständen

- Leite aus diesen Wahrscheinlichkeitsverteilungen
makroskopische Gesetze her.

① Reine und gemischte Zustände

3

Vorbemerkungen:

1) Eine Korrekte Beschreibung atomarer Mikrobestandteile bedarf eigentlich der QM. In vielen Fällen liefert jedoch die Klassische Mechanik eine gute und nützliche Näherung.

→ Betrachten im Folgenden beides.

2) Für Mikrozustände (Klassische und QM) benutzen wir die Terminologie:

(i) Reiner Zustand $\Leftrightarrow$ Mikrozustand ist vollständig festgelegt

(ii) Gemischter Zustand $\Leftrightarrow$ Nur eine Wahrscheinlichkeitsverteilung von reinen Zuständen ist bekannt.

→ Gegenstand der SM.

1.1 Klassische Mechanik

4

In der Hamilton'schen Formulierung gilt:

(i) Reiner Zustand

$\hat{=}$ ein Punkt im Phasenraum $\mathbb{P}$:

$$(q_i, p_i) \equiv (q, p) \in \mathbb{P}$$

$$(i=1, \dots, 3N)$$

($\hat{=}$ ein vollständiger Satz von Anfangswerten)

(ii) Observable

$\hat{=}$ Reelle Funktionen auf dem Phasenraum

$$F: \mathbb{P} \rightarrow \mathbb{R}$$

(iii) Wert einer Observablen im reinen Zustand $(q, p) \in \mathbb{P}$

$$F(q, p)$$

(iv) Zeitentwicklung eines reinen Zustandes:

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (H: \mathbb{P} \rightarrow \mathbb{R} \text{ Hamiltonfunktion})$$

(v) Zeitentwicklung des Wertes einer Observablen ^S im reinen Zustand

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt} F(q(t), p(t)) &= \sum_i \frac{\partial F}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial F}{\partial p_i} \dot{p}_i \\ &= \sum_i \frac{\partial F}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial F}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \\ &= \{F, H\}(q(t), p(t))\end{aligned}$$

↑
Poissonklammer

(vi) Gemischter Zustand

$\hat{=}$ Eine Wahrscheinlichkeitsdichte $S(q, p)$ auf Γ mit:

(1.1)

1) $S(q, p) = \text{reell} \quad \forall (q, p) \in \Gamma$

2) $S(q, p) \geq 0 \quad \forall (q, p) \in \Gamma$

3) $\frac{1}{N! h^{3N}} \int_{\Gamma} d^{3N} q d^{3N} p S(q, p) = 1$

Zur Vermeidung
des Überzählens
bei identischen
Teilchen

1 QM-Zustand pro
Phasenraumvolumen $\Delta q \Delta p = h$
(siehe später)

Im Folgenden

$\Rightarrow \int_{\Gamma} d\Gamma S = 1$

$d\Gamma := \frac{d^{3N} q d^{3N} p}{N! h^{3N}}$

(1.2)

(→ Wahrscheinlichkeit, dass Mikrozustand zwischen $[q', q' + dq']$, $[p', p' + dp']$ ist, ist $g(q, p) d\Gamma$) 6

Spezialfall reiner Zustand:

$$g(q, p) = N! h^{3N} \delta^{(3N)}(q - q_0) \delta^{(3N)}(p - p_0)$$

(vii) Erwartungswert einer Observablen im gemischten Zustand:

(1.3)

$$\langle F \rangle_g = \int d\Gamma g(q, p) F(q, p)$$

(viii) Zeitentwicklung eines gemischten Zustands:

(1.4)

$$\frac{\partial g}{\partial t} = -\{g, H\}$$

(Liouville-Gl.)

(aus Kontinuitätsgl. für g)

1.2 Quantenmechanik

(i) Reine Zustände

^{normierte}
= Vektoren $|\psi\rangle$ eines Hilbertraums $\mathcal{H}$
(modulo Phasenfaktor) ($\langle \psi | \psi \rangle = 1$)

Äquivalente Beschreibung durch den Projektionsoperator

(1.5)

$$P_\psi := |\psi\rangle \langle \psi|$$

7

(ii) Observable

↪ Selbstadjungierte Operatoren

$$\hat{F}: \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H} \text{ mit } F^\dagger = F$$

(iii) Wert einer Observablen im reinen Zustand:

$$\begin{aligned} \underbrace{\langle \hat{F} \rangle_\psi}_{\text{QM Erwartungswert}} &= \langle \psi | \hat{F} | \psi \rangle = \sum_n \langle \psi | \hat{F} | n \rangle \underbrace{\langle n | \psi \rangle}_{\text{ONB}} \\ &= \sum_n \langle n | \psi \rangle \langle \psi | \hat{F} | n \rangle \\ &= \text{Sp}(P_\psi \hat{F}) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \boxed{\langle \hat{F} \rangle_\psi = \text{Sp}(P_\psi \hat{F})} \quad (1.6)$$

(iv) Zeitentwicklung eines reinen Zustandes

$$\boxed{i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle} \quad (1.7)$$

(v) Zeitentwicklung des Wertes einer Observablen im reinen Zustand:

$$\boxed{\frac{d}{dt} \langle \hat{F} \rangle_\psi = \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{F}, \hat{H}] \rangle_\psi} \quad (1.8)$$

(aus (1.7))

(vi) Gemischter Zustand :

8

Seien $|\psi_i\rangle$ ($i=1, \dots, r$) ein Satz
normierter, linear abhängiger
(nicht notwendigerweise orthogonaler)
Vektoren in $\mathcal{H}$ (nicht notwendigerweise
eine Basis).

Ein gemischter Zustand befinde
sich mit Wahrscheinlichkeiten P_i
($\sum_i P_i = 1$) im ~~gemischten~~ Zustand $|\psi_i\rangle$

$\Rightarrow$ Der mittlere Erwartungswert
einer Observablen $\hat{F}$ ist dann:

$$\begin{aligned}\langle \hat{F} \rangle &= \sum_i P_i \langle \hat{F} \rangle_{\psi_i} \stackrel{(1.6)}{=} \sum_i P_i S_P(\psi_i, \hat{F}) \\ &= S_P\left(\underbrace{\sum_i P_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i|}_{=: \mathcal{S}}, \hat{F}\right)\end{aligned}$$

Also, mit

$$(1.9) \quad \boxed{\mathcal{S} := \sum_i P_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i| = \sum_i P_i P_{\psi_i}}$$

$$(1.10) \quad \boxed{\langle \hat{F} \rangle = S_P(\mathcal{S}, \hat{F}) =: \langle \hat{F} \rangle_{\mathcal{S}}}$$

9
Ein ρ wie in (1.9) heißt ein

"statistischer Operator"

(alias "Dichtematrix" alias "Dichteoperator")

23.10.2017

[3]

1

Letztes Mal

① Reine und gemischte Zustände

1.1 Klassische Mechanik

Reiner Zustand: $\triangleq$ Punkt $(q, p) \in \mathbb{P}$

- Wert einer Observablen $F: \mathbb{P} \rightarrow \mathbb{R} : F(q, p)$
- Zeitentwicklung: $\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}$

Gemischter Zustand: $\triangleq$ Wahrscheinlichkeitsdichte
 $\rho(q, p)$ in $\mathbb{P}$ mit

$$\int_{\mathbb{P}} d\Gamma \rho(q, p) = 1, \quad d\Gamma = \frac{d^{3N}q d^{3N}p}{N! h^{3N}}$$

- Stat. Erwartungswert einer Observablen:

$$\langle F \rangle_{\rho} = \int_{\mathbb{P}} d\Gamma F(q, p) \rho(q, p)$$

- Zeitentwicklung: $\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\{\rho, H\}$

(Liouville-Gl.)

1.2 Quantenmechanik

2

Reiner Zustand: $\hat{=} |\psi\rangle \in \mathcal{H}$, $\langle\psi|\psi\rangle=1$
(modulo Phasenfaktor)

$$\hat{=} \boxed{P_\psi := |\psi\rangle\langle\psi|}$$

- QM Erwartungswert einer Observablen $\hat{F}: \mathcal{X} \rightarrow \mathcal{X}$

$$\boxed{\langle\hat{F}\rangle_\psi = \langle\psi|\hat{F}|\psi\rangle = \text{Sp}(P_\psi \hat{F})}$$

- Zeitentwicklung: $\boxed{i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle}$

Gemischter Zustand:

Seien $|\psi_i\rangle$ ($i=1, \dots, r$) die erlaubten Mikrozustände eines makroskopisch vollständig präparierten Makrosystems mit

- $\langle\psi_i|\psi_i\rangle=1$

- $\{|\psi_i\rangle\}$ ~~SO~~ lin. unabhängig

(Orthogonalität und Vollständigkeit sind möglich, werden aber nicht vorausgesetzt)

und seien p_i die Realisierungswahrscheinlichkeiten der $|\psi_i\rangle$ im vorliegenden Makrozustand.

$\Rightarrow$ Mittlerer Erwartungswert einer Observablen $\hat{F}$:

(1.10)
$$\begin{aligned} \langle \hat{F} \rangle &= \sum_i p_i \langle \hat{F} \rangle_{\psi_i} = \sum_i p_i S_P(P_{\psi_i} \hat{F}) = S_P \left[\left(\sum_i p_i P_{\psi_i} \right) \hat{F} \right] \\ &= S_P(S \hat{F}) =: \langle \hat{F} \rangle_S \end{aligned}$$

mit

~~(1.9)~~ (1.9)
$$S := \sum_i p_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i| = \sum_i p_i P_{\psi_i} \quad (\sum p_i = 1)$$

Ein S wie in (1.9) heißt

"statistischer Operator / Dichteoperator / Dichtematrix"

Äquivalente Definition

Ein Op. $S: \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$ ist ein statistischer Operator genau dann wenn

(1.11)
$$\begin{aligned} \text{(i)} \quad & S^\dagger = S \\ \text{(ii)} \quad & S \geq 0 : \Leftrightarrow \langle \psi | S | \psi \rangle \geq 0 \quad \forall |\psi\rangle \in \mathcal{H} \\ & \Leftrightarrow \text{Alle Eigenwerte von } S \text{ sind } \geq 0 \\ \text{(iii)} \quad & S_P S = 1 \end{aligned}$$

Äquivalenz von (1.9) und (1.11):

4

(1.9) $\Rightarrow$ (1.11):

(i) Folgt aus $P_i \in \mathbb{R}$

$$(ii) \langle \psi | S | \psi \rangle = \sum_i P_i \underbrace{\langle \psi | \psi_i \rangle \langle \psi_i | \psi \rangle}_{|\langle \psi | \psi_i \rangle|^2} \geq 0$$

$$(iii) S_P S = \sum_n \sum_i P_i \langle n | \psi_i \rangle \langle \psi_i | n \rangle \\ = \sum_i P_i \left(\underbrace{\sum_n \langle \psi_i | n \rangle \langle n | \psi_i \rangle}_{=\langle \psi_i | \psi_i \rangle = 1} \right) = \sum_i P_i = 1$$

(1.11) $\Rightarrow$ (1.9):

(i) $\Rightarrow S$ ist mit ONB $|n\rangle$ diagonalisierbar
und hat reelle Eigenwerte
(ciii) garantiert Diskrettheit d. Spektrums)

~~(i)~~ $\Rightarrow S = \sum_n P_n |n\rangle \langle n|, P_n \in \mathbb{R}$

$$(ii) \xRightarrow{|\psi\rangle = |n\rangle} 0 \leq \langle n | S | n \rangle = \sum_{n'} P_{n'} \underbrace{\langle n | n' \rangle \langle n' | n \rangle}_{\delta_{nn'}} \\ = P_n$$

$$(iii) \Rightarrow 1 = S_P S = \sum_{n'} \sum_n P_n \underbrace{\langle n' | n \rangle \langle n | n' \rangle}_{\delta_{nn'}} = \sum_n P_n$$

Bem.:

S beschreibt reinen Zustand $\Leftrightarrow S^2 = S$

$$\Leftrightarrow P_m = \begin{cases} 1 & \text{für ein } n \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Beweis:

$$\left(\sum_n P_n |n\rangle \langle n| \right)^2 = \sum_n \sum_{n'} P_n P_{n'} |n\rangle \underbrace{\langle n | n' \rangle}_{\delta_{nn'}} \langle n'|$$

$$= \sum_n P_n^2 |n\rangle \langle n| \stackrel{!}{=} \sum_n P_n |n\rangle \langle n|$$

$$\Rightarrow P_n = 0 \text{ oder } 1$$

Zeitentwicklung eines gemischten Zustands:

(1.13)
$$\frac{dS}{dt} = -\frac{1}{i\hbar} [S, \hat{H}]$$

(Von-Neumann-Gl.)

(Folgt aus Schrödingergl. für die $|i\rangle$ bzw. $|n\rangle$)

1.3 Information und statistische Entropie

Frage: Welche Wahrscheinlichkeitsverteilung S (also ~~welche~~) ist für ein gegebenes Makro-system sinnvoll?

Betrachte z.B. die beiden gemischten Zustände:

$$S_A = \frac{1}{2} |1\rangle\langle 1| + \frac{1}{2} |2\rangle\langle 2|$$

$$S_B = \frac{99}{100} |1\rangle\langle 1| + \frac{1}{100} |2\rangle\langle 2|$$

$\Rightarrow S_B$ erlaubt eine genauere Vorhersage über den tatsächlichen Mikrozustand, enthält also mehr Information, ~~als S_A~~ , bzw. macht stärkere Annahmen als S_A .

~~S_A ist dagegen~~ ~~S_A ist~~ unbestimmter, "randomisierter" und hat einen größeren Informationsmangel, bzw. macht schwächere Annahmen.

Lassen makroskopische Messungen lediglich den Schluss zu, dass $|1\rangle$ oder $|2\rangle$ erlaubt sind, scheint S_A die plausible Annahme, da es keine ungerechtfertigten Zusatzannahmen macht.

⇒ Ein quantitatives Maß für die ⁷ Unbestimmtheit, bzw. den Informationsmangel einer Wahrscheinlichkeitsverteilung kann ein ^{hilfreiches} ~~wichtiges~~ Kriterium bei der Wahl eines geeigneten S sein.

Ein gutes Maß dieser Art ist die Statistische Entropie einer Dichtematrix $S = \sum_m P_m |m\rangle\langle m|$:

$$(1.14) \quad S := -k \sum_n P_n \ln P_n \stackrel{(*)}{=} -k \operatorname{Sp}(S \ln S) \quad \begin{matrix} = -k \langle \ln S \rangle \end{matrix}$$

(Statistische Entropie einer Dichtematrix)

Zu (*):

$$\begin{aligned} \operatorname{Sp}(S \ln S) &= \sum_m \langle m | \left(\sum_e P_e |e\rangle\langle e| \right) \left(\sum_n \ln P_n |n\rangle\langle n| \right) |m\rangle \\ &= \sum_m \sum_e \sum_n P_e \ln P_n \delta_{me} \delta_{en} \delta_{mm} \\ &= \sum_n P_n \ln P_n \end{aligned}$$

Bemerkungen :

8

- 1) Für Gleichgewichtszustände ist S auch die aus $\delta Q = T ds$ bestimmte Entropie aus der phänomenologischen Thermodynamik, sofern man setzt:

$$k = k_B = 1,38 \times 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

(Mehr dazu später) (Boltzmann-Konstante)

- 2) Eine Entropie wie in (1.14) lässt sich für jede diskrete Wahrscheinlichkeitsverteilung $\{P_n\}$ definieren. In der Informationstheorie wählt man ~~meist~~

$$k=1 \text{ und } \ln \rightarrow \log_2$$

und definiert

$$(1.15) \quad S' := - \sum_n P_n \log_2 P_n = \frac{1}{k_B \ln 2} S$$

Letztes Mal:

Statistische Entropie einer Dichtematrix

$$S = \sum_n P_n \ln \frac{1}{P_n} :$$

$$(1.14) \quad S := -k \sum_n P_n \ln P_n = -k \operatorname{Sp}(S \ln S)$$

Bemerkungen :

1) Für Gleichgewichtszustände (siehe später) gilt:

$$S = S_{\text{Thermo}} \quad \text{falls } \underbrace{k = k_B}_{\text{im Folgenden stets angenommen}}$$

2) Für beliebige diskrete Wahrscheinlichkeitsverteilungen $\{P_n\}$ definiert man in der Informationstheorie häufig:

~~$$S = k_B \ln 2$$~~

$$(1.15) \quad S' = -\sum_n P_n \log_2 P_n = \frac{1}{k_B \ln 2} S$$

("shannon'sche Informationsentropie")

Interpretation von S' :

Eintreten eines Zufallsereignisses m
 liefert im Mittel gerade S' Bits an
 Informationsgewinn.

Illustration:

Betrachte Zufallsereignisse $\{m\}$ mit
 Eintrittswahrscheinlichkeiten P_m der folgenden
 Form:

(i) $P_1 = \frac{1}{2}, P_2 = \frac{1}{2}$ (z.B. Münzwurf)

$\Rightarrow$ Eintreten des Ereignisses $m=1, 2$
 ergäbe jeweils den Infogewinn

1 Bit $= -\log_2 \frac{1}{2} = -\log_2 P_m$
 (z.B. "Kopf oder Zahl")

(ii) $P_1 = \frac{1}{4}, P_2 = \frac{1}{4}, P_3 = \frac{1}{4}, P_4 = \frac{1}{4}$ (z.B. Tetraederwurf)

$\Rightarrow$ Eintreten eines Ereignisses $m=1, \dots, 4$
 ergäbe ^{jeweils} den Infogewinn

2 Bits $= -\log_2 \frac{1}{4} = -\log_2 P_m (m=1, 2, 3, 4)$

Nötig zur Festlegung
 von $m \in \{1, 2, 3, 4\}$

$$(iii) P_1 = \frac{1}{4}, P_2 = \frac{1}{4}, P_3 = \frac{1}{2}$$

3

Welcher Infogewinn ergäbe sich jetzt bei Eintreten von $m = 1, 2, 3$?

Betrachte hierzu:

$$\underbrace{P_1 \text{ oder } 2}_{1'} = \frac{1}{2}, P_3 = \frac{1}{2}$$

analog zu (i) $\Rightarrow$ Ereignis 3 ergibt 1 Bit $= -\log_2 P_3$ Infogewinn
 Ereignis 1' " " $= -\log_2 P_{1'}$ Infogewinn

Unterscheiden von 1 und 2 innerhalb von 1' bräuhete noch ein Bit

$\Rightarrow$ Ereignis 1 ergibt insgesamt 2 Bits $= -\log_2 P_1$ Infogewinn
 " 2 " " $= -\log_2 P_2$ Infogewinn

$\Rightarrow$ Für jedes P_m gilt also wieder:

Infogewinn bei Eintritt von $m = -\log_2 P_m$

$$\Rightarrow S' = - \sum_n P_n \log_2 P_n = \cancel{\frac{1}{2} \log_2 \frac{1}{2}} \quad \text{Koll. 2S'}$$

= der mit den Eintrittswahrscheinlichkeiten gewichtete Infogewinn in Bits

= der durchschnittliche Infogewinn in Bits.

Für den Fall (iii):

$$\begin{aligned} S' &= -(P_1 \log_2 P_1 + \dots + P_3 \log_2 P_3) \\ &= \frac{1}{4} \cdot 2 + \frac{1}{4} \cdot 2 + \frac{1}{2} \cdot 1 = \frac{3}{2} \text{ Bits} \end{aligned}$$

(Ergibt sinn, denn in 50% der Fälle ($n=1,2$) gewinnt man 2 Bits und in 50% ($n=3$) 1 Bit.)

$\Rightarrow$ Die statistische Entropie S ^{= Koll. 2S'} ist analog ein Maß für den mittleren Informationsgewinn, den eine Bestimmung des Mikrozustandes mit sich brächte, bzw. für den mittleren Informationsmangel oder den Grad der Unbestimmtheit ^{des Mikrozustandes} ohne eine solche Bestimmung.

Weitere Eigenschaften von S (bzw. S')

S

1) $\boxed{S \geq 0}$ (1.16)

(Denn $-P_n \underbrace{\ln P_n}_{\leq 0, \text{ da } P_n \leq 1} \geq 0$)

(Diskrettheit der Wahrscheinlichkeitsverteilung wichtig!)
siehe unten

2) Verschwindende Wahrscheinlichkeiten
 $P_n = 0$ tragen nicht zu S bei, da

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \epsilon \ln \epsilon = 0$$

~~auftretende Zustände tragen zu~~

3) Für reine Zustände $P_n = \begin{cases} 1 & \text{für } n=n_* \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$
gilt:

$$S[S] = -k_B \sum_n P_n \ln P_n \stackrel{2)}{=} -k_B \underbrace{P_{n_*}}_1 \underbrace{\ln P_{n_*}}_0$$

$$\Rightarrow \boxed{S[S_{\text{rein}}] = 0} \quad (1.17)$$

(Reine Zustände (bzw. sichere Ereignisse) haben keinen Infomangel)

4) Für unabhängige Teilsysteme ist
 S additiv:

z.B. Teilsystem 1: M Zustände $|m\rangle$ mit
Wahrscheinlichkeiten P_m ($\sum_{m=1}^M P_m = 1$)

Teilsystem 2: N Zustände $|n\rangle$ mit
Wahrscheinlichkeiten q_n ($\sum_{n=1}^N q_n = 1$)

6

Unabhängigkeit: $P_{\text{system 1 in } |m\rangle \text{ und system 2 in } |n\rangle} = P_m \cdot q_n$

$$\begin{aligned}
 \Rightarrow S_{\text{ges}} &= -k_B \left(\sum_{m=1}^M \sum_{n=1}^N P_m q_n \ln(P_m q_n) \right) \\
 &= -k_B \sum_{m=1}^M \sum_{n=1}^N P_m q_n (\ln P_m + \ln q_n) \\
 &= -k_B \left[\underbrace{\sum_{m=1}^M P_m \ln P_m}_{1} \underbrace{\left(\sum_{n=1}^N q_n \right)}_1 + \sum_{n=1}^N q_n \ln q_n \underbrace{\left(\sum_{m=1}^M P_m \right)}_1 \right] \\
 &= S_1 + S_2,
 \end{aligned}$$

5) Bei Gleichverteilung $P_m = P_{m'} \quad \forall m, m' = 1, \dots, M$
~~von~~ gilt: $P_m = \frac{1}{M}$

$$S = -k_B \sum_{m=1}^M P_m \ln P_m = -k_B$$

Bei Gleichverteilung, $P_m = \frac{1}{M} \quad \forall m = 1, \dots, M$,
 gilt:

$$S = -k_B \sum_{m=1}^M P_m \ln P_m = -k_B M \cdot \left(\frac{1}{M} \ln \frac{1}{M} \right)$$

$$\Rightarrow \boxed{S = k_B \ln M} \quad (1.18)$$

(Entropie bei M gleichwahrscheinlichen
 Mikrozuständen)

7

6) Für einen gegebenen Satz von M Mikrozuständen $|m\rangle^{(m=1, \dots, M)}$ hat die Gleichverteilung $P_m = \frac{1}{M} \quad \forall m=1, \dots, M$ die größte Entropie.

(Intuitiv klar, da sie die wenigsten Zusatzannahmen macht, also maximaler Unbestimmtheit entspricht.)

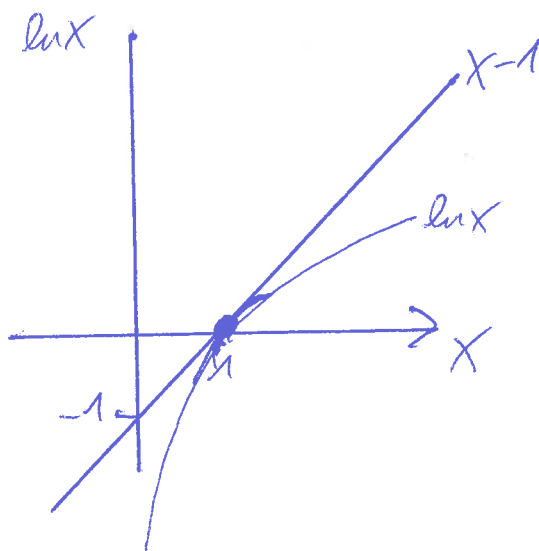
Beweis:

Basiert auf

$$\ln x \leq x - 1 \quad \forall x > 0$$

$$\text{mit } \ln x = x - 1 \Leftrightarrow x = 1$$

(1.19)



Im Detail:

- Es gilt (1.18): $S[\text{Gleichverteilung}] = K_B \ln M$

• Sei $\rho = \sum_{n'=1}^M P_{n'} |n'\rangle\langle n'|$

8

eine beliebige Dichtematrix im selben Hilbertraum (mit möglicherweise anderer ONB $|n'\rangle$ als "Gleichverteilung").

$$\Rightarrow S[\rho] = +k_B \sum_{n'=1}^M P_{n'} \ln\left(\frac{1}{P_{n'}}\right) = k_B \sum_{n'=1}^M P_{n'} \left(\underbrace{\ln\left(\frac{1}{P_{n'} M}\right)}_{(1.0) \leq \frac{1}{P_{n'} M} - 1} + \ln M \right)$$

$$\leq k_B \sum_{n'=1}^M P_{n'} \left(\frac{1}{P_{n'} M} - 1 + \ln M \right) = k_B \left(\frac{M}{M} - 1 + \ln M \right) = k_B \ln M$$

$$\Rightarrow S[\rho] \leq S[\text{Gleichverteilung}]$$

$$(S[\rho] = S[\text{Gleichverteilung}]) \Leftrightarrow \rho = \sum_{n'=1}^M \frac{1}{M} |n'\rangle\langle n'| \Rightarrow \text{Gleichverteilung}$$

7) Für eine klassische Wahrscheinlichkeitsverteilung $\rho = \sum_{i=1}^N p_i \delta_{i,j}$ auf $\mathbb{P}$ setzen wir

$$S[\rho] = -k_B \int_{\mathbb{P}} d\Gamma \rho(q,p) \ln \rho(q,p) \quad (1.20)$$

Achtung: Bei sehr scharf lokalisierten kontinuierlichen Wahrscheinlichkeitsverteilungen kann diese Entropie negativ werden!
 → klass. Mechanik ungültig → Wahrscheinlichkeit

30.10.2027

[5]

1

② Gleichgewichtsgesamtheiten

Hauptfokus dieser Vorlesung:

Makrosysteme in Gleichgewichtszuständen:

Gleichgewichtszustände:

- Alle makroskopischen Größen sind zeitunabhängig ($\Leftrightarrow$ "stationarität")
- Kein makroskopischer Transport von Energie oder Materie
(also insbes. auch keine makroskopischen stationären Ströme)

Bem.:

Die Mikrozustände eines makroskopischen Gleichgewichtszustandes sind i.A. nicht zeitunabhängig

Die Erfahrung zeigt:

- Isolierte Makrosysteme streben i.d.R. einem Gleichgewichtszustand entgegen
- Zur vollständigen Beschreibung solcher Gleichgewichtszustände genügen i.d.R. wenige makroskopische Messgrößen (z.B. E, V, N)

Unser Ziel in diesem Kapitel:

Gegeben:

- Ein Makrosystem im Gleichgewicht,
spezifiziert durch vollständigen
satz makroskopischer Messgrößen
- Ein Modell für die Mikrobestandteile

→ ~~Gesucht~~ Finde:

Eine geeignete Wahrscheinlichkeits-
Verteilung ρ für die Mikrozustände

~~(das eigentliche stark unterbestimmt)~~

Hierbei ist die folgende Unterscheidung
zweier Typen makroskopischer Messgrößen
sinnvoll:

Typ I: Exakt vorgegebene Parameter, die
den erlaubten Hilbert- oder Phasenraum
bestimmen/einschränken

- z.B.
- Spin der Teilchen
 - Gefäßvolumen und -form
 - Gesamtenergie eines isolierten Systems
 - Teilchenzahl eines abgeschlossenen Systems

↳ $\mathcal{H}_{\text{erlaubt}} = \mathcal{U}(\mathcal{CH})$, $\mathcal{P}_{\text{erlaubt}} = \mathcal{U}(\mathcal{CP})$

Typ II: Größen F_i ($i=1, \dots, n$), die nur im Mittel festgelegt sind, und um einen Durchschnittswert fluktuieren können.

- z.B.
- Spinrichtung eines einzelnen Gitteratoms im Festkörper
 - Gefäßvolumen ^{bei} beweglichem Deckel



- Energie eines Systems im Kontakt mit einem Wärmebad.
- Teilchenzahl eines offenen Systems im Kontakt mit einem Teilchenreservoir.

↳ Zwangsbedingungen der Form

$$\langle \hat{F}_i \rangle_S = \text{Sp}(S \hat{F}_i) \stackrel{!}{=} f_i$$

$$\text{bzw. } \langle F_i \rangle_S = \int d\Gamma S F_i \stackrel{!}{=} f_i$$

↳ Einschränkungen an S auf $\mathcal{U}$

Drei besonders wichtige Beispiele:

- Mikrokanonische Gesamtheit ($\rightarrow$ Nur Typ I)
(E, V, N) fest $\rightarrow S_{MK}$ (Abschnitt 2.1)

- Typ I+II {
- Kanonische Gesamtheit
($\langle E \rangle, V, N$) vorgegeben $\rightarrow S_K$ (Abschnitt 2.3)
 - Großkanonische Gesamtheit
($\langle E \rangle, V, \langle N \rangle$) vorgegeben $\rightarrow S_{GK}$ (Abschnitt 2.4)

Problem: ~~Makrodaten~~ S scheint durch Makrodaten unterbestimmt

$\rightarrow$ Eine natürliche Annahme für Gleichgewichtszustände:

(*) Unter allen möglichen S , die mit einem gegebenen vollständigen Satz makroskopischer Messgrößen (Typ I und/oder Typ II) kompatibel sind, wählen wir denjenigen mit der größtmöglichen statistischen Entropie $S[S]$.

(Postulat der max. stat. Entropie)

Jede andere Wahl ~~Annahme~~ ^{Entscheidung} nähme
implizit das Vorhandensein einer
(nicht von Messdaten gestützten)
Extrainformation über den Mikro-
Zustand an.

∃ noch weitere gute Argumente für (*)
(siehe später)

2.1 Die mikrokanonische Gesamtheit

Betrachte:

Ein abgeschlossenes System mit festen
 E, V, N und ohne weitere Erhaltungsgrößen

→ Nur Typ I observable.

→ • $\mathcal{H}$, bzw. $\mathcal{P}$ werden eingeschränkt
auf den Unterraum $\mathcal{U}$, der durch
die vorgegebenen Werte für E, V, N
definiert ist.

• Keine sonstigen makroskopischen
Einschränkungen auf $\mathcal{U}$.

→ Natürlichste Annahme:

6

$$(2.1) \quad \boxed{\rho = \rho_{\text{Gleichverteilung auf } \mathcal{U}} =: \rho_{\text{MK}}} \\ \text{("MK" = "Mikrokanonisch")}$$

Begründung 1:

$\rho_{\text{Gleichverteilung auf } \mathcal{U}}$ maximiert gerade S auf $\mathcal{U}$ (siehe letzte Vorlesung), macht also außer $(E, V, N) = \text{Fest}$ als einziges ρ auf $\mathcal{U}$ keine (ungerechtfertigten) Zusatzannahmen ($\hookrightarrow$ Postulat (*))

Begründung 2:

$$\text{Gleichgewicht} \Rightarrow \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \stackrel{\text{Liouville von Neumann}}{\iff} \begin{cases} \{\rho, H\} = 0 \\ [\rho, \hat{H}] = 0 \end{cases}$$

$\Rightarrow \rho$ ist eine Funktion der Erhaltungsgrößen (also hier von H und N). Da $H = E, N = \text{const.}$ auf $\mathcal{U}$, muss also auch die Wahrscheinlichkeitsverteilung auf $\mathcal{U}$ konstant sein.

Präzisierung von (2.1):

(i) Klassische Mechanik:

Im idealisierten Fall verschwindender Energieunschärfe: $\mathcal{U}^{\text{id}} = \{(q, P) \in \Gamma \mid H(q, P) = E\}$
Erlaubter Phasenraum $\hookrightarrow$ Bild.

2.2a)

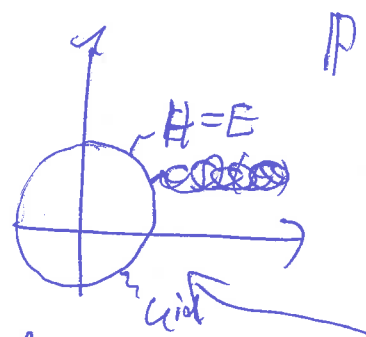
$$S_{MK}^{id}(q, p) = \frac{1}{\Omega(E)} \delta(H(q, p) - E)$$

mit

$$\Omega(E) := \int d\Gamma \delta(H(q, p) - E)$$

(2.2b)

$$\frac{d^{3N}q d^{3N}p}{N! h^{3N}}$$



= (6N-1)-dim. Volumen der Hyperfläche
 $H(q, p) = E$ in $\mathbb{P}$.

Bem.:

(i) Das ^{feste} Volumen V lässt sich entweder
 über ~~das~~ ^{ein entsprechend eingeschränktes} $S d^{3N}q$ -Integral oder ein
 steil ansteigendes Gefäßwandpotential
 in $H(q, p)$ implementieren.

(ii) $N = \text{Fest}$ ist über die Verwendung
 des N -Teilchen-Phasenraum mit
 $d\Gamma = \frac{d^{3N}q d^{3N}p}{N! h^{3N}}$ berücksichtigt,

→ Unser Fokus hier ist deshalb E .

mit C

2.11.2017

(6)

1

Letztes Mal:

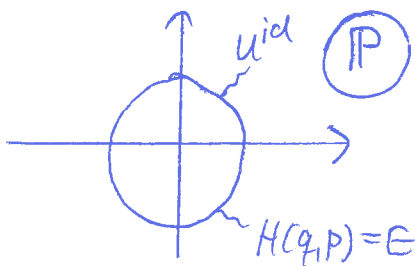
2.1 Mikrokkanonische Gesamtheit

- Abgeschlossenes System mit $(E, V, N) = \text{fest.}$
($\rightarrow$ Nur Typ I Observable)
 $\hookrightarrow$ Einschränkung auf $U \subset \begin{cases} \mathbb{P} \text{ (klass. Mech.)} \\ \mathcal{H} \text{ (QM)} \end{cases}$
- $\rho_{MK} = \rho_{\text{Gleichverteilung auf } U}$

2.1.1 Klassische Mechanik

Idealisierter Fall: E exakt bekannt

$$\Rightarrow U^{\text{id}} = \{(q, p) \in \mathbb{P} \mid H(q, p) = E\}$$



$\nwarrow$ $(6N-1)$ -dim UMF
von $\mathbb{P}$

(2.2a)

$$\rho_{MK}^{\text{id}}(q, p) = \frac{1}{\Omega(E)} \delta(H(q, p) - E)$$

(2.2b)

$$\Omega(E) := \int_{\mathbb{P}} d\Gamma \delta(H(q, p) - E) = \frac{V_{6N-1}(U^{\text{id}})}{N! h^{3N}}$$

$$\Rightarrow \int_{\mathbb{P}} d\Gamma \rho_{MK}^{\text{id}} = 1$$

Bemerkungen:

(i) $V = \text{Fest}$: $\left\{ \begin{array}{l} - \text{Einschränkung von } \int d^3q \text{ auf} \\ \text{Gefäßinneres} \\ \text{oder} \\ - H(q,p) \ni \text{steiles Wandpotential} \\ \text{(Siehe unten)} \end{array} \right.$

(ii) $N = \text{Fest}$: $\mathcal{P} = \mathcal{P}_N$ (N -Teilchen-Phasenraum)

(iii) Ein unschöner Aspekt von $S_{\text{mik}}^{\text{id}}$:

Ein ~~Q~~ mit $\frac{1}{N! h^{3N}}$ normiertes zugängliches,

$\mathcal{P}$

 $6N$ -dim. Phasenraumvolumenentsprache
 semiklassisch der Zahl der zugrunde-
 liegenden QM Mikrozustände. U^{id} ist
 aber nur $(6N-1)$ -dimensional!

$\Rightarrow \Omega(E) = \frac{\text{Vol}_{6N-1}(U^{\text{id}})}{N! h^{3N}}$ ist nicht dimensionslos
 $([\Omega(E)] = \frac{1}{\text{Energie}})$ da $\Omega(E) = \underbrace{\int d\Gamma}_{\text{dimensionslos}} \underbrace{\delta(H-E)}_{\frac{1}{\text{Energie}}}$
 und daher auch keine Zustandsanzahl.

Zum "Zählen" von Mikrozuständen (z.B. für die Entropie) ist es zweckmäßiger, mit $6N$ -dim. erlaubten Phasenraumbereichen zu arbeiten. Dies wird durch eine makroskopisch irrelevante (und phys. ohnehin unvermeidbare) zugelassene Energieunschärfe $\Delta \ll E$ erreicht:

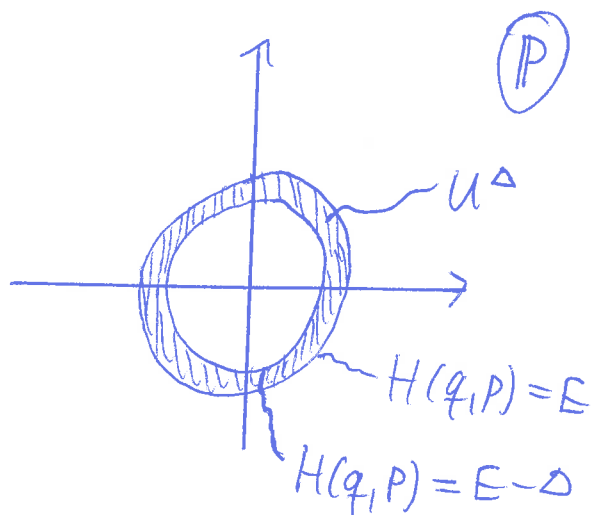
↳ keine Fluktuation im Sinne von Typ II Observablen!

Fall mit Energieunschärfe:

3

E ist exakt erhalten, aber nur ~~nur~~ ^(System immer noch abgeschlossen!) bis auf Δ bekannt.

$$\Rightarrow \text{Erlaubter Phasenraum} =: \mathcal{U}^\Delta = \{(q, p) \mid E - \Delta \leq H(q, p) \leq E\} \quad (2.3)$$



Seien:

$$(2.4a) \quad \bullet \quad \mathcal{S}^\Delta(H(q, p) - E) := \begin{cases} 1 & \text{Für } (q, p) \in \mathcal{U}^\Delta \Leftrightarrow E - \Delta \leq H(q, p) \leq E \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

= charakterist. Fktn. von $\mathcal{U}^\Delta$

$$(2.4b) \quad \bullet \quad \Phi^\Delta(E) := \int_{\mathcal{U}^\Delta} d\Gamma = \int_{\mathcal{P}} d\Gamma \mathcal{S}^\Delta(H(q, p) - E) = \frac{\text{Vol}_{6N}(\mathcal{U}^\Delta)}{N! h^{3N}}$$

Dann ist:

$$(2.5) \quad \rho_{mn}^\Delta(q, p) := \rho_{\text{Gleichverteilung auf } \mathcal{U}^\Delta} = \frac{1}{\Phi^\Delta(E)} \mathcal{S}^\Delta(H(q, p) - E)$$

$$(\Rightarrow \int_{\mathcal{P}} d\Gamma \rho_{mn}^\Delta = 1)$$

Bemerkungen:

$$(i) \left. \begin{aligned} \lim_{\Delta \rightarrow 0} \frac{\phi^\Delta(E)}{\Delta} &= \Omega(E) \\ \lim_{\Delta \rightarrow 0} \frac{S^\Delta(H-E)}{\Delta} &= S(H-E) \end{aligned} \right\} \lim_{\Delta \rightarrow 0} S_{MK}^\Delta = \frac{1}{\Omega(E)} S(H-E) = S_{MK}^{icl}$$

$$(ii) \mathcal{U}^\Delta \text{ ist } (6N)\text{-dim. und } [\phi^\Delta(E)] = 1$$

$\Rightarrow \phi^\Delta(E)$ taugt im Gegensatz zu $\Omega(E)$ als semiklassisches Maß für die # der QM erlaubten Zustände
($\Omega(E)$ ist ^{nur} eine Zustandsdichte im Energierraum) $\int \Omega(E) dE = \# \text{ von } \mathcal{U}$

(iii) Wir lassen im Folgenden $\Delta \ll E$ endlich und arbeiten klassisch meist mit S_{MK}^Δ .
Für sehr große $N \rightarrow \infty$ (^{"thermodynamischer Limes"}) ist die Δ -Abhängigkeit von S_{MK}^Δ vernachlässigbar. (siehe 2.1.2)

Wir schreiben daher klassisch:

$$(2.6) \quad \boxed{S_{MK}(q, p) := S_{MK}^\Delta(q, p)}$$

2.1.2 Beispiel: Das klassische ideale Gas

Betrachte: N punktförmige Gasatome der Masse m im Gebiet $\mathcal{G} \subset \mathbb{R}^3$ mit Volumen $V = V(\mathcal{G})$.

"ideal": $\Leftrightarrow$ keine WW der Gasatome untereinander.

$$\Rightarrow H(q, p) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + V_{\text{Wand}}(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N)$$

$\parallel$
 $H(\vec{x}_i, \vec{p}_i)$

$\uparrow \quad \quad \uparrow$
 Positionen der Gasatome

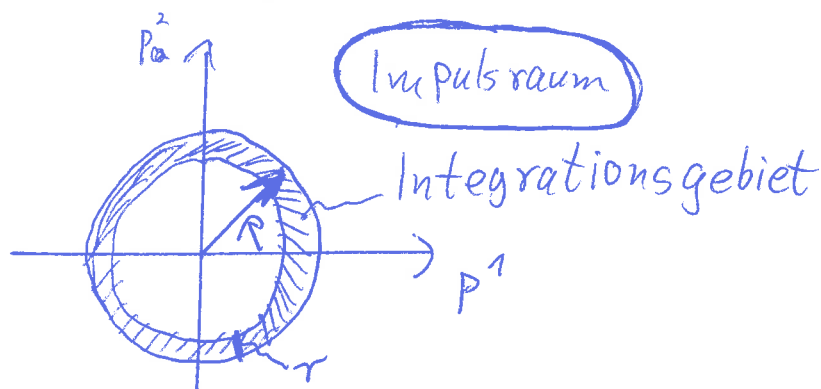
mit $V_{\text{Wand}} \equiv 0$ in G^N und steil ansteigend
an den Gefäßwänden

$\Rightarrow E - \Delta \leq H(q, p) \leq E$ ist nur für $\vec{x}_i \in G$
erfüllbar $\Rightarrow$ Atome effektiv in G eingeschlossen

$$\Rightarrow \phi^N(E) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int_{G^N} d^{3N}x d^{3N}p = \frac{1}{N! h^{3N}} \underbrace{\left(\int_G d^3x_1 \right)}_{V(G)} \dots \underbrace{\left(\int_G d^3x_N \right)}_{V(G)} \int_{E-\Delta \leq \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} \leq E} d^{3N}p$$

$$= \frac{V^N}{N! h^{3N}} f(E)$$

$f(E) = 3N$ -dim. Volumen einer $3N$ -dim.
Kugelschale mit Radius $R = \sqrt{2mE}$
und Dicke $r := \sqrt{2m\Delta} \ll R$



$$\Rightarrow f(E) = \underbrace{\text{Vol}_{3N}(R)}_{\text{Volumen einer } 3N\text{-dim. Vollkugel } B^{3N} \text{ mit Radius } R} - \text{Vol}_{3N}(R-r)$$

Nun ist:

6

$$\text{Vol}_{\mathbb{B}^D}(R) = \alpha(D) R^D$$

$$\text{mit } \alpha(D) = \frac{\pi^{D/2}}{\Gamma(D/2 + 1)} \stackrel{D \text{ gerade}}{\underset{=}{\frac{\pi^{D/2}}{(D/2)!}}}$$

(2.7)

$$(\text{Beispiel: } D=2 \Rightarrow \text{Vol}_{\mathbb{B}^2} = \alpha(2) R^2 = \frac{\pi}{1!} R^2 = \pi R^2)$$

$\nwarrow$ Vollkreis

$$\begin{aligned} \Rightarrow \text{Vol}_{\mathbb{B}^D}(R) - \text{Vol}_{\mathbb{B}^D}(R-r) &= \alpha(D) (R^D - (R-r)^D) \\ &= \alpha(D) R^D \left(1 - \left(1 - \frac{r}{R}\right)^D\right) \end{aligned}$$

Nun ist:

$$\left(1 - \frac{r}{R}\right)^D = \exp\left[D \underbrace{\ln\left(1 - \frac{r}{R}\right)}_{\approx -\frac{r}{R} + O\left(\left(\frac{r}{R}\right)^2\right)}\right]$$

< 0 Für $r \ll R$, r endlich

$$\Rightarrow \lim_{\substack{D \rightarrow \infty \\ \frac{r}{R} \text{ fest}}} \left(1 - \frac{r}{R}\right)^D = 0$$

$$\Rightarrow \text{Vol}_{\mathbb{B}^D}(R) - \text{Vol}_{\mathbb{B}^D}(R-r) \xrightarrow[\frac{r}{R} \ll 1, \text{ fest}]{D \rightarrow \infty} \text{Vol}_{\mathbb{B}^D}(R)$$

$\Rightarrow$ Das Volumen hochdimensionaler Vollkugeln ist fast komplett ~~an~~ unter der Oberfläche konzentriert.

6.11.2017

[7]

1

Letztes Mal:

Klassische mikrokanonische Gesamtheit

Idealisierter Fall:

$$\mathcal{U}^{\text{id}} = \{ (q, p) \in \mathbb{P} \mid H(q, p) = E \}$$

$$S_{\text{mik}}^{\text{id}}(q, p) = \frac{1}{\mathcal{Q}(E)} \delta(H(q, p) - E)$$

$$\mathcal{Q}(E) = \int_{\mathbb{P}} d\Gamma \delta(H(q, p) - E) = \frac{\text{Vol}_{6N-1}(\mathcal{U}^{\text{id}})}{N! h^{3N}}$$

Fall mit Energieunschärfe

$$\mathcal{U}^{\Delta} = \{ (q, p) \in \mathbb{P} \mid E - \Delta \leq H(q, p) \leq E \} \quad (\Delta \ll E)$$

$$S^{\Delta}(q, p) = \frac{1}{\Phi^{\Delta}(E)} \delta^{\Delta}(H(q, p) - E)$$

$$= \begin{cases} 1 & \text{für } (q, p) \in \mathcal{U}^{\Delta} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

$$\Phi^{\Delta}(E) = \int_{\mathbb{P}} d\Gamma \delta^{\Delta}(H(q, p) - E) = \int_{\mathcal{U}^{\Delta}} d\Gamma = \frac{\text{Vol}_{6N}(\mathcal{U}^{\Delta})}{N! h^{3N}}$$

$\approx$ # der QM
Mikrozustände

$$S_{\text{mik}}(q, p) := S_{\text{mik}}^{\Delta}(q, p) \quad \left(\begin{array}{l} \text{da } \Delta\text{-Abhängigkeit i.d.R. vernachlässigbar} \\ \text{Für } N \text{ sehr groß} \end{array} \right)$$

Beispiel: Klassisches ideales Gas

2

$$(2.8) \quad \phi^\Delta(E) \approx \left(\frac{V}{N}\right)^N e^{\frac{5}{2}N} \left(\frac{4\pi m E}{3N h^2}\right)^{\frac{3N}{2}} \cdot \frac{\sqrt{2}}{2\pi N \sqrt{3}}$$

wobei

$$(2.9) \quad \Omega(E)\Delta \underset{\Delta \ll E}{\approx} \phi^\Delta(E) = \phi(E) - \phi(E-\Delta) \underset{\substack{N \text{ sehr groß} \\ \Delta \ll E}}{\approx} \phi(E) = \int d\Gamma$$

$\approx$ # der QM Mikrozustände
mit ~~$E_n \leq E$~~ $E_n \leq E$

Bemerkungen:

(i) Gl. (2.8) scheint $\lim_{\substack{N \rightarrow \infty \\ E, V \text{ fest}}} \phi^\Delta(E) = 0$ zu suggerieren.

Dies ist jedoch ein ^(physikalischer) Trugschluss ($\rightarrow$ Üblatt 4)

(ii) Der Normierungsfaktor $\frac{1}{N! h^{3N}}$ in $d\Gamma$ gilt bei ununterscheidbaren Teilchen in 3D. Bei unterscheidbaren Mikrobestandteilen ~~und~~ und/oder bei $\dim \mathbb{P} \neq 6N$ gelten entsprechend andere Normierungsfaktoren ($\rightarrow$ Üblatt 3)

Idealisierter Fall: E exakt bekannt

$$U^{\text{id}} = \{ |\psi\rangle \in \mathcal{H} \mid \hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle \}$$

$$S_{\text{mk}}^{\text{id}} = \frac{1}{\Omega(E)} \underbrace{\delta(\hat{H} - E)}$$

$:=$ Projektor auf $U^{\text{id}} \subset \mathcal{H}$

$$\begin{aligned} \Omega(E) &:= \text{Sp}(\delta(\hat{H} - E)) = \# \text{ der Basiszustände mit Energie } E \\ &= \dim_{\mathbb{C}} U^{\text{id}} \\ &= \text{Entartungsgrad von } E \end{aligned}$$

Im Gegensatz zur klassischen Mechanik ist $\Omega(E)$ hier eine dimensionslose Zustandsanzahl (und keine Zustandsdichte), die z.B. zur Entropieberechnung direkt benutzt werden kann (siehe unten).

Fall mit Energieunschärfe, (Auch in der QM gelegentlich nützlich)

$$S_{\text{mk}}^{\Delta} := \frac{1}{\Phi^{\Delta}(E)} \underbrace{\delta^{\Delta}(\hat{H} - E)}$$

Projektor auf U^{Δ}

$$U^{\Delta} := \text{Span}_{\mathbb{C}} \{ |n\rangle \in \mathcal{H} \mid \hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle \text{ mit } E - \Delta \leq E_n \leq E \}$$

$$\begin{aligned} \Phi^{\Delta}(E) &= \text{Sp}(\delta^{\Delta}(\hat{H} - E)) = \# \text{ d. Basiszustände } |n\rangle \text{ mit } E - \Delta \leq E_n \leq E \\ &= \dim_{\mathbb{C}} U^{\Delta}. \end{aligned}$$

2.1.4 Entropie in der mikrokanonischen Gesamtheit ⁴

Wegen $S_{mk} = S_{\text{gleichverteilung auf } \mathcal{U}}$ gilt:

$$(2.12) \quad \boxed{S = k_B \ln M}$$

$M = \#$ der erlaubten ^{Basis} Zustände in $\mathcal{U}$.

QM:

$$(2.13) \quad \boxed{M = \dim_{\mathbb{C}} \mathcal{U} = \begin{cases} \Omega(E) & \text{Für } S_{mk}^{id} \\ \Phi^0(E) & \text{Für } S_{mk}^{\Delta} \end{cases}}$$

Klass. Mech.

$$(2.14) \quad \boxed{M = \Phi^0(E) \approx \Omega(E) \Delta}$$

$$\left(\begin{aligned} \text{Direkte Rechnung: } S &= -k_B \int_{\mathcal{P}} S_{mk} \ln S_{mk} d\Gamma = -k_B \int_{\mathcal{U}^{\Delta}} \frac{1}{\Phi^0(E)} \ln \left(\frac{1}{\Phi^0(E)} \right) d\Gamma \\ &= k_B \ln \Phi^0(E) \underbrace{\int_{\mathcal{U}^{\Delta}} \frac{1}{\Phi^0(E)} d\Gamma}_1 = k_B \ln \underbrace{\Phi^0(E)}_M \end{aligned} \right)$$

Beispiel Für (2.14): Klass. id. Gas

~~$$S = k_B \ln \Phi^0(E) = k_B \ln \left(\frac{1}{h^3} \int d^3x d^3p \delta(E - \frac{p^2}{2m}) \right) = k_B \ln \left(\frac{1}{h^3} \cdot 4\pi \int_0^{\sqrt{2mE}} p^2 dp \cdot \int d^3x \right)$$~~
~~$$S = k_B \ln \left(\frac{1}{h^3} \cdot 4\pi \cdot \frac{1}{3} \cdot (2mE)^{3/2} \cdot V \right)$$~~

$$S(E, V, N) = k_B \ln \phi^\Delta(E) \stackrel{(2.8)}{\approx} k_B \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi m E}{3N h^2} \right)^{3/2} e^{5/2} \right] + O(\ln N)$$

(Dies ist gerade die Sackur-Tetrode-Gl., Gl. (0.5))

Bemerkung:

Ohne den Faktor $\frac{1}{N!}$ in dT wäre in (2.18):

$$\phi_{\text{ohne } \frac{1}{N!}}^\Delta(E) = N! \phi^\Delta(E)$$

$$\Rightarrow S_{\text{ohne } \frac{1}{N!}} = S + k_B \ln N! \approx S + k_B (N \ln N - N)$$

Dies wäre im Widerspruch dazu, dass eine Verdoppelung des Systems ($N \rightarrow 2N, V \rightarrow 2V, E \rightarrow 2E$) zu einer Verdoppelung der Entropie führen sollte (siehe Additivität von S bei unabhängigen Teilsystemen), da

$$S \rightarrow 2S \quad (\text{wg } S \sim N \ln \left(\frac{V}{N} \cdot \left(\frac{E}{N} \right)^{3/2} \cdot c \right))$$

$$\text{aber } N \ln N \not\rightarrow 2N \ln N$$

$\Leftrightarrow$ "Gibbs'sches Paradoxon"

(Wird also durch QM Ununterscheidbarkeit aufgelöst)

2.1.5 Temperatur, Druck und chemisches Potential

(i) Systeme mit Energieaustausch

- Startpunkt: Zwei abgeschlossene Teilsysteme mit jeweils festen (E_1, V_1, N_1) bzw. (E_2, V_2, N_2) in separaten Ggw-Zuständen:

$$\boxed{E_1, V_1, N_1}$$

Abgeschlossen
+ im Ggw.

$$\boxed{E_2, V_2, N_2}$$

Abgeschlossen
+ im Ggw.

- Bringe Teilsysteme in thermischen Kontakt.

$V_1, N_1 \text{ Fest}$	$V_2, N_2 \text{ Fest}$
E_1	$E_2 = E - E_1$

Gesamtsystem
abgeschlossen

Wärmeleitende, materieundurchlässige,
orts feste Trennwand.

$$\Rightarrow E_1 \rightarrow E_1'$$

$$E_2 \rightarrow E_2'$$

$$\text{mit } E_1' + E_2' = E = E_1 + E_2$$

Energieaustausch bis ein neuer Gesamtgleichgewichtszustand entsteht.

- Frage: Was sind $E_1', E_2' = E - E_1'$ im neuen thermischen Gesamtgleichgewicht?

• Plausibelste Antwort:

Der wahrscheinlichste Endzustand ist derjenige mit der höchsten Gesamtzahl an Mikrozuständen, bzw. der mit der höchsten Gesamtentropie:

$$\# \text{ der Gesamtmikrozustände} = \Phi_{12}^{\Delta} \approx \Phi_1^{\Delta}(E_1', V_1, N_1) \cdot \Phi_2^{\Delta}(E - E_1', V_2, N_2)$$

$H_{12} = H_1 + H_2 + \overset{\text{klein}}{H_{\text{wand}}}$

⇒ Finde Maximum von Φ_{12}^{Δ} , bzw. von

$$S_{12} = k_B \ln \Phi_{12}^{\Delta} = S_1(E_1', V_1, N_1) + S_2(\underbrace{E - E_1'}_{E_2'}, V_2, N_2)$$

als Funktion von E_1' :

$$dS_{12} = \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1'} - \frac{\partial S_2}{\partial E_2'} \right) dE_1' \stackrel{!}{=} 0$$

$$\Rightarrow \boxed{\left. \frac{\partial S_1}{\partial E_1'} \right|_{E_1'} \stackrel{!}{=} \left. \frac{\partial S_2}{\partial E_2'} \right|_{E_2' = E - E_1}} \quad (2.16)$$

⇒ Die Größe $\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N = \text{const}}$ hat im Gleichgewicht für beide Teilsysteme denselben Wert und sollte ^{somit} eine Funktion dessen sein, was wir "Temperatur" nennen.

Vergleich mit dem 1. Hauptsatz der
Phänomenologischen Thermodynamik:

$$dE = \underbrace{T ds}_{\delta Q} + \underbrace{\delta A}_{=0 \text{ für } dV=0=dN}$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{1}{T} := \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N = \text{const.}}} \quad (2.17)$$

Def. der
Absoluten Temperatur

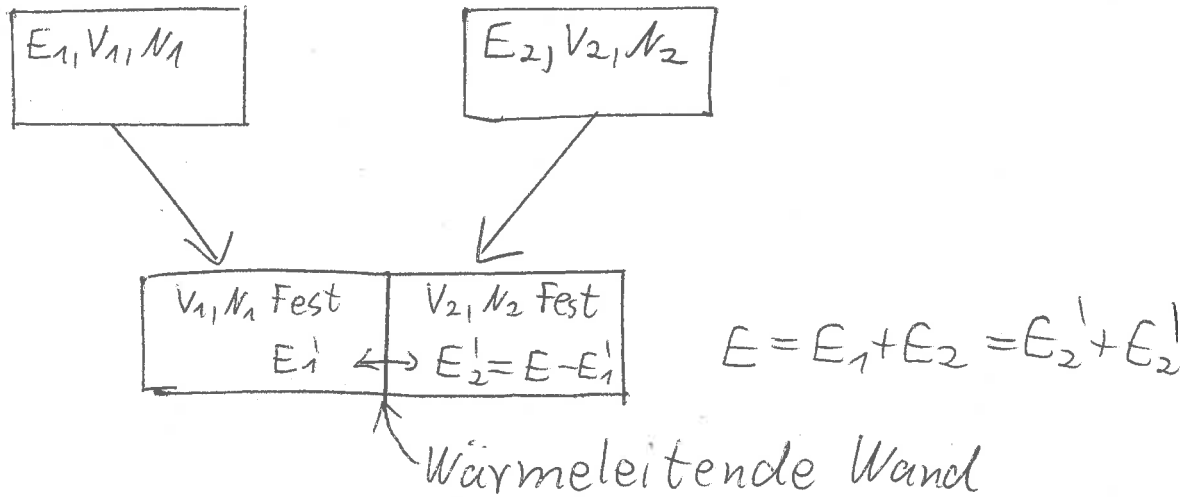
9.11.2017

(8)

1

Letztes Mal:

Systeme im thermischen Kontakt



Thermisches Ggw. $\Leftrightarrow E_1'$ so dass

$$S_{12} = S_1(E_1', V_1, N_1) + S_2(\underbrace{E - E_1'}_{E_2'}, V_2, N_2)$$

maximiert wird

$$\Leftrightarrow \left. \frac{\partial S_1}{\partial E_1'} \right|_{E_1'} = \left. \frac{\partial S_2}{\partial E_2'} \right|_{E_2' = E - E_1'}$$

$$\Leftrightarrow \boxed{T_1 = T_2} \quad (2.18)$$

wobei

$$\boxed{\frac{1}{T} := \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N \text{ Fest}}} \quad (2.17)$$

(Def. der absoluten Temperatur)

Bemerkungen:

2

(i) Eine häufig benutzte Größe ist:

$$\boxed{\beta := \frac{1}{k_B T}} \quad (2.19)$$

(ii) In Systemen mit nach oben
unbeschränkter Energie (also insb.

in Systemen mit Translationsfreiheitsgra-
den) wächst die Zahl der
möglichen Mikrozustände ~~mit~~ (also $\Phi^0(E)$)

mit steigendem E

$$\Rightarrow \frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = k_B \frac{\partial \ln \Phi^0(E)}{\partial E} > 0$$

$$\Rightarrow \boxed{T > 0}$$

(Für Systeme mit E nach oben unbeschränkt)

In Systemen mit nach oben
beschränkter Energie Kann es
jedoch vorkommen, dass die
Zahl der möglichen Mikrozustände
mit steigendem E abnimmt!

Beispiel: Ortsfeste Spins in einem Magnetfeld.

In einem Magnetfeld sei $\begin{cases} E(\uparrow) = +1/2 \\ E(\downarrow) = -1/2 \end{cases}$

Z.B. $N=2$ Spins $\Rightarrow 2^2 = 4$ Mikrozustände

Mikrozustände:	$\downarrow\downarrow$	$\downarrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow$
E	-1	0	0	+1
$\Phi^A(E)$ (bzw. $\Omega(E)$)	1	2		1

$$\frac{\Delta\Phi^A(E)}{\Delta E} > 0$$

$\Downarrow$

$$\frac{\Delta S}{\Delta E} > 0$$

$\Downarrow$

$$"T > 0"$$

$$\frac{\Delta\Phi^A(E)}{\Delta E} < 0$$

$\Downarrow$

$$\frac{\Delta S}{\Delta E} < 0$$

$\Downarrow$

$$"T < 0"$$

(Macht bei großen N erst richtig Sinn,
funktioniert dort aber völlig analog)

$\Rightarrow$ Negative ^{absolute} Temperaturen
bei hohen Energien!
 $\rightarrow$ üblatt 4.

- (iii) Beim Streben ins Ggw. nimmt die Gesamtentropie zu (2. Hauptsatz) (effektiver Informationsverlust, siehe später)

$$\Rightarrow dS_{12} = dS_1 + dS_2 = \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right) dE_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right) dE_2$$

$$= \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dE_1 > 0$$

Für positive T_1, T_2 Folgt hieraus:

- Energie fließt von höherer Temperatur ("heißer") zu niedrigerer Temperatur ("kälter")

$$\left(\begin{array}{l} \text{denn: } T_1 > T_2 \Rightarrow \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} < 0 \Rightarrow dE_1 < 0 \Rightarrow 1 \rightarrow 2 \\ T_1 < T_2 \Rightarrow \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} > 0 \Rightarrow dE_1 > 0 \Rightarrow 2 \rightarrow 1 \end{array} \right)$$

- Höhere Temperatur verliert Entropie
Niedrigere Temperatur gewinnt Entropie
(und zwar mehr als die höhere Temperatur verliert!)

Für negative T : Üblatt 4.

- (iv) Beim idealen Gas ist: $\frac{E}{N} = \frac{3}{2} k_B T$, also ($\rightarrow$ Üblatt 4)
 T ein Maß für die mittlere Teilchenenergie

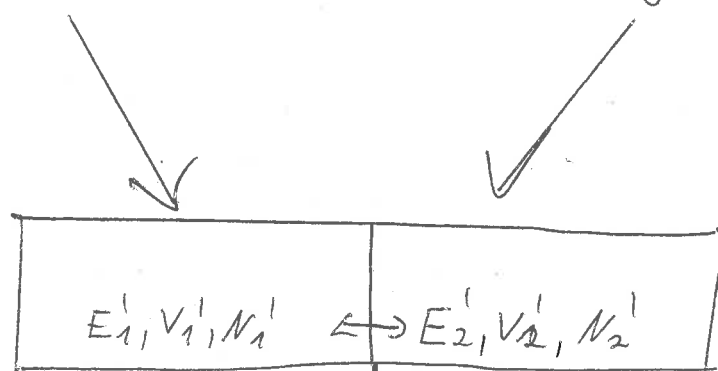
(ii) Systeme mit Energie-, Volumen- und/oder Teilchenaustausch

$E_1, V_1, N_1 \text{ fest}$

Abgeschlossen
+ Ggw.

$E_2, V_2, N_2 \text{ fest}$

Abgeschlossen
+ Ggw.



$$E = E_1 + E_2 = E_1' + E_2'$$

$$V = V_1 + V_2 = V_1' + V_2'$$

$$N = N_1 + N_2 = N_1' + N_2'$$

Gesamtgleichgewicht $\Rightarrow E_1', V_1', N_1'$ stellen sich

so ein, dass $S_{12} = S_1(E_1', V_1', N_1') + S_2(E_2', V_2', N_2')$

$$S_{12} = S_1(E_1', V_1', N_1') + S(E - E_1', V - V_1', N - N_1')$$

maximal wird.

$$0 = \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1'} - \frac{\partial S_2}{\partial E_2'} \right) dE_1' + \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1'} - \frac{\partial S_2}{\partial V_2'} \right) dV_1' + \left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1'} - \frac{\partial S_2}{\partial N_2'} \right) dN_1'$$

$$\Leftrightarrow \left[\begin{array}{ccc} \frac{\partial S_1}{\partial E_1'} = \frac{\partial S_2}{\partial E_2'} & , & \frac{\partial S_1}{\partial V_1'} = \frac{\partial S_2}{\partial V_2'} & , & \frac{\partial S_1}{\partial N_1'} = \frac{\partial S_2}{\partial N_2'} \end{array} \right] \quad \begin{array}{ccc} a) & b) & c) \end{array} \quad (2.20)$$

E, V, N
sind
unabhängige
Zustands-
variable

$$(2.20)a) \Rightarrow \boxed{T_1 = T_2} \quad \text{klar}$$

Def.:

$$\boxed{\frac{P(E, V, N)}{T(E, V, N)} := \frac{\partial S(E, V, N)}{\partial V}} \quad (2.21)$$

("Druck")

$$\boxed{\frac{-\mu(E, V, N)}{T(E, V, N)} := \frac{\partial S(E, V, N)}{\partial N}} \quad (2.22)$$

("Chemisches Potential")

Dies liefert die ^{zusätzlichen} VGrw-Bedingungen:

$$\boxed{\begin{array}{l} P_1 = P_2 \quad (\text{Bei Volumenaustausch}) \\ \mu_1 = \mu_2 \quad (\text{Bei Teilchenaustausch}) \end{array}} \quad (2.23)$$

7

Beim Streben ins Ggw. folgt aus $dS_{12} > 0$:
(und bei angenommenen $T_1 = T_2$)

- $P_1 > P_2 \Rightarrow dV_1 > 0$

(Das System mit dem höheren Druck dehnt sich zu Ungunsten des Systems mit dem niedrigeren Druck aus)

- $\mu_2 > \mu_1 \Rightarrow dN_1 > 0$

(Teilchen Fließen vom System mit höherem chemischen Potential zum System mit niedrigerem chemischen Potential)

Die Gibbs'sche Fundamentalform

$$\phi^0 = \phi^0(E, V, N) \Rightarrow S (= k_B \ln \phi^0) = S(E, V, N)$$

Aus (2.17), (2.21), (2.22) Folgt:

$$\boxed{dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN} \quad (2.24)$$

oder

$$\boxed{dE = T dS - P dV + \mu dN} \quad (2.25)$$

("Gibbs'sche Fundamentalform")

$$\Rightarrow \boxed{E = E(S, V, N)} \quad (2.26)$$

8

$$\Rightarrow \boxed{T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V, N}} \quad (2.27a)$$

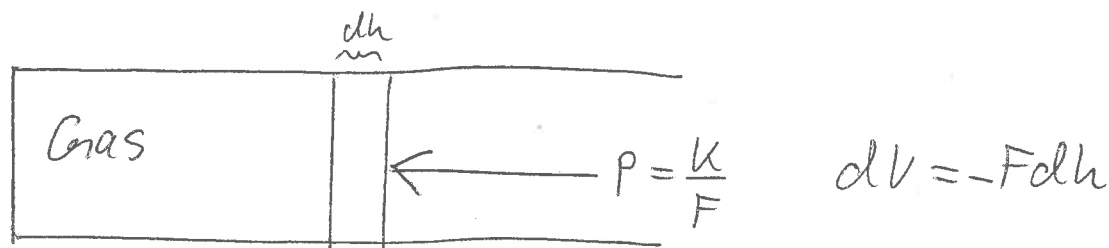
$$\boxed{P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S, N}} \quad (2.27b)$$

$$\boxed{\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S, V}} \quad (2.27c)$$

$\Rightarrow$ P ~~bzw.~~ μ können auch als Energie-
änderung pro Volumenänderung bzw. pro
Teilchenzahländerung interpretiert
werden.

Bemerkungen:

(i) (2.27b) entspricht der herkömmlichen
Definition von Druck:



$$\Rightarrow \text{Arbeit } \delta A = dE = K dh = P F dh = -P dV$$

$$\Rightarrow P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S, N}$$

(ii) $dE = \mu dN$ = Energie ^{Änderung} ~~zu μdN~~ durch Teilchen-
zahländerung

$dE = T dS$ = Energieänderung durch
Wärmeübertragung

$$\Rightarrow dE = \underset{\substack{\parallel \\ T dS}}{\delta Q} + \underset{\substack{\parallel \\ -p dV}}{\delta A_{\text{mech}}} + \underset{\substack{\parallel \\ \mu dN}}{\delta A_{\text{chem}}}$$

($\delta Q, \delta A_{\text{mech}}, \delta A_{\text{chem}}$ sind keine totalen Differentiale)

(11)

(d.h. keine exakten
Differentialformen
auf dem (S, V, N) -Raum)

($\nexists$ Zustandsgröße "Wärme" oder "Arbeit")
→ siehe später

13.11.2017

(9)

1

Letztes Mal:

$$S = S(E, V, N)$$

$$\frac{1}{T} := \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N} \quad (2.17) \quad , \quad \frac{P}{T} := \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E, N} \quad (2.21) \quad , \quad \frac{-\mu}{T} := \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E, V} \quad (2.22)$$

$$\Rightarrow dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN \quad (2.24)$$

$$E = E(S, V, N), \text{ denn}$$

$$(2.24) \Leftrightarrow dE = T dS - p dV + \mu dN \quad (2.25)$$

(Gibbssche Fundamentalform)

$$\Rightarrow T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V, N} \quad (2.27a) \quad , \quad P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S, N} \quad (2.27b) \quad , \quad \mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S, V} \quad (2.27c)$$

Bemerkungen:

$$(i)+(ii) \quad (2.25) \Leftrightarrow dE = \delta Q + \delta A_{\text{mech}} + \delta A_{\text{chem}}$$

↑	↑	↑
Wärmeüber- tragung (T dS)	Mech. Arbeit (-p dV)	Energieänderung durch Teilchen- Zahl übertrag (μ dN)

$SQ, SA_{\text{mech}}, SA_{\text{chem}}$ sind keine totalen Differentiale

(d.h. keine exakten Differentialformen auf dem (S, V, N) -Raum: $SQ \neq d(\dots)$ etc.)

Es gibt keine Zustandsgrößen "Wärme" oder "Arbeit"! $SQ, SA_{\text{mech}}, SA_{\text{chem}}$ sind Prozessgrößen, die eine Zustandsänderung beschreiben.

(iii) E, S, V, N, T, P, μ sind Zustandsgrößen

Bei Systemverdoppelung gilt:

$$(E, S, V, N) \rightarrow (2E, 2S, 2V, 2N)$$

$$(T, P, \mu) \rightarrow (T, P, \mu) \quad \left(\text{wg. } T = \frac{\partial S}{\partial E} \rightarrow \frac{\partial 2S}{\partial 2E} = \frac{\partial S}{\partial E} = T \right) \text{ etc.}$$

$\Rightarrow E, S, V, N$ sind "extensive" Zustandsgrößen
("mengenartig")

T, P, μ sind "intensive" Zustandsgrößen
("mengenunabhängig")

(iv) Kennt man $S(E, V, N)$ oder $E(S, V, N)$, kann man alle anderen Zustandsgrößen berechnen (2.17), (2.21), (2.22), (2.27)). Funktionen mit dieser Eigenschaft nennt man "thermodynamische Potentiale".

2.2 Gesamtheiten mit vorgegebenen Mittelwerten

Betrachte: Ein Makrosystem mit

(i) Typ I Observablen X_α ($\alpha=1, \dots, n$)
 (d.h. $X_\alpha = \xi_\alpha = \text{Fest vorgegeben}$)

(ii) Typ II Observablen Y_i ($i=1, \dots, m$)
 (d.h. $\langle Y_i \rangle_S \stackrel{!}{=} \eta_i$)

(i) $\Rightarrow S$ nicht trivial nur auf $U \subset \left\{ \begin{smallmatrix} \mathcal{H} \\ \mathcal{P} \end{smallmatrix} \right.$
 (z.B. $U = \{(q, p) \in \mathcal{P} \mid X_\alpha(q, p) = \xi_\alpha\}$)

wir arbeiten im Folgenden auf U

(ii) $\Rightarrow$ Einschränkungen an das auf U
 lebende S :

$$\langle Y_i \rangle_S \stackrel{!}{=} \eta_i \Leftrightarrow \begin{cases} \int_U d\Gamma S Y_i \stackrel{!}{=} \eta_i \\ S_{\mathcal{P}_U}(S \vec{Y}_i) \stackrel{!}{=} \vec{\eta}_i \end{cases}$$

Im Folgenden: QM (Klass. Mech. geht analog)

~~(10)~~

Gesucht:

Das vorurteilsFreieste S (also dasjenige mit der größtmöglichen Entropie $S[S]$)

unter der Berücksichtigung der folgenden Nebenbedingungen:

$$S_P(S) \stackrel{!}{=} 1 \quad (2.28a)$$

$$S_P(S \hat{Y}_i) \stackrel{!}{=} \eta_i \quad (2.28b)$$

Lösung: (Üblatt 4)

$$S = S_{BG} := \frac{1}{Z} \exp \left(- \sum_{i=1}^m \lambda_i \hat{Y}_i \right) \quad (2.29)$$

mit

$$Z = S_P \left(\exp \left(- \sum_{i=1}^m \lambda_i \hat{Y}_i \right) \right) \quad (2.30)$$

S_{BG} : "Verallgemeinerte Boltzmann-Gibbs-Verteilung"
 Z : "Zustandssumme"

Beweis: Üblatt 4

3

Alternativ: Methode der Lagrange'schen Multiplikatoren:

Finde Extremum von

$$-Sp(S \ln S) - \sum_{i=1}^m \lambda_i [Sp(S \hat{y}_i) - \eta_i] - \lambda_0 [Sp(S) - 1]$$

(λ_i, λ_0 = Lagrange'sche Multiplikatoren)

$$\Rightarrow 0 \stackrel{!}{=} -Sp(SS \ln S) - Sp(SS) - \sum_{i=1}^m \lambda_i Sp(SS \hat{y}_i) - \lambda_0 Sp(SS)$$

$\nearrow$
 $S \ln S = S^{-1} SS$

$$\Leftrightarrow Sp\left[SS\left[\ln S + (1 + \lambda_0) + \sum_{i=1}^m \lambda_i \hat{y}_i\right]\right] = 0$$

$$\Leftrightarrow \ln S = -\sum_{i=1}^m \lambda_i \hat{y}_i - (1 + \lambda_0)$$

$$\Leftrightarrow S = \frac{1}{Z} \exp\left(-\sum_{i=1}^m \lambda_i \hat{y}_i\right)$$

$$Z = e^{(\lambda_0 + 1)} = Sp\left[\exp\left(-\sum_{i=1}^m \lambda_i \hat{y}_i\right)\right] \quad (\text{damit } SpS = 1)$$

Bemerkung:

Die Parameter λ_i sind implizit durch die vorgegebenen Mittelwerte $\langle \hat{Y}_i \rangle$ bestimmt:

$$\begin{aligned} \langle \hat{Y}_i \rangle &= \text{Sp}(\rho_{BG} \hat{Y}_i) = \text{Sp}\left(\frac{1}{Z} \exp\left(-\sum_{j=1}^m \lambda_j \hat{Y}_j\right) \hat{Y}_i\right) \\ &= -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \lambda_i} \left[\underbrace{\text{Sp}\left(\exp\left(-\sum_{j=1}^m \lambda_j \hat{Y}_j\right)\right)}_{Z(\lambda_1, \dots, \lambda_m)} \right] \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \boxed{\langle \hat{Y}_i \rangle \stackrel{!}{=} -\frac{\partial}{\partial \lambda_i} \ln Z(\lambda_1, \dots, \lambda_m)} \quad (2.31)$$

→ Eine Umkehrung von (2.31) liefert im Prinzip:

$$\lambda_i = \lambda_i(\langle \hat{Y}_j \rangle)$$

Offenbar: $\langle \hat{Y}_j \rangle(\lambda_i)$ sind umkehrbar

$\Rightarrow M_{ij} := -\frac{\partial \langle \hat{Y}_j \rangle}{\partial \lambda_i}$ ist umkehrbar
(als $(m \times m)$ -Matrix).

Nun ist:

$$M_{ij} = -\frac{\partial \langle \hat{Y}_j \rangle}{\partial \lambda_i} \stackrel{(2.31)}{=} \frac{\partial}{\partial \lambda_i} \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \lambda_j} \right) = \frac{\partial^2 Z}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} \cdot \frac{1}{Z} - \underbrace{\left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \lambda_i} \right) \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \lambda_j} \right)}_{\langle \hat{Y}_i \rangle \langle \hat{Y}_j \rangle}$$

$$= \text{Sp} \left[\underbrace{\hat{Y}_i \hat{Y}_j}_{\substack{Z \\ S_{BG}}} \exp \left(-\sum_{k=1}^m \lambda_k \hat{Y}_k \right) \right] - \langle \hat{Y}_i \rangle \langle \hat{Y}_j \rangle$$

$$= \langle \hat{Y}_i \hat{Y}_j \rangle - \langle \hat{Y}_i \rangle \langle \hat{Y}_j \rangle$$

$$\Rightarrow M_{ij} = -\frac{\partial \langle \hat{Y}_j \rangle}{\partial \lambda_i} = \langle (\hat{Y}_i - \langle \hat{Y}_i \rangle) (\hat{Y}_j - \langle \hat{Y}_j \rangle) \rangle \quad (2.32)$$

$\Rightarrow$ Für beliebige $(c_i) \in \mathbb{C}^m$ gilt:

$$\sum_{i,j} c_i M_{ij} c_j^* = \langle \left| \sum_{i=1}^m c_i (\hat{Y}_i - \langle \hat{Y}_i \rangle) \right|^2 \rangle \geq 0.$$

Für simultan diagonalisierbare $\hat{Y}_i$
wäre $\sum_{i,j} c_i M_{ij} c_j^* = 0$ aber nur möglich,
wenn $\sum_i c_i \hat{Y}_i = \left(\sum_i c_i \langle \hat{Y}_i \rangle \right) \text{id}_n$, was wir
wegen der Unabhängigkeit der Observablen $\hat{Y}_i$ aber

ausschließen wollen.

P

$\Rightarrow M_{ij}$ ist positiv definit und
somit umkehrbar

$\Rightarrow$ Die Funktionen $\langle \hat{y}_j \rangle(\lambda_j)$ sind
in unseren Modellen umkehrbar

$$\Rightarrow \lambda_i \otimes = \lambda_i / \langle \hat{y}_j \rangle$$

Letztes Mal:2.2 Gesamtheiten mit vorgegebenen Mittelwerten

(i) Typ I Observable: $X_\alpha \stackrel{!}{=} \xi_\alpha = \text{Fest vorgegeben } (\alpha=1, \dots, m)$

↳ Einschränkung auf $U \subset \mathcal{E}_{\mathbb{R}}^{\mathcal{X}}$

(ii) Typ II Observable: $\langle y_i \rangle_S \stackrel{!}{=} \eta_i \quad (i=1, \dots, m)$

↳ Einschränkungen an das auf U lebende S

Aber: S immer noch unterbestimmt

→ Natürliche Wahl:

$S = S_{BG} :=$ Vorurteilsfreiestes mit $\langle y_i \rangle_S = \eta_i$
Kompatibles auf U lebendes S

QM:

$$S_{BG} = \frac{1}{Z} \exp \left[- \sum_{j=1}^m \lambda_j \hat{y}_j \right]$$

(2.29)

(verallgemeinerte Boltzmann-Gibbs-Verteilung)

$$Z = \text{Sp} \left[\exp \left(- \sum_{j=1}^m \lambda_j \hat{y}_j \right) \right]$$

(2.30)

(zustandssumme)

$\lambda_i (i=1, \dots, m)$ implizit bestimmt durch

$$\langle \hat{y}_i \rangle = \langle \hat{y}_i \rangle(\lambda_j) = - \frac{\partial}{\partial \lambda_i} \ln Z(\lambda_1, \dots, \lambda_m) \quad (2.31)$$

Umkehrbarkeit von $\langle \hat{Y}_i \rangle(\lambda_j)$ aus positiver
Definitheit von

$$M_{ij} := - \frac{\partial \langle \hat{Y}_j \rangle}{\partial \lambda_i} = \langle (\hat{Y}_i - \langle \hat{Y}_i \rangle) (\hat{Y}_j - \langle \hat{Y}_j \rangle) \rangle \quad (2.32)$$

Zusammenhang zwischen Zustandssumme und Entropie

Üblatt 4:

$$\frac{S[S_{BG}]}{k_B} = -S_P(S_{BG} \ln S_{BG}) = \ln Z + \sum_{j=1}^m \lambda_j \langle \hat{Y}_j \rangle \quad (2.33)$$

$$\Rightarrow \frac{1}{k_B} \frac{\partial S}{\partial \langle \hat{Y}_i \rangle} = \sum_{j=1}^m \left(\underbrace{\frac{\partial \ln Z}{\partial \lambda_j}}_{(2.31) \rightarrow -\langle \hat{Y}_j \rangle} \frac{\partial \lambda_j}{\partial \langle \hat{Y}_i \rangle} + \frac{\partial \lambda_j}{\partial \langle \hat{Y}_i \rangle} \cdot \langle \hat{Y}_j \rangle + \lambda_j \delta_{ji} \right)$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{1}{k_B} \frac{\partial S}{\partial \langle \hat{Y}_i \rangle} = \lambda_i} \quad (2.34)$$

(2.31), (2.33), (2.34)

$\Rightarrow$

$$\boxed{\begin{array}{l} \frac{S[S_{BG}]}{k_B}(\langle \hat{Y}_i \rangle) \text{ und } \ln Z(\lambda_i) \text{ sind} \\ \text{Legendre-Transformierte voneinander} \\ \left(\text{Analog zu } P = \frac{\partial H}{\partial \dot{q}}, H = P\dot{q} - L, \dot{q} = \frac{\partial H}{\partial P} \right) \\ \left(\lambda_i \leftrightarrow \dot{q}, -\ln Z \leftrightarrow L, H \leftrightarrow \frac{S}{k_B}, P \leftrightarrow \langle \hat{Y}_i \rangle \right) \end{array}}$$

Mittelwerte vs. wahrscheinlichste Werte

Sei $|\psi\rangle$ ein Mikrozustand mit $\hat{Y}_i$ -Eigenwerten y_i (also $\hat{Y}_i |\psi\rangle = y_i |\psi\rangle$). Dann ist für $\beta = \beta_{\text{gg}}$

$$P(|\psi\rangle) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\sum_{i=1}^m \lambda_i y_i\right) \quad (2.35)$$

gerade die Realisierungswahrscheinlichkeit dieses einen Mikrozustandes.

Dies ist nicht zu verwechseln mit der Realisierungswahrscheinlichkeit der Eigenwertkombination $(y_1, \dots, y_m)$, denn diese ergibt sich erst durch Multiplikation mit dem Entartungsgrad $\Omega(y_i)$ ^{(bzw. $\phi(y_i)$)} dieser Eigenwert-Kombination:

$$P(y_1, \dots, y_m) = \Omega(y_i) \cdot P(|\psi\rangle) = \Omega(y_i) \exp\left[-\sum_{i=1}^m \lambda_i y_i\right] \quad (2.36)$$

Das (i.d.R. exponentielle) Anwachsen von $\Omega(y_i)$ mit y_i konkurriert dann mit $e^{-\sum \lambda_i y_i}$, sodass die wahrscheinlichsten Eigenwerte y_i nicht Null, sondern endlich sind:

$$0 \stackrel{!}{=} \left. \frac{\partial P(y_i)}{\partial y_i} \right|_{y_i = \bar{y}_i} = \frac{\left. \frac{\partial \Omega(y_i)}{\partial y_i} \right|_{\bar{y}_i}}{Z} \cdot \frac{\exp\left(-\sum_{j=1}^m \lambda_j \bar{y}_j\right)}{Z} - \lambda_i \frac{\Omega(\bar{y}_i) \cdot \exp\left(-\sum_{j=1}^m \lambda_j \bar{y}_j\right)}{Z}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{\Omega} \cdot \left. \frac{\partial \Omega}{\partial y_i} \right|_{\bar{y}_i} = \lambda_i \quad \Leftrightarrow \quad \frac{\partial \ln \Omega}{\partial y_i} \Big|_{\bar{y}_i} = \lambda_i$$

III
 $\frac{1}{k_B} S^{mk}$

$$\Rightarrow \boxed{\left. \frac{1}{k_B} \frac{\partial S^{mk}}{\partial y_i} \right|_{\bar{y}_i} = \lambda_i} \quad (2.37)$$

(bestimmt wahrscheinlichste Werte $\bar{y}_i$)

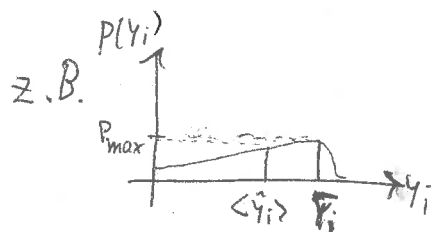
Hierbei ist $S^{mk} \equiv k_B \ln \Omega$ die Entropie einer fiktiven mikrokkanonischen Gesamtheit mit $y_i = \bar{y}_i$ "fest vorgegeben".

Man beachte:

$$\boxed{\left. \frac{1}{k_B} \frac{\partial S^{mk}}{\partial y_i} \right|_{y_i = \bar{y}_i} \stackrel{(2.37)}{=} \lambda_i \stackrel{(2.34)}{=} \frac{1}{k_B} \frac{\partial S[S_{BG}]}{\partial \langle \hat{y}_i \rangle}} \quad (2.38)$$

obwohl für endliche N i.A. gilt:

$$\boxed{\begin{aligned} \bar{y}_i &\neq \langle \hat{y}_i \rangle & (2.39a) \\ S^{mk}(\bar{y}_i) &\neq S[S_{BG}](\langle \hat{y}_i \rangle) & (2.39b) \end{aligned}}$$



Aber:

5

Für extensive y_i gilt:

$$\langle \hat{y}_i \rangle = O(N), \quad S[S_{BG}] = O(N)$$

$$\stackrel{(2.34)}{\Rightarrow} \lambda_i = \frac{1}{k_B} \frac{\partial S[S_{BG}]}{\partial \langle \hat{y}_i \rangle} = O(N^0)$$

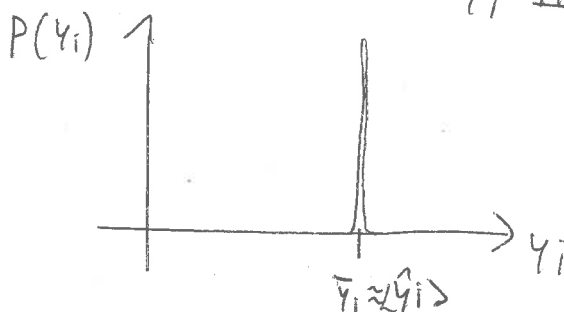
$\Rightarrow \lambda_i$ ist intensiv

$$\text{Also: } \Delta y_i := \sqrt{\langle (\hat{y}_i - \langle \hat{y}_i \rangle)^2 \rangle} \stackrel{(2.32)}{=} \sqrt{-\frac{\partial \langle \hat{y}_i \rangle}{\partial \lambda_i}} = O(N^{1/2})$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{\Delta y_i}{\langle \hat{y}_i \rangle} = O\left(\frac{1}{\sqrt{N}}\right) \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0} \quad (2.40)$$

(für extensive y_i)

$\Rightarrow$ Im thermodynamischen Grenzfall
~~wenn~~ ^{sich bilden} die Wahrscheinlichkeits-
verteilungen extensiver ^{Größen} sehr
scharfe ~~wenn~~ ^{der} ~~einen~~ Mittelwert
Maxima um den Mittelwert aus,
auch wenn es Typ II - Observable sind.



Es gilt dann

$$S_{BG} \approx S_{MK} \text{ mit } y_i = \langle \hat{y}_i \rangle \text{ "quasi Fest vorgegeben"} \quad (2.41a)$$

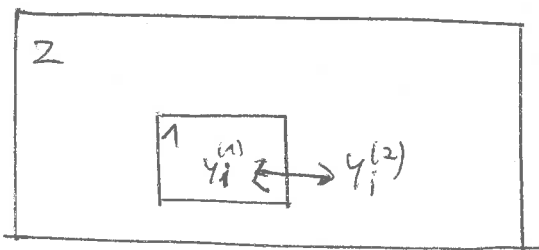
$$\langle \hat{y}_i \rangle \approx \bar{y}_i \quad (2.41b)$$

$$S[S_{BG}](\langle \hat{y}_i \rangle) \approx S^{MK}(\bar{y}_i) \quad (\rightarrow \text{ultims}) \quad (2.41c)$$

(im thermodynamischen Limes)

Physikalische Realisierung von S_{BG} für extensive Erhaltungsgrößen

- Seien y_i extensive Erhaltungsgrößen (z.B. E, N).
- Bringe das interessierende System 1 in Kontakt mit einem wesentlich größeren System 2 ("Reservoir") mit $N_2 \gg N_1$, sodass die Größen y_i ausgetauscht werden können. (Ignoriere etwaige Typ I observable x_α)



$$y_i^{(1)} + y_i^{(2)} = y_i = \text{const}$$

Beispiele:

- Thermischer Kontakt mit Wärmereservoir

$$\{\vec{\gamma}_i\} = \{\vec{H}\}, \quad E_1 + E_2 = E = \text{const}$$

$$\rightarrow S_{BG} = S_K$$

- Thermischer und chemischer Kontakt mit Wärme- und Teilchenreservoir

$$\{\vec{\gamma}_i\} = \{\vec{H}, \vec{N}\}, \quad E_1 + E_2 = E = \text{const}$$

$$N_1 + N_2 = N = \text{const.}$$

$$\rightarrow S_{BG} = S_{GK}$$

Gleichgewichtsbedingungen:

$$\left. \frac{\partial S_1^{MK}}{\partial \gamma_i^{(1)}} \right|_{\gamma_i^{(1)} = \bar{\gamma}_i^{(1)}} \stackrel{!}{=} \left. \frac{\partial S_2^{MK}}{\partial \gamma_i^{(2)}} \right|_{\gamma_i^{(2)} = \gamma_i - \bar{\gamma}_i^{(1)} = \bar{\gamma}_i^{(2)}} \quad (2.42)$$

(Gleiches Argument wie in (2.16): $dS_{12} = 0$ im Ggk)

Reproduktion der BG-Verteilung:

Sei $|\psi\rangle$ ein bestimmter Mikrozustand von System 1 mit Eilen $\gamma_i^{(1)}$. Gesamtsystem ist abgeschlossen $\rightarrow$ Mikrozustände d. Gesamtsystems sind gleichverteilt.
 $P(|\psi\rangle) = \#$ ~~der~~ der Mikrozustände von System 2 mit $\gamma_i^{(2)} = \gamma_i - \gamma_i^{(1)}$

Gesamtzahl aller Mikrozustände des Gesamtsystems.

$$\Omega_2(\gamma_i^{(2)} = \gamma_i - \gamma_i^{(1)}) = \exp\left[\frac{S_2^{MK}(\gamma_i - \gamma_i^{(1)})}{k_B}\right]$$

Nun ist:

2

$$S_2^{MK}(y_i - y_i^{(1)}) = S_2^{MK}(\underbrace{y_i - \bar{y}_i^{(1)}}_{\bar{y}_i^{(2)}} + \bar{y}_i^{(1)} - y_i^{(1)})$$

$$= S_2^{MK}(\bar{y}_i^{(2)}) + \underbrace{\sum_{j=1}^m \left. \frac{\partial S_2^{MK}}{\partial y_j^{(2)}} \right|_{\bar{y}_i^{(2)}} \cdot (\bar{y}_j^{(1)} - y_j^{(1)})}_{\text{const.}} + \frac{1}{2} \sum_{k,j} \left. \frac{\partial^2 S_2^{MK}}{\partial y_k^{(2)} \partial y_j^{(2)}} \right|_{\bar{y}_i^{(2)}} (\bar{y}_k^{(1)} - y_k^{(1)}) (\bar{y}_j^{(1)} - y_j^{(1)})$$

$$O\left(\frac{N_2}{N_2} \cdot N_1\right) = O(N_1)$$

$$= O\left(\frac{N_2}{N_2 N_2} \cdot N_1 \cdot N_1\right)$$

$$= O\left(N_1 \frac{N_1}{N_2}\right)$$

Vernachlässigbar
Für $N_1 \ll N_2$.

$$\approx C - \sum_{j=1}^m \left. \frac{\partial S_2^{MK}}{\partial y_j^{(2)}} \right|_{\bar{y}_i^{(2)}} y_j^{(1)}$$

$$(2.42) \rightarrow \left. \frac{\partial S_1^{MK}}{\partial y_j^{(1)}} \right|_{\bar{y}_i^{(1)}} =$$

$$\Rightarrow P(|\psi\rangle) = C' \cdot \exp\left[- \sum_{j=1}^m \left. \frac{\partial S_1^{MK}}{\partial y_j^{(1)}} \right|_{\bar{y}_i^{(1)}} \cdot y_j^{(1)}\right]$$

$$(2.37) = C' \exp\left[- \sum_{j=1}^m \lambda_j y_j^{(1)}\right]$$

verallgemeinerten

$\Rightarrow$ System 1 gehorcht der Boltzmann-Gibbs-Verteilung!

20.11.2017

[11]

1

Letztes Mal:

Verallgemeinerte Boltzmann-Gibbs-Verteilung
für Typ II Observable ($\langle \hat{Y}_i \rangle = \text{vorgegeben}$):

$$\rho_{BG} = \frac{1}{Z} \exp \left[- \sum_{j=1}^m \lambda_j \hat{Y}_j \right] \quad (2.29)$$

$$Z = \text{Sp} \left[\exp \left(- \sum_{j=1}^m \lambda_j \hat{Y}_j \right) \right] \quad (\text{Zustandssumme}) \quad (2.30)$$

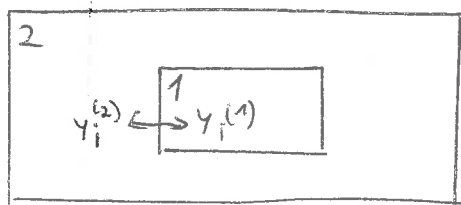
$$\Rightarrow \langle \hat{Y}_i \rangle = - \frac{\partial}{\partial \lambda_i} \ln Z(\lambda_1, \dots, \lambda_m) \quad (2.31)$$

$$\frac{S[\rho_{BG}]}{k_B} = - \text{Sp}(\rho_{BG} \ln \rho_{BG}) = \ln Z + \sum_{j=1}^m \lambda_j \langle \hat{Y}_j \rangle \quad (2.33)$$

$$\lambda_i = \frac{\partial}{\partial \langle \hat{Y}_i \rangle} \left(\frac{S[\rho_{BG}]}{k_B} \right) \quad (2.34)$$

$$\Rightarrow \frac{S[\rho_{BG}]}{k_B}(\langle \hat{Y}_i \rangle) \xleftarrow[\text{(2.33)}]{\text{Legendretrafo}} - \ln Z(\lambda_i)$$

Physikalische Realisierung für extensive Erhaltungsgrößen $\hat{Y}_i$:

Für $N_2 \gg N_1$:

2 ist " $\hat{Y}_i$ -Reservoir" für 1
 und

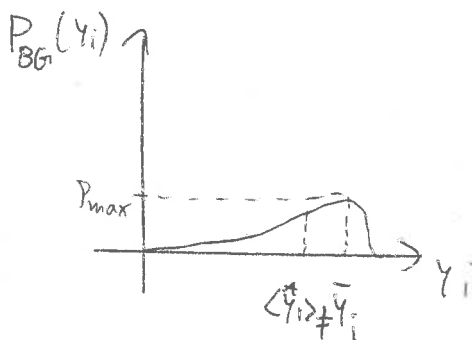
$$\rho_1 \approx \rho_{BG}$$

Achtung: N_1 kann hier klein oder sogar Eins sein!! Wichtig für $\rho_1 \approx \rho_{BG}$ ist nur $N_2 \gg N_1$.

Aber: (jeweils für $N_2 \gg N_1$)

• $N_1 = \text{klein} \Rightarrow S_1 \approx S_{BG} \neq S_{MK}$

• $N_1 = \text{sehr groß} \Rightarrow S_1 \approx S_{BG} \approx S_{MK}(y_i)$ mit $\bar{y}_i = \langle \hat{y}_i \rangle \approx \bar{y}_i$ ~~fest~~

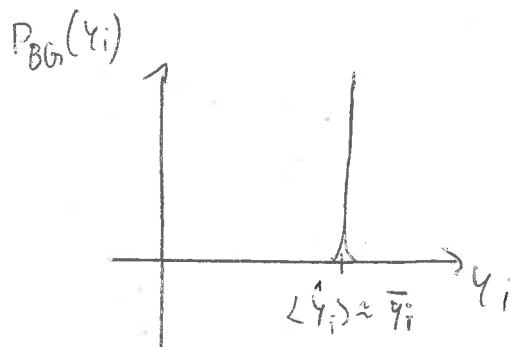


N_1 klein



S_{BG} ist phys.
richtig, S_{MK} nicht.

→ S_{BG} muss benutzt
werden



N_1 sehr groß



S_{BG} und S_{MK} sind
phys. praktisch äquivalent.

→ S_{BG} ~~oder~~ ^{oder} S_{MK} können
benutzt werden

~~(S_{BG} meist einfacher)~~

(sowohl für $\langle \hat{y}_i \rangle = \text{Dorsseln}$
(als auch für $y_i = \text{Fest vorgegeben}$)
(S_{BG} meist einfacher)

2.3 Die kanonische Gesamtheit

2.3.1 Vorgegebene Größen und phys. Realisierung

Typ II Observable:

$$\begin{aligned} \{\hat{Y}_i\} &= \{\hat{H}\} \\ \Leftrightarrow \langle E \rangle &\equiv \langle \hat{H} \rangle \text{ ist nur im Mittel vorgegeben} \end{aligned}$$

Typ I Observable: $\nexists$ Modellabhängig, z.B.

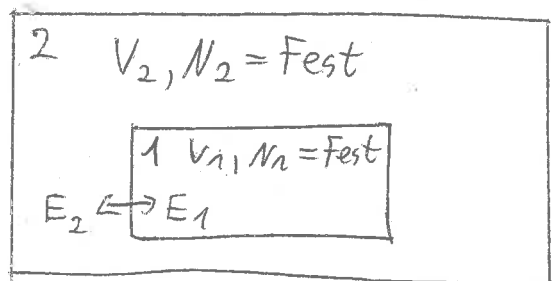
- Gase: $\{X_\alpha\} = \{V, N\}$
- ortsfeste Oszillatoren: $\{X_\alpha\} = \{N\}$
- ⋮

unser Fokus hier (andere Fälle analog)

$$\begin{aligned} \{X_\alpha\} &= \{V, N\} \\ \Leftrightarrow V, N &= \text{Fest vorgegeben} \end{aligned}$$

Physikalische Realisierung:

System 1 im großen Wärmebad (= System 2)



$$\underline{N_2 \gg N_1}$$

$\Rightarrow$ Dichteoperator:

$$\rho_1 \approx \rho_k := \rho_{BG} \Big|_{\{\hat{\gamma}_i\} = \{\hat{H}\}} = \frac{1}{Z} \exp[-\lambda \hat{H}_1] \quad (2.43a)$$

$$\rightarrow Z = \text{Sp}_1[\exp(-\lambda \hat{H}_1)] \quad (\text{"kanonische Zustandssumme"}) \quad (2.43b)$$

wichtigstes Objekt in der kanonischen Gesamtheit ("Kennt man Z , kennt man alles" $\S$ ($\rightarrow$ siehe unten))

Vereinbarung: Wir lassen den Index "1" im Folgenden häufig weg ($\hat{H} \equiv \hat{H}_1$, $V_\bullet \equiv V_1$, etc.),

Es ist: $\hat{H} = \hat{H}(V, N)$

$\Rightarrow Z = Z(\lambda, V, N)$ ~~und~~ und

$$(2.31) \Leftrightarrow \langle E \rangle = \langle \hat{H} \rangle = -\frac{\partial}{\partial \lambda} \ln Z \quad (2.44a)$$

$$(2.33) \Leftrightarrow \frac{S_k}{k_B} := \frac{S[S_k]}{k_B} = \ln Z + \lambda \langle E \rangle \quad (2.44b)$$

~~$(S_k = S_k(\langle E \rangle, V, N) = \text{Legendre Trafo von } -k_B \ln Z(\lambda, V, N))$~~

$$(2.34) \Leftrightarrow \lambda = \frac{1}{k_B} \frac{\partial S_k}{\partial \langle E \rangle} \quad (2.44c)$$

$\Rightarrow S_k = S_k(\langle E \rangle, V, N) = \text{Legendretrafo von } -k_B \ln Z(\lambda, V, N)$
bzgl $\langle E \rangle \leftrightarrow \lambda$

2.3.2 Temperatur, Druck, chemisches Potential

wir identifizieren:

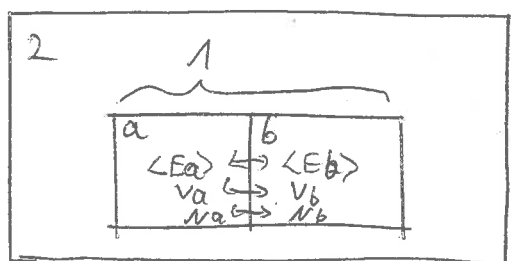
$\frac{1}{T} = \frac{\partial S_K}{\partial \langle E \rangle}$	$\frac{P}{T} = \frac{\partial S_K}{\partial V}$	$-\frac{\mu}{T} = \frac{\partial S_K}{\partial N}$
(Temperatur T)	(Druck P)	(chemisches Potential μ)
(2.45a)	(2.45b)	(2.45c)

$\lambda = \frac{1}{k_B} \frac{\partial S_K}{\partial \langle E \rangle} \stackrel{(2.45a)}{=} \frac{1}{k_B T} = \beta$
(2.46)

(2.44c)

Begründung:

Unterteile System 1 im Wärmebad (= System 2)
 $N_2 \gg N_1$
 in zwei Untersysteme a und b, sodass
 diese Energie, Volumen und Teilchen austauschen
 können:



$\Rightarrow$ Für 1 sind $\langle E_1 \rangle, V_1, N_1$ vorgegeben
 und $S_{K1} = S[S_{K1}] = S[S_{KB1}]$ ist für diese
 Vorgaben maximal.

⇒ Die Aufteilungen

$$\langle E_1 \rangle = \langle E_a \rangle + \langle E_b \rangle$$

$$V_1 = V_a + V_b$$

$$N_1 = N_a + N_b$$

sind im Ggw. so, dass

$$S_{K1} = S_{Ka}(\langle E_a \rangle, V_a, N_a) + S_{Kb}(\underbrace{\langle E_1 \rangle - \langle E_a \rangle}_{\langle E_b \rangle}, \underbrace{V_1 - V_a}_{V_b}, \underbrace{N_1 - N_a}_{N_b})$$

als Funktion von $\langle E_a \rangle, V_a, N_a$ maximal ist.

$$\Rightarrow \boxed{(2.47) \quad \frac{\partial S_{Ka}}{\partial \langle E_a \rangle} = \frac{\partial S_{Kb}}{\partial \langle E_b \rangle} \quad , \quad \frac{\partial S_{Ka}}{\partial V_a} = \frac{\partial S_{Kb}}{\partial V_b} \quad , \quad \frac{\partial S_{Ka}}{\partial N_a} = \frac{\partial S_{Kb}}{\partial N_b}}$$

Mit den Identifikationen (2.45) wird dies in der Tat zu den gewohnten

Ggw.-Bedingungen $T_a = T_b, P_a = P_b, \mu_a = \mu_b$.

Bem: $\frac{1}{T} = \frac{\partial S_K}{\partial \langle E \rangle}$ folgt auch aus $\frac{1}{k_B} \frac{\partial S_K}{\partial \langle E \rangle} = \lambda = \frac{1}{k_B} \frac{\partial S_{MK}}{\partial E} \Big|_{E=\langle E \rangle} = \frac{1}{T}$. Man kann ferner zeigen:
 $p = - \left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle$
 $\mu = \left\langle \frac{\partial H}{\partial N} \right\rangle$
 (nächstes mal)

2.3-3 "kanonischer Rechenalgorithmus"

Gegeben: Interessierendes System ("System 1")
 mit Hamiltonoperator H ($\equiv \hat{H}_1$) und festem V_1, N ($\equiv N_1$)
 im Wärmebad ("System 2") mit Temperatur

$$T = \frac{1}{k_B \beta}$$

$$\Rightarrow S_1 = S_k = \frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{H}} \quad (2.48)$$

7

(i) Berechne

(2.49)

$$Z = Z(\beta, V, N) = S_p(e^{-\beta \hat{H}}) = \sum_{|n\rangle} e^{-\beta E_n} = \sum_{E_n} \Omega(E_n) e^{-\beta E_n}$$

(ii) Bestimme

$$\langle E \rangle = \langle E \rangle(\beta, V, N) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$$

($\hookrightarrow$ kalorische Zustandsgl.)

(2.50)

(iii) Bilde

$$S_k = S_k(\langle E \rangle, V, N) = k_B \ln Z + k_B \beta \langle E \rangle$$

(2.51)

(= Legendretrafo von $\ln Z$)

(iv) Bestimme

(2.52a)

$$P = T \left(\frac{\partial S_k}{\partial V} \right)_{\langle E \rangle, N} = P(\langle E \rangle(\beta, V, N), V, N)$$

($\hookrightarrow$ Thermische Zustandsgl.)

(2.52b)

$$\mu = -T \left(\frac{\partial S_k}{\partial N} \right)_{\langle E \rangle, V} = \mu(\langle E \rangle(\beta, V, N), V, N)$$

($\rightarrow$ Chemische Zustandsgl.)

Bemerkungen

8

(i) In der klassischen Mechanik ist:

$$S_k(q, p) = \frac{1}{Z} \exp[-\beta H(q, p)] \quad (2.53)$$

$$Z = \int d\Gamma \exp[-\beta H(q, p)] \quad (2.54)$$

+ (2.50) - (2.52) wie oben.

(ii) Für sehr große N (thermodynamischer Limes)
Kann dieser Algorithmus auch für
abgeschlossene Systeme (also ohne Wärmebad)
benutzt werden (wg. $S_k \approx S_{mk}$ für $N \gg 1$)

23. 11. 2017

(12)

1

Letztes Mal:

2.3 Die Kanonische Gesamtheit

$\langle \hat{H} \rangle =$ vorgegeben (z.B. durch Wärmebad)
($V, N =$ Fest vorgegeben)

$$\Rightarrow \boxed{p = p_k := \frac{\exp(-\beta \hat{H})}{Z}} \quad (2.48)$$

$(\beta = \frac{1}{k_B T})$
"Algorithmus"

$$\boxed{Z = Z(\beta, V, N) := \text{Sp}(e^{-\beta \hat{H}}) = \sum_{|n\rangle} e^{-\beta E_n} = \sum_{E_n} \Omega(E_n) e^{-\beta E_n}} \quad (2.49)$$

$$\boxed{\langle E \rangle = \langle E \rangle(\beta, V, N) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z} \quad (2.50)$$

$$\boxed{S_k = S_k(\langle E \rangle, V, N) = k_B \ln Z + k_B \beta \langle E \rangle} \quad (2.51)$$

$$\boxed{P = T \left(\frac{\partial S_k}{\partial V} \right)_{\langle E \rangle, N}}$$

(2.52a)

$$\boxed{\mu = -T \left(\frac{\partial S_k}{\partial N} \right)_{\langle E \rangle, V}}$$

(2.52b)

2.3.4 Die Freie Energie

2

Betrachte:

$$\begin{aligned}
 \frac{P}{T} &= \left(\frac{\partial S_k}{\partial V} \right)_{\langle E \rangle, N} \stackrel{(2.51)}{=} \frac{\partial}{\partial V} \left[k_B \ln Z + k_B \beta \langle E \rangle \right]_{\langle E \rangle, N = \text{Fest}} \\
 &= \frac{\partial}{\partial V} \left[k_B \ln Z(\beta(\langle E \rangle, V, N), V, N) + k_B \beta(\langle E \rangle, V, N) \cdot \langle E \rangle \right]_{\langle E \rangle, N = \text{Fest}} \\
 &= k_B \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \cdot \frac{\partial \beta}{\partial V} + k_B \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{\beta, N} + k_B \frac{\partial \beta}{\partial V} \cdot \langle E \rangle \\
 &\quad \underbrace{\quad}_{-\langle E \rangle} \\
 &= k_B \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{\beta, N} = k_B \frac{S_P \left[\frac{\partial}{\partial V} \exp[-\beta H(V, N)] \right]}{Z} \\
 &= -k_B \beta S_P \left[+ \frac{\partial \hat{H}}{\partial V} \frac{\exp(-\beta \hat{H})}{Z} \right] \\
 &= -k_B \beta \left\langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial V} \right\rangle = -k_B \beta \left(\frac{\partial}{\partial V} \langle E \rangle \right)_{\beta, N}
 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow P = k_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{\beta, N} = - \left\langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial V} \right\rangle = - \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial V} \right)_{\beta, N} \quad (2.55)$$

Analog:

$$\mu = -k_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial N} \right)_{\beta, V} = \left\langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial N} \right\rangle = \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial N} \right)_{\beta, V} \quad (2.56)$$

Folgerungen:

(i) $P = -\left\langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial V} \right\rangle \Leftrightarrow$ Druck als mittlere Kraft/Fläche
(siehe Vorlesung 8 vom 9.11.)

$\mu = \left\langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial N} \right\rangle \Leftrightarrow \mu$ als mittlere Energieänderung
Teilchen Zunahme

(ii) • $\left(\frac{1}{T}, \frac{P}{T}, -\frac{\mu}{T} \right) = \left(\frac{\partial}{\partial \langle E \rangle}, \frac{\partial}{\partial V}, \frac{\partial}{\partial N} \right) S_K(\langle E \rangle, V, N)$

(2.50), (2.55)

• $(\langle E \rangle, P, \mu) \stackrel{\text{v}}{=} \left(-\frac{\partial}{\partial \beta}, \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V}, -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial N} \right) \ln Z(\beta, V, N)$

$\Rightarrow S_K(\langle E \rangle, V, N)$ und $\ln Z(\beta, V, N)$ ^{können} ~~sind~~ als
thermodynamische Potentiale benutzt
werden.

Vorteil von $\ln Z$: $\ln Z$ ergibt sich
direkter aus ~~Φ~~ S_K .

$\Rightarrow \ln Z(\beta, V, N)$ ist das "natürliche"
thermodynamische Potential der
kanonischen Gesamtheit.

Traditionell nimmt man statt $\ln Z$ jedoch:

$$F = F(T, V, N) := -k_B T \ln Z = -\frac{1}{\beta} \ln Z \quad (2.56)$$

("Helmholtz'sche) Freie Energie")

$$(2.51) \Rightarrow S_k = \underbrace{k_B \ln Z}_{-\frac{1}{T} F} + \underbrace{k_B \beta \langle E \rangle}_{\frac{1}{T}}$$

$$\Rightarrow \boxed{F = \langle E \rangle - T S_k} \quad (2.57)$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N} = \cancel{\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T}} - S_k - T \underbrace{\frac{\partial S_k}{\partial \langle E \rangle}}_{\frac{1}{T}} \cancel{\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T}}$$

$$\Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N} = -S_k} \quad (2.58)$$

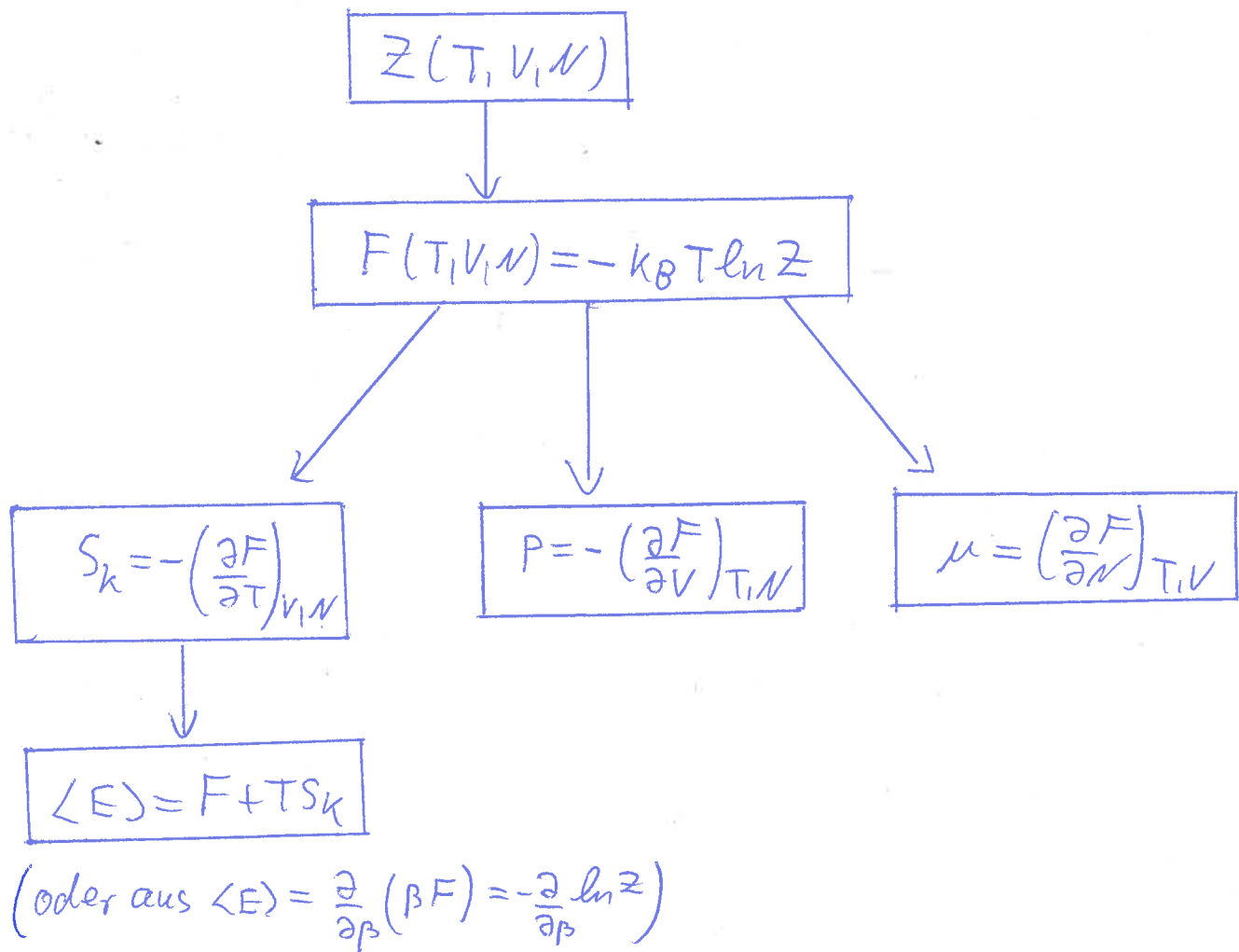
$$\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N} \stackrel{(2.56)}{=} -k_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \stackrel{(2.55a)}{=} -p \quad (2.59a)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V} = \dots = \mu \quad (2.59b)$$

$$\Rightarrow \boxed{(-S_k, -p, \mu) = \left(\frac{\partial}{\partial T}, \frac{\partial}{\partial V}, \frac{\partial}{\partial N} \right) F} \quad (2.60)$$

$$\Rightarrow \boxed{dF = -S_k dT - p dV + \mu dN} \quad (2.61)$$

$\Rightarrow$ Alternativer "kanonischer Rechenalgorithmus"



Mathematische Interpretation von $F(T, V, N)$:

6

$$F(T, V, N) \xleftarrow[\text{(2.57) bzgl. } T \text{ u. } S_k]{\text{Legendretrafo}} \langle E \rangle(S_k, V, N)$$

Physikalische Interpretation von $F(T, V, N)$:

Es ist: $dF = -S_k dT - p dV + \mu dN$

(2.57)
 $\Rightarrow d\langle E \rangle = \underbrace{T dS_k}_{\substack{\text{dF + dT} S_k \\ \delta Q}} - \underbrace{p dV + \mu dN}_{\delta A_{\text{mech}}}$

Betrachte: Isotherme ($dT=0$) Expansion eines Gases ($dN=0$)

$\Rightarrow \bullet d\langle E \rangle \neq \delta A_{\text{mech}}$, da $\delta Q \neq 0$
zugeführt werden muss, um $T = \text{const.}$ zu halten

Aber: $\bullet dF = \delta A_{\text{mech}}$ (da $dT=0$)

$\Rightarrow$ Die freie Energie ist der Teil der Energie, der bei isothermen Vorgängen als Arbeit frei werden kann.

2.3.5 Anwendung I: Maxwell-Verteilung und barometrische Höhenformel

7

wahrscheinlichkeitsverteilung für
Ort und Impuls eines Teilchens eines
Gases (= "System 2") : ^{↖ ("System 1")}

$$(2.62) \quad \boxed{\begin{aligned} w(\vec{x}, \vec{p}) d^3x d^3p &= C \exp[-\beta H(\vec{x}, \vec{p})] d^3x d^3p \\ \left(\int_{\text{System 1}} w(\vec{x}, \vec{p}) d^3x d^3p \right) &= C \exp\left[-\beta \left(\frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{x}) \right)\right] d^3x d^3p \end{aligned}}$$

(i) Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung

Integriere (2.62) über d^3x

$$\Rightarrow w(\vec{p}) d^3p = C' e^{-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}} d^3p$$

Integriere über alle Raumwinkel von $\vec{p}$:

$$\Rightarrow \boxed{w(p) dp = 4\pi C' e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} p^2 dp} \quad (2.63)$$

(Maxwell'sche Geschwindigkeits-
verteilung $(p^2 = mv^2)$)

(ii) Barometrische Höhenformel

Integriere (2.62) über d^3p

$$\Rightarrow w(\vec{x}) d^3x = C'' e^{-\beta V(\vec{x})} d^3x$$

Mit $V(\vec{x}) = mgz$ (Schwerefeld) ergibt sich:

$$w(z) dz \propto e^{-\frac{mgz}{k_B T}} dz$$

Also, mit $w(z) \propto$ Teilchenzahldichte bei $z \propto$ Druck $P(z)$

$$\uparrow$$

$$P = \frac{z}{V} k_B T$$

$$\boxed{P(z) = P_0 e^{-\frac{mgz}{k_B T}}} \quad (2.64)$$

(Barometrische Höhenformel)

2.3-6 Anwendung II: Klassischer Gleichverteilungssatz

Sei x_i eine der Phasenraumkoordinaten q_i oder p_i eines klassischen Systems.

Dann ist der Mittelwert der Größe

$$x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} :$$

$$\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \rangle = Z^{-1} \int d\Gamma x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} e^{-\frac{H}{k_B T}}$$

$$= Z^{-1} \int d\Gamma x_i \frac{\partial (e^{-H/k_B T})}{\partial x_j} (-k_B T)$$

$$\stackrel{P.T.}{=} Z^{-1} \int d\Gamma \delta_{ij} e^{-H/k_B T} k_B T$$

$$\Rightarrow \boxed{\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \rangle = \delta_{ij} k_B T} \quad (2.65)$$

(klassischer Gleichverteilungssatz)

27.11.2017

13

1

Letztes Mal:

2.3.6. Anwendung II: Der klassische
Gleichverteilungssatz

$$x_i \in \{q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n\}$$

$$\Rightarrow \boxed{\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_i} \right\rangle = \delta_{ii} k_B T} \quad (2.65)$$

Konsequenz:

Jedes x_i , das quadratisch in H eingeht,
trägt mit $\frac{1}{2} k_B T$ zu $\langle E \rangle$ bei

Beweis:

$$\text{Sei } H = \underbrace{a x_i^2}_{=: h(x_i)} + f(x_{j \neq i})$$

$$(2.65) \Rightarrow k_B T = \underbrace{\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_i} \right\rangle}_{\substack{\text{keine Summe} \\ \text{über } i}} = \langle 2a x_i^2 \rangle$$

$$\Rightarrow \langle a x_i^2 \rangle = \langle h(x_i) \rangle = \frac{1}{2} k_B T$$

Beispiel :

2

Ideales einatomiges Gas:

$$H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{(p_i)^2}{2m} \Rightarrow 3N \text{ quadratische } x_i$$

$$\Rightarrow \langle E \rangle = \langle H \rangle = 3N \cdot \left(\frac{1}{2} k_B T \right) = \frac{3}{2} N k_B T$$

($\Rightarrow$ kalorische Zustandsgleichung)

$\rightarrow$ Mehr Beispiele in den Übungen.

2.4 Die großkanonische Gesamtheit

3

2.4.1 Vorgegebene Größen und phys. Realisierung

Typ II Observable:

$$\{\hat{Y}_i\} = \{\hat{H}, \hat{N}\}$$

$\Leftrightarrow \langle E \rangle \equiv \langle \hat{H} \rangle$ und $\langle N \rangle \equiv \langle \hat{N} \rangle$ sind im Mittel vorgegeben.

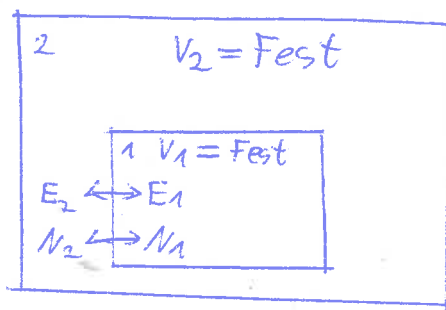
Typ I Observable:

Unser Fokus:

$$\{X_\alpha\} = \{V\}$$

Phys. Realisierung:

System 1 im großen Wärme- und Teilchenreservoir (= System 2)



$$(V_2 \gg V_1)$$

Der Hilbertraum für System 1:

$\mathcal{H}$ = Hilbertraum der Zustände von System 1 mit allen möglichen Teilchenzahlen N_1

$$= \text{Fockraum } \mathcal{F} \equiv \bigoplus_{N_1=0}^{\infty} \mathcal{H}_{N_1}$$

N_1 -Teilchen-Hilbertraum.

$\Rightarrow$ Dichteoperator:

$$\rho_1 \approx \rho_G := \rho_{BG} \Big|_{\{\hat{Y}_i\} = \{\hat{H}_1, \hat{N}_1\}} = \frac{1}{Z_G} \exp[-\lambda_1 \hat{H}_1 - \lambda_2 \hat{N}_1]$$

(Großkanonische Gesamtheit)

(2.66)

$$\begin{aligned} Z_G &= \text{Sp}_{\mathcal{F}} \left[\exp(-\lambda_1 \hat{H}_1 - \lambda_2 \hat{N}_1) \right] \\ &= \sum_{N_1=0}^{\infty} \text{Sp}_{\mathcal{H}_{N_1}} \left[\underbrace{\exp(-\lambda_1 \hat{H}_1 - \lambda_2 \hat{N}_1)}_{\exp(-\lambda_1 \hat{H}_1) \cdot \exp(-\lambda_2 \hat{N}_1)} \right] \\ &= \sum_{N_1=0}^{\infty} \underbrace{z(N_1)}_{\text{kanonische Zustandssumme für } N_1 \text{ Teilchen}} e^{-\lambda_2 N_1} \end{aligned}$$

(Großkanonische Zustandssumme)

(2.67)

Im Folgenden: Weglassen des Index "1"
 ($\hat{H} \equiv \hat{H}_1$, $\hat{N} \equiv \hat{N}_1$, $V \equiv V_1$ etc.)

2.4.2 Thermodynamische Größen

5

Es ist: $Z_G = Z_G(\lambda_1, V, \lambda_2)$ und

$$(2.31) \Leftrightarrow \langle \hat{Y}_i \rangle = - \frac{\partial}{\partial \lambda_i} \ln Z$$

$$\Leftrightarrow \begin{cases} \langle E \rangle \equiv \langle \hat{H} \rangle = - \frac{\partial \ln Z_G}{\partial \lambda_1} \end{cases} \quad (2.68a)$$

$$\begin{cases} \langle N \rangle \equiv \langle \hat{N} \rangle = - \frac{\partial \ln Z_G}{\partial \lambda_2} \end{cases} \quad (2.68b)$$

$$(2.33) \Leftrightarrow \frac{S[S_{BG}]}{k_B} \equiv -S_P[S_{BG} \ln S_{BG}] = \ln Z + \sum_{j=1}^m \lambda_j \langle \hat{Y}_j \rangle$$

$$\begin{aligned} \Leftrightarrow \frac{S_G}{k_B} &:= \frac{S[S_G]}{k_B} \equiv -S_{P\lambda} [S_G \ln S_G] \\ &= \ln Z_G + \lambda_1 \langle E \rangle + \lambda_2 \langle N \rangle \end{aligned} \quad (2.69)$$

$$(2.34) \Leftrightarrow \lambda_i = \frac{\partial}{\partial \langle \hat{Y}_i \rangle} \left(\frac{S[S_{BG}]}{k_B} \right)$$

$$\Leftrightarrow \begin{cases} \lambda_1 = \frac{1}{k_B} \frac{\partial S_G}{\partial \langle E \rangle} \end{cases} \quad (2.70a)$$

$$\begin{cases} \lambda_2 = \frac{1}{k_B} \frac{\partial S_G}{\partial \langle N \rangle} \end{cases} \quad (2.70b)$$

$$\Rightarrow S_G = S_G(\langle E \rangle, V, \langle N \rangle) \xrightarrow[\substack{(2.69) \text{ bzgl.} \\ \langle E \rangle \hookrightarrow \lambda_1 \\ \langle N \rangle \hookrightarrow \lambda_2}]{\text{Legendretrafo}} -k_B \ln Z_G(\lambda_1, V, \lambda_2)$$

Mit analogen Begründungen wie bei der kanonischen Gesamtheit identifizieren wir:

$$\boxed{\frac{1}{T} := \frac{\partial S_G}{\partial \langle E \rangle} \quad , \quad \frac{P}{T} := \frac{\partial S_G}{\partial V} \quad , \quad \frac{-\mu}{T} := \frac{\partial S_G}{\partial \langle N \rangle}}$$

(2.71a)

(Temperatur T)

(2.71b)

(Druck P)

(2.71c)

(chemisches Potential μ)

$\Rightarrow$ Vergleich mit (2.70a) und (2.70b) ergibt:

$$\boxed{\begin{aligned} \lambda_1 &= \frac{1}{k_B T} = \beta & (2.72a) \\ \lambda_2 &= -\frac{\mu}{k_B T} = -\beta \mu & (2.72b) \end{aligned}}$$

$$\Rightarrow \boxed{S_G = \frac{1}{Z_G} e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})}} \quad (2.73)$$

$$\begin{aligned} Z_G &= \text{Sp}_{\mathbb{R}}(\exp[-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})]) \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} Z(N) \underbrace{e^{\beta \mu N}}_{(e^{\beta \mu})^N = (e^{\frac{\mu}{k_B T}})^N = e^{\mu N / k_B T}} = \sum_{N=0}^{\infty} Z(N) z^N \end{aligned} \quad (2.74)$$

$\underbrace{e^{\mu N / k_B T}}_{=: z \text{ ("Fugazität")}}$

$$\Rightarrow Z_G = Z_G(\beta, \mu, V)$$

$$G(\lambda_1(\beta, \mu), V, \lambda_2(\beta, \mu)) \Rightarrow \left(\frac{\partial \ln Z_G}{\partial \beta} \right)_{\mu, V} = \underbrace{\frac{\partial \lambda_1}{\partial \beta}}_1 \underbrace{\frac{\partial}{\partial \lambda_1} \ln Z_G}_{-\langle E \rangle} + \underbrace{\frac{\partial \lambda_2}{\partial \beta}}_{-\mu} \underbrace{\frac{\partial}{\partial \lambda_2} \ln Z_G}_{-\langle N \rangle}$$

$$\Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial \ln Z_G}{\partial \beta} \right)_{\mu, V} = -\langle E \rangle + \mu \langle N \rangle} \quad (2.75)$$

$$\left(\frac{\partial \ln Z_G}{\partial \mu} \right)_{\beta, V} = \cancel{\frac{\partial \lambda_1}{\partial \mu}} \frac{\partial}{\partial \lambda_1} \ln Z_G + \underbrace{\frac{\partial \lambda_2}{\partial \mu}}_{-\beta} \underbrace{\frac{\partial}{\partial \lambda_2} \ln Z_G}_{-\langle N \rangle}$$

$$\Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial \ln Z_G}{\partial \mu} \right)_{\beta, V} = \beta \langle N \rangle} \quad (2.76)$$

$$S_G = k_B [\ln Z_G + \beta \langle E \rangle - \beta \mu \langle N \rangle] \quad (2.77)$$

$$= k_B \ln Z_G + \frac{\langle E \rangle}{T} - \frac{\mu}{T} \langle N \rangle$$

→ "Großkanonischer Algorithmus" (Version 1)

$$\boxed{Z_G(\beta, V, \mu) \text{ aus (2.74) }} \quad \text{aus (2.74)}$$

↓ (2.75), (2.76)

$$\boxed{\langle E \rangle, \langle N \rangle}$$

↓ (2.77)

$$\boxed{S_G = S_G(\langle E \rangle, V, \langle N \rangle)}$$

↓ (2.77b)

$$\boxed{P}$$

2.4.3 Das großkanonische Potential ⁸

Das großkanonische Analogon der Freien Energie $F(T, V, N)$ der Kanonischen Gesamtheit ist das "großkanonische Potential"

$$\boxed{\phi = \phi(T, V, \mu) := -k_B T \ln Z_G} \quad (2.78)$$

(Vergleiche: $F = -k_B T \ln Z$)

$$(2.77) \Rightarrow \boxed{\phi(T, V, \mu) = \langle E \rangle - T S_G - \mu \langle N \rangle} \quad (2.79)$$

$$S_G = \underbrace{k_B \ln Z_G}_{-\frac{\phi}{T}} + \frac{\langle E \rangle}{T} - \frac{\mu}{T} \langle N \rangle$$

$$\Leftrightarrow \boxed{\phi(T, V, \mu) = \langle E \rangle - T S_G - \mu \langle N \rangle} \quad (2.79)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \left(\frac{\partial \phi}{\partial T} \right)_{V, \mu} &\stackrel{(2.78)}{=} -k_B \ln Z_G - k_B T \underbrace{\frac{\partial \beta}{\partial T}}_{-\frac{1}{k_B T^2}} \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_G \right)_{V, \mu} \\ &= -k_B \ln Z_G - \frac{1}{T} \langle E \rangle + \frac{1}{T} \mu \langle N \rangle \quad \left\{ \begin{array}{l} = -\langle E \rangle + \mu \langle N \rangle \\ \uparrow (2.75) \end{array} \right. \\ &= \frac{1}{T} (\phi - \langle E \rangle + \mu \langle N \rangle) = -S_G \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial \phi}{\partial T} \right)_{V, \mu} = -S_G} \quad (2.80)$$

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial v} \right)_{T, \mu} \stackrel{(2.79)}{=} \left(\frac{\partial}{\partial v} \left[\langle E \rangle_{(T, V, \mu)} - T S_G(\langle E \rangle_{(T, V, \mu)}, V, \langle N \rangle_{(T, V, \mu)}) - \mu \langle N \rangle_{(T, V, \mu)} \right] \right)_{T, \mu}$$

$$= \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial v} - \underbrace{T \frac{\partial S_G}{\partial \langle E \rangle}}_{\frac{1}{T} \text{ (2.71a)}} \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial v} - T \left(\frac{\partial S_G}{\partial v} \right)_{\langle E \rangle, \langle N \rangle} - \underbrace{T \frac{\partial S_G}{\partial \langle N \rangle}}_{-\frac{\mu}{T} \text{ (2.71c)}} \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial v} - \mu \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial v}$$

$$= -T \left(\frac{\partial S_G}{\partial v} \right)_{\langle E \rangle, \langle N \rangle} \stackrel{(2.71b)}{=} -P$$

$$\Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial \phi}{\partial v} \right)_{T, \mu} = -P} \quad (2.81)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow P &= - \left(\frac{\partial \phi}{\partial v} \right)_{T, \mu} = k_B T \left(\frac{\partial \ln Z_G}{\partial v} \right)_{T, \mu} \\ &= k_B T S_{px} \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial v} \frac{e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})}}{Z} \right)_{T, \mu} \\ &= - \langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial v} \rangle = - \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial v} \right)_{T, \mu} \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial \mu} \right)_{T, V} = -k_B T \underbrace{\left(\frac{\partial \ln Z_G}{\partial \mu} \right)_{T, V}}_{\beta \langle N \rangle} = -\langle N \rangle$$

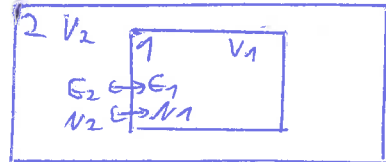
$$\Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial \phi}{\partial \mu} \right)_{T, V} = -\langle N \rangle} \quad (2.82)$$

$$\Rightarrow \boxed{d\phi = -S_G dT - P dv - \langle N \rangle d\mu} \quad (2.83)$$

Letztes Mal:

2.4 Die großkanonische Gesamtheit

- $\langle E \rangle, V, \langle N \rangle$ vorgegeben
- $\nwarrow$ Typ I Observable
 $\nearrow$ Typ II Observable



$$S_1 \approx S_G := S_{BG} \big|_{\{\hat{Y}_i\} = \{\hat{H}_1, \hat{N}_1\}} = \frac{1}{Z_G} \exp[-\beta(\hat{H}_1 - \mu \hat{N}_1)] \quad (2.73)$$

$$\begin{aligned}
 Z_G &= \text{Sp}_{\mathcal{H}} \left(\exp[-\beta(\hat{H}_1 - \mu \hat{N}_1)] \right) && \text{(großkanonische Gesamtheit)} \\
 &= \sum_{N_1=0}^{\infty} \underbrace{Z(N_1)}_{\substack{\text{Kanonische Zustandssumme} \\ \text{für } N \text{ Teilchen}}} e^{\beta \mu N_1} = Z_G(\beta, V, \mu) && (2.74)
 \end{aligned}$$

(großkanonische Zustandssumme)

Rechenalgorithmus (Version 1)

$$-\langle E \rangle + \mu \langle N \rangle = \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_G \right)_{V, \mu} \quad (2.75)$$

$$\beta \langle N \rangle = \left(\frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z_G \right)_{\beta, V} \quad (2.76)$$

$$S_G = k_B \ln Z_G + \frac{\langle E \rangle}{T} - \frac{\mu}{T} \langle N \rangle = S_G(\langle E \rangle, V, \langle N \rangle) \quad (2.77)$$

$$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S_G}{\partial V} \right)_{\langle E \rangle, \langle N \rangle \text{ fest}}$$

(Etwas kompliziert, da man β, μ durch $\langle E \rangle, \langle N \rangle$ ausdrücken muss, bevor man die Ableit. nimmt) (2.77b).

Alternative: Benutze großkanonisches Potential ϕ^2

$$\phi = \phi(T, V, \mu) := -k_B T \ln Z_G \quad (2.78)$$

$$= \langle E \rangle - TS_G - \mu \langle N \rangle \quad (2.79)$$

$\nwarrow (2.77)$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial}{\partial T}, \frac{\partial}{\partial V}, \frac{\partial}{\partial \mu} \right) \phi(T, V, \mu) = (-S_G, -P, -\langle N \rangle)$$

(2.80) - (2.82)

$\rightarrow$ Rechenalgorithmus (Version 2)

Großkanonischer Algorithmus (Version 2)

3

$$Z_G = Z_G(T, V, \mu) \text{ aus (2.74)}$$

$$\phi(T, V, \mu) = -k_B T \ln Z_G$$

$$S_G = -\left(\frac{\partial \phi}{\partial T}\right)_{V, \mu}$$

$$P = -\left(\frac{\partial \phi}{\partial V}\right)_{T, \mu}$$

$$\langle N \rangle = -\left(\frac{\partial \phi}{\partial \mu}\right)_{T, V}$$

$$\langle E \rangle = \phi + TS_G + \mu \langle N \rangle$$

Mathematische Interpretation von $\phi(T, V, \mu)$ ⁴

(2.80) - (2.82)

$$d\phi \stackrel{!}{=} -S_G dT - p dV - \langle \nu \rangle d\mu \quad (2.83)$$

$$\Updownarrow \phi = \langle E \rangle - T S_G - \mu \langle \nu \rangle$$

$$d\langle E \rangle = T dS_G - p dV + \mu d\langle \nu \rangle$$

$$\Rightarrow \boxed{\phi(T, V, \mu) \xleftrightarrow[S_G \leftrightarrow T \ \& \ \langle \nu \rangle \leftrightarrow \mu]{\text{Legendretrafo bzgl.}} \langle E \rangle(S_G, V, \langle \nu \rangle)}$$

$$\left(\text{Analog zu } F(T, V, \mu) \xleftrightarrow[S_k \leftrightarrow T]{\text{Legendretrafo bzgl.}} \langle E \rangle(S_k, V, \mu) \right)$$

Bemerkung:

Im Gegensatz zu $F(T, V, \mu)$ hat $\phi(T, V, \mu)$ keine sonderlich anschauliche physikalische Interpretation, da der Parameter μ experimentell schwieriger zu kontrollieren ist als N .

Beispiel: Das klassische ideale Gas
in der großkanonischen Gesamtheit

$$Z_G(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} Z(N) e^{\beta \mu N}$$

$Z(N)$ = kanonische Zustandssumme
 für N Teilchen

$$\stackrel{\substack{\uparrow \\ \text{Üblatt 5}}}{=} \frac{V^N}{N!} \underbrace{\left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{\frac{3N}{2}}}_{\frac{1}{\lambda^2} \text{ (Thermische de Broglie-Wellenlänge)}} = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^N$$

$$\Rightarrow Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^N e^{\beta \mu N} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{V e^{\beta \mu}}{\lambda^3} \right)^N$$

$$\Rightarrow Z_G = \exp \left[\frac{Vz}{\lambda^3} \right] \quad (z \equiv e^{\beta \mu} \text{ (Fugazität)})$$

$$\Rightarrow \phi = -k_B T \ln Z_G = -k_B T \frac{Vz}{\lambda^3} \quad (2.84) \quad (2.85)$$

$$\Rightarrow \langle N \rangle = - \left(\frac{\partial \phi}{\partial \mu} \right)_{T, V} = \beta \phi = \frac{Vz}{\lambda^3} \quad (2.86)$$

$$P = - \left(\frac{\partial \phi}{\partial V} \right)_{T, \mu} = k_B T \frac{z}{\lambda^3} \stackrel{(2.86)}{=} \frac{k_B T \langle N \rangle}{V} \quad (2.87)$$

(Thermische Zustandsgleichung)

(2.86) ~~(2.87)~~

6

$$\Rightarrow \beta \mu = \ln \left(\lambda^3 \frac{\langle N \rangle}{V} \right).$$

$$\Rightarrow \mu = k_B T \ln \left(\lambda^3 \frac{\langle N \rangle}{V} \right) \stackrel{(2.87)}{=} k_B T \ln \left(\frac{\lambda^3 P}{k_B T} \right) \quad (2.88)$$

(Chemische Zustandsgl.)

$$S_G = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_{V, \mu} = + k_B \frac{V Z}{\lambda^3} + k_B T V \frac{\partial}{\partial T} \left(e^{\frac{\mu}{k_B T}} \right) + k_B T \frac{1}{\lambda^4} (-3) \frac{\partial \lambda}{\partial T}$$

$$= \frac{5}{2} k_B \frac{V Z}{\lambda^3} - k_B T V \frac{\mu}{\lambda^3 k_B T^2} Z$$

$$\frac{\partial \lambda}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \right) = -\frac{1}{2} \frac{\lambda}{T}$$

$$\stackrel{(2.86)}{=} \frac{5}{2} k_B \langle N \rangle - \frac{\langle N \rangle \mu}{T} \stackrel{(2.88)}{=} k_B \langle N \rangle \left[\frac{5}{2} - \ln \left(\lambda^3 \frac{\langle N \rangle}{V} \right) \right]$$

$\mu = k_B T \ln \left(\lambda^3 \frac{\langle N \rangle}{V} \right)$

$$\Rightarrow S_G = k_B \langle N \rangle \left[\frac{5}{2} - \ln \left(\lambda^3 \frac{\langle N \rangle}{V} \right) \right] \quad (2.89)$$

(Sackur-Tetrode-Gl.)

$$\Rightarrow \langle E \rangle = \Phi + T S_G + \mu \langle N \rangle$$

$$= -k_B T \frac{V Z}{\lambda^3} + k_B T \langle N \rangle \left[\frac{5}{2} - \ln \left(\lambda^3 \frac{\langle N \rangle}{V} \right) \right]$$

$$+ \underbrace{\mu \frac{V Z}{\lambda^3}}_{\langle N \rangle} \stackrel{\beta \mu}{=} -k_B T \langle N \rangle + \frac{5}{2} k_B T \langle N \rangle = \frac{3}{2} \langle N \rangle k_B T$$

$Z = \lambda^3 \frac{\langle N \rangle}{V}$

7

$$\Rightarrow \boxed{\langle E \rangle = \frac{3}{2} \langle N \rangle k_B T} \quad (2.90)$$

(Kalorische Zustandsgl.)

③ Thermodynamik

3.1 Thermodynamische Potentiale

- Wir betrachten in diesem Kapitel Systeme im thermodynamischen Grenzfall extrem großer N .

$\Rightarrow$ Unterscheidungen zwischen den in den diversen Gesamtheiten definierten Größen wird unnötig.

$$\Rightarrow E = \langle E \rangle, \quad A = \langle N \rangle, \quad S_{\text{MK}} = S_K = S_G = S$$

etc.

- Bei der Diskussion von S_{MK}, S_K, S_G sind uns bereits diverse thermodynamische Potentiale begegnet, die sich auf natürliche Weise aus den jeweiligen S ergeben:

- (i) $\mathcal{S}_{MN}$: • Unabhängige Variablen: E, V, N
 • Natürliches T.P.: $S(E, V, N) = k_B \ln \Omega(E)$
 (Entropie)

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

$$\Leftrightarrow dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$$

(3.1)

Denkt man sich
 ~~$S = S(E, V, N)$~~ $S = S(E, V, N)$ nach $E = E(S, V, N)$
 auf ~~E~~ gelöst, so ergibt sich aus (3.1):

$$dE = T dS - P dV + \mu dN \quad (3.2)$$

(Gibbs'sche Fundamentalform)

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

(3.3)

• Innere Energie $E = E(S, V, N)$ kann
 so ebenfalls als ein thermodynamisches
 Potential aufgefasst werden.

- (ii) $\mathcal{S}_K$: • Unabhängige Variable: T, V, N
 • Natürliches T.P.: $F(T, V, N) = -k_B T \ln Z_K$
 (Freie Energie)

Es gilt:

$$\left[\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} = -S, \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = -P, \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = \mu \right] \quad (3.4)$$

$$\Rightarrow \boxed{dF = -SdT - PdV + \mu dN} \quad (3.5)$$

was mit

$$\boxed{F = E - TS} \quad (3.6)$$

äquivalent zu (3.2) ist.

→ (3.6) ist Legendretrafo von $E(S,V,N)$ zu $F(T,V,N)$

Letztes Mal:3.1 Thermodynamische Potentiale

T.P. = Funktion eines Teils der Zustandsgrößen, aus der sich alle anderen Zustandsgrößen durch Differentiation ergeben

Die natürlichen T.P.e von S_{mk}, S_k, S_G :

(i) S_{mk}

- Natürliche unabhängige Variable: E, V, N
- Natürliches T.P.: $S(E, V, N) = k_B \ln \Omega(E)$
(Entropie)

~~$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$$~~

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

$$\Leftrightarrow dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN \quad (3.1)$$

Alternativ: $S(E, V, N) \rightarrow E(S, V, N)$
(innere Energie)

$$dE = T ds - p dv + \mu dN$$

(Gibbs'sche Fundamentalform)

$$\Leftrightarrow T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V, N}, \quad -P = \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S, N}, \quad \mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S, V} \quad (3.2)$$

(ii) $\mathcal{S}_K$:

2

• Natürliche unabhängige Variable: T, V, N

• Natürliches T.P.: $F(T, V, N) = -k_B T \ln Z$
(Freie Energie)

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N} = -S, \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N} = -P, \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V} = \mu \quad (3.4)$$

$$\Rightarrow dF = -SdT - PdV + \mu dN \quad (3.5)$$

Äquivalenz zu (3.2) aus

$$F = E - TS \quad (3.6)$$

~~Legendretro~~ $E(S, V, N) \xleftrightarrow[\text{(SOT)}]{\text{Legendretro bzgl.}} F(T, V, N)$

(iii) $\mathcal{S}_G$:

• Natürliche unabhängige Variable: T, V, μ

• Natürliches T.P.: $\Phi(T, V, \mu) = -k_B T \ln Z_G$
(Großkanonisches Potential)

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_{V, \mu} = -S, \left(\frac{\partial \Phi}{\partial V} \right)_{T, \mu} = -P, \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \right)_{T, V} = -N \quad (3.7)$$

$$\Rightarrow d\Phi = -SdT - PdV - Nd\mu \quad (3.8)$$

Äquivalenz zw. (3.8) und (3.2) aus

$$\Phi = E - TS - \mu N \quad (3.9)$$

$E(S, V, N) \xleftrightarrow[\text{(SOT)}]{\text{Legendretro bzgl.}} \Phi(T, V, \mu)$
~~(SOT)~~ & ~~(N \leftrightarrow \mu)~~

Ähnlich wie in (3.6) und (3.9) lassen sich noch weitere T.P. durch Legendretrafo aus $E(S, V, N)$ definieren. Die beiden wichtigsten sind:

$$(iv) \quad \boxed{H = H(S, P, N) := E + PV} \quad (3.10)$$

(Enthalpie)

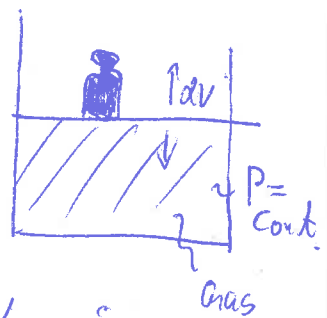
$$(3.2) \Rightarrow \boxed{dH = Tds + vdp + \mu dN} \quad (3.11)$$

$$\Leftrightarrow \boxed{\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{P, N} = T, \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{S, N} = V, \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{S, P} = \mu} \quad (3.12)$$

Physikalische Interpretation der Enthalpie:

Es ist :

$$dH \Big|_{P, N = \text{const.}} = Tds = \delta Q = dE + p dV.$$



$\Rightarrow dH$ ist bei isobaren ($P = \text{const.}$) Vorgängen mit konstanter Teilchenzahl ($N = \text{const.}$) gerade die zugeführte Wärmemenge δQ . Diese ist nicht gleich dE , da das Gas bei $dV \neq 0$ Arbeit leisten muss.

~~(Enthalpie wurde früher gelegentlich als "Wärmeinhalt" bezeichnet)~~

$$(v) \quad G = G(T, P, N) = E - TS + PV \quad (3.13)$$

(Freie Enthalpie) (alias Gibbs-Energie)

$$(3.2) \Rightarrow dG = -SdT + VdP + \mu dN \quad (3.14)$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, N} = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, N} = V, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T, P} = \mu \quad (3.15)$$

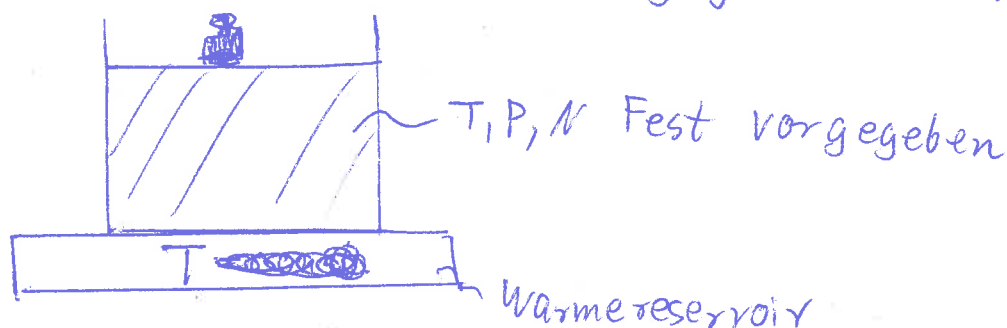
Physikalische Relevanz:

$$(dG)_{T, P = \text{const}} = \mu dN$$

$\Rightarrow \Delta G$ misst in isothermen ~~und~~
isobaren chemischen Reaktionen ~~und~~
den chemischen Energieübertrag ~~und~~
~~und~~ ~~und~~ ~~und~~

Allgemein ist $G(T, P, N)$ das natürliche
 T.P. für Systeme mit vorgegebenem T, P, N:

z.B.



Bemerkungen:

5

- (i) $G(T, P, \mu)$ lässt sich im Prinzip auch durch eine Zustandssumme einer geeigneten verallgemeinerten Boltzmann-Gibbs-Verteilung schreiben ($G = -k_B T \ln Z_i$, $Z_i = \int dV \text{Tr}(e^{-\beta(\hat{H} + PV)})$), mit der aber selten direkt gearbeitet wird.

(siehe jedoch Üblatt 7 Für ein Analogon dieser Gesamtheit mit $P \rightarrow f$ (Kraft)
 $V \rightarrow L$ (Länge)
 $\hat{H} \rightarrow 0$)

- (ii) Die theoretisch ebenfalls denkbaren T.P.e

$$R(S, V, \mu) := E - \mu N$$

$$J(S, P, \mu) := E + PV - \mu N$$

$$K(T, P, \mu) := E - TS + PV - \mu N$$

haben (ähnlich wie das großkanonische Potential $\phi(T, P, \mu)$) keine besondere physikalische Anwendung, da

das chemische potential μ experimentell
~~weder~~ ~~un~~ ~~schwierig~~ Kein besonders gut
 kontrollierbarer Parameter ist (im
 Gegensatz zur ~~Teilchenzahl~~ N),

Die Duhem-Gibbs-Relation Für homogene Systeme

Für räumlich homogene thermodynamische
 Systeme gilt (wg. der ~~Extensivität~~ ~~Aditivität~~ von
 S, E, V, N):

$$S(\alpha E, \alpha V, \alpha N) = \alpha S(E, V, N) \quad \forall \alpha \in \mathbb{R}.$$

$$\frac{d}{d\alpha} \Big|_{\alpha=1} \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial \alpha E} \cdot E + \frac{\partial S}{\partial \alpha V} \cdot V + \frac{\partial S}{\partial \alpha N} \cdot N \right)_{\alpha=1} = S$$

(3.1)

$$\Rightarrow \frac{1}{T} E + \frac{P}{T} V - \frac{\mu}{T} N = S$$

$$\Rightarrow \boxed{E = TS - PV + \mu N} \quad (3.16)$$

(Duhem-Gibbs-Relation Für homogene Systeme)

Einige Implikationen:

(i) Mit $dE = Tds - pdv + \mu dn$ Folgt aus (3.15):

$$\boxed{SdT - VdP + Nd\mu = 0} \quad (3.17)$$

(Differentielle Duhem-Gibbs-Relation)

7
 $\Rightarrow (T, p, \mu)$ können in homogenen Systemen nicht unabhängig voneinander variiert werden.

$\Rightarrow$ Zur vollständigen Beschreibung eines homogenen Systems bedarf es mindestens einer extensiven Variable ($T, p, \mu = \text{intensiv!}$)

(ii) $G(T, p, N) = \mu(T, p) \cdot N$ (Ist plausibel, da intensive Größen keine Information über die Menge des Systems enthalten können)

Grund:

$$\bullet G \stackrel{(3.13)}{=} E - TS + PV \stackrel{(3.16)}{=} \mu N$$

$$\bullet \mu \stackrel{(3.15)}{=} \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T, p} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T, p} \cdot N + \mu$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T, p} = 0 \Rightarrow \mu = \mu(T, p).$$

(iii) Analog zu (ii) gilt:

$$\Phi(T, V, \mu) = -P(T, \mu) \cdot V$$

sowie z.B.

$$\hookrightarrow K(T, p, \mu) \equiv E - TS + PV - \mu N \equiv 0$$

Dies ist also ein nutzloses T.P.

7.12.2017

16

1

Letztes Mal:

(Relevante) Thermodynamische Potentiale

- $S(E, V, N)$, $\boxed{ds = \frac{1}{T}dE + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN}$ (3.1)

- $E(S, V, N)$, $\boxed{dE = Tds - PdV + \mu dN}$ (3.2)

- $F(T, V, N) = E - TS$ (Freie Energie)

$$\Rightarrow \boxed{dF = -SdT - PdV + \mu dN}$$
 (3.5)

- $\Phi(T, V, \mu) = E - TS - \mu N$ (großkanonisches Potential)

$$\Rightarrow \boxed{d\Phi = -SdT - PdV - Nd\mu}$$
 (3.8)

- $H(S, P, N) := E + PV$ (Enthalpie)

$$\Rightarrow \boxed{dH = Tds + Vdp + \mu dN}$$
 (3.11)

- $G(T, P, N) = E - TS + PV$ (Freie Enthalpie)

$$\Rightarrow \boxed{dG = -SdT + VdP + \mu dN}$$
 (3.14)

Gibbs-Duhem-Relation Für homogene Systeme:

$$\boxed{E = TS - PV + \mu N}$$
 (3.16)

$$(\Rightarrow G(T, P, N) = \mu(T, P) \cdot N)$$

3.2 Materialgrößen

2

Wärmekapazitäten

Allgemein: $C = \frac{\delta Q}{dT} = T \frac{dS}{dT}$

(= Benötigte Wärmemenge pro Temperaturerhöhung)

wichtigste Fälle:

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N} = T \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N}}_1 \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N} = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N}$$

(Wärmekapazität bei konstantem Volumen) (3.18)

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P,N} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P,N}$$

$(dH)_{P,N} = (T ds)_{P,N}$

(3.19)

(Wärmekapazität bei konstantem Druck)

("spezifische Wärmen" c_v, c_p aus C_v, C_p
durch Teilen durch Masse, bzw. Stoffmenge)

Erwartung: $C_p > C_v$, da Teil
der Wärmezufuhr δQ für
Arbeit $p dV$ verwendet wird
wenn $V \neq \text{const.}$

Kompressibilitäten:

3

$$\text{Allgemein: } \kappa = - \frac{1}{V} \frac{dV}{dP}$$

Wichtigste Fälle:

$$\boxed{\kappa_T := - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T, N}} \quad (3.20)$$

(Isotherme Kompressibilität)

$$\boxed{\kappa_S := - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{S, N}} \quad (3.21)$$

(Adiabatische / Isentropische Kompressibilität)

(= Kompressibilität ohne Wärmezufuhr)

Thermischer Ausdehnungskoeffizient:

$$\boxed{\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, N}} \quad (3.22)$$

Spannungskoeffizient:

$$\boxed{\tilde{\beta} = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V, N}} \quad (3.23)$$

Bem.: $C_V, C_P, \kappa_T, \kappa_S, \alpha$ sind Beispiele für "Suszeptibilitäten" (= Änderungsrate einer extensiven Größe bei Änderung einer intensiven Größe)

Relationen für Materialgrößen:

Durch Kombination der sog. Maxwell-Relationen mit Ableitungsregeln lassen sich diverse Gleichungen für die Materialgrößen herleiten.
(modellunabhängig)

Maxwell-Relationen:

= Beziehungen zwischen den ersten Ableitungen der Zustandsgrößen, die sich aus der Vertauschbarkeit der zweiten Ableitungen der T.P. ergeben.

Beispiel: $E = E(S, V, N)$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S} \Leftrightarrow \left(\frac{\partial}{\partial S} \underbrace{\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S, N}}_{-P} \right)_{V, N} = \left(\frac{\partial}{\partial V} \underbrace{\left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V, N}}_T \right)_{S, N}$$

$$\Rightarrow \boxed{-\left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_{V, N} = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S, N}} \quad (3.24)$$

Analog ergeben sich für Feste N:

• Aus $F(T, V, N)$:

$$\boxed{\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T, N} = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V, N}} \quad (3.25)$$

• Aus $H(S, P, N)$:

$$\boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S, N} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{P, N}} \quad (3.26)$$

• Aus $G(T, P, N)$:

$$\boxed{\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T, N} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P, N}} \quad (3.27)$$

Bezieht man Ableitungen nach N , bzw. μ mit ein, so ergeben sich weitere Maxwell-Relationen, z.B.

• Aus $F(T, V, N)$:

$$\boxed{\left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T, N} = \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial N} = \frac{\partial^2 F}{\partial N \partial V} = -\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{T, V}}$$

etc.

(3.28)

Ableitungsregeln

Sei $X = X(y, z)$ eine Funktion, die (zumindest lokal) nach $y = y(x, z)$, und $z = z(x, y)$ aufgelöst werden kann.

Dann gilt:

$$\boxed{\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial X}\right)_z}} \quad (3.29)$$

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

(3.29)

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = \frac{-\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x}{\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y} \quad (3.30)$$

(Siehe üblatt 8)

Sowie für

$$x = x(y, w(y, z))$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_w + \left(\frac{\partial x}{\partial w}\right)_y \left(\frac{\partial w}{\partial y}\right)_z \quad (3.31)$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = \left(\frac{\partial x}{\partial w}\right)_y \cdot \left(\frac{\partial w}{\partial z}\right)_y \quad (3.32)$$

Mit (3.24) - (3.32) zeigt man z.B.:

$$p\tilde{\beta} = \frac{\alpha}{\kappa_T} \quad (3.33a)$$

$$\frac{C_p}{C_v} = \frac{\kappa_T}{\kappa_S} \quad (3.33b)$$

$$C_p - C_v = \frac{\tau V \alpha^2}{\kappa_T} \quad (3.33c) \quad (\Rightarrow C_p > C_v \text{ für } \kappa_T > 0)$$

$$\kappa_T - \kappa_S = \frac{\tau V \alpha^2}{C_p} \quad (3.33d)$$

(siehe üblatt 8)

3.3 Zustandsänderungen und ihre Realisierungen

Wir betrachten:

Zeitliche Änderungen thermodynamischer Systeme, an deren Anfang und Ende jeweils ein Ggws-Zustand besteht.

Terminologie: Ein thermodynamischer Prozess heißt

- Isobar $\Leftrightarrow P = \text{const.}$
- Isochor $\Leftrightarrow V = \text{const.}$
- Isotherm $\Leftrightarrow T = \text{const.}$
- Isentrop $\Leftrightarrow S = \text{const.}$
- Adiabatisch $\Leftrightarrow \delta Q = 0$

Ein thermodynamischer Prozess ist durch Angabe konstant zu haltender Größen allerdings i.A. nicht eindeutig gekennzeichnet.

Ein wichtiges weiteres Unterscheidungsmerkmal ergibt sich insbesondere aus der Art der Prozessführung:

Quasistatischer Prozess:

Prozess verläuft so langsam im Vergleich zur typischen Relaxationszeit des Systems, dass ^{sich} dieses zu jedem Zeitpunkt quasi in einem Ggw.-Zustand befindet.

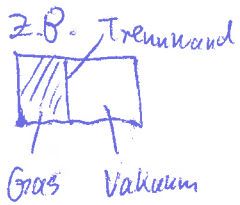
→ Durchläuft eine Kurve im Raum der Ggw.-Zustände, z.B. im (P,V)-Diagramm



Irreversibler Prozess:

Prozess kann nicht rückwärts ablaufen.

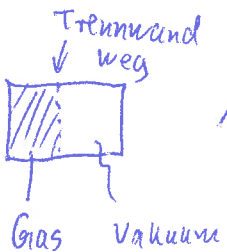
Typisches Beispiel:



System im Ggw. mit einer Zwangsbedingung (z.B. Trennwand)



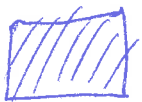
Entfernen der Zwangsbedingung



Nichtgleichgewichtszustand



Irreversibler Übergang ~~ins~~
~~ins~~ ins Ggw.



Neuer Ggw.-Zustand

Reversibler Prozess

Prozess könnte auch Rückwärts ablaufen.

Letztes Mal:

3.3 Zustandsänderungen und ihre Realisierungen

Isobar: $\Leftrightarrow p = \text{const.}$

Isochor: $\Leftrightarrow V = \text{const.}$

Isotherm: $\Leftrightarrow T = \text{const.}$

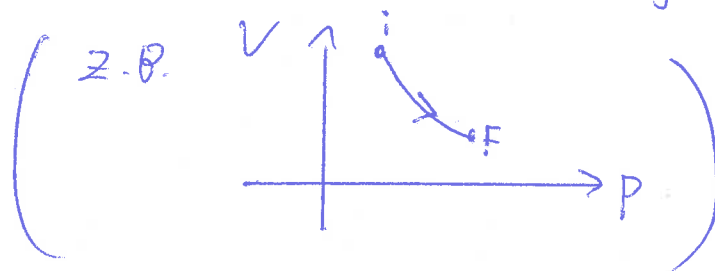
Isentrop: $\Leftrightarrow S = \text{const.}$

Adiabatisch: $\Leftrightarrow \delta Q = 0$

Quasistatisch:

So langsam, dass zu jedem Zeitpunkt quasi ein Ggw-Zustand besteht.

→ Kurve im Raum der Ggw-Zustände



Irreversibel:

Prozess kann nicht rückwärts ablaufen
(Genauer: Rückwärts ablaufender Prozess wird nicht beobachtet)

Reversibel

Prozess könnte auch rückwärts ablaufen

Es gilt:

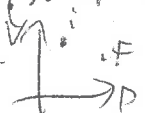
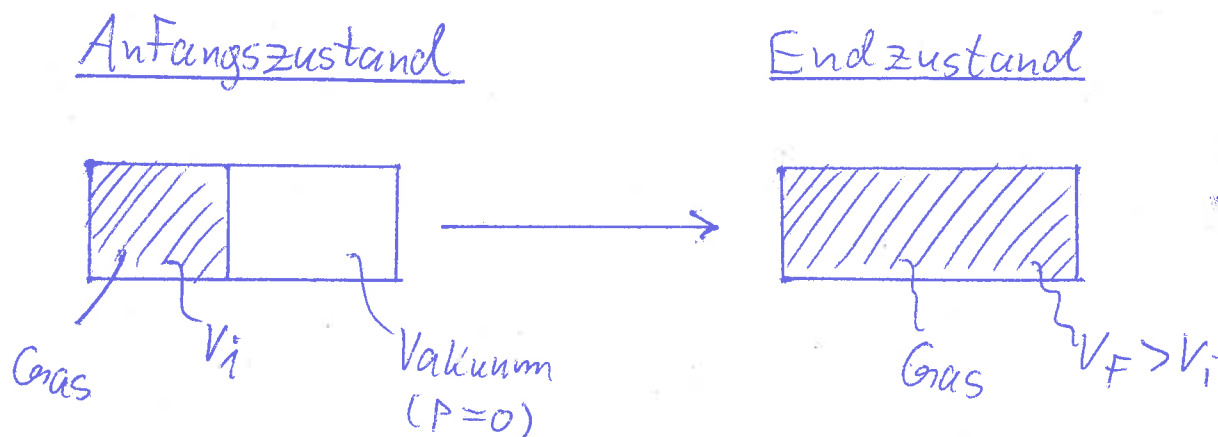
- Nicht quasistatisch $\Rightarrow$ Wirbel, Turbulenzen etc.
 $\Rightarrow$ unkontrollierte, irreversible Wärmeabgabe
 $\Rightarrow$ Irreversibel
- Reversibel $\Rightarrow$ quasistatisch
- Quasistatisch $\Rightarrow$ Reversibel
 (i.A.) (~~oder~~ z.B. langsamer Temperaturausgleich über schlechten Wärmeleiter)
- Quasistatisch $\Rightarrow$ ^{wenige} Gleichgewichtsvariable
 zum ~~jeden~~ jedem Zeitpunkt ausreichen zur Beschreibung
- Nicht quasistatisch $\Rightarrow$ Nur Anfangs- und Endpunkte im Rahmen der Ggw-Thermodynamik mit wenigen Variablen beschreibbar.
 $\Rightarrow$ Keine Kurve im Raum der Ggw.-Zustände (Nur Anfangs- und Endzustand) z.B. 

Illustration:

Die Expansion eines ^(monoatomaren) idealen Gases von V_i nach $V_f > V_i$ in mehreren Varianten.



Variante 1: Irreversible, adiabatische, nicht quasistatische Expansion ("Gay-Lussac-Versuch")

Realisierung:

- Wärmeisolierender Behälter
 $\Rightarrow Q_{\text{Gas}} = Q_{\text{Behälter}} = Q_{\text{Umwelt}} = 0$
 (kein Wärmeaustausch $\Leftrightarrow$ adiabatisch)
- Herausziehen der Trennwand

$\Rightarrow$ Gas strömt turbulent und heftig in evakuierten Bereich

Nach kurzer Relaxationszeit

$\Rightarrow$ Neuer GgG-Zustand mit $V_f > V_i$

Im folgenden:

- $Q_{\text{Komponente}}$ = Der Komponente zugeführte Wärme
- $W_{\text{Komponente}}$ = Von der Komponente geleistete Arbeit
 $\Rightarrow W_{\text{Komponente}} = -A_{\text{Komponente}} = -(\text{Am System geleistete Arbeit})$
~~Komponente~~

Energiebilanz:

• Gas:
$$\boxed{W_{\text{Gas}} = 0} \quad (\text{Denn } \delta W_{\text{Gas}} = P_{\text{vakuum}} dV = 0)$$

$$\boxed{Q_{\text{Gas}} = 0} \quad (\text{Da adiabatisch})$$

$$\Rightarrow \Delta E_{\text{Gas}} \equiv E_{F,\text{Gas}} - E_{i,\text{Gas}} = Q_{\text{Gas}} - W_{\text{Gas}} = 0$$

$$\Rightarrow \boxed{E_F = E_i} \Leftrightarrow \boxed{T_F = T_i}$$

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

• Behälter & Umwelt jeweils $\boxed{W = Q = 0 \Rightarrow \Delta E = 0}$

Schematisch:

Gas

Behälter

Umwelt

~~Keine Energiekomponente = 0~~

(Keine Energieströme Q, W zwischen den Komponenten)

Entropiebilanz:

Sackur-Tetrode-Gr.

• Gas: $S(T, V, N) = N k_B \left[\ln \left(\frac{V}{N \lambda^3(T)} \right) + \frac{5}{2} \right]$

$$(\lambda(T) = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}})$$

$T = \text{const.} \Rightarrow \boxed{\Delta S_{\text{Gas}} \equiv S_{\text{Gas},F} - S_{\text{Gas},i} = N k_B \ln \left(\frac{V_F}{V_i} \right) > 0}$

$Q_{\text{Gas}} = 0 \Rightarrow \boxed{T \Delta S_{\text{Gas}} > Q_{\text{Gas}}}$

(Entropie des Gases wurde nicht von außen zugeführt, sondern intern erzeugt)

$$\bullet \Delta S_{\text{Behälter}} = \Delta S_{\text{Umwelt}} = 0$$

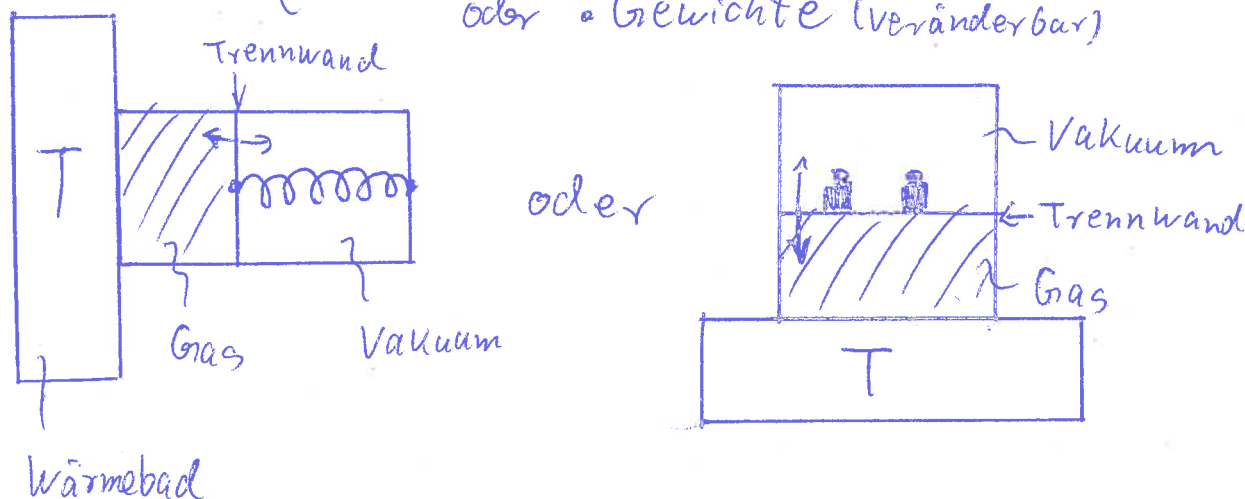
$$\Rightarrow \exists \text{ ein Teilsystem (Gas) mit } Tds > \delta Q$$

Reversibilität: Nein

Variante 2: Reversible, isotherme Expansion

Realisierung:

- Kopplung an Wärmebad mit Temperatur T
- Kontinuierlich und reversibel veränderbarer Außendruck in Kammer 2 + Verschiebbare Trennwand
(z.B. durch • Sprungfeder (mit veränderbarer Federkonstante) oder • Gewichte (veränderbar))



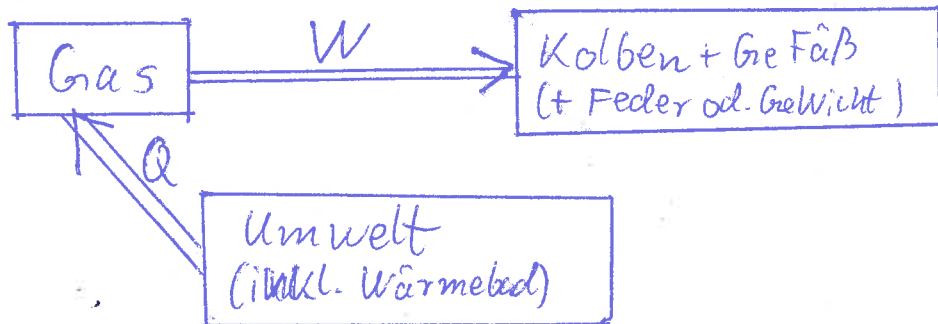
$\Rightarrow$ Durch infinitesimale, quasistatische Außendruckerniedrigung ($P_{\text{außen}} = P_{\text{innen}} - dp \approx P_{\text{innen}}$)

expandiert das Gas um dV und leistet Arbeit $\delta W_{\text{Gas}} = P(V) dV$. Dieser Energieverlust des Gases wird durch quasistatische Wärmezufuhr $\delta Q_{\text{Gas}} = \delta W_{\text{Gas}}$ so ausgeglichen, dass $\delta E_{\text{Gas}} = \delta Q_{\text{Gas}} - \delta W_{\text{Gas}} = 0$,

also $E_{\text{Gas}} = \frac{3}{2} N k_B T_{\text{Gas}} = \text{const.}$ und damit $T_{\text{Gas}} = T$ konstant bleiben.

6

Energiebilanz:



• Gas:

$$W_{\text{Gas}} = \int_{V_i}^{V_F} P(V)_{\text{isoth.}} dV = \int_{V_i}^{V_F} \frac{N k_B T}{V} dV = N k_B T \ln\left(\frac{V_F}{V_i}\right) =: W$$

$$P_{\text{isoth.}}(V) = \frac{N k_B T}{V} = \text{const.} \cdot \frac{1}{V}$$

$$Q_{\text{Gas}} = W_{\text{Gas}} = N k_B T \ln\left(\frac{V_F}{V_i}\right) =: Q$$

$$\Rightarrow \Delta E_{\text{Gas}} = 0 \Rightarrow E_{F, \text{Gas}} = E_{i, \text{Gas}} \Rightarrow T_{F, \text{Gas}} = T_{i, \text{Gas}} = T$$

• Kolben:

$$W_{\text{Kolben}} = -W_{\text{Gas}} = -W$$

$$Q_{\text{Kolben}} = 0$$

$$\Rightarrow \Delta E_{\text{Kolben}} = +W = \Delta E_{\text{pot}}$$

• Umwelt:

$$W_{\text{Umwelt}} = 0$$

$$Q_{\text{Umwelt}} = -Q_{\text{Gas}} = -Q$$

$$\Rightarrow \Delta E_{\text{Umwelt}} = -Q$$

Entropiebilanz:

7

$$\Delta S_{\text{Gas}} = k_B N \ln\left(\frac{V_F}{V_i}\right) = \frac{Q_{\text{Gas}}}{T}$$

$\left. \begin{array}{l} T_F = T_i \\ V_F > V_i \\ N_F = N_i \end{array} \right\} + \text{Sackur-Tetrode-GL.}$

$$\Delta S_{\text{Kolben}} = \frac{Q_{\text{Kolben}}}{T} = 0$$

$$\Delta S_{\text{Umwelt}} = \frac{Q_{\text{Umwelt}}}{T} = -\frac{Q_{\text{Gas}}}{T} \quad \left(\begin{array}{l} \text{Denn dann ist} \\ \Delta S_{\text{Gesamt}} = 0 \end{array} \right)$$

$\Rightarrow$ Für jedes Teilsystem ist $\boxed{TdS = \delta Q}$

Reversibilität:

Ja: Quasistatische Außendrukerhöhung $\Rightarrow$ Gas kontrahiert quasistatisch mit Wärmeabgabe an das Reservoir um $T = \text{const.}$ ~~zu halten~~ trotz der an ihm geleisteten Arbeit zu halten

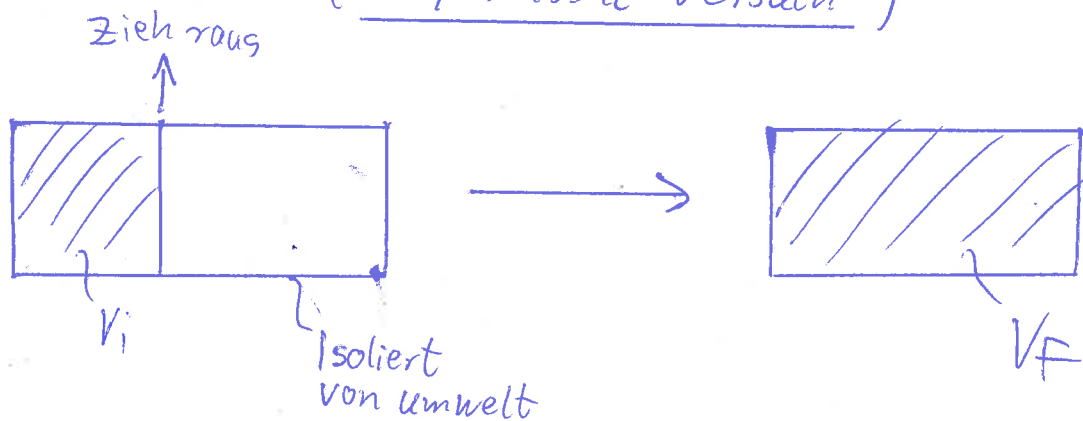
14.12.2017

[18]

1

Letztes Mal: Expansion eines klassischen
idealen Gases in verschiedenen
Ausführungsvarianten:

Variante 1: Irreversibel, adiabatisch, nicht quasistatisch
("Gay-Lussac-Versuch")



Energiebilanz:

Gas

Behälter

Umwelt

$$\Rightarrow E_{i, \text{Gas}} = E_{f, \text{Gas}} \Leftrightarrow T_{i, \text{Gas}} = T_{f, \text{Gas}}$$

Entropiebilanz:

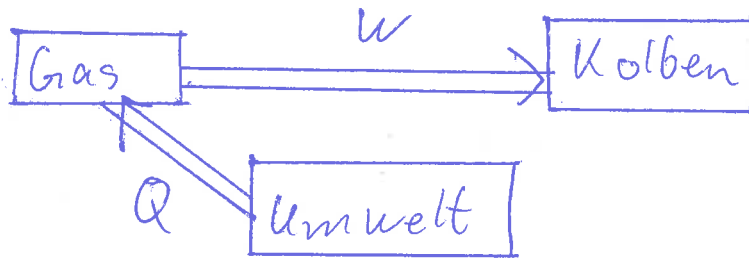
$$\begin{aligned} T \Delta S_{\text{Gas}} &> Q_{\text{Gas}} = 0 \\ T \Delta S_{\text{Behälter}} &= Q_{\text{Behälter}} = 0 \\ T \Delta S_{\text{Umwelt}} &= Q_{\text{Umwelt}} = 0 \end{aligned}$$

Variante 2: Reversibel, isotherm

2



Energiebilanz:



$$W = Q = Nk_B T \ln\left(\frac{V_F}{V_i}\right) \Rightarrow E_{i, \text{Gas}} = E_{F, \text{Gas}} \Rightarrow T_{i, \text{Gas}} = T_{F, \text{Gas}} = T$$

Entropiebilanz:

$$\boxed{T ds = \delta Q} \quad \text{Für alle Teilsysteme}$$

Bemerkungen:

- (i) Der Endzustand des Gases ist in Variante 1 und 2 gleich, da (T, V, N) jeweils gleich sind.
- (ii) In Variante 2 (reversibel) lässt sich ΔS_{Gas} berechnen mit

$$a) \Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{W}{T} = \frac{1}{T} \int_{V_i}^{V_F} P(V) dV$$

oder

$$b) \Delta S = k_B N \left[\ln \frac{V_F}{V_i} \right] \quad \text{aus Sackur-Tetrode-Gleichung}$$

In Variante 1 (irreversibel) geht nur Methode b), da $dS_{\text{Gas}} \neq \frac{1}{T} \delta Q_{\text{Gas}}$

3

(iii) Kennte man die Sackur-Tetrode-Gl. nicht, so könnte man sich bei Variante 1 damit behelfen, dass man Variante 2 als reversiblen Ersatzprozess betrachtet und dort mit Methode a) ~~den~~ ΔS ausrechnet. (Die Endzustände sind ja dieselben)

(Ein häufiges Vorgehen in der Thermodynamik)

Aus Varianten 1) - 2) lesen wir ab:

Allgemeines Reversibilitätskriterium:

Ein thermodynamischer Prozess ist:

(i) irreversibel $\Leftrightarrow$ Für mindestens eine Komponente des Gesamtsystems gilt:

$$\boxed{Tds > \delta Q} \quad (3.34a)$$

(ii) reversibel $\Leftrightarrow$ Für alle Komponenten des Gesamtsystems gilt:

$$\boxed{Tds = \delta Q} \quad (3.34b)$$

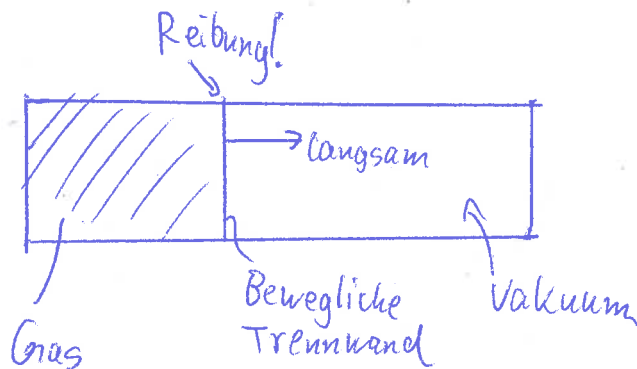
Bemerkung:

Bei ~~quasistatischen~~ irreversiblen, aber quasistatischen Prozessen gilt (3.34b) auch für alle Komponenten, in denen die Irreversibilität nicht "erzeugt" wird.

Beispiel: Irreversible, adiabatische, quasistatische Expansion ("Variante 3")

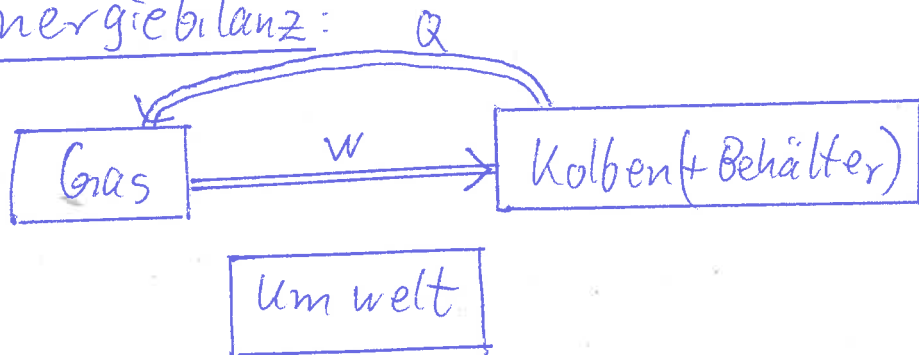
Realisierung

- Wärmeisolierter Behälter ($\Rightarrow$ adiabatisch)
- Keine Feder oder Gewichte in Vakuumkammer
- Aber: Starke Reibung zwischen Trennwand und Behälter



$\Rightarrow$ Gas expandiert und verliert durch Arbeitsleistung gegen Reibungskraft Energie W_{Gas} , die ihm aber als Reibungswärme Q_{Gas} wieder zugeführt wird.

Energiebilanz:



$$\Delta E_{\text{Gas}} = Q_{\text{Gas}} - W_{\text{Gas}} = Q - W = 0 \quad \text{mit}$$

$$W = -Q = \int_{V_i}^{V_F} P(V_i, T = \text{const}) dV = k_B T \ln \frac{V_F}{V_i}$$

$$\Delta E_{\text{Kolben}} = -Q + W = 0$$

$$\Delta E_{\text{Umwelt}} = 0$$

Entropiebilanz:

$$\Delta S_{\text{Gas}} = k_B N \ln\left(\frac{V_F}{V_i}\right) = \frac{Q_{\text{Gas}}}{T}$$

$T = \text{const.}$, da $E_{\text{Gas}} = \text{const.}$
(Siehe Variante 2)

$$\Delta S_{\text{Kolben}} = 0 > \frac{Q_{\text{Kolben}}}{T} = -\frac{Q_{\text{Gas}}}{T} < 0$$

$$\Delta S_{\text{Umwelt}} = \frac{Q_{\text{Umwelt}}}{T} = 0$$

$\Rightarrow T \Delta S_{\text{Kolben}} > \Delta Q_{\text{Kolben}} \rightarrow \text{Irreversibilitätsquelle}$
(Reibungshitze!)

Aber

$T \Delta S_{\text{Gas}} = \Delta Q_{\text{Gas}} \rightarrow \text{Gas ist nicht die Quelle der Irreversibilität}$

$T \Delta S_{\text{Umwelt}} = \Delta Q_{\text{Umwelt}}$ (Trivial hier)

$\Rightarrow$ (3.34) gilt bei quasistatischen, irreversiblen Prozessen für die Irreversibilitätsquellen. In ihnen gilt:

$$dS = dS_{\text{Austausch}} + dS_{\text{erzeugt}} = \frac{\delta Q}{T} + dS_{\text{erzeugt}} > \frac{\delta Q}{T}$$

$\Rightarrow$ Die Irreversibilitätsquellen erzeugen ~~extra~~ Extraentropie dS_{erzeugt}

Die anderen Teile erzeugen keine 7
Extraentropie, sondern tauschen nur
Entropie mit anderen Teilen durch
Wärmekontakt aus.

$$\Rightarrow ds = \frac{\delta Q}{T}$$

3.4 Die Hauptsätze der Thermodynamik

Nullter Hauptsatz:

~~Wenn zwei Systeme~~ System A und System B
seien jeweils mit System C im thermischen
Gleichgewicht $\Rightarrow$ A und B sind auch
miteinander im Gleichgewicht.

Begründung der statistischen Mechanik

$$T_A = T_C \text{ \& } T_B = T_C \Rightarrow T_A = T_B$$

(P, μ analog)

Erster Hauptsatz:

- $dE = \delta Q + \delta A_{\text{mech}} + \delta A_{\text{chem}} (+ \delta A_{\dots})$

$\uparrow$
Wärmeübertragung

(Beliebige Prozesse)
- $dE = \delta Q - p dV + \mu dN (+ \dots)$
(Quasistatische Prozesse)

Begründung der statistischen Mechanik:

Energieerhaltung

(Wärmeaustausch =
eine besondere Form
der Energieübertragung)
Details: Siehe 2. Hauptsatz unten.

Zweiter Hauptsatz:

$\exists$ eine extensive Zustandsgröße S ~~mit~~
("Entropie") mit:

Prozess =

- Reversibel $\Leftrightarrow \delta Q = T ds$ $\forall$ Komponenten
(einschl. Gesamtsystem)
- Irreversibel $\Leftrightarrow \delta Q < T ds$ Für mindestens
eine Komponente
(einschl. Gesamtsystem)
 $\Rightarrow$ Entropie wird erzeugt und
nicht bloß ausgetauscht.
- Quasistatisch: $\delta Q = T ds$ Für die nicht
an der Irreversibilität
beteiligten Komponente

$\Rightarrow$ Für abgeschlossene Systeme (wg. $\sum_{\text{all Komponenten}} \delta Q_i = 0$) (3.36)

• $dS_{\text{tot}} > 0$ (Irreversibel)

• $dS_{\text{tot}} = 0$ (Reversibel)

(3.37)

Begründung der statistischen Mechanik 9

Reversible Prozesse:

Wir wollen zeigen:

Für infinitesimale ~~Zustände~~ reversible Zustandsänderungen durch Kopplung an die Umgebung gilt:

$$dE = \delta Q + \delta A \quad \text{mit}$$

$$\delta Q = T dS, \quad \delta A = -p dV + \dots$$

Hierzu:

$$E = \langle E \rangle = \text{Sp}(\rho \hat{H})$$

$$\Rightarrow \boxed{d\langle E \rangle = \underbrace{\text{Sp}(d\rho \hat{H})}_{=: C} + \underbrace{\text{Sp}(\rho d\hat{H})}_{=: D}}$$

Zu C:

$$S = -k_B \text{Sp}(\rho \ln \rho) \Rightarrow dS = -k_B \text{Sp}(d\rho \ln \rho) - k_B \text{Sp}\left(\rho \frac{d\rho}{\rho}\right)$$

$\nearrow 0$
 $= d(\text{Sp} \rho) = d(1) = 0$

$$\stackrel{\rho = \rho_k = \frac{1}{Z} \exp(-\beta \hat{H})}{=} -k_B \text{Sp}\left(d\rho [-\ln Z - \beta \hat{H}]\right)$$

$$= k_B \ln Z \text{Sp}(d\rho) + k_B \beta \text{Sp}(d\rho \hat{H}) = \frac{1}{T} \text{Sp}(d\rho \hat{H}) = \frac{1}{T} C$$
$$\Rightarrow \boxed{C = \text{Sp}(d\rho \hat{H}) = T dS}$$

Zu D:

$\hat{H}$ hänge von äußeren Parametern ab
(z.B. $V, N, \dots$)

$$\Rightarrow D = \langle d\hat{H} \rangle = \frac{\partial \langle \hat{H} \rangle}{\partial V} dV + \frac{\partial \langle \hat{H} \rangle}{\partial N} dN + \dots$$

$$= -p dV + \mu dN + \dots$$

$$\Rightarrow d\langle E \rangle = \text{Sp}(dS \hat{H}) + \text{Sp}(S d\hat{H})$$

$$= \underbrace{T dS}_{=: \delta Q} \underbrace{- p dV + \mu dN + \dots}_{=: \delta A}$$

Letztes Mal:

3.4 Die Hauptsätze der Thermodynamik

Nullter Hauptsatz:

A im Ggw. mit C & B im Ggw. mit C

$\Rightarrow$ A im Ggw. mit B

Erster Hauptsatz:

$$\bullet dE = \underbrace{\delta Q}_{\substack{\uparrow \\ \text{Wärmezufuhr}}} + \underbrace{\delta A_{\text{mech}} + \delta A_{\text{chem}} (+ \delta A_{\dots})}_{\substack{\text{Am System geleistete Arbeit} \\ \text{(Beliebige Prozesse)}}$$

$$\bullet dE = \delta Q - p dV + \mu dN (+ \dots)$$

(Quasistatische Prozesse)

(3.35)

Zweiter Hauptsatz:

$\exists$ eine extensive Zustandsgröße S ("Entropie") mit:

$$\text{Prozess} = \left\{ \begin{array}{l} \bullet \text{Reversibel} \Leftrightarrow \delta Q = T dS \text{ \# Komponenten (einschl. Gesamtsystem)} \\ \bullet \text{Irreversibel} \Leftrightarrow \delta Q < T dS \text{ Für mindestens eine Komponente (einschl. Gesamtsystem)} \\ \Rightarrow \text{Entropie wird erzeugt und nicht bloß ausgetauscht} \\ \bullet \text{Quasistatisch} \Leftrightarrow \delta Q = T dS \text{ Für die nicht an der Irreversibilität beteiligten Komponenten} \end{array} \right.$$

$\Rightarrow$ Für abgeschlossene Systeme:

(3.36)

$$dS_{\text{tot}} > 0 \quad (\text{irreversibel})$$

$$dS_{\text{tot}} = 0 \quad (\text{reversibel})$$

(3.37)

Begründung der statistischen Mechanik

2

Für den 2. Hauptsatz:

Reversible Prozesse:

$$dE = d\langle E \rangle = \underbrace{Sp(dS \hat{H}(V, N, \dots))}_{\substack{TdS \\ !! \\ SQ}} + \underbrace{Sp(S d\hat{H}(V, N, \dots))}_{\substack{-PdV + \mu dN + \dots \\ (= \langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial V} \rangle dV + \langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial N} \rangle dN, \dots) \\ =: SA}}$$

$\Rightarrow$ Wärmeübertragung $\Leftrightarrow$ Energieänderung durch Änderungen der Besetzungswahrscheinlichkeiten der mikroskopischen Energieniveaus

$$SQ = Sp(dS \hat{H})$$

$$\left(\begin{array}{l} SQ \begin{cases} > 0 \\ < 0 \end{cases} \Leftrightarrow \text{Höhere Energieniveaus bekommen} \\ \left\{ \begin{array}{l} \text{höhere} \\ \text{niedrigere} \end{array} \right\} \text{Besetzungswahrscheinlichkeiten} \end{array} \right)$$

• Arbeit $\Rightarrow$ Energieänderung der äußeren Parameter von $\hat{H}(V, N, \dots)$:

$$SA = Sp(S d\hat{H})$$

Irreversible Prozesse:

Fragen:

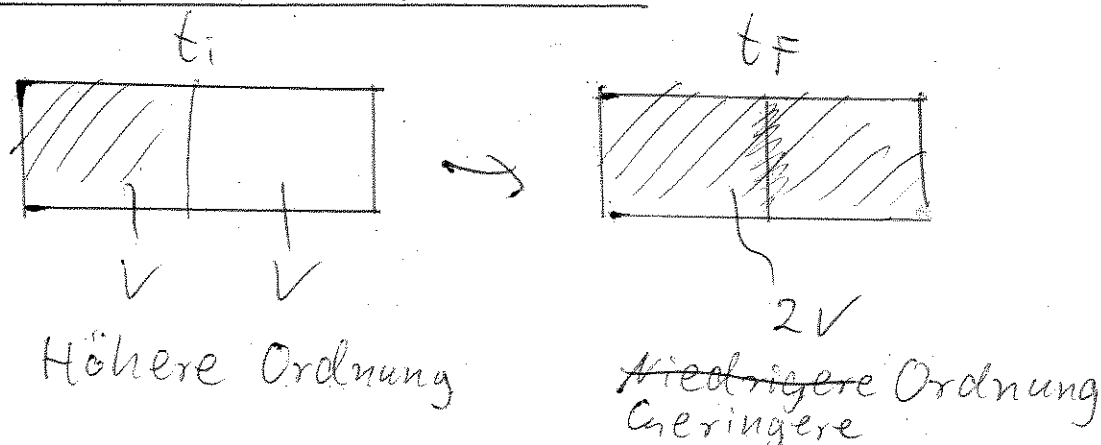
(i) Warum sind überhaupt so viele makroskopische Prozesse irreversibel?
(Die mikroskopischen Bzgl. sind ja zeitumkehrinvariant!)

(ii) Warum korreliert Irreversibilität mit ~~der~~
~~Wärme~~ $\Delta S > 0$?

Beobachtung 1:

Irreversibilität tritt beim Übergang von geordneteren zu ungeordneteren Makrozuständen auf.

Beispiel: Gay-Lussac



Beobachtung 2:

Ungeordnetere Makrozustände haben überwältigend viel mehr Mikrozustände als geordnetere.

Beispiel: Gay-Lussac

$$S_i = k_B N (\ln V + c)$$

$$S_f = k_B N (\ln 2V + c)$$

$$S = k_B \ln \Omega \Leftrightarrow \Omega = e^{S/k_B}$$

$$\Rightarrow \Omega_i = \tilde{c} e^{N \ln V} = \tilde{c} V^N$$

$$\Omega_f = \tilde{c} e^{N \ln 2V} = \tilde{c} (2V)^N = \tilde{c} V^N 2^N = \Omega_i 2^N$$

$$\Rightarrow \frac{\Omega_f}{\Omega_i} = 2^N \approx 2^{10^{23}} \gg 1$$

⇒ Die Wahrscheinlichkeit, dass ein generisch präparierter ~~der~~ Makrozustand mit Volumen $2V$ in einen Zustand mit Volumen V übergeht ist

~~$10^{-10^{23}}$~~ quasi Null, da die hierfür nötigen Anfangsbedingungen nur für den Bruchteil $2^{-N} \approx \frac{1}{2^{10^{23}}} \approx 0$ aller Mikrozustände vorliegen.

⇒ Geordnet $\longrightarrow$ Ungeordnet
(= nicht generisch) (generisch)

~~ist~~ ~~hat~~ mikroskopisch viel ~~wahrscheinlicher~~ ~~Realisationsmöglichkeiten~~ als umgekehrt.

⇒ Irreversibilität $\longleftrightarrow$ Ordnungsgrad
 $\longleftrightarrow$ Entropiedifferenz

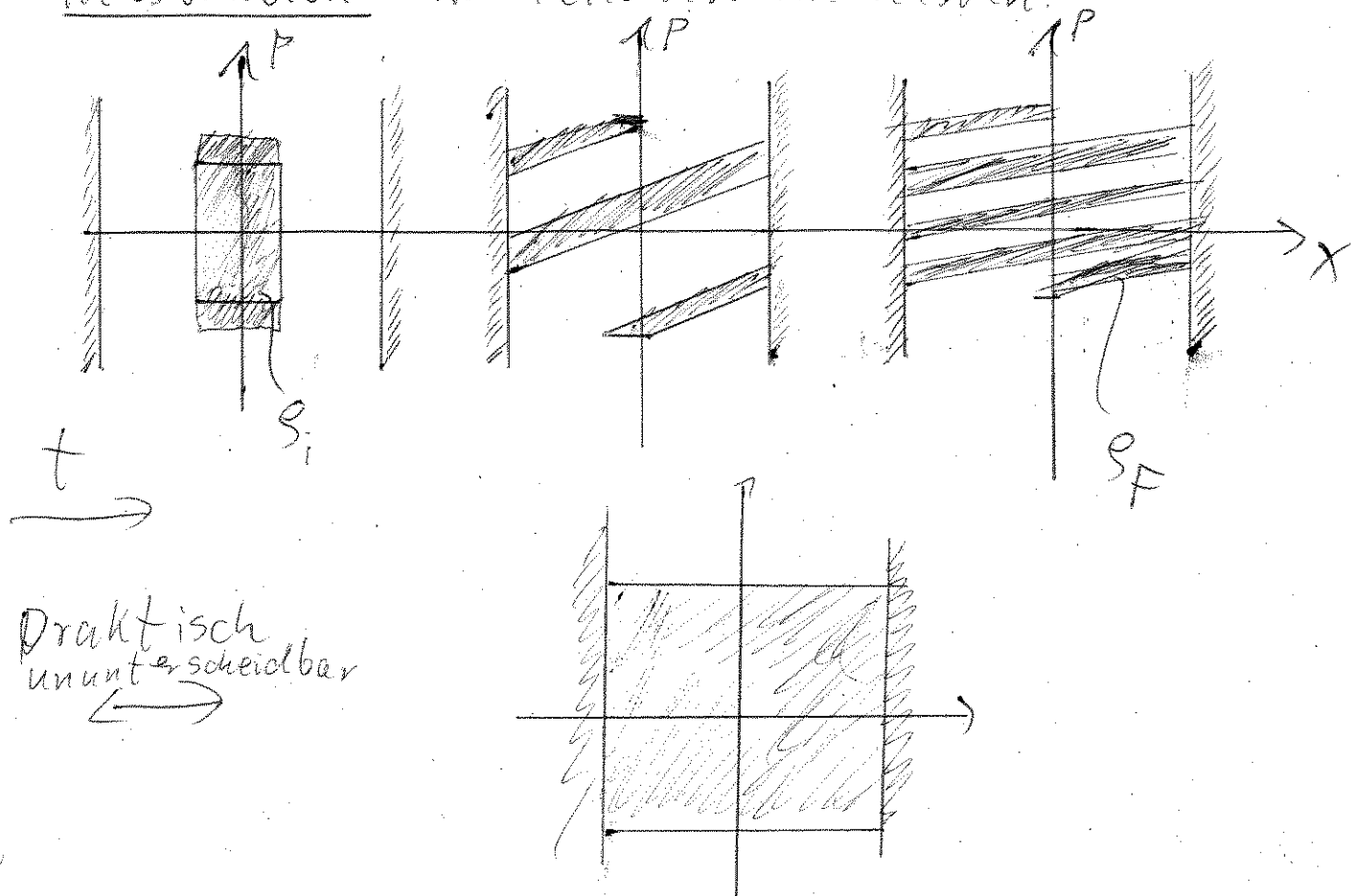
Bemerkungen:

(i) Die in einem geordneteren Makrozustand steckende Information geht mikroskopisch nicht verloren

sondern wird ^{beim Übergang in einen ungeordneten Makrozustand} nur makroskopisch unzugänglich.

(ii) Ungeordnet $\rightarrow$ Geordnet ist nicht prinzipiell verboten, sondern nur extrem unwahrscheinlich

Illustration: 1D Teilchen im Kasten:



Praktisch
unterscheidbar

⇒ Obwohl das Phasenraumvolumen mikroskopisch gleichbleibt, ist es bei endlicher Auflösung von einem vergrößerten Phasenraumvolumen makroskopisch nicht zu unterscheiden. (Folgt aus Satz von Liouville)

⇒ Die Entropievergrößerung ist hier ein effektiver Informationsverlust.

(ii) Weiterer Effekt: ungenau bekanntes $\hat{H}$ vergrößert ebenfalls den Informationsmangel im Laufe der Zeitentwicklung.

(iii) Wirklich überraschend ist nicht $\Delta S > 0$, sondern die relativ kleine Entropie des frühen Universums.

6

(iv) Entwicklung von Leben $\Leftrightarrow$ Entstehen
von Strukturen höherer Ordnung

→ Muss von einer umso größeren
Produktion von Unordnung / Entropie
verbunden sein (z.B. die
Umwandlung von chemischer oder
Lichtenergie (niedrige Entropie) in
thermische ~~Wärme~~ ^{Energie} (hohe Entropie) ($\rightarrow$ Stoffwechsel)

Dritter Hauptsatz (Nernst'sches Theorem):

(3-38) $\lim_{T \rightarrow 0} \frac{S(T, X)}{N} = S_0 =$ eine von äußeren
Parametern $X = P, V, \dots$
unabhängige Konstante

(= Eine von verschiedenen Versionen des Theorems)

Begründung der Statistischen Physik:

$$S(T=0) = k_B \ln \underbrace{\Omega(E_0)}$$

Entartungsgrad des Grundzustands

• Häufig: $\Omega(E_0) = 1 \Rightarrow S(T=0) = 0$

(Dies ist eine ältere, stärkere Version
des 3. Hauptsatzes)

• Falls $\mathcal{R}(E_0) = O(N)$:

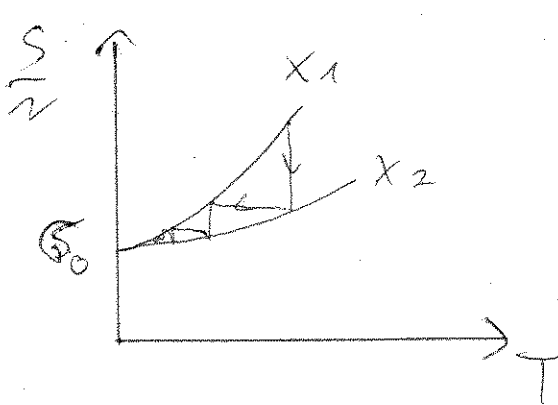
$$\frac{S(T=0)}{N} = \frac{O(N)}{N} = 0$$

• Falls $\mathcal{R}(E_0) \approx C^N$, $C = \text{unabhängig von } x = P, V, \dots$

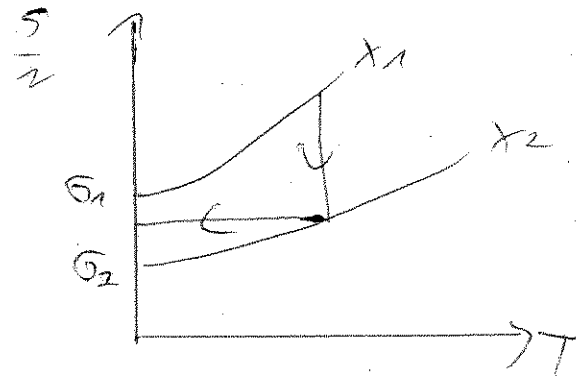
$$\frac{S(T=0)}{N} = k_B \ln C = \text{unabhängig von } x = P, V, \dots$$

Praktische Bedeutung:

Unerreichbarkeit von $T=0$ in endlich vielen Kühlelementen.



Unendlich viele Schritte
nötig



Endlich viele
Schritte.

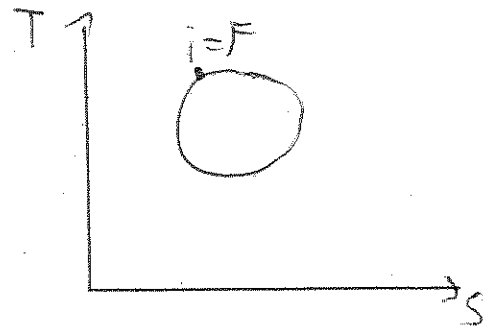
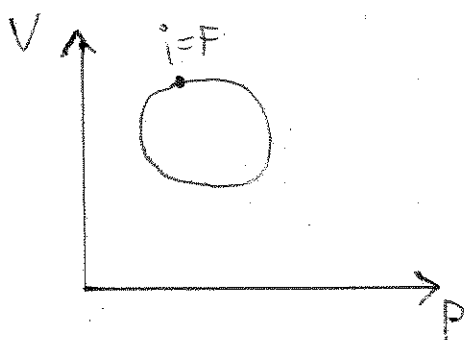
= Prozesse, bei denen das System (idR. periodisch) wieder in seinen Ausgangszustand zurückkehrt.

Annahmen:

- Kreisprozess sei quasistatisch
- $N = \text{const.}$

⇒ Zustand zu jedem Zeitpunkt durch zwei Gleichgewichtsvariable bestimmt (z.B. (P, V) oder (T, S))

⇒ Geschlossene Kurve im Besonders nützliche Variablenpaare (P, V) -, bzw. (T, S) -Diagramm. (siehe unten)



Während eines Umlaufs vom System geleistete ^{Netto} Arbeit:

$$(3.39) \quad W = -A = \oint p dV = \text{Eingeschlossene Fläche im } (P, V)\text{-Diagramm}$$

Während eines Umlaufs ^{vom System} genommene ^{Netto} Wärme:

$$(3.40) \quad Q = \oint T dS = \text{Eingeschlossene Fläche im } (T, S)\text{-Diagramm.}$$

Wegen Anfangszustand = Endzustand:

$$\begin{aligned} E_F &= E_i \\ \Rightarrow \boxed{Q = W} \quad (3.41) \end{aligned}$$

Falls Umlauf im (P,V)- und (T,S)-Diagramm:

- Im Uhrzeigersinn: ("Rechtsprozess")

$$\begin{aligned} \uparrow \text{ } \downarrow \quad \boxed{Q = W > 0} &\Leftrightarrow \text{"Arbeitsmaschine"} \\ \text{(Wärme wird ^{netto} aufgenommen)} & \\ \text{(in Arbeit ^{wird netto} umgewandelt)} & \end{aligned}$$

- Gegen den Uhrzeigersinn: ("Linksprozess")

$$\begin{aligned} \uparrow \text{ } \downarrow \quad \boxed{Q = W < 0} &\Leftrightarrow \begin{aligned} &\text{"Wärmepumpe"} \\ &\text{"Kältemaschine"} \end{aligned} \\ \text{(Arbeit wird ^{netto} in Wärme-)} & \\ \text{(umgewandelt, übertrag)} & \end{aligned}$$

3.5.1 Die Adiabatangleichung

3

Zur Vorbereitung der Diskussion
des Carnot'schen Kreisprozesses:

Reversible adiabatische Gasexpansion/-Kontraktion

(i) $\text{Reversibel + adiabatisch} \Leftrightarrow S = \text{const.}$ (3.30)

(Denn: $0 \underset{\substack{\uparrow \\ \text{ad.}}}{=} \delta Q \underset{\substack{\uparrow \\ \text{rev.}}}{=} T ds$)

(ii) $\frac{C_P}{C_V} \stackrel{(3.33b)}{\downarrow} \underset{\substack{\text{ad.}}}{=} \frac{\alpha_T}{\alpha_S} \stackrel{(3.20)(3.21)}{=} \frac{-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,N}}{-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{S,N}} = \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{S,N}}{\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T,N}}$

$\Leftrightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{S,N} = \frac{C_P}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T,N}$ (3.40)

(iii) $C_P - C_V \stackrel{(3.33c)}{\downarrow} \underset{\substack{\text{ad.}}}{=} \frac{TV\alpha^2}{\alpha_T} \Rightarrow \frac{C_P}{C_V} > 1 \text{ f\"ur } \alpha_T > 0$

(3.44)

(i)-(iii)

Adiabaten $P(V, S=\text{const.}, N=\text{const.})$ verlaufen
im (P, V) -Diagramm steiler als
Isothermen $P(V, T=\text{const.}, N=\text{const.})$ (falls $\alpha_T > 0$)

Klassisches, ideales, monoatomares Gas

4

$$\bullet P = \frac{N k_B T}{V} \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T, N} = -\frac{N k_B T}{V^2} = -\frac{P}{V}$$

$$\bullet \kappa := \frac{C_P}{C_V} = \frac{5/2}{3/2} = \frac{5}{3}$$

$$(3.43) \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{S, N} = -\kappa \frac{P}{V} \Rightarrow P = \frac{\text{const}}{V^\kappa}$$

$$\Rightarrow \boxed{P V^\kappa = P V^{5/3} = \text{const.}} \quad (3.45)$$

$$P = \frac{N k_B T}{V} \Rightarrow \boxed{T V^{\kappa-1} = T V^{2/3} = \text{const.}} \quad (3.46)$$

"Adiabaten-
gleichungen"
Für klass. id.
monoatomares
Gas

Bemerkung:

(3.46) Folgt auch direkt aus Sackur-Tetrode-Gl.:

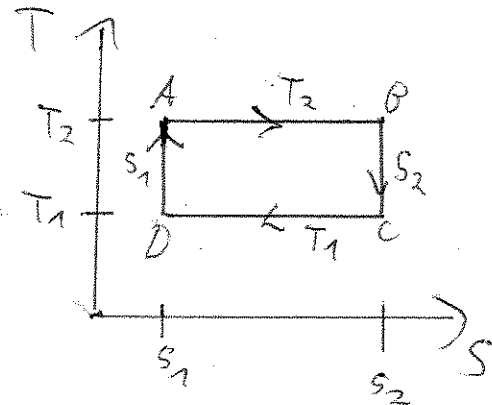
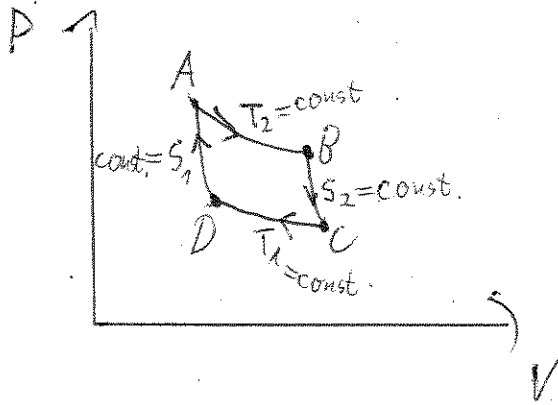
$$S = k_B N \left(\ln \left(\frac{V}{N} T^{3/2} \right) + c \right) \Rightarrow \underset{N=\text{const}}{ds} = 0 \Leftrightarrow T^{3/2} V = \text{const.}$$

~~(3.46)~~

3.5.2 Der Carnotprozess

5

(I) Rechtsprozess ($\Leftrightarrow$ Arbeitsmaschine)



4 Teilschritte:

A $\rightarrow$ B: Isotherme Expansion bei $T_2 > T_1$
durch Kopplung an heißes Wärmebad.

~~Q₂~~ $\Rightarrow$ Wärme menge $Q_2 = T_2(S_2 - S_1)$
~~Q₂~~ wird ~~vom~~ Gas aufgenommen und
wegen $E = \text{const}$ ($\Rightarrow T = \text{const.}$) gleich-
zeitig durch Arbeitsleistung abgegeben.

B $\rightarrow$ C: ~~Adiabatische Expansion~~ Adiabatische Expansion (bei $S_2 = \text{const.}$)
~~nach~~ ~~Wärmeisolierung~~ ~~Abkopplung~~
von den Wärmebädern.

$\Rightarrow$ Keine Wärmeübertragung, aber
Expansionsarbeit $\Rightarrow$ Energie nimmt ab
~~und kühlt~~ $\Rightarrow$ Abkühlung bis auf T_1 .

C → D: Isotherme Kompression bei T_1

6

durch Kopplung an Kaltes Wärmebad
und Arbeitsleistung von Außen.

⇒ Vom Gas aufgenommene Wärme

$$Q_1 = T_1 (s_1 - s_2) < 0, \text{ d.h. Gas}$$

gibt Wärme an Wärmebad ab,

und zwar genauso viel wie es

Arbeitsleistung erhält (da $E = \text{const.} \Rightarrow T = \text{const.}$)

D → A: Adiabatische Kompression (bei $s_1 = \text{const.}$)

durch Abkopplung von den Wärmebädern
und Kompression von Außen.

⇒ Keine Wärmeübertragung, aber
Arbeitsleistung von Außen

⇒ T steigt von T_1 nach T_2 ($\Delta E > 0$)

Resultat nach einem Umlauf:

$\Delta E = 0 \Rightarrow$ Die insgesamt vom Gas
geleistete Netto-Arbeit ist gleich der
insgesamt aufgenommenen Wärme Q .
 ~~$Q_1 + Q_2$~~ (siehe (3.41))

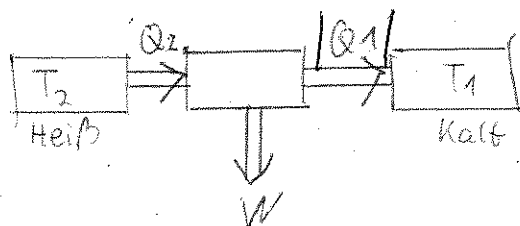
$$\Rightarrow W = Q = Q_1 + Q_2 = T_1 (s_1 - s_2) + T_2 (s_2 - s_1)$$

$$\Rightarrow W = Q = (T_2 - T_1)(S_2 - S_1) \quad (3.47)$$

7

Wirkungsgrad: (allgemeine Definition)

$$\eta := \frac{W}{Q_2} \quad \left(= \frac{\text{Geleistete Nettoarbeit des Gases}}{\text{Aufgenommene Wärme aus heißem Bad}} \right) \quad (3.48)$$



$\Rightarrow$ Für Carnot-Maschine:

$$\eta_c = \frac{(T_2 - T_1)(S_2 - S_1)}{T_2(S_2 - S_1)} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad (3.50)$$

$\Rightarrow$ Für $T_1, T_2 > 0$ ist $\eta_c < 1$

Bemerkung: Für ~~negative~~ Temperaturen

~~es ergibt sich~~ $T_1, T_2 < 0$ ergibt

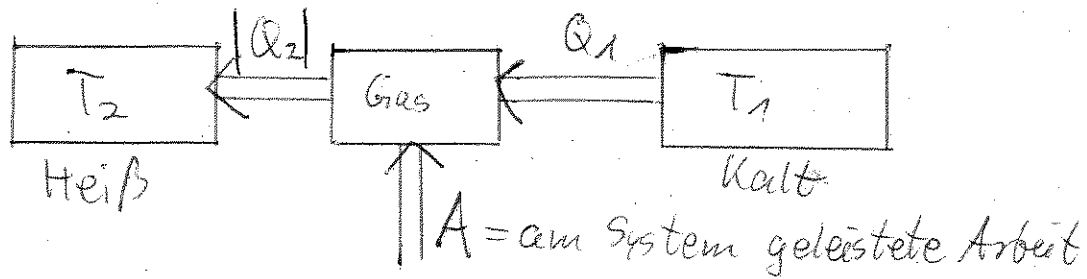
sich scheinbar ein Wirkungsgrad > 1 .

Da aber Systeme mit $T < 0$ ~~es~~ (wahrscheinlich) nicht natürlich auftreten, sondern erst durch Arbeitsleistung erzeugt werden müssen, ist der tatsächliche Wirkungsgrad < 1 ^{wieder}

Außerdem: $T < 0 \Rightarrow$ Substrat hat keine Translationsfreiheitsgrade (z.B. ortsfeste Spins)

$\Rightarrow$ Keine T-Änderung durch adiabatische V-Änderung.

(II) Linksprozess (Wärmepumpe/Kältemaschine)⁸ ("Inverser Carnotprozess")



$$Q_2 = T_2 (S_1 - S_2) < 0$$

$$Q_1 = T_1 (S_2 - S_1) > 0$$

$$Q = Q_1 + Q_2 = (T_1 - T_2)(S_2 - S_1) = -A < 0$$

"
Vom Gas aufgenommene Netto-Wärme

Vom Gas
geleistete
Netto-Arbeit.

⇒ Arbeit wird von außen am Gas geleistet, ~~und~~ das heiße Bad erhitzt und das Kalte Bad wird abgekühlt.

Je nachdem, wofür man sich interessiert, definiert man:

(i) Heizeffektivität $= \eta_c^H = \frac{-Q_2}{A} = \frac{T_2}{T_2 - T_1} > 1$

(3.51)

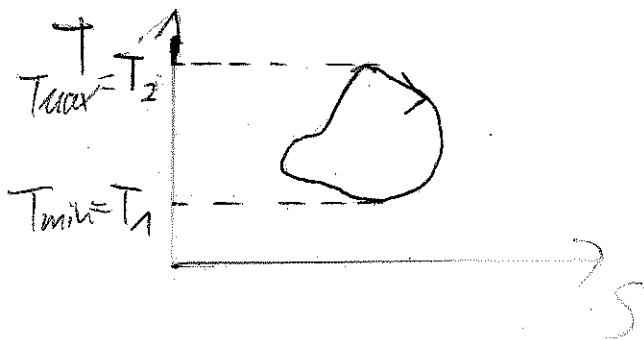
(Gebrauch als Wärmepumpe)

→ Ist effektiver, als direkt A in Q_2 um zu wandeln! (insbes. wenn $T_2 \approx T_1$)
 $\Rightarrow \eta_c^H \approx 1$

(ii) Kühleffektivität:

$$\boxed{\eta_c^k := \frac{Q_1^{\text{Gas}}}{A} = \frac{T_1}{T_2 - T_1}} \quad (3.52)$$

3.5.3 Allgemeiner Kreisprozess



Behauptung: Es gilt stets:

$$\boxed{\eta \leq \eta_c = 1 - \frac{T_1}{T_2}} \quad (3.53)$$

(D.h. Keine Wärmekraftmaschine ist effizienter als ein idealer Carnot-Prozess) zwischen den beiden Extremaltemperaturen T_1, T_2

Beweis:

$$W = Q = \oint \delta Q = \int_{\delta Q > 0} \delta Q + \int_{\delta Q < 0} \delta Q = \underbrace{Q_2}_{> 0} + \underbrace{Q_1}_{< 0}$$

Zweiter Hauptsatz:

$$0 = \Delta S \geq \oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{\delta Q > 0} \frac{\delta Q}{T} + \int_{\delta Q < 0} \frac{\delta Q}{T} \geq \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1}$$

$$\Rightarrow \frac{Q_2}{T_2} \leq -\frac{Q_1}{T_1} \Rightarrow \frac{Q_1}{Q_2} \leq -\frac{T_1}{T_2} \Rightarrow \eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_2} = 1 + \frac{Q_1}{Q_2} \leq 1 - \frac{T_1}{T_2} = \eta_c$$

8.1.2018

(21)

1

④ Ideale Quantengase

Bisheriges Modell Für Gase:

Klassisches, monoatomares, ideales Gas:

(i) "klassisch" : Behandlung im Rahmen der Klass. Mech.

(ii) "monoatomar" : Strukturlose Gasbestandteile

(Also insbes. Keine mehratomigen Moleküle mit internen Rotations- oder Vibrationsfreiheitsgraden
→ Nur Translations- und evtl. Spin Freiheitsgrade)

(iii) "ideal" : Keine WW zwischen den Gasteilchen.

⇒

$$\left. \begin{aligned} E &= \frac{3}{2} N k_B T \\ P \cdot V &= N k_B T \end{aligned} \right\} \Rightarrow P V = \frac{2}{3} E$$
$$S(T, V, N) = k_B N \ln \left[\frac{V}{N \lambda^3(T)} e^{5/2} \right]$$
$$(\lambda(T) \equiv \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (\text{thermische de Broglie-Wellenlänge}))$$

beobachtung:

2

$$\frac{N\lambda^3}{V} > e^{5/2} \Leftrightarrow S < 0 \downarrow$$

⇒ Selbst für ww-freie, punktförmige
Gasteilchen (also unter Annahmen (ii)+(iii))
sollte die klassische Näherung (Annahme(i))
für große Dichten $\frac{N}{V}$ und/oder
kleine Temperaturen T ($\Leftrightarrow$ große λ)
zusammenbrechen.

Phys. Gründe : • Unschärferelation
• Austauscheffekte bei
Wellenfunktionsüberlapp identischer
Teilchen (siehe unten)

→ Ziel dieses Kapitels: Aufgabe von Annahme(i)
(unter Beibehaltung von (ii)+(iii))

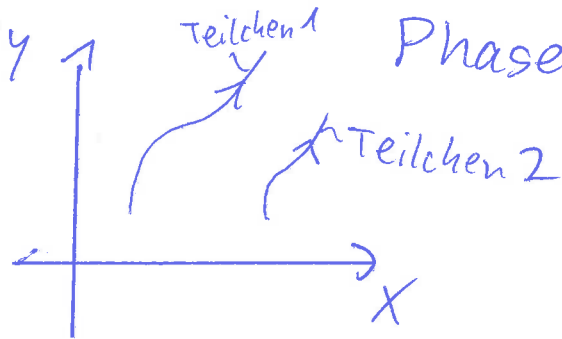
→ Ideale (monoatomare) Quantengase

A.1 Ununterscheidbare Teilchen in der QM

Beobachtung: Teilchen gleichen Typs (z.B.
Elektronen oder H-Atome)
haben exakt die gleichen phys.
Eigenschaften

→ "Identische Teilchen"

3
class. Mech.: Einziges mögliches Unterscheidungsmerkmal zwischen identischen Teilchen: Ihre Trajektorien im Konfigurations-, ~~oder~~ bzw. Phasenraum:



QM: ~~≠~~ Trajektorien, sondern lediglich Wellenpakete endlicher Ausdehnung.

~~da Wellenpakete überlappen können und bei Ortsunterschieden (z.B. 10⁻¹⁰ m) die Wellenfunktion unterschiedlich ist, sind Teilchen nicht mehr individuell identifizierbar und werden absolut ununterscheidbar.~~

⇒ Teilchen können bei Wellenfunktionsüberlapp nicht mehr individuell identifiziert werden und werden absolut ununterscheidbar.

In jedem Fall sollten Messergebnisse in der QM invariant unter Vertauschung identischer Teilchen sein.

Mathematische Implementierung:

4

- Symmetrische Gruppe S_N := Gruppe der Permutationen

$$\sigma: (1, 2, \dots, N) \mapsto (\sigma(1), \sigma(2), \dots, \sigma(N))$$

der Zahlen $\{1, 2, \dots, N\}$

$\rightarrow S_N$ hat $N!$ Elemente, z.B. $S_2 = \{e, \tau_{12}\}$ mit

$$e: (1, 2) \rightarrow (1, 2)$$
$$\tau_{12}: (1, 2) \rightarrow (2, 1)$$

- $\sigma \in S_N$ heißt $\begin{cases} \text{gerade} \\ \text{ungerade} \end{cases}$, falls sich σ

durch Hintereinanderausführung einer
 $\begin{cases} \text{geraden} \\ \text{ungeraden} \end{cases}$ Zahl von Paarvertauschungen

~~τ_{ij}~~ $\tau_{ij}: (\dots, i, \dots, j, \dots) \rightarrow (\dots, j, \dots, i, \dots)$ ergibt.

Beispiele:

- $\sigma: (1, 2, 3) \rightarrow (3, 1, 2)$ ist gerade
(denn $\sigma = \tau_{32} \circ \tau_{12}$)
- $\sigma: (1, 2, 3) \rightarrow (2, 1, 3)$ ist ungerade
(denn $\sigma = \tau_{12}$)

- Seien $\xi_i = (\vec{r}_i, m_{s_i})$ oder $\xi_i = (\vec{p}_i, m_{s_i})$ ($i=1, \dots, N$)
die Orts-, bzw. Impulskoordinaten und
Spinquantenzahlen des i -ten Teilchens
eines Systems N identischer Teilchen.

und $\psi(\xi_1, \dots, \xi_N)$ die Wellenfunktion (WF) eines reinen Zustandes dieses Systems.

$\Rightarrow$ Eine Teilchenpermutation $\sigma \in S_N$ muss zu denselben Messergebnissen führen.
(sonst wären Teilchen unterscheidbar)

$$\Rightarrow |\psi(\xi_{\sigma(1)}, \dots, \xi_{\sigma(N)})|^2 = |\psi(\xi_1, \dots, \xi_N)|^2 \quad \forall \sigma \in S_N$$

$$\Rightarrow \boxed{\psi(\xi_{\sigma(1)}, \dots, \xi_{\sigma(N)}) = e^{i\alpha(\sigma)} \psi(\xi_1, \dots, \xi_N)} \quad (4.1)$$

Spin-Statistik-Theorem: (Siehe QFT)

Für ein System N ununterscheidbarer Teilchen mit spin s gilt:

(i) $s = n\hbar$ ($n \in \mathbb{N}_0$) ~~oder~~ (ganzzahliger Spin)

$$\Leftrightarrow \boxed{e^{i\alpha(\sigma)} = +1 \quad \forall \sigma \in S_N} \quad (4.2a)$$

$\Rightarrow$ Wellenfunktion ist vollständig
symmetrisch unter Teilchenvertauschung

$\hookrightarrow$ "Bosonen"

(ii) $s = (n + \frac{1}{2})\hbar$ ($n \in \mathbb{N}_0$) (halbzahliger Spin)

$$\Leftrightarrow \boxed{e^{i\alpha(\sigma)} = \begin{cases} +1 & \text{Falls } \sigma \text{ gerade} \\ -1 & \text{Falls } \sigma \text{ ungerade} \end{cases}} \quad (4.2b)$$

$\Rightarrow$ Wellenfktn. ist vollst. antisymm. unter Vertausch.
 $\hookrightarrow$ "Fermionen"

Merkung:

Für bestimmte, effektiv zweidimensionale Quasiteilchen sind auch allgemeinere Phasen-Faktoren $e^{i\alpha(\sigma) \pm 1}$ denkbar

→ "Anyonen" (→ "topologischer Quantencomputer?")
(Nicht Thema in dieser Vorlesung)

Mehrteilchenwellenfkten aus Einteilchenwellenfkten:

Für N identische, nicht miteinander wechselwirkende Teilchen:

$$\hat{H}_N = \sum_{i=1}^N \hat{h}(\xi_i) \quad (4.3)$$

mit $\hat{h}$ = Für alle Teilchen identischer Einteilchen-Hamiltonoperator mit ONS von Einteilchenwellenfkten ϕ_q mit $\hat{h}$ -Eigenwerten ϵ_q (q = geeigneter Satz von Quantenzahlen zur Kennzeichnung der Einteilchenzustände)

$$\hat{h} \phi_q(\xi) = \epsilon_q \phi_q(\xi) \quad (\text{keine Summe über } q) \quad (4.4)$$

Beispiel:

Teilchen im Kasten mit Seitenlängen L_x, L_y, L_z :

$$\hat{h} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V_{\text{wand}}\left(\frac{\vec{r}}{L}\right)$$

(Hier mit ~~Spin~~
unterdrückten Spin-Freiheitsgraden) (4.5a)

$$\vec{q} = (v_x, v_y, v_z) \in \mathbb{N}^3$$

$$\phi_{\vec{q}}(x, y, z) = \left(\frac{8}{L_x L_y L_z} \right)^{1/2} \sin\left(\frac{p_x x}{\hbar}\right) \sin\left(\frac{p_y y}{\hbar}\right) \sin\left(\frac{p_z z}{\hbar}\right) \quad (4.5b)$$

mit

$$p_x = v_x \frac{\hbar \pi}{L_x}, \quad p_y = v_y \frac{\hbar \pi}{L_y}, \quad p_z = v_z \frac{\hbar \pi}{L_z}$$

$$\epsilon_{\vec{q}} = \frac{\vec{p}^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left(\frac{v_x^2}{L_x^2} + \frac{v_y^2}{L_y^2} + \frac{v_z^2}{L_z^2} \right) \quad (4.5c)$$

(4.2)+
(4.3) $\Rightarrow$ N -Teilchenwellenfunkten sind von der Form:

$$\psi(\xi_1, \dots, \xi_N) \propto \begin{cases} \sum_{\sigma \in S_N} \phi_{q_1}(\xi_{\sigma(1)}) \cdot \dots \cdot \phi_{q_N}(\xi_{\sigma(N)}) & (\text{Bosonen}) \\ \sum_{\sigma \in S_N} \text{sign}(\sigma) \phi_{q_1}(\xi_{\sigma(1)}) \cdot \dots \cdot \phi_{q_N}(\xi_{\sigma(N)}) & (\text{Fermionen}) \end{cases}$$

(4.6)

Beispiel:

$$\underline{N=2} \Rightarrow S_2 = \{e, \tau_{12}\}$$

• Bosonen: $\psi(\xi_1, \xi_2) \propto (\phi_{q_1}(\xi_1) \phi_{q_2}(\xi_2) + \phi_{q_1}(\xi_2) \phi_{q_2}(\xi_1))$
 $(E = \epsilon_{q_1} + \epsilon_{q_2})$

• Fermionen: $\psi(\xi_1, \xi_2) \propto (\phi_{q_1}(\xi_1) \phi_{q_2}(\xi_2) - \phi_{q_1}(\xi_2) \phi_{q_2}(\xi_1))$
 $(E = \epsilon_{q_1} + \epsilon_{q_2})$

Wichtige Konsequenzen:

8

- (i) Durch die (Anti-)Symmetrisierung in (4.6) faktorisieren die MehrteilchenWFen ununterscheidbarer Teilchen nicht mehr in ein Produkt aus EinteilchenWFen.

(Bei unterscheidbaren Teilchen sind die Produkte $\Psi(\xi_1, \dots, \xi_N) \propto \phi_{q_1}(\xi_1) \cdot \dots \cdot \phi_{q_N}(\xi_N)$ dagegen sehr wohl erlaubte WFen und spannen den Mehrteilchen-Hilbertraum auf)

$\Rightarrow$ Berechnung von Zustandssummen mit Orts- oder ImpulsraumWFen ist für ununterscheidbare Teilchen kompliziert.

Letztes Mal:

Spin-Statistik-Theorem:

Für ein System N ununterscheidbarer Teilchen mit Spin s gilt:

(i) $s = n\hbar \quad (n \in \mathbb{N}_0)$

$$\Leftrightarrow \boxed{\psi(\xi_{\sigma(1)}, \dots, \xi_{\sigma(N)}) = + \psi(\xi_1, \dots, \xi_N)} \quad (\forall \sigma \in S_N)$$

($\Leftrightarrow$ "Bosonen")

(ii) $s = (n + \frac{1}{2})\hbar \quad (n \in \mathbb{N}_0)$

$$\Leftrightarrow \boxed{\psi(\xi_{\sigma(1)}, \dots, \xi_{\sigma(N)}) = \begin{cases} + \psi(\xi_1, \dots, \xi_N) & \text{Falls } \sigma \text{ gerade} \\ - \psi(\xi_1, \dots, \xi_N) & \text{Falls } \sigma \text{ ungerade} \end{cases}}$$

($\Leftrightarrow$ "Fermionen") ($\sigma \in S_N$)

Bei nicht miteinander wechselwirkenden Teilchen:

$$\hat{H}_N = \sum_{i=1}^N \hat{h}(\xi_i) \quad \left(\hat{h} \phi_q(\xi) = \epsilon_q \phi_q(\xi) \right)$$

$\nwarrow$ $\nearrow$
 Einteilchenwf.

$$\Rightarrow \psi(\xi_1, \dots, \xi_N) \propto \begin{cases} \sum_{\sigma \in S_N} \phi_{q_1}(\xi_{\sigma(1)}) \cdot \dots \cdot \phi_{q_N}(\xi_{\sigma(N)}) & \text{(Bosonen)} \\ \sum_{\sigma \in S_N} \text{sign}(\sigma) \cdot \phi_{q_1}(\xi_{\sigma(1)}) \cdot \dots \cdot \phi_{q_N}(\xi_{\sigma(N)}) & \text{(Fermionen)} \end{cases}$$

Wichtige Konsequenzen aus (4.6):

2

- (i) MehrteilchenWF Faktorisieren für unterscheidbare Teilchen nicht in ein Produkt von EinteilchenWF.

(Bei unterscheidbarkeit schon:
 $\left(\psi(\xi_1, \dots, \xi_N) \propto \phi_{q_1}(\xi_1) \dots \phi_{q_N}(\xi_N) \right)$ bilden ^{dann} Basis von $\mathcal{H}_N$)

$\Rightarrow$ Zustandssummenberechnung durch
Rückführung auf EinteilchenWF ist
für unterscheidbare Teilchen Kompliziert!
(siehe auch Ublatt)

Andererseits:

- (ii) (Anti-)Symmetrisierung (4.6) eliminiert die
Information darüber welches Teilchen
sich in welchem Einteilchenzustand befindet.
Bewahrt wird lediglich die Information
darüber, wieviele Teilchen n_q sich
in jedem möglichen Einteilchenzustand ϕ_q
befinden.

Tatsächlich charakterisieren diese

"Besetzungszahlen" n_q den jeweiligen
Mehnteilchenzustand bereits vollständig!
(sofern bekannt ist, ob es Bosonen oder
Fermionen sind).

Illustration:

3

1) $N=2, n_1=1, n_3=1, n_q=0 \forall q \notin \{1,3\}$

$$\Rightarrow \psi(\xi_1, \xi_2) \propto \begin{cases} \phi_1(\xi_1)\phi_3(\xi_2) + \phi_1(\xi_2)\phi_3(\xi_1) & (\text{Bosonen}) \\ \phi_1(\xi_1)\phi_3(\xi_2) - \phi_1(\xi_2)\phi_3(\xi_1) & (\text{Fermionen}) \end{cases}$$

2) $N=2, n_3=2, n_q=0 \forall q \neq 3$

$$\Rightarrow \psi(\xi_1, \xi_2) \propto \begin{cases} \phi_3(\xi_1)\phi_3(\xi_2) + \phi_3(\xi_2)\phi_3(\xi_1) = 2\phi_3(\xi_1)\phi_3(\xi_2) & (\text{Bosonen}) \\ \phi_3(\xi_1)\phi_3(\xi_2) - \phi_3(\xi_2)\phi_3(\xi_1) = 0 & (\text{Fermionen}) \end{cases}$$

(iii) Illustration 2) zeigt:

Für Fermionen sind nur die Besetzungszahlen

$$\boxed{n_q = 0 \text{ oder } 1} \quad (4.7)$$

möglich, denn $n_q \geq 2$ für ~~ein~~ mind.

ein q impliziert $\psi(\xi_1, \dots, \xi_N) = 0$

wg. Antisymmetrie.

$\Rightarrow$ Pauli-Prinzip:

Zwei identische Fermionen können nicht
denselben Einteilchenzustand ϕ_q ~~besetzen~~
besetzen.

emerkung:

Bosonen verhalten sich gewissermaßen
umgekehrt und neigen im Vergleich zu
unterscheidbaren Teilchen sogar
stärker zu Gleichbesetzungen ($\rightarrow$ üblatt 11)

Ihre Besetzungszahlen sind nach oben unbeschränkt:

$$n_q \in \{0, 1, 2, \dots\} \quad (4.8)$$

$\Rightarrow$ Ein System ununterscheidbarer $\left\{ \begin{array}{l} \text{Bosonen} \\ \text{Fermionen} \end{array} \right\}$

Formel

$\Leftrightarrow$ Eine Kollektion fiktiver, unabhängiger
und unterscheidbarer $\left\{ \begin{array}{l} \text{"harmonischer Oszillatoren"} \\ \text{"Zwei-Zustands-Systeme"} \end{array} \right\}$

$\left(\begin{array}{l} \text{Jeweils} \left\{ \begin{array}{l} \text{einen} \\ \text{eines} \end{array} \right\} \text{ Für jeden möglichen} \\ \text{Einteilchenzustand } \phi_q \text{ mit den jeweils} \\ \text{möglichen Besetzungszahlen } n_q \in \left\{ \begin{array}{l} \{0, 1, 2, \dots\} \\ \{0, 1\} \end{array} \right\} \end{array} \right)$

$\Rightarrow$ Benutze "Besetzungszahldarstellung"

$$|\{n_q\}\rangle \equiv |n_1, n_2, \dots\rangle \equiv |n_1\rangle \otimes |n_2\rangle \otimes \dots$$

(Faktoriert!)

(4.9)

statt Orts-/ImpulsraumWFen $\psi(\xi_1, \dots, \xi_N) \propto [\phi_{q_1}(\xi_1) \dots \phi_{q_N}(\xi_N)]$

(Faktoriert nicht!) $\pm$ Permutationen

⇒ Gesamtenergie $E = \sum_q \epsilon_q n_q$ (4.10a)

Gesamtteilchenzahl $N = \sum_q n_q$ (4.10b)

Mikrokanonische Gesamtheit:

E, N ~~schon~~ Fest vorgegeben

⇒ Besetzungszahlen n_q nicht komplett unabhängig.

Kanonische Gesamtheit:

N Fest vorgegeben

⇒ n_q nicht komplett unabhängig

→ Immer noch
kompliziert

Aber: n_q sind völlig unabhängig
in der großkanonischen Gesamtheit

⇒ Großkanonische Zustandssumme
leicht ausrechenbar!

↑
Rechnerisch
bevorzugt!

2 Ideale Quantengase in der großkanonischen Gesamtheit

Reine N -Bosonen/ N -Fermionen-Basiszustände

$\updownarrow 1:1$

Erlaubte Besetzungszahlkombinationen $\{n_q\}$
mit $\sum_q n_q = N$

$\Rightarrow$ Großkanonische Zustandssumme:

$$Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\substack{\{n_q\} \\ \text{mit} \\ \sum_q n_q = N}} e^{-\beta(E(\{n_q\}) - \mu N(\{n_q\}))} = \sum_{\{n_q\}} e^{-\beta(\sum_q (\epsilon_q - \mu) n_q)} \quad (4.10)$$

$$= \prod_q \sum_{n_q} e^{-\beta(\epsilon_q - \mu) n_q}$$

$$\Rightarrow Z_G = \begin{cases} \prod_q \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_q - \mu)}} & (\text{Bosonen}) \\ \prod_q (1 + e^{-\beta(\epsilon_q - \mu)}) & (\text{Fermionen}) \end{cases} \quad (4.11)$$

$\Rightarrow$ Großkanonisches Potential:

$$\Phi \equiv -k_B T \ln Z_G = \pm k_B T \sum_q \ln(1 \mp e^{-\beta(\epsilon_q - \mu)}) \quad (4.12)$$

Mittlere Teilchenzahl:

7

$$\langle N \rangle = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \mp k_B T \sum_q \frac{1}{1 \mp e^{-\beta(E_q - \mu)}} (\mp e^{-\beta(E_q - \mu)})_\beta$$
$$= \sum_q \frac{e^{-\beta(E_q - \mu)}}{1 \mp e^{-\beta(E_q - \mu)}}$$

$$\Rightarrow \langle N \rangle = \begin{cases} \sum_q \frac{1}{e^{\beta(E_q - \mu)} - 1} & (\text{Bosonen}) \\ \sum_q \frac{1}{e^{\beta(E_q - \mu)} + 1} & (\text{Fermionen}) \end{cases} \quad (4.13)$$

→ Wir lesen ab:

Die "mittlere Besetzungszahl" $\langle n_q \rangle$ des Einteilchenzustandes Φ_q ist:

$$\langle n_q \rangle = \begin{cases} \frac{1}{e^{\beta(E_q - \mu)} - 1} & (\text{Bosonen}) \\ \frac{1}{e^{\beta(E_q - \mu)} + 1} & (\text{Fermionen}) \end{cases} \quad (4.14)$$

so dass

$$\langle N \rangle = \sum_q \langle n_q \rangle \quad (4.15)$$

Bem.: Die Funktionen $\frac{1}{e^{\beta(E_q - \mu)} \mp 1}$ ($= \langle n_q \rangle$)

werden auch $\left\{ \begin{array}{l} \text{Bose-} \\ \text{Fermi-} \end{array} \right\}$ Verteilungsfunktionen genannt, und die aus ihnen folgende Statistik $\left\{ \begin{array}{l} \text{Bose-Einstein-Statistik} \\ \text{Fermi-Dirac-Statistik} \end{array} \right\}$ $\left\{ \begin{array}{l} (\text{BE})\text{-Statistik} \\ (\text{FD})\text{-Statistik} \end{array} \right\}$

Mittlere Energie:

$$\langle E \rangle = \sum_q \epsilon_q \langle n_q \rangle$$

(4.16)

(siehe auch üblatt 10)

Druck:

$$P = - \frac{\partial \Phi}{\partial V}$$

(allgemein)

(4.17)

oder aus

$$PV = -\Phi \quad (\text{Für homogene Systeme})$$

(4.18)

Aus (4.17) ^{und (4.12)} ergibt sich:

$$P = \frac{1}{\Omega} k_B T \sum_q \frac{1}{1 + e^{-\beta(\epsilon_q - \mu)}} \cdot \left(\sum_q (-\beta \frac{\partial \epsilon_q}{\partial V}) e^{-\beta(\epsilon_q - \mu)} \right)$$

$$= k_B T \sum_q \frac{1}{1 + e^{-\beta(\epsilon_q - \mu)}} \beta \frac{\partial \epsilon_q}{\partial V} e^{-\beta(\epsilon_q - \mu)}$$

$$= - \sum_q \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_q - \mu)} + 1} \frac{\partial \epsilon_q}{\partial V}$$

$$\Rightarrow P = - \sum_q \frac{\partial \epsilon_q}{\partial V} \langle n_q \rangle \quad (4.19)$$

nicht-relativistisches

Für ein Teilchen im Kubischen Kasten

mit $L_x = L_y = L_z = L$ ergibt sich aus (4.5c):

$$\epsilon_q = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mV^{2/3}} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$$

$$\Rightarrow \frac{\partial \epsilon_q}{\partial V} = -\frac{2}{3} \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mV^{5/3}} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = -\frac{2}{3} \frac{\epsilon_q}{V}$$

(4.19)

$$\Rightarrow P = \frac{2}{3} \sum_q \frac{\epsilon_q}{V} \langle n_q \rangle = \frac{2}{3} \frac{\langle E \rangle}{V} \Leftrightarrow \boxed{PV = \frac{2}{3} \langle E \rangle} \quad (4.20)$$

Letztes Mal:

Ideale Quantengase in der großkanonischen Gesamtheit:

Großkanonisches Potential: (Für { Bosonen }
Fermionen })

(4.12)

$$\Phi(T, V, \mu) \equiv -k_B T \ln Z_G = \pm k_B T \sum_q \ln(1 \mp e^{-\beta(\epsilon_q - \mu)})$$

$\xrightarrow{q}$
 Summe über alle Einteilchenzustände ϕ_q mit Energie ϵ_q

Mittlere Teilchenzahl:

$$\langle N \rangle = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \right)_{T, V} = \sum_q \langle n_q \rangle \quad (4.15)$$

mit

$$\langle n_q \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_q - \mu)} \mp 1} \quad (\text{Für } \{ \text{Bosonen} \} \text{ Fermionen }) \quad (4.14)$$

(= mittlere Besetzungszahl des Einteilchenzustandes ϕ_q)
 alias { Bose- }
 Fermi- } Verteilungsfunktion

Mittlere Energie:

$$\langle E \rangle = \sum_q \epsilon_q \langle n_q \rangle \quad (4.16)$$

Druck:

2

$$P = - \frac{\partial \phi}{\partial V} \quad (\text{allgemein}) \quad (4.17)$$

$$PV = -\phi \quad (\text{homogene Systeme}) \quad (4.18)$$

$$P = - \sum_q \frac{\partial \epsilon_q}{\partial V} \langle n_q \rangle \quad (4.19)$$

⇒ Für nicht-relativistische Teilchen im kubischen Kasten:

$$PV = \frac{2}{3} \langle E \rangle \quad (4.20)$$

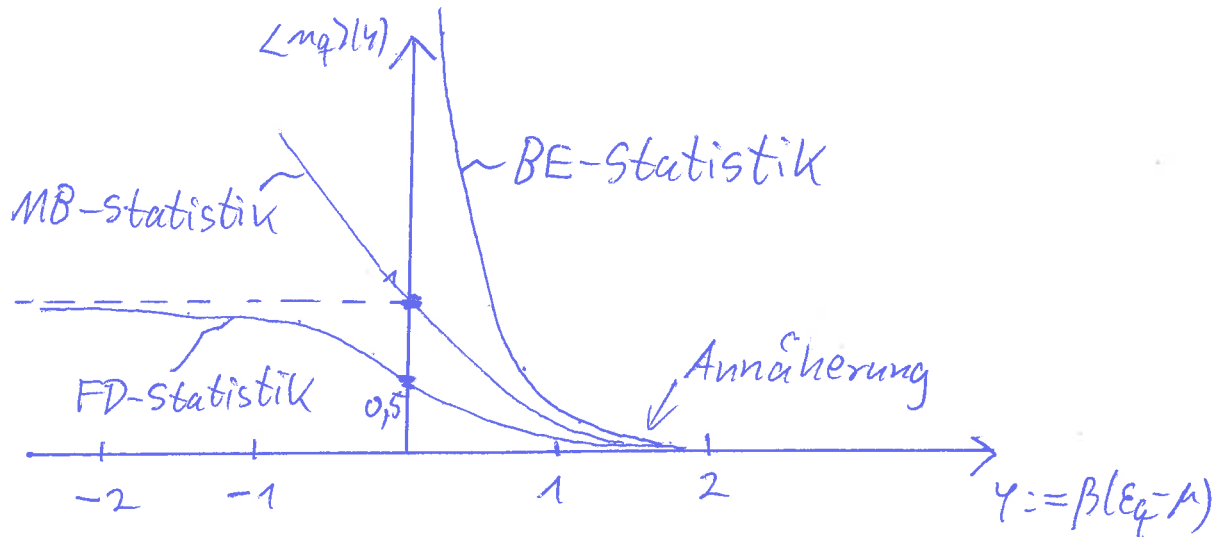
Wie für das klassische, monoatomare, ideale Gas ($PV = Nk_B T = \frac{2}{3} \left(\frac{3}{2} Nk_B T \right) = \frac{2}{3} E$), obwohl für Quantengase ^{i.t.} $PV \neq Nk_B T$, $E \neq \frac{3}{2} Nk_B T$ (siehe später)

Entropie:

$$S_G = - \left(\frac{\partial \phi}{\partial T} \right)_{V, \mu} = - \frac{1}{T} (\phi - \langle E \rangle + \mu \langle N \rangle) \quad (4.21)$$

Einige allgemeine Eigenschaften der Bose-/Fermi-Verteilungsfunktionen

(i) Schematischer Verlauf für endliche T:



Hierbei: "Maxwell-Boltzmann (MB)-Statistik":

- ↳ Berücksichtigung der Ununterscheidbarkeit durch $\frac{1}{n!}$ -Faktor, aber ohne (Anti-)symmetrisierung von $\psi(\xi_1, \dots, \xi_n)$
- Keine Austauscheffekte
- $\langle n_q \rangle_{MB} = e^{-\beta(E_q - \mu)}$ (→ Übblatt 11)

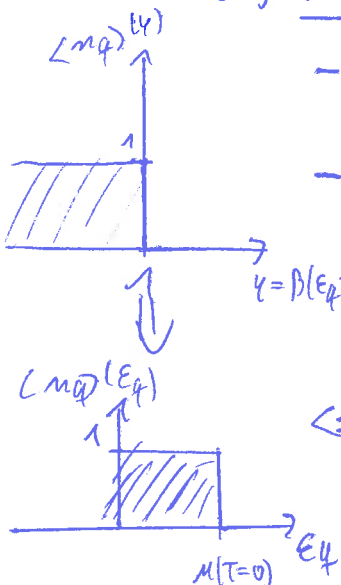
(ii) Für Fermionen gilt:

$$- \boxed{0 \leq \langle n_q \rangle \leq 1 \quad \forall q} \quad (4.22)$$

- Für $T=0$ ($\Leftrightarrow \beta \rightarrow \infty$) gilt:

$$\begin{cases} E_q > \mu(T=0) \Rightarrow \langle n_q \rangle = 0 \\ E_q < \mu(T=0) \Rightarrow \langle n_q \rangle = 1 \end{cases}$$

$$\Leftrightarrow \boxed{\langle n_q \rangle|_{T=0} = \Theta(\mu(T=0) - E_q)} \quad (4.23)$$



- Def.: ~~$\mu(T=0)$~~ $\boxed{\varepsilon_F := \mu(T=0)}$ (4.24) 4
 ("Fermi-Energie")

$\Rightarrow$ Bei $T=0$ sind alle Zustände bis zur Fermi-Energie voll besetzt und leer darüber.

~~$\Rightarrow \mu(T=0) \neq 0$~~

$\Rightarrow \boxed{0 < \mu(T=0) \equiv \varepsilon_F < \infty}$ (4.25)

(iii) Für Bosonen gilt:

- $\boxed{0 \leq \langle n_q \rangle \leq \langle n \rangle < \infty}$ (4.26)

~~Aus $0 \leq \langle n_q \rangle \leq \langle n \rangle < \infty$ folgt:~~

- Aus $0 \leq \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_q - \mu)} - 1} < \infty$ Folgt (Für endliche T)

$e^{\beta(\varepsilon_q - \mu)} > 1 \quad \forall q$

$\Rightarrow \varepsilon_q > \mu \quad \forall q$

$\Rightarrow \boxed{\mu < \min(\varepsilon_q)}$ (4.27)
 (Für endliche T)

Falls $\min(\varepsilon_q) = 0$:

$\boxed{\mu < 0}$ (4.28) (Für endliche T und $\min(\varepsilon_q) = 0$)

- Für $T \rightarrow 0$ ($\Leftrightarrow \beta \rightarrow \infty$) gilt:

$$\langle n_q \rangle \rightarrow 0 \quad \forall \quad \epsilon_q > \min(\epsilon_q)$$

• $\mu \rightarrow \min(\epsilon_q)$, denn nur so kann $\min(\epsilon_q)$ nichttrivial besetzt sein.
(bei $\min(\epsilon_q) = 0 : \mu \rightarrow 0$)

$$\Rightarrow \boxed{\mu(T=0) = \min(\epsilon_q)} = 0 \quad \begin{matrix} \nwarrow \text{Falls } \min(\epsilon_q) = 0 \end{matrix} \quad (4.29)$$

(+ Alle Teilchen im Grundzustand)

(iv) Klassischer Grenzfall

Klassische Näherung ist gut, wenn

$$\boxed{\frac{V}{N} \gg \lambda(T)^3} \quad (4.30)$$

($\Leftrightarrow$ Ausdehnung und Überlapp der Wellenpakete vernachlässigbar)

Für klassisches, monoatomares, ideales Gas:

$$\frac{N}{V} \lambda(T)^3 = Z \equiv e^{\beta \mu} \quad (\text{Fugazität})$$

$$\Rightarrow (4.30) \Leftrightarrow \boxed{Z \ll 1 \Leftrightarrow \beta \mu \ll -1} \quad (4.31)$$

$$\Rightarrow \beta(\epsilon_q - \mu) \gg 1 \quad \forall \quad q \Rightarrow \boxed{\langle n_q \rangle \approx e^{-\beta(\epsilon_q - \mu)} \ll 1 \quad \forall \quad q} \quad (4.32)$$

$\Rightarrow$ Geringe Besetzungszahlen $\neq$ Niveaus
 + Annäherung an klassische Maxwell-Boltzmann-Statistik $\langle n_q \rangle \approx e^{-\beta(\epsilon_q - \mu)}$

Zusammenfassung:

	Fermionen	Bosonen
Allgemeine Einschränkungen für T endlich	keine ($\mu \in \mathbb{R}$)	$\mu < \min(\epsilon_q)$
Klassischer Grenzfall	$\frac{\mu}{kT} \ll -1$ $\Rightarrow Z \ll 1$	$\frac{\mu}{kT} \ll -1$ $\Rightarrow Z \ll 1$
$T \rightarrow 0$	$\mu \rightarrow \epsilon_F > 0$	$\mu \rightarrow \min(\epsilon_q)$

Für detailliertere Untersuchungen muss man $\sum_q (\dots)$ für das interessierende System auswerten. Dies geht besonders gut im Kontinuumslimit.

4.3 Der Kontinuumslimit

Für große Volumina V liegen die Energieniveaus sehr dicht. $\Rightarrow \sum_q$ kann durch Integrale ausgedrückt werden. Unser Hauptbeispiel ist das nicht-relativistische Teilchen mit spin s im kubischen Kasten ($L_x = L_y = L_z = L$).

Für dieses System gilt:

7

$$\begin{aligned}
 & \bullet q = (\vec{v}, m_s) \in \mathbb{N}^3 \times \Sigma \quad (\Sigma := \{-s, -s+1, \dots, s-1, s\}) \\
 & \bullet \vec{p} = \frac{\hbar \pi}{L} \vec{v} \\
 & \bullet \varepsilon_q = \varepsilon_{\vec{v}} = \varepsilon(\vec{p}) = \varepsilon(p) = \frac{\vec{p}^2}{2m} = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m L^2} \vec{v}^2 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m V^{2/3}} v^2
 \end{aligned}$$

(4.33)

⇒ Für Funktionen $\omega = \omega(\varepsilon_q, \mu, \beta)$ gilt dann:

$$\sum_q \omega(\varepsilon_q, \mu, \beta) = (2s+1) \sum_{\vec{v} \in \mathbb{N}^3} \omega(\varepsilon_{\vec{v}}, \mu, \beta) \approx (2s+1) \int_{\mathbb{R}_+^3} d\vec{v} \omega(\varepsilon_{\vec{v}}, \mu, \beta)$$

$\downarrow$ Entartungs-Faktor durch $(2s+1)$ Spinpolarisationen
 $\uparrow$ V groß

$$d\vec{v} = \frac{L^3}{(\pi \hbar)^3} d^3 p$$

$\searrow$

$$= (2s+1) \int_{\mathbb{R}_+^3} d^3 p \frac{L^3}{(\pi \hbar)^3} \omega(\varepsilon(\vec{p}), \mu, \beta)$$

$\varepsilon(\vec{p}) = \varepsilon(p)$

$$\stackrel{\approx}{=} (2s+1) \frac{L^3}{(\pi \hbar)^3} \int_{\mathbb{R}_+^3} d^3 p \omega(\varepsilon(\vec{p}), \mu, \beta)$$

$\downarrow$
 $\frac{V}{h^3}$

$$\stackrel{\approx}{=} (2s+1) \frac{V}{h^3} 4\pi \int_0^\infty dp p^2 \omega(\varepsilon(p), \mu, \beta)$$

$\varepsilon(p) = \varepsilon(p)$

$$\begin{aligned}
 p &= \sqrt{2m\varepsilon} \\
 dp &= \frac{1}{2} \sqrt{2m} \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} d\varepsilon \stackrel{\approx}{=} (2s+1) \frac{V}{h^3} 4\pi \int_0^\infty \frac{1}{2} (2m)^{3/2} d\varepsilon \sqrt{\varepsilon} \omega(\varepsilon, \mu, \beta)
 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \sum_q \omega(\varepsilon_q, \mu, \beta) = (2s+1) \frac{V}{h^3} 2\pi (2m)^{3/2} \int_0^\infty d\varepsilon \sqrt{\varepsilon} \omega(\varepsilon, \mu, \beta) \quad (4.34a)$$

oder mit $x := \beta \varepsilon \Rightarrow dx = \beta d\varepsilon$:

$$\sum_q \omega(\varepsilon_q, \mu, \beta) = (2s+1) \frac{V}{h^3} 2\pi (2mk_B T)^{3/2} \int_0^\infty dx \sqrt{x} \omega\left(\frac{x}{\beta}, \mu, \beta\right)$$

$$\Rightarrow \sum_q \omega(\epsilon_q, \mu, \beta) \underset{\substack{\uparrow \\ V \text{ groß}}}{\approx} (2s+1) V \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\lambda(T)^3} \int_0^\infty dx \sqrt{x} \omega\left(\frac{x}{\beta}, \mu, \beta\right) \quad (4.34b)$$

Achtung: Für Bosonen muß (4.34) im Fall $\mu \rightarrow \min(\epsilon_q)$ (also insbes. für tiefe T) bei $x=0$ ($\epsilon = \min(\epsilon_q)$) modifiziert werden, falls ω die mittleren Besetzungszahlen $\langle n_q \rangle$ enthält. $\rightarrow$ Abschnitt 4.6

Anwendungen von (4.34):

$$\bullet \langle N \rangle = \sum_q \langle n_q \rangle \underset{\substack{\uparrow \\ (4.34)}}{=} (2s+1) \frac{V}{\lambda^3} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx \frac{\sqrt{x}}{e^{xZ^{-1}} \mp 1} \quad \left(\begin{array}{l} \omega = \langle n_q \rangle \\ = \frac{1}{e^{xZ^{-1}} \mp 1} \quad (Z \equiv e^{\beta\mu}) \end{array} \right) \quad (4.15)$$

$$\Rightarrow \frac{\langle N \rangle}{V} = \frac{(2s+1)}{\lambda^3} \cdot \begin{cases} g_{3/2}(Z) & (\text{Bosonen}) \\ f_{3/2}(Z) & (\text{Fermionen}) \end{cases} \quad (4.35)$$

wobei

$$\left. \begin{array}{l} g_\alpha(Z) \\ f_\alpha(Z) \end{array} \right\} := \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_0^\infty dx \frac{x^{\alpha-1}}{e^{xZ^{-1}} \mp 1} \quad (4.36)$$

$(\Gamma(\frac{1}{2}) = \sqrt{\pi}, \Gamma(\frac{3}{2}) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}, \Gamma(\frac{5}{2}) = \frac{3}{4}\sqrt{\pi}, \dots)$

WIEDERHOLUNG:

Besetzungszahlen System ununterscheidbarer Bosonen/Fermionen in großkan. Wes.:

$$\langle n_q \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_q - \mu)} \mp 1} \quad (4.14)$$

Summe über Energieeigenzustände q eines nicht-rel. Teilchens mit Spin S im Kasten mit Volumen V (Modell für ideales Gas):

$$\begin{aligned} \sum_q \omega(\epsilon_q, \mu, \beta) &= (2S+1) \frac{V}{h^3} \int d^3p \, \omega\left(\frac{p^2}{2m}, \mu, \beta\right) \\ &= (2S+1) \frac{2V}{\sqrt{\pi}} \underbrace{\left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta}\right)^{3/2}}_{\equiv \frac{1}{\lambda^3}} \int_0^\infty dx \, \sqrt{x} \, \omega\left(\frac{x}{\beta}, \mu, \beta\right) \end{aligned} \quad (4.34)$$

Deshalb für Bosonen-/Fermionengas:

$$\frac{\langle N \rangle}{V} = \frac{1}{V} \sum_q \langle n_q \rangle = (2S+1) \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta}\right)^{3/2} \begin{cases} g_{3/2}(e^{\beta\mu}) & \leftarrow \text{Bosonen} \\ f_{3/2}(e^{\beta\mu}) & \leftarrow \text{Fermionen} \end{cases} \quad (4.35)$$

$$\text{mit } \left. \begin{matrix} g_d(z) \\ f_d(z) \end{matrix} \right\} := \frac{1}{\Gamma(d)} \int_0^\infty dx \, \frac{x^{d-1}}{e^x z^{-1} \mp 1} \quad (4.36)$$

WEITER IM TEXT:

$$\begin{aligned} \text{Gesamtenergie } \langle E \rangle &\stackrel{(4.34)}{=} \sum_q \epsilon_q \langle n_q \rangle \stackrel{!}{=} (2S+1) \frac{2V}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta}\right)^{3/2} \underbrace{\int_0^\infty dx \, \sqrt{x} \, \frac{x}{\beta} \frac{1}{e^x e^{-\beta\mu} \mp 1}}_{\substack{= \frac{1}{\beta} \Gamma(\frac{5}{2}) \begin{cases} g_{5/2}(e^{\beta\mu}) \\ f_{5/2}(e^{\beta\mu}) \end{cases} \\ = \frac{3}{4} \sqrt{\pi}}} \\ &= (2S+1) \frac{3V}{2\beta} \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta}\right)^{3/2} \begin{cases} g_{5/2}(e^{\beta\mu}) \\ f_{5/2}(e^{\beta\mu}) \end{cases} \end{aligned} \quad (4.37)$$

Für Druck P können wir $P = -\frac{\partial \Phi}{\partial V}|_{\mu, \beta}$ mit $\Phi = -\frac{1}{\beta} \ln Z_G$ verwenden. Aber in (4.20) für Quantengase bereits $PV = \frac{2}{3} \langle E \rangle$ gezeigt. Also:

$$P = (2S+1) \frac{1}{\beta} \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta}\right)^{3/2} \begin{cases} g_{5/2}(e^{\beta\mu}) \\ f_{5/2}(e^{\beta\mu}) \end{cases} \quad (4.38)$$

Allgemeine Definition großkan. Potential (3.9): $\phi = E - TS - \mu N$

Homogene Systeme (Ende von Vorlesung 15): $\phi = -PV$

$$\Rightarrow \text{Entropie } S = \frac{1}{T}(PV + E - \mu N) = k_B(PV + E - \mu N)$$

$$= (2S+1) \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} V k_B \left[\frac{5}{2} \left\{ \frac{g_{5/2}(e^{\beta \mu})}{f_{5/2}(e^{\beta \mu})} \right\} - \beta \mu \left\{ \frac{g_{3/2}(e^{\beta \mu})}{f_{3/2}(e^{\beta \mu})} \right\} \right] \quad (4.39)$$

Es gilt also $N = VT^{3/2} a(\beta \mu)$, $P = T^{5/2} b(\beta \mu)$, $S = VT^{3/2} c(\beta \mu)$. Hieraus folgt die

Adiabatangleichung: N und S const. $\Rightarrow \frac{N}{S} = \frac{a(\beta \mu)}{c(\beta \mu)} \Rightarrow \beta \mu$ const.

$$\text{Daher: } PT^{-5/2} \text{ const, } VT^{3/2} \text{ const} \Rightarrow \underline{\underline{PV^{5/3} \text{ const.}}} \quad (4.40)$$

(identisch mit klassischem Grenzfall!)

Für weitere thermodynamische Anwendungen müssen wir jedoch $\frac{N}{V}$ (4.35) nach μ auflösen und dann in (4.37), (4.38), (4.39) einsetzen, um E , P und S als Funktion von N statt μ zu erhalten. Dies geht analytisch aber nur in speziellen Grenzfällen, wie in den folgenden Fällen.

4.4. Der klassische Grenzfall

Betrachte Limes $z \equiv e^{\beta \mu} \ll 1$:

$$\frac{N}{V} = (2S+1) \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} \left\{ \frac{g_{5/2}(z)}{f_{5/2}(z)} \right\} = (2S+1) \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} \left[z \pm \frac{z^2}{2^{3/2}} + O(z^3) \right]$$

$$\stackrel{\text{Übblatt 11}}{\approx} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^{k+1}}{k^{3/2}} z^k$$

Limes $z \rightarrow 0$ also identisch mit Limes $\frac{N}{T^{3/2}V} \rightarrow 0$: * kleine Dichten bei T konstant
* große Temperaturen bei $\frac{N}{V}$ konstant

$\rightarrow$ ist klassischer Grenzfall.

Jetzt iterativ nach z auflösen:

$$z = \frac{1}{2S+1} \left(\frac{h^2 \beta}{2\pi m} \right)^{3/2} \frac{N}{V} + \frac{z^2}{2^{3/2}} + O(z^3)$$

$$= \frac{1}{2S+1} \left(\frac{h^2 \beta}{2\pi m} \right)^{3/2} \frac{N}{V} \left[1 + \frac{1}{2^{3/2}} \frac{1}{2S+1} \left(\frac{h^2 \beta}{2\pi m} \right)^{3/2} \frac{N}{V} + O\left(\frac{N \beta^{3/2}}{V}\right) \right] \quad (4.41)$$

Damit innere Energie und Zustandsgleichung:

$$E = (2S+1) \frac{3V}{2\pi^2} \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} \left\{ \underbrace{g_{5/2}(z)}_{\sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^{k+1} z^k}{k^{5/2}}} \right\} = \frac{3}{2} \frac{N}{\beta} \left[1 + \left(\pm \frac{1}{2^{5/2}} \mp \frac{1}{2^{3/2}} \right) \frac{1}{2S+1} \left(\frac{h^2 \beta}{2\pi m} \right)^{3/2} \frac{N}{V} + \mathcal{O}\left(\left(\frac{N \beta^{3/2}}{V}\right)^2\right) \right]$$

$$= \frac{3}{2} \frac{N}{\beta} \left[1 \pm \frac{z^2}{2^{5/2}} + \mathcal{O}(z^3) \right] = \frac{3}{2} N kT \left[1 \pm \frac{1}{2^{5/2}} \frac{1}{2S+1} \left(\frac{h^2}{2\pi m kT} \right)^{3/2} \frac{N}{V} + \mathcal{O}\left(\left(\frac{N}{T^{3/2} V}\right)^2\right) \right] \quad (4.42)$$

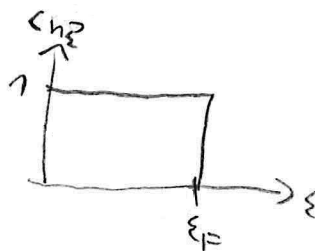
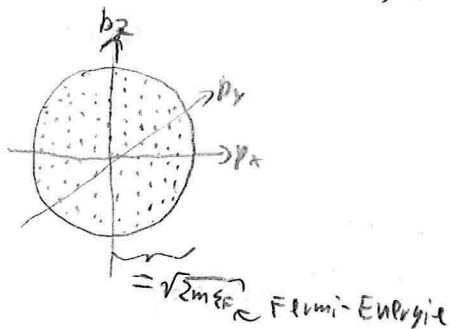
$$PV = \frac{2}{3} E = N kT \left[1 \pm \frac{1}{2^{5/2}} \frac{1}{2S+1} \left(\frac{h^2}{2\pi m kT} \right)^{3/2} \frac{N}{V} + \mathcal{O}\left(\left(\frac{N}{T^{3/2} V}\right)^2\right) \right] \quad (4.43)$$

Die sog. „Austauschkorrekturen“ bewirken also eine Verringerung / Erhöhung des Drucks bei Bosonen / Fermionen. (Anschaulich wegen Tendenz zur Kondensatbildung bei Bosonen, Abstoßung bei Fermionen.)

4.5 Fermigase bei niedrigen Temperaturen

4.5.1 Fermigas bei $T=0$:

$T=0$: Grundzustand: Fermikugel im Impulsraum:



Zustandsdichte im Impulsraum (siehe z.B. (4.33)): $\frac{\Delta N}{\Delta V_p} = (2S+1) \frac{V}{h^3}$

$$\Rightarrow N = (2S+1) \frac{V}{h^3} \int_{|p| < \sqrt{2m \epsilon_F}} d^3 p = (2S+1) \frac{V}{h^3} \frac{4}{3} \pi (2m \epsilon_F)^{3/2}$$

$$\Rightarrow \epsilon_F = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3N}{4\pi V(2S+1)} \right)^{2/3} \quad (4.44)$$

Gesamtenergie $E = (2S+1) \frac{V}{h^3} \int_{|p| < \sqrt{2m \epsilon_F}} \frac{p^2}{2m} d^3 p = (2S+1) \frac{V}{2m h^3} 4\pi \int_0^{\sqrt{2m \epsilon_F}} p^4 dp$

$$= (2S+1) \frac{V}{h^3} \frac{4\pi}{2m} \frac{1}{5} (2m \epsilon_F)^{5/2} = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{1}{4\pi V(2S+1)} \right)^{3/2} \frac{(3N)^{5/2}}{5} \quad (4.45)$$

Auch: $E = \frac{3}{5} N \epsilon_F$

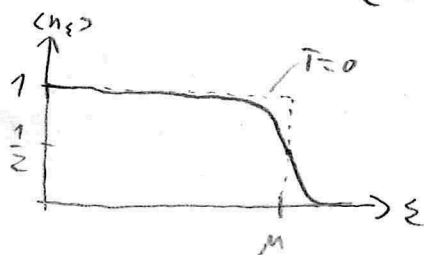
$$\text{Druck } P = \frac{2E}{3V} = \frac{h^2}{5m} \left(\frac{3}{4\pi(2S+1)} \right)^{3/2} \left(\frac{1}{V} \right)^{5/2} \quad (4.47)$$

→ Selbst Grundzustand hat nichtverschwindende Energie und Druck („Fermi-Gas ist immer in Bewegung“). Fermi-Druck verhindert bei Neutronensternen und weißen Zwergen den Gravitationskollaps anstelle des Strahlungsdrucks bei „lebenden“ Sternen.

4.5.2. Fermigas bei $T \rightarrow 0$: („Grenzfall starker Entartung“)

Besetzung eines Zustands mit Energie ε : $\langle n_\varepsilon \rangle = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} + 1} \quad (4.74)$

Verlaufs für kleine T :



⇒ Abweichungen von Stufenfunktion nur bei $|\varepsilon - \mu| \approx kT$

Wir entwickeln nun den Ausdruck (4.35) für $\frac{1}{V}$ in T , damit wir dann für kleine Temperaturen μ als Funktion von T, V und N erhalten:

$$\frac{N}{V} = (2S+1) \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{d\varepsilon \sqrt{\varepsilon}}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} + 1} = \frac{3N}{2V} \xi_F^{-3/2} \int_0^\infty \frac{d\varepsilon \sqrt{\varepsilon}}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} + 1}$$

$$= \beta^{3/2} \int_0^\infty \frac{d\varepsilon \sqrt{\varepsilon}}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} + 1}$$

Wegen $\int_0^\infty \frac{d\varepsilon f(\varepsilon)}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} + 1} = \int_0^\mu d\varepsilon f(\varepsilon) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 f'(\mu) + \mathcal{O}(T^4) \quad (\text{Beweis z.B. Schmidt}) \quad (4.48)$

erhalten wir: $1 = \frac{3}{2} \xi_F^{-3/2} \left[\underbrace{\int_0^\mu d\varepsilon \sqrt{\varepsilon}}_{= \frac{2}{3} \mu^{3/2}} + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \left(\frac{1}{2} \mu^{-1/2} \right) + \mathcal{O}(T^4) \right]$

$$= \left(\frac{\mu}{\xi_F} \right)^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 + \mathcal{O}(T^4) \right]$$

⇒ $\mu = \frac{\xi_F}{\left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 + \mathcal{O}(T^4) \right]^{2/3}} = \xi_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 + \mathcal{O}(T^4) \right]$

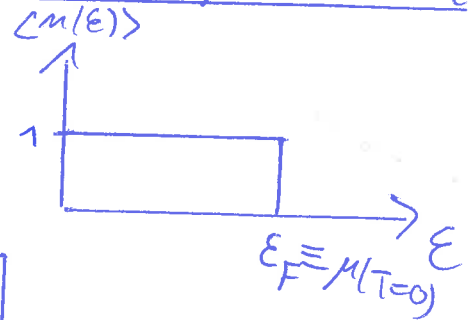
$$= \xi_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\xi_F} \right)^2 + \mathcal{O}(T^4) \right] \quad (4.49)$$

→ $\mu(T=0) = \xi_F$, wie es sein sollte.

22.1.2018

25

1

Letztes Mal!4.5 Fermigase bei niedrigen Temperaturen4.5.1 Fermigas bei $T=0$ 

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3}{4\pi(2s+1)} \right)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{\langle N \rangle}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (4.44a)$$

$$\Leftrightarrow \left(\frac{\langle N \rangle}{V} = \frac{2}{3} A \epsilon_F^{3/2} \right) \quad (4.44b)$$

$$\text{mit } A := \frac{(2s+1)}{h^3} 2\pi(2m)^{3/2} \quad (4.44c)$$

($\epsilon_F = \underline{\text{"Fermi-Energie"}}$)

$$\begin{aligned} \langle E \rangle \Big|_{T=0} &= \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{4\pi(2s+1)V} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{(3N)^{5/3}}{5} \\ &= \frac{3}{5} \langle N \rangle \epsilon_F \end{aligned} \quad (4.45)$$

schreib Fehler
beim letzten Mal!

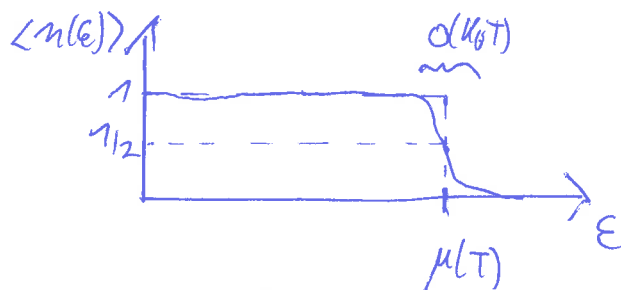
(4.46)

(Gesamtenergie bei $T=0$)

$$\Rightarrow P \Big|_{T=0} = \frac{2}{3} \frac{\langle E \rangle}{V} \Big|_{T=0} = \frac{\hbar^2}{5m} \left(\frac{3}{4\pi(2s+1)} \right)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{\langle N \rangle}{V} \right)^{5/3} \quad (4.47)$$

schreib Fehler
beim letzten Mal!

4.5.2 Fermi-Gas nahe $T=0$



Mit

$$\int_0^\infty d\epsilon f(\epsilon) n(\epsilon) = \int_0^\mu d\epsilon f(\epsilon) + f'(\mu) \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 + \mathcal{O}(T^4) \quad (4.48)$$

ergibt sich:

$$\mu(T) = \epsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^2 + \mathcal{O}(T^4) \right] \quad (4.49)$$

Gesamtenergie:

$$\langle E \rangle = \sum_q \epsilon_q \langle n_q \rangle \stackrel{(4.34a)}{=} \underbrace{\frac{(2S+1)}{h^3} 2\pi (2m)^{3/2} V}_{=A} \int_0^\infty d\epsilon \underbrace{\epsilon^{3/2} n(\epsilon)}_{f(\epsilon)}$$

$$\stackrel{(4.48)}{=} AV \left[\underbrace{\int_0^\mu d\epsilon \epsilon^{3/2}}_{\frac{2}{5} \mu^{5/2}} + \frac{3}{2} \mu^{1/2} \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 + \mathcal{O}(T^4) \right]$$

$$= \frac{2}{5} AV \mu^{5/2} \left[1 + \frac{5}{8} \pi^2 \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 + \mathcal{O}(T^4) \right]$$

$\mu \leftarrow \epsilon_F + \mathcal{O}(T^2) \text{ (siehe (4.49))}$

$$\stackrel{(4.49)}{=} \frac{2}{5} AV \left[\underbrace{\epsilon_F^{5/2} \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^2 + \mathcal{O}(T^4) \right)^{5/2}}_{\approx 1 - \frac{5}{2} \cdot \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^2} \right] \left[1 + \frac{5}{8} \pi^2 \left(\frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^2 + \mathcal{O}(T^4) \right]$$

$$\approx \frac{2}{5} AV \epsilon_F^{5/2} \left(1 + \underbrace{\left(\frac{5}{8} - \frac{5}{24} \right)}_{5/12} \pi^2 \left(\frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^2 + \mathcal{O}(T^4) \right)$$

$$\Rightarrow \langle E \rangle = \frac{2}{5} A V \epsilon_F^{5/2} \left(1 + \frac{5}{12} \pi^2 \left(\frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^2 + O(T^4) \right) \quad (4.50)$$

oder, mit (4.44b): $\langle N \rangle = \frac{2}{3} A V \epsilon_F^{3/2}$

$$\langle E \rangle \left(= \frac{3}{2} P V \right) = \frac{3}{5} \langle N \rangle \epsilon_F \left[1 + \frac{5}{12} \pi^2 \left(\frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^2 + O(T^4) \right] \quad (4.51)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow C_V &= \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V, N} \stackrel{(4.51)}{=} \frac{1}{2} \pi^2 \langle N \rangle \epsilon_F \frac{k_B^2 T}{\epsilon_F^2} + O(T^3) \\ &= \frac{\pi^2}{2} \langle N \rangle k_B \left(\frac{k_B T}{\epsilon_F} \right) + O(T^3) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow C_V = \frac{\pi^2}{2} \langle N \rangle k_B \left(\frac{T}{T_F} \right) + O\left(\frac{T}{T_F} \right)^3 \quad (4.52)$$

mit

$$T_F := \frac{\epsilon_F}{k_B} \quad (4.53)$$

("Fermi-Temperatur")

Bemerkung:

Das Elektronengas in Metallen ($T_F \gtrsim 10^4 \text{K}$) ist ^{bereits} bei Raumtemperatur stark entartet. Gesamt-Wärme-Kapazität von Metallen bei kleinem T :

$$\frac{C_V}{\langle N \rangle} \approx \underbrace{\gamma T}_{\text{Elektronengas (siehe oben)}} + \underbrace{D T^3}_{\text{Gitterschwingungen (für kleine } T \text{)}}$$

4.6 Bose-Einstein-Kondensation

4

Fokus jetzt:

Tieftemperaturverhalten eines idealen Bosegases mit

(i) nicht-relativistischen Teilchen

$$\Rightarrow \boxed{\varepsilon(\vec{p}) = \frac{\vec{p}^2}{2m}}$$

(ii) Spin $S=0$ $\Rightarrow$ $\boxed{(2S+1) = 1}$

(nur zur Vereinfachung)

(iii) $\min(\varepsilon_q) = 0$ $\Rightarrow$ $\boxed{\mu < 0 \text{ Für T endlich}}$
($\Leftrightarrow z < 1$) (siehe Abschnitt 4.2)

Bezeichne q_0 den Einteilchengrundzustand
(also $\varepsilon_{q_0} = \min(\varepsilon_q) = 0$)

$\Rightarrow$ Für $T \searrow 0$ gilt (siehe Diskussion in 4.2):

$$\langle n_q \rangle \searrow 0 \quad \forall \quad q \neq q_0$$

$$\langle N \rangle = \sum_q \langle n_q \rangle \Rightarrow \langle n_{q_0} \rangle \nearrow \langle N \rangle$$

$$\Leftrightarrow \langle n_{q_0} \rangle \stackrel{\varepsilon_{q_0}=0}{=} \frac{1}{e^{-\frac{\mu}{k_B T}} - 1} = \frac{1}{z^{-1} - 1} = \frac{z}{1-z} \nearrow \langle N \rangle$$

$$\Leftrightarrow z \nearrow \frac{\langle N \rangle}{\langle N \rangle + 1} \approx 1 \quad \Leftrightarrow \frac{\mu}{k_B T} \nearrow 0$$

$\uparrow$
 $\langle N \rangle \gg 1$

$(\Rightarrow \mu \nearrow 0)$

Hso (Für $N \gg 1$):

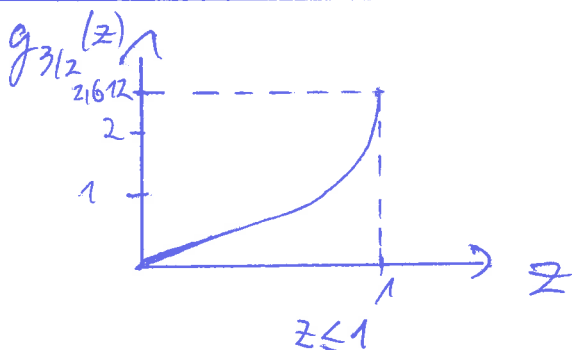
$$\boxed{T \downarrow 0 \Rightarrow z \nearrow 1 \Leftrightarrow \frac{\mu}{k_B T} \nearrow \infty} \quad (4.54)$$

Problem: Der naive Kontinuumslimites (Abschnitt 4.3)
Führt im Tieftemperaturlimites
 $z \rightarrow 1$ zu unsinnigen Aussagen.

z.B. (Vgl. (4.35)) :

$$\frac{\langle N \rangle}{V} \lambda^3 = g_{3/2}(z) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx \frac{x^{1/2}}{e^{x z^{-1}} - 1} = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{z^k}{k^{3/2}}$$

Schematischer Verlauf von $g_{3/2}(z)$:



$$\Rightarrow \frac{\langle N \rangle}{V} \lambda^3 \leq g_{3/2}(1) = \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \approx 2.612$$

$\propto \frac{\langle N \rangle}{V T^{3/2}}$ $\Rightarrow \frac{\langle N \rangle}{V T^{3/2}}$ scheint nach oben beschränkt

Insbesondere: $\frac{\langle N \rangle}{V} \xrightarrow{!} 0$ für $T \rightarrow 0$

Wurzel des Problems:

$\langle n_{q_0} \rangle = \frac{z}{1-z}$ divergiert für $z \rightarrow 1$

$\Rightarrow \langle n_{q_0} \rangle$ muss vor dem Kontinuums-
limites absepariert werden:

$$\langle N \rangle = \sum_q \langle n_q \rangle = \langle n_{q_0} \rangle + \sum_{q \neq q_0} \langle n_q \rangle$$

$$(4.34a) \quad = \underbrace{\frac{z}{1-z}}_{\langle n_{q_0} \rangle} + \underbrace{\frac{V}{h^3} 2\pi (2m)^{3/2} \int_0^\infty d\varepsilon \sqrt{\varepsilon} n(\varepsilon)}_{\sum_{q \neq q_0} \langle n_q \rangle}$$

$\langle n_{q_0} \rangle =: N_0$
(# der Teilchen
im Grundzustand)

$\sum_{q \neq q_0} \langle n_q \rangle =: N'$
(# der Teilchen
über dem
Grundzustand)

$$(4.34b) \quad = \frac{z}{1-z} + \frac{V}{\lambda^3} \frac{z}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx \frac{\sqrt{x}}{e^{xz} - 1}$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{\langle N \rangle}{V} = \frac{1}{V} \frac{z}{1-z} + \frac{1}{\lambda^3} \underbrace{g_{3/2}(z)}_{N'/V}} \quad (4.55)$$

Bemerkung:

Die untere Integralgrenze müsste
streng genommen $\varepsilon_{q_1} := \min(\varepsilon_q) |_{q \neq q_0}$
~~sein~~ (also die Energie des ersten
angeregten Zustands) sein.

Aber: $\lim_{V \rightarrow \infty} \varepsilon_{q_1} = 0$ & $\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} (\sqrt{\varepsilon} n(\varepsilon)) = 0$
 $\Rightarrow \int_{\varepsilon_{q_1}}^\infty d\varepsilon (\dots) \approx \int_0^\infty d\varepsilon (\dots)$

Letztes Mal:4.6 Bose-Einstein-KondensationAnnahmen:

$$\epsilon(\vec{p}) = \frac{\vec{p}^2}{2m}, \quad s=0, \quad \epsilon_{q_0} \equiv \min(\epsilon_q) = 0$$



$$\mu < 0 \Leftrightarrow z \equiv e^{\frac{\mu}{k_B T}} < 1$$

Für endliche T & $\langle N \rangle$

Für $T \geq 0$ gilt:

$$(i) \quad n_q \rightarrow 0 \quad \forall q \neq q_0$$

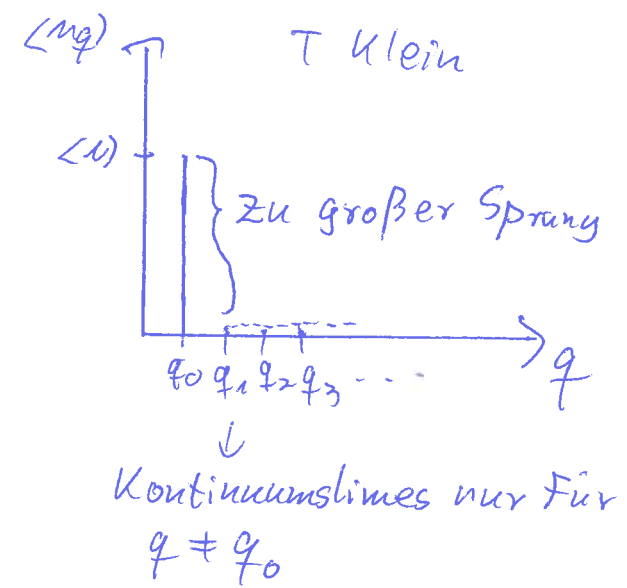
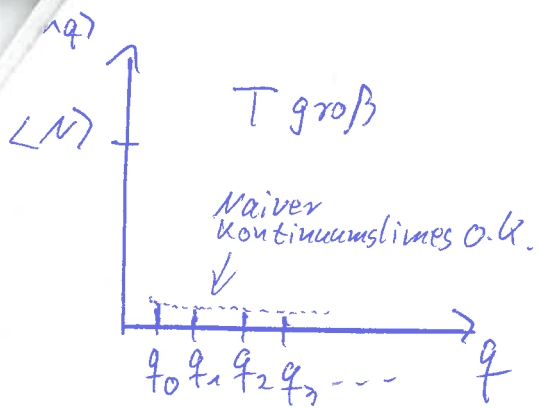
$$(ii) \quad n_{q_0} \rightarrow \langle N \rangle$$

$$(iii) \quad z \rightarrow 1 \Leftrightarrow \frac{\mu}{k_B T} \rightarrow 0 \Rightarrow \mu \rightarrow 0$$

$$(\text{Genauer: } z \rightarrow \frac{\langle N \rangle}{\langle N \rangle + 1} = 1 - \frac{1}{\langle N \rangle} + O\left(\frac{1}{\langle N \rangle^2}\right))$$

Problem:

(i)+(ii) $\Rightarrow$ Unterhalb einer gewissen Temperatur sollte der naive Kontinuumslimit aus Abschnitt 4.3 zusammenbrechen, da der Sprung zwischen $\langle n_{q_0} \rangle$ und $\langle n_q \rangle|_{q \neq q_0}$ zu groß wird:



$\Rightarrow$ Abseparieren von q_0 & Kontinuumslimites ^{nur} für $q \neq q_0$

~~Insbesondere:~~ Insbesondere:

$$\langle N \rangle = \sum_q \langle n_q \rangle = \langle n_{q_0} \rangle + \sum_{q \neq q_0} \langle n_q \rangle$$

$$= \underbrace{\frac{z}{1-z}}_{=: N_0} + \underbrace{\frac{V}{\lambda^3} g_{3/2}(z)}_{=: N'}$$

(4.55)

N_0 : (mittlere) Zahl der Teilchen im Grundzustand
 N' : " " " " in den angeregten Zuständen

Vergleich mit naivem Kontinuumslimites:

$$\langle N \rangle = \frac{V}{\lambda^3} g_{3/2}(z) \quad (4.35)$$

(Naiver Kontinuumslimites)

Frage: Wann muss (4.35) durch (4.55) ersetzt werden?

Def.:

$$\rho := \frac{\langle N \rangle}{V} \quad (4.56)$$

(Teilchendichte)

Beobachtung:

Für festes ρ kann (4.35) bestenfalls
oberhalb einer Mindesttemperatur $T_c^{(\rho)}$ gelten:

$$\rho \lambda^3(T) \equiv \rho \left(\frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \right)^3 \stackrel{(4.35)}{=} g_{3/2}(z) \underset{\nearrow}{\leq} g_{3/2}(1)$$

 $0 < z \leq 1$ $g_{3/2}(z)$ ist monoton

$$\Rightarrow T \geq T_c^{(\rho)} := \frac{h^2}{(2\pi m k_B)} \left(\frac{\rho}{2.612} \right)^{2/3} \quad (4.57a)$$

~~und~~ $\updownarrow$

$$\rho \lambda^3(T_c) := g_{3/2}(1) \approx 2.612$$

(4.57b)

$\Rightarrow$ Spätestens unterhalb von $T_c(\rho)$ sollte
 (4.55) benutzt werden.

Behauptung: Für

$$\boxed{\begin{array}{l} V, N \rightarrow \infty \\ \rho \text{ fest} \end{array}}$$

gilt sogar:

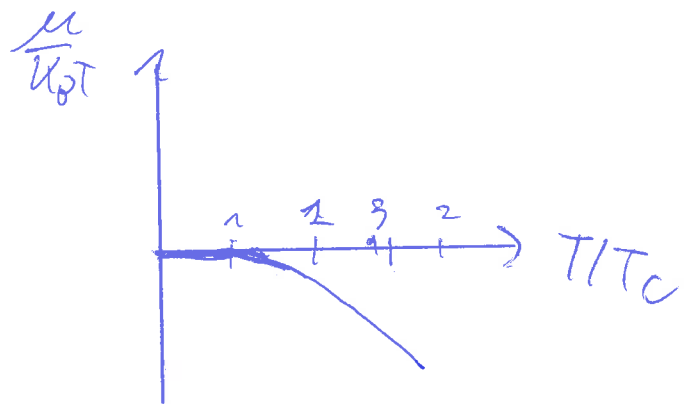
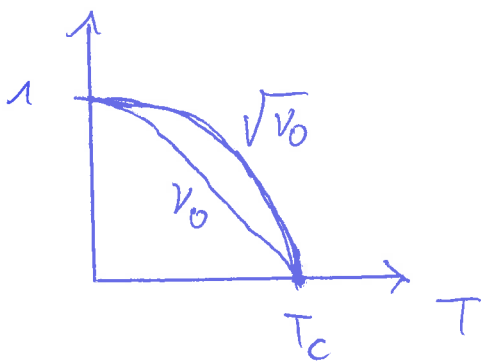
$$\boxed{\begin{cases} (4.35) & \text{Für } T > T_c \\ (4.55) & \text{Für } T < T_c \end{cases}} \quad (4.58)$$

und

$$v_0 := \lim_{\substack{V, N \rightarrow \infty \\ \rho \text{ fest}}} \left(\frac{N_0}{N} \right) = \begin{cases} 0 & \text{Für } T > T_c(\rho) \\ 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} & \text{Für } T < T_c(\rho) \end{cases} \quad (4.59)$$

sowie

$$\begin{cases} 0 < z < 1 & \text{Für } T > T_c(\rho) \\ z = 1 & \text{Für } T < T_c(\rho) \end{cases} \quad (4.60)$$



⇒ Unterhalb von $T = T_c(\rho)$ ist der Grundzustand makroskopisch besetzt und das Hinzufügen von Teilchen kostet keine Energie, da diese nur in den Grundzustand kommen können.

→ "Bose-Einstein-Kondensation"

Beweis:

5

Es ist:

$$\lambda^3(T) \stackrel{\lambda^3 \propto T^{-3/2}}{=} \lambda^3(T_c) \left(\frac{T_c}{T}\right)^{3/2} \stackrel{(4.57b)}{=} \frac{g_{3/2}(1)}{g} \left(\frac{T_c}{T}\right)^{3/2} = \frac{V}{\langle N \rangle} g_{3/2}(1) \left(\frac{T_c}{T}\right)^{3/2}$$

$$(4.55) \Rightarrow \boxed{\langle N \rangle = \underbrace{\frac{z}{1-z}}_{N_0} + \underbrace{\langle N \rangle \left(\frac{T}{T_c(s)}\right)^{3/2} \frac{g_{3/2}(z)}{g_{3/2}(1)}}_{N'}} \quad (4.61)$$

Fall 1: $T > T_c(s)$

Zu zeigen:

$$(i) (4.35) \Leftrightarrow \lim_{\substack{\langle N \rangle, V \rightarrow \infty \\ s \text{ fest}}} \frac{\langle N \rangle}{V} = \frac{\langle N \rangle}{V} \left(\frac{T}{T_c(s)}\right)^{3/2} \frac{g_{3/2}(z)}{g_{3/2}(1)}$$

$$\Leftrightarrow \lim_{\substack{\langle N \rangle, V \rightarrow \infty \\ s \text{ fest}}} \frac{1}{V} \underbrace{\frac{z}{1-z}}_{N_0} = 0$$

$$(ii) \nu_0 \equiv \lim_{\substack{\langle N \rangle, V \rightarrow \infty \\ s \text{ fest}}} \frac{N_0}{\langle N \rangle} = 0$$

$$(iii) \lim_{\substack{\langle N \rangle, V \rightarrow \infty \\ T, s \text{ fest}}} z < 1$$

~~Es genügt (iii) zu zeigen, denn~~

$$(iii) \xRightarrow{\uparrow} (ii) \xRightarrow{\uparrow} (i)$$
$$N_0 = \frac{z}{1-z} \quad \frac{N_0}{\langle N \rangle} = \frac{N_0}{Vg}$$

Zu (iii):

$$(4.61) \Rightarrow N' = \langle N \rangle \underbrace{\left(\frac{T}{T_c(s)} \right)^{3/2}}_{>1} \frac{g_{3/2}(z)}{g_{3/2}(1)} \stackrel{!}{\leq} \langle N \rangle$$

$$\Rightarrow \frac{g_{3/2}(z)}{g_{3/2}(1)} \leq \left(\frac{T_c(s)}{T} \right)^{3/2} < 1$$

$$\Rightarrow \cancel{Z} \leq g_{3/2}^{-1} \left[g_{3/2}(1) \left(\frac{T_c(s)}{T} \right)^{3/2} \right] < 1 \quad (4.62)$$

Monotonie von $g_{3/2}(z)$ auf $[0,1]$ $=: C(T, s)$

$$\Rightarrow \boxed{\lim_{\substack{\langle N \rangle, V \rightarrow \infty \\ s, T \text{ fest}}} Z < 1} \quad (4.63) \quad \Leftrightarrow (iii)$$

Fall 2: $T < T_c(s)$:

Zu zeigen:

$$(i) \gamma_0 \equiv \lim_{\substack{\langle N \rangle, V \rightarrow \infty \\ s \text{ fest}}} \frac{N_0}{\langle N \rangle} = 1 - \left(\frac{T}{T_c(s)} \right)^{3/2}$$

$$(ii) \lim_{\substack{V, \langle N \rangle \rightarrow \infty \\ s, T \text{ fest}}} Z = 1$$

(Dass (4.55) gilt, ist ja unser Startpunkt, braucht also nicht gezeigt zu werden, Anders als im Fall 1, wo (4.35) zu zeigen war)

$$(4.61) \Rightarrow N' = \langle N \rangle \left(\frac{T}{T_c(\vartheta)} \right)^{3/2} \underbrace{\frac{g_{3/2}(z)}{g_{3/2}(1)}}_{\leq 1}$$

7

$$\Rightarrow N' \begin{cases} = \langle N \rangle \left(\frac{T}{T_c(\vartheta)} \right)^{3/2} & \text{Für } z=1 \\ < \langle N \rangle \left(\frac{T}{T_c(\vartheta)} \right)^{3/2} & \text{Für } z < 1 \end{cases}$$

$$\Rightarrow N' \leq \langle N \rangle \left(\frac{T}{T_c(\vartheta)} \right)^{3/2}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow N_0 = \langle N \rangle - N' &\geq \langle N \rangle - \langle N \rangle \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \\ &= \langle N \rangle \underbrace{\left(1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \right)}_{f(\vartheta, T)} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \frac{z}{1-z} = N_0 \geq \langle N \rangle f(\vartheta, T) \xrightarrow[T, \vartheta \text{ fest}]{\langle N \rangle \rightarrow \infty} \infty$$

$$\Rightarrow \lim_{\substack{\langle N \rangle, V \rightarrow \infty \\ \vartheta, T \text{ fest}}} z = 1 \quad \Rightarrow \text{(ii)}$$

$$\Rightarrow \lim_{\substack{\langle N \rangle, V \rightarrow \infty \\ \vartheta, T \text{ fest}}} N' = \langle N \rangle \left(\frac{T}{T_c(\vartheta)} \right)^{3/2}$$

$$\Rightarrow \gamma_0 \equiv \lim_{\substack{\langle N \rangle, V \rightarrow \infty \\ \vartheta, T, \text{ fest}}} \frac{N_0}{\langle N \rangle - \langle N \rangle} = 1 - \left(\frac{T}{T_c(\vartheta)} \right)^{3/2} \Rightarrow \text{(i)}$$

Gesamtenergie, Druck, großkanonisches Potential:



$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} PV = -\frac{3}{2} \phi = \sum_q \epsilon_q \langle n_q \rangle = \cancel{\epsilon_{q_0} \langle n_{q_0} \rangle} + \sum_{q \neq q_0} \epsilon_q \langle n_q \rangle$$

wie beim
naiven
Kontinuumsling

(4.37)

$$\Rightarrow \langle E \rangle = \frac{3}{2} PV = -\frac{3}{2} \phi = \frac{3}{2} \frac{V}{\lambda^3(T)} k_B T \begin{cases} g_{5/2}(z) & (T > T_c) \\ g_{5/2}(1) \approx 1.342 & (T < T_c) \end{cases}$$

(4.64)

⇒ Entropie (Üblatt 12):

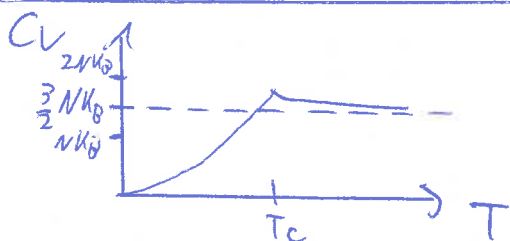
$$S = \begin{cases} \langle N \rangle k_B \left[\frac{5}{2} \frac{V}{\langle N \rangle \lambda^3} g_{5/2}(z) - \ln(z) \right] & (T > T_c) \\ \langle N \rangle k_B \left[\frac{5}{2} \frac{g_{5/2}(1)}{g_{3/2}(1)} \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \right] & (T < T_c) \end{cases}$$

(4.65)

⇒ Wärmekapazität bei konstantem Volumen:

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{N,V} = N k_B \begin{cases} \frac{15}{4} \frac{V}{\langle N \rangle \lambda^3} g_{5/2}(z) - \frac{9}{2} \frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)} & (T > T_c) \\ \frac{15}{4} \frac{g_{5/2}(1)}{g_{3/2}(1)} \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} & (T < T_c) \end{cases}$$

(4.66)



Experimenteller Nachweis
der Bose-Einstein-Kondensation
87Rb-Atome, bzw. 7Li-Atome
→ Nobelpreis.

29.1.2018 (27)

1

4.7 Das Photongas

Wichtige Eigenschaften von Photonen:

(i) $|\vec{v}|=c \Leftrightarrow m_\gamma=0 \Leftrightarrow \boxed{E(\vec{p})=c|\vec{p}|}$ (4.67)
(ultrarelativistisch)

(ii) Masselose Teilchen haben keinen Spin
(Denn Spin = Drehimpuls im Ruhsystem $\downarrow$),
sondern lediglich eine Helizität:

$$\boxed{\lambda := \frac{\vec{j} \cdot \vec{p}}{|\vec{p}|} = \pm \frac{n\hbar}{2}} \quad (4.68)$$

Hierbei: $n \in \mathbb{N}_0$ ist eine für jede
Teilchensorte charakteristische
Zahl, und es gilt:

$$\boxed{n \begin{cases} \text{gerade} \\ \text{ungerade} \end{cases} \Leftrightarrow \text{Teilchen ist } \begin{cases} \text{Boson} \\ \text{Fermion} \end{cases}}$$

Für das Photon ist $n=2$: ($\rightarrow$ QFT)

$$\boxed{\lambda = \frac{\vec{j} \cdot \vec{p}}{|\vec{p}|} = \pm 1} \quad (4.69)$$

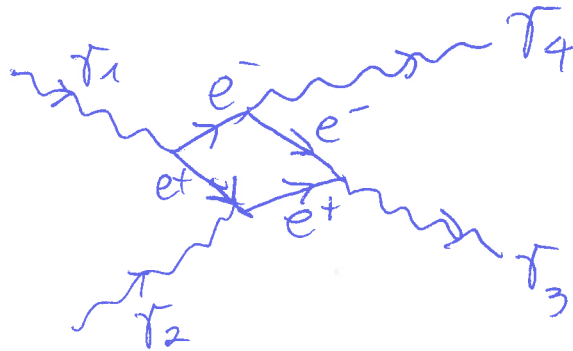
$\Rightarrow$ Photon ist ein Boson $\begin{matrix} \{ \pm 1 \} \\ \downarrow \end{matrix}$

& Polarisationsentartungsfaktor = 2
(Licht hat zwei lin.-unabh. Polarisationsmöglichkeiten)

2

(iii) Photon-Photon-WW ist vernachlässigbar.
(außer über Gravitation)

(Existiert lediglich als Prozess höherer Ordnung in der Störungsentwicklung der QED, z.B.)

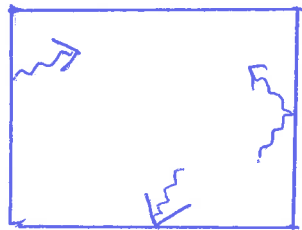


$$\sim \alpha^2 = \left(\frac{1}{137}\right)^2 \ll 1$$

→ ist stark unterdrückt

(iv) WW mit umgebender Materie (z.B. Elektronen in Gefäßwand) ist zum Erreichen eines thermischen Ggws. ~~notwendig und wichtig~~ (und zum Einschluss in ein Gefäßvolumen) wichtig und notwendig.

Unser Hauptbeispiel: Photongas im kubischen Behälter der Länge L und Temperatur T und.



⇒ Photonstreuung, aber auch Photonabsorption und Photonemission an Gefäßwand

Konsequenzen:

3

- $T_{\text{wand}} = T_{\text{photon gas}}$
- Photonzahl ist keine Erhaltungsgröße!

→ Photonzahl N kann nicht
unabhängig von T, V vorgegeben
werden.

(Einstrahlung zusätzlicher Photonen
von außen hätte Temperaturerhöhung
der Wände (und damit des Gases)
zur Folge, und Temperaturerhöhung
der Wände führte ^{umgekehrt} zu mehr Photonen
im Inneren ("Wärmestrahlung"))

⇒ Unabhängige Variablen:

(E, V) oder (T, V)

(statt (E, V, N) oder (T, V, N) oder (T, V, μ))

⇒ Da N nicht unabhängig vorgebar
ist, sind die Einteilchenbesetzungszahlen
 n_q nicht durch eine Zwangsbedingung

$N \stackrel{!}{=} \sum_q n_q$ eingeschränkt, und man

kann bequem mit der kanonischen
Gesamtheit arbeiten:

$$Z = \sum_{\{n_q\}} e^{-\beta E(\{n_q\})} = \sum_{\{n_q\}} e^{-\beta \sum_q \epsilon_q n_q} = \prod_q \underbrace{\sum_{n_q} e^{-\beta \epsilon_q n_q}}_{\frac{1}{1-e^{-\beta \epsilon_q}}}$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{F}{k_B T} = -\ln Z = + \sum_q \ln(1 - e^{-\beta \epsilon_q})} \quad (4.70)$$

$$\Rightarrow \langle E \rangle = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \sum_q \frac{\epsilon_q e^{-\beta \epsilon_q}}{1 - e^{-\beta \epsilon_q}} = \sum_q \frac{\epsilon_q}{e^{\beta \epsilon_q} - 1}$$

$$\Rightarrow \boxed{\langle E \rangle = \sum_q \langle n_q \rangle \epsilon_q} \quad (4.71)$$

mit

$$\boxed{\langle n_q \rangle = \frac{1}{e^{\beta \epsilon_q} - 1}} \quad (4.72)$$

(mittlere Besetzungszahl)

Bem.:

Dies ist formal wie die Besetzungszahlen in der großkanonischen Gesamtheit mit

$$\boxed{\mu \equiv 0}$$

Kontinuuumslimes:

$$\sum_{\vec{p}} \rightarrow \frac{2V}{h^3} \int_{\mathbb{R}^3} d^3p = \frac{2V}{h^3} 4\pi \int_0^\infty dp p^2 \stackrel{E(\vec{p})=c|\vec{p}|}{=} \frac{8\pi V}{h^3 c^3} \int_0^\infty dE E^2$$

Helizitäts-
entartungs-
Faktor ($\lambda = \pm 1$)

(4.73)

$$\Rightarrow \langle E \rangle = \frac{8\pi V}{(hc)^3} \int_0^\infty dE \frac{E^3}{e^{E/k_B T} - 1} \quad (4.74a)$$

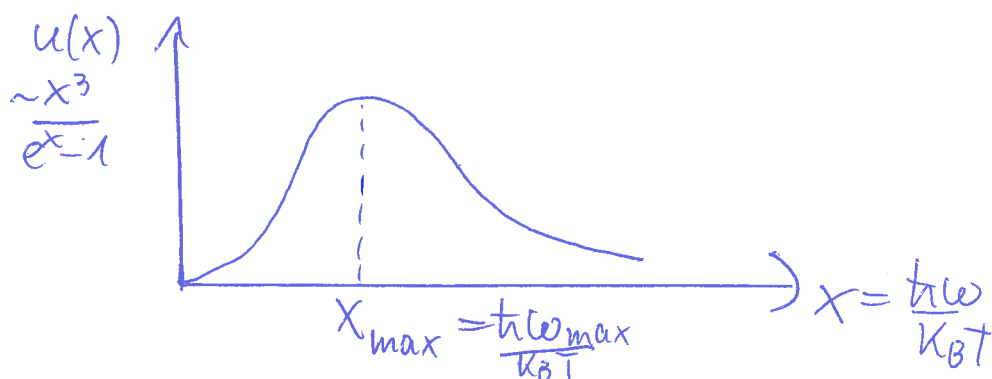
$$\stackrel{\hbar\omega = E}{=} \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty d\omega \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \quad (4.74b)$$

$\Rightarrow$ Energiedichte $\boxed{u := \frac{1}{V} \frac{d\langle E \rangle}{d\omega}}$ im

Frequenzintervall $[\omega, \omega + d\omega]$ ist:

$$\boxed{u(\omega, T) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}} \quad (4.75)$$

(Planck'sche Strahlungsformel)



6

$\omega_{\max}(T) := \omega$ mit maximalem $u(\omega, T)$
Für gegebenes T

$$\text{Aus } 0 \stackrel{!}{=} \frac{du}{d\omega} \Rightarrow \frac{d}{dx} \left(\frac{x^3}{e^x - 1} \right) \stackrel{!}{=} 0 \Rightarrow 3 - x = 3e^{-x}$$

$$\Rightarrow x \approx 2,822$$

$$\Rightarrow \boxed{h\omega_{\max} = 2,822 k_B T} \quad (4.76)$$

(Wien'sches Verschiebungsgesetz)

Zwei bekannte Näherungen von (4.75):

(i) $h\omega \ll k_B T$:

$$\boxed{u(\omega, T) \approx \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} k_B T} \quad (4.77)$$

(Rayleigh-Jeans-Strahlungsgesetz)

(Aus klassischen Überlegungen herleitbar.
würde zu $\langle E \rangle = \int_0^\infty d\omega u(\omega, T) = \infty$ führen.
↳ "ultraviolett-Katastrophe")

(ii) $h\omega \gg k_B T$:

$$u(\omega, T) \approx \frac{h\omega^3}{\pi^2 c^3} e^{-\frac{h\omega}{k_B T}} \quad (4.78)$$

(Wien'sches Strahlungsgesetz)
(wurde empirisch gefunden)

Gesamtenergie

$$\langle E \rangle \stackrel{(4.78a)}{=} \frac{8\pi V}{h^3 c^3} \int_0^\infty d\epsilon \frac{\epsilon^3}{e^{\epsilon/k_B T} - 1} = \frac{8\pi V (k_B T)^4}{(hc)^3} \underbrace{\int_0^\infty \frac{dx x^3}{e^x - 1}}_{\substack{\Gamma(4) \zeta(4) \text{ (Ablat 11)} \\ \parallel \\ 3! = 6 \quad \frac{\pi^4}{90} \\ \hline \frac{\pi^4}{15}}}$$

$x := \frac{\epsilon}{k_B T}$

$$\Rightarrow \boxed{\langle E \rangle = 4 \frac{V}{c} T^4} \quad (4.79)$$

mit

$$\boxed{\sigma := \frac{2}{15} \frac{\pi^5 k_B^4}{h^3 c^2} = 5,67 \times 10^{-8} \frac{W}{m^2 K^4}} \quad (4.80)$$

(Stefan-Boltzmann-Konstante)

Druck:

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \stackrel{(4.70)}{=} - \frac{\partial}{\partial V} \left[k_B T \sum_q \ln(1 - e^{-\frac{\epsilon_q}{k_B T}}) \right]$$

$$= - \sum_q \frac{(\frac{\partial \epsilon_q}{\partial V}) e^{-\epsilon_q/k_B T}}{1 - e^{-\epsilon_q/k_B T}} \Rightarrow \boxed{P = - \sum_q \frac{\partial \epsilon_q}{\partial V} \langle n_q \rangle} \quad (4.81)$$

$$\epsilon_q = c |\vec{p}| = c \left| \vec{v} \frac{h\nu}{L} \right| = c |\vec{v}| \frac{h\nu}{v^{1/3}}$$

8

$$\Rightarrow \frac{\partial \epsilon_q}{\partial v} = -\frac{1}{3} \frac{\epsilon_q}{v}$$

$$\Rightarrow \boxed{P = \frac{1}{3} \frac{\langle E \rangle}{V} = \frac{4\sigma}{3c} T^4} \quad (4.82)$$

(Strahlungsdruck) (Außer bei sehr hohen T i.d.R. vernachlässigbar)

Mittlere Photonenanzahl:

$$\langle N \rangle = \sum_q \langle n_q \rangle \stackrel{(4.74a)}{=} 2 \frac{V}{h^3} \frac{4\pi}{c^3} \int_0^\infty d\epsilon \frac{\epsilon^2}{e^{\epsilon/k_B T} - 1}$$

$$\begin{aligned} x &= \frac{\epsilon}{k_B T} \\ &\Downarrow \\ &\stackrel{!}{=} \frac{8\pi V}{h^3 c^3} (k_B T)^3 \underbrace{\int_0^\infty \frac{dx x^2}{e^x - 1}}_{\Gamma(3) \zeta(3)} \\ &\quad \underbrace{2! = 2} \quad \underbrace{\approx 1.202} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{\langle N \rangle}{V} = \frac{2}{\pi^2} \underbrace{\zeta(3)}_{\approx 0.244} \left(\frac{k_B T}{hc} \right)^3} \quad (4.83)$$

Beispiele:

(i) Photongas bei Zimmertemperatur ($T = 300\text{K}$)
 $\frac{\langle N \rangle}{V} \approx 5,5 \times 10^8 \frac{1}{\text{cm}^3} \ll \frac{\# \text{ der Luftmoleküle}}{\text{cm}^3} \approx 10^{19} \frac{1}{\text{cm}^3}$

(ii) Eine nahezu perfekte Realisierung ρ von (4.75) ist durch den Kosmischen Mikrowellenhintergrund (CMB) gegeben.

Ursprung: Bis ≈ 380.000 Jahre nach Urknall waren Photonen mit Elektronen und H, He-Kernen im Gleichgewicht, die bei $T \gtrsim 3000\text{ K}$ ein Plasma geladener Teilchen bilden. Nach Bildung neutraler H, He-Atome bei $\text{ca. } T \lesssim 3000\text{ K}$ wurde das Universum für Photonen transparent. Durch kosmische Expansion wurden die Wellenlängen ^{seitdem} "gedehnt" (rotverschoben) und liegen mittlerweile ^{primär} im Mikrowellenbereich. Dem entspricht $T_{\text{CMB}}^{\text{heute}} = 2,73\text{ K}$

$$\Rightarrow \frac{\langle N \rangle_{\text{CMB}}^{\text{heute}}}{V} \approx 4 \times 10^8 \frac{1}{\text{m}^3} = 400 \frac{1}{\text{cm}^3}$$

$$\approx 10^9 \times \frac{\langle N \rangle_{\text{Baryon}}^{\text{heute}}}{V}$$

1.2.2018

[28]

1

Nachtrag zu Kosmologischen AnwendungenFrageFür ideale Quantengase finden wir:

$$(i) \quad E(\vec{p}) = \frac{\vec{p}^2}{2m} \quad (\text{nicht-relativistische Teilchen})$$

$$\Rightarrow \boxed{P = \frac{2}{3} \frac{E}{V}} \quad \text{(**)}$$

$$(ii) \quad E(\vec{p}) = c |\vec{p}| \quad (\text{ultrarelativistische Teilchen})$$

$$\Rightarrow \boxed{P = \frac{1}{3} \frac{E}{V}} \quad (***)$$

In der Kosmologie benutzt man stattdessen:

$$(***) \quad P = w \frac{E}{V} \quad \text{mit} \quad w = \begin{cases} 0 & \text{Für nicht-rel. Teilchen} \\ & (\text{"staub", "Materie"}) \\ \frac{1}{3} & \text{Für ultrarelativistische} \\ & \text{Teilchen} \\ & (\text{"strahlung"}) \end{cases}$$

Grund für Diskrepanz mit (*) :

- E in (*) meint nur $E_{\text{kin}} = \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m}$

- E in (***) meint $E_{\text{tot}} = \underbrace{E_{\text{ruhe}}}_{\text{relevant für Gravitation!}} + E_{\text{kin}} = \sum (m_i c^2 + \frac{\vec{p}_i^2}{2m})$

wegen $E_{\text{ruhe}} \gg E_{\text{kin}}$ Für nicht-rel. Teilchen gilt also:

$$P = \frac{2}{3} \frac{E_{\text{kin}}}{V} \ll \frac{E_{\text{tot}}}{V} \Rightarrow P \approx 0 \cdot \frac{E_{\text{tot}}}{V}$$

⑤ Reale Gase

2

- Bisher:
- Strukturlose Gasbestandteile
($\Leftrightarrow$ "monoatomares" Gas)
 - Keine WW zwischen Gasbestandteilen
($\Leftrightarrow$ "ideales" Gas)

- Jetzt:
- Gase mit inneren Freiheitsgraden
 $\hookrightarrow$ 5.1
 - Gase mit WW
 $\hookrightarrow$ 5.2

5.1 Gase mit inneren Freiheitsgraden

$$H = \sum_{n=1}^N \left(\frac{\vec{p}_n^2}{2m} + H_{i,n} \right)$$

(5.1)

↑
Translations-
Freiheitsgrade

↑
Innere Freiheitsgrade
(insbes. Rotationen und
Vibrationen von Molekülen
in Molekülgasen)

$\epsilon_{i,n} :=$ Energie niveaus von $H_{i,n}$

Annahme: Translationsfreiheitsgrade
 können klassisch behandelt werden.
 $(\Leftrightarrow \frac{N\lambda^3}{V} \ll 1)$

$\Rightarrow$ Kanonische Zustandssumme:

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d^3x_1 \dots d^3x_N d^3p_1 \dots d^3p_N e^{-\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} - \sum_{i=1}^N \frac{\epsilon_{i,n}}{k_B T}}$$

$$\underbrace{\frac{1}{h^{3N} N!} \int d^3p e^{-\frac{p^2}{2m k_B T}}}_{\left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^N} \underbrace{\prod_{i=1}^N \sum_{\epsilon_{i,n}} e^{-\frac{\epsilon_{i,n}}{k_B T}}}_{(Z_i)^N}$$

$$\Rightarrow Z(T, V, N) = \frac{1}{N!} \left[\frac{V}{\lambda^3} Z_i \right]^N$$

mit

$$Z_i := \sum_{\epsilon_i} e^{-\epsilon_i / k_B T} \quad \left(\begin{array}{l} \text{Zustandssumme über} \\ \text{innere Freiheitsgrade} \\ \text{für ein Teilchen} \end{array} \right)$$

(S. 2)

$$\Rightarrow F = -k_B T \ln Z$$

$$= -k_B T \left[\underbrace{-\ln N!}_{\approx N \ln N - N} + N \ln \frac{V}{\lambda^3} + N \ln Z_i \right]$$

$$\Rightarrow F = -N k_B T \left[1 + \ln \left(\frac{V}{N \lambda^3} \right) + \ln Z_i \right] \quad (\text{S. 3})$$

$$\Rightarrow P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N} \stackrel{\uparrow}{=} \frac{N k_B T}{V} \quad \left(\frac{\partial Z_i}{\partial V} \right)_{T, N} = 0 \quad (\text{S. 4})$$

$$E = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = - \frac{\partial T}{\partial \beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = k_B T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = N k_B T^2 \left[\frac{1}{T} + \frac{\partial \ln Z_i}{\partial T} \right]$$

$$\underbrace{- \frac{\partial T}{\partial \beta}}_{-\frac{1}{k_B \beta^2} = -k_B T^2}$$

$$\Rightarrow E = N k_B T \left[\frac{3}{2} + T \frac{\partial \ln Z_i}{\partial T} \right] \quad (5.5)$$

$$\Rightarrow C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N} = N k_B \left[\frac{3}{2} + \frac{\partial}{\partial T} \left(T^2 \frac{\partial \ln Z_i}{\partial T} \right) \right] \quad (5.6)$$

Beispiel: Zweiatomiges Molekül ~~aus~~ aus verschiedenen Atomen (z.B. HCl)



Annahme: Kopplung zwischen Rotationen und Vibrationen vernachlässigbar.

$$\Rightarrow \epsilon_i = \epsilon_{\text{rot}} + \epsilon_{\text{vib}}$$

$$\Rightarrow Z_i = Z_{\text{rot}} \cdot Z_{\text{vib}}$$

$$\Rightarrow C_V = \underbrace{C_{V,\text{Trans}}}_{\frac{3}{2} N k_B} + \underbrace{C_{V,\text{rot}}(T) + C_{V,\text{vib}}(T)}_{C_{V,i}(T)}$$

Rotationen:

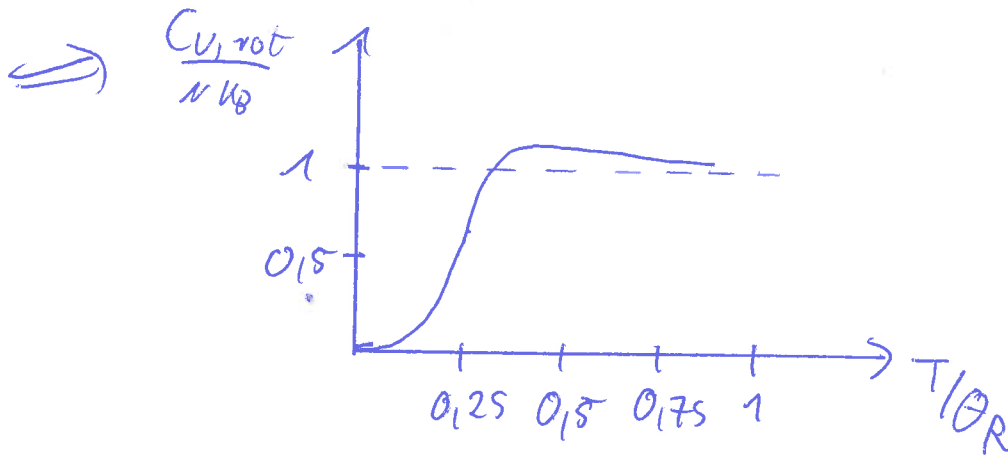
(5.7)

$$\epsilon_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I} \quad (l = 0, 1, 2, \dots) \quad (3.8)$$

↖ Trägheitsmoment senkrecht zur Symmetrieachse des Moleküls

$$\Rightarrow Z_{\text{rot}} = \sum_{\ell=0}^{\infty} \underbrace{(2\ell+1)}_{\substack{\text{Z-Komponent} \\ \text{des Drehimpulses}}} e^{-\frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2Ik_B T}} = e^{-\frac{\ell(\ell+1)\Theta_R}{2T}} \quad (5.9)$$

mit $\Theta_R := \frac{\hbar^2}{Ik_B} \quad (5.10)$

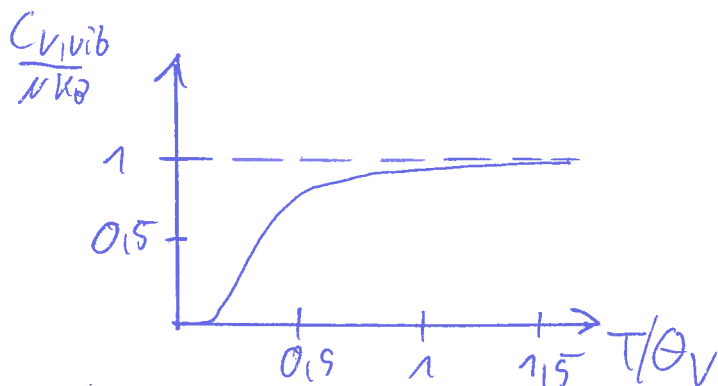


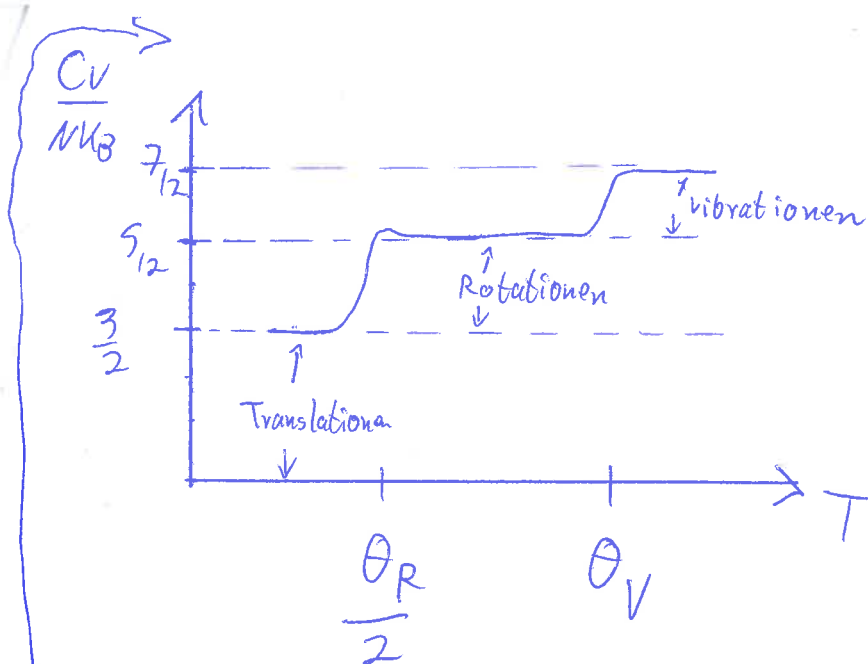
Vibrationen

$$\epsilon_{\text{vib}} = \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + n \right) \quad (n=0,1,2,3,\dots) \quad (5.11)$$

$$\Rightarrow C_{V,\text{vib}} = \dots = N k_B \left(\frac{\Theta_V}{T} \right)^2 \frac{1}{[2 \sinh \frac{\Theta_V}{2T}]^2} \quad (5.12)$$

mit $\Theta_V := \frac{\hbar\omega}{k_B} \quad (5.13)$





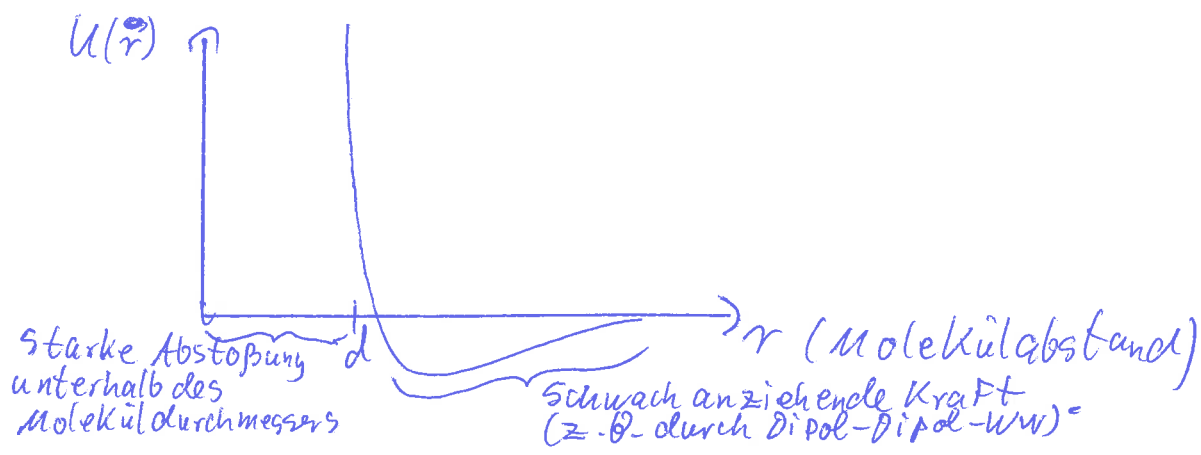
1. A.: $\theta_R < \theta_V$

$$\left(\begin{array}{l} \theta_R = \mathcal{O}(10^1 \dots 10^2 \text{ K}) \\ \theta_V = \mathcal{O}(10^3 \text{ K}) \end{array} \right)$$

Häufig: $T_{\text{siede}} > \theta_R \Rightarrow$ Rotationen meist schon angeregt sowie Gas vorliegt
 (unter Normalbedingungen normalerweise $C_V = \frac{5}{2} Nk_B$)

5.2 Die Van-der-Waals-Gleichung

Typisches WW-Potential zwischen Gas-molekülen:



$$H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} U(\vec{x}_i - \vec{x}_j) \right) \quad (S. 14)$$

$$\Rightarrow Z(T, V, N) = \frac{1}{\lambda^{3N} N!} \int d^3x_1 \dots d^3x_N \exp \left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} U(\vec{x}_i - \vec{x}_j) \right]$$

$\uparrow$
 Von Impulsintegration

"Molekularfeldnäherung".

(S. 15)

$$\tilde{U}(\vec{x}_i) := \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} U(\vec{x}_i - \vec{x}_j) = \begin{cases} \infty & \text{für } |\vec{x}_i - \vec{x}_j| < d \\ -U_0 & \text{sonst. (Innenhalb von } V) \end{cases}$$

mit

(S. 16)

$$U_0 = a \frac{N}{V} \quad (S. 17)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow Z(T, V, N) &= \frac{1}{\lambda^{3N} N!} \left(\int d^3x e^{-\beta \tilde{U}(\vec{x})} \right)^N \\ &= \underbrace{(V - V_0) e^{-U_0 \beta}}_{\text{effektive Volumenverkleinerung durch Abstoß}} \\ &= \frac{(V - V_0)^N e^{+U_0 \beta N}}{\lambda^{3N} N!} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow F = -k_B T \ln Z = -k_B T \ln \left[\frac{(V - V_0)^N e^{+U_0 \beta N}}{\lambda^{3N} N!} \right]$$

Mit $V_0 = bN$: wird dies zu
(S.18)

$$Z = \frac{(V - bN)^N e^{+a \frac{N^2}{V} \beta}}{\lambda^{3N} N!} \quad (S.19)$$

$$\Rightarrow P = k_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial V} = N k_B T \frac{\partial}{\partial V} \left[\ln(V - Nb) + \beta a \frac{N}{V} \right]$$

$$= N k_B T \left[\frac{1}{(V - Nb)} - \beta a \frac{N}{V^2} \right]$$

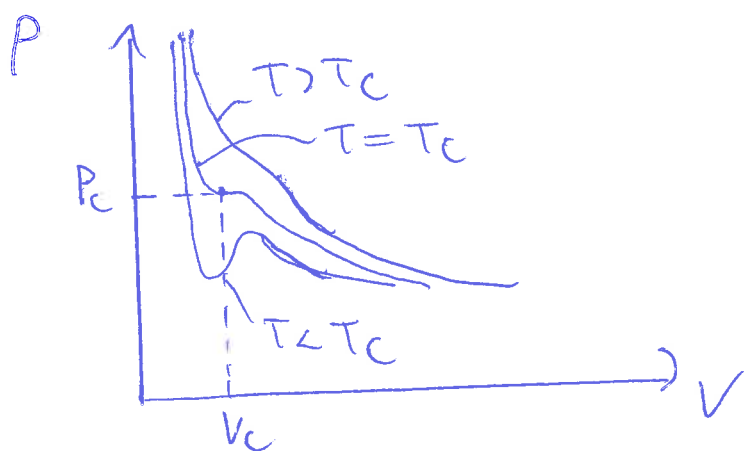
$$= \frac{N k_B T}{(V - Nb)} - a \frac{N^2}{V^2}$$

$$\Rightarrow \boxed{\left(P + a \frac{N^2}{V^2} \right) (V - Nb) = N k_B T} \quad (S.20)$$

(van-der-Waals - Zustandsgleichung)

(Abstoßung führt zu effektiver Volumenverringern)
(Anziehung " " " " Druckerniedrigung)

Verlauf der Isothermen von (S.20):



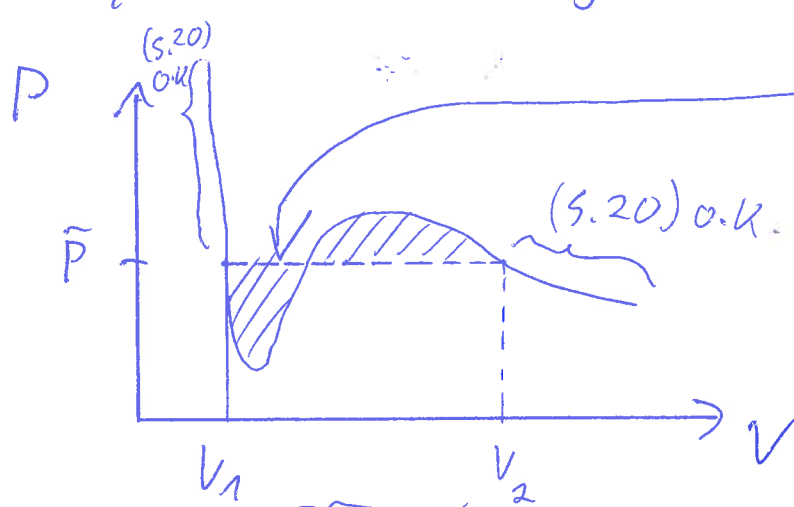
$$V_c := 3b \quad (S.21a)$$

$$k_B T_c := \frac{8}{27} \frac{a}{b} \quad (S.21b)$$

$$P_c := \frac{a}{27b^2} \quad (S.21c)$$

9
 $\Rightarrow$ Für $T < T_c$ gibt es Bereiche mit $\frac{dp}{dV} > 0$. Diese Bereiche wären instabil und geben den physikalischen Verlauf nicht richtig wieder.

Physikalisch richtiger Verlauf:



Zwischen V_1 und V_2 muss die $P(V)$ -Kurve waagerecht verlaufen (und zwar so dass die schraffierten Flächen gleich groß sind). ($\rightarrow$ "Maxwell-Konstruktion")

Grund: Unterhalb von V_2 kondensiert ein Teil des Gases zu einer Flüssigkeit.

Weitere Volumenverringering führt dann nicht zu Druckerhöhung, sondern zu weiterer Kondensation. Erst wenn das gesamte Gas kondensiert ist (bei V_1) steigt der Druck steil an ($\hookrightarrow$ Flüssigkeit) und die van-der-Waals-Gleichung kann wieder benutzt werden.