

Theoretische Physik IV - Statistische Physik

Vorlesung von Prof. S. Trebst im Wintersemester 2020/21

F. Höddinghaus

ABSTRACT

Basierend auf dem Skript von Prof. S. Trebst.

Disclaimer:

Dieses Skript erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit oder Richtigkeit. Korrekturen und/oder Ergänzungen können gerne mitgeteilt werden an [privat\[at\]xfli.de](mailto:privat[at]xfli.de).

Version: 05.02.2021

Contents

A	Entropie & Temperatur	5
A.1	Entropie	5
A.1.1	Beispiel 1: Zwei-dimensionales Gittergas	5
A.1.2	Beispiel 2: Rubik's cube (Zauberwürfel)	5
A.1.3	Mikrozustände & Entropie	6
A.2	Thermisches Gleichgewicht: Energieaustausch zwischen zwei thermisch gekoppelten Systemen	6
A.2.1	Anmerkung 1: Temperatur- und Entropie-Skalen	8
A.2.2	Anmerkung 2: Extensivität der Entropie	9
A.2.3	Anmerkung 3: Wie scharf ist das Maximum in $\Omega(E_1, E)$	9
A.2.4	Anmerkung 4: Spezialfall sehr großes und kleineres System	10
A.3	Mechanisches Gleichgewicht: Volumenaustausch zwischen zwei mechanisch gekoppelten Systemen	10
A.3.1	Zustandsdichte und externe Parameter	10
A.3.2	Mechanisch gekoppelte Systeme	12
A.3.3	Zusammenfassung	13
A.4	Das ideale Gas	13
A.4.1	Verdünntes Quantengas	13
A.4.2	Klassisches Gas	15
B	Statistische Thermodynamik und Ensembletheorie	17
B.1	Einführung in die Ensembletheorie	17
B.1.1	Kurzdarstellung der Antwort:	17
B.1.2	Zentrales Postulat der statistischen Thermodynamik	17
B.1.3	Zeitmittel und Ensemblemittel	17
B.2	Wahrscheinlichkeiten, Verteilungen	18
B.2.1	Wahrscheinlichkeiten	18
B.2.2	Wahrscheinlichkeitsverteilung	19
B.2.3	Binomialverteilung	19
B.2.4	Gesetz der großen Zahl	20
B.3	Zentraler Grenzwertsatz	21
B.3.1	Beweis des zentralen Grenzwertsatzes	22
B.4	Das mikrokanonische Ensemble	22
B.5	Das kanonische Ensemble	23
B.6	Kinetische Gastheorie	25

B.7	Klassischer Gleichverteilungssatz	27
B.8	Die Gibbs Entropie	29
B.8.1	Herleitung	29
B.8.2	Verallgemeinerung der Entropie	29
B.8.3	Übereinstimmung mit Boltzmann-Entropie im Gleichgewicht	29
B.8.4	Verteilung mit maximaler Gibbs-Entropie	29
B.9	Das großkanonische Ensemble	30
B.9.1	Austausch von Energie und Teilchen	30
B.9.2	Kopplung an ein (Energie + Teilchen)-Reservoir	30
B.9.3	Zusammenfassung - statistische Ensemble	32
B.10	Ideale Quantengase	32
B.10.1	Bosonen und Fermionen	32
B.10.1.1	Symmetrie der Wellenfunktion unter Permutationen	32
B.10.1.2	Symmetrisierter Produktzustand	33
B.10.1.3	Antisymmetrisierter Produktzustand	33
B.10.1.4	Spin-Statistik-Theorem	33
B.10.2	Fermi-Dirac und Bose-Einstein-Verteilung	33
B.10.2.1	Besetzungszahldarstellung	33
B.10.2.2	Die großkanonische Zustandssumme	34
B.10.3	Das ideale Fermi-Gas	34
B.10.3.1	Grundzustand ($T = 0$)	34
B.10.3.2	Tiefe Temperaturen ($T > 0$)	35
B.10.4	Zusammenfassung Verteilungen	36
C	Thermodynamik	37
C.1	Thermodynamik und Entropie	37
C.1.1	Mechanische vs. thermische Systeme	37
C.1.2	Entropie-Axiome	38
C.2	Arbeit und Wärme (1. Hauptsatz)	38
C.2.1	1. Hauptsatz der Thermodynamik (Postulat)	39
C.2.2	Quasistatische Prozesse	40
C.3	Entropie und Wärme (2. Hauptsatz)	40
C.4	Wärmekraftmaschinen: thermodynamische Kreisprozesse	42
C.4.1	Unmöglichkeit eines <i>perpetuum mobile</i> 2. Art	42
C.4.2	Effizienz einer Wärmekraftmaschine: Wirkungsgrad	43
C.5	Carnot-Prozess	43
C.5.1	Reversibler Prozess	44
C.5.2	Allgemeiner Kreisprozess	44
C.5.3	Alternative Formulierung des 2. Hauptsatzes: Kelvin und Clausius	45
C.6	Reversible und irreversible Prozesse	45
C.6.1	Thermodynamische Betrachtung	45
C.6.2	Statistische Betrachtung	46
C.6.3	Zeitrichtung	47
C.7	Tiefe Temperaturen	47
C.7.1	Entropie bei tiefen Temperaturen	47
C.7.2	Wärmekapazität bei tiefen Temperaturen	48
C.7.3	Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunkts	48
C.7.3.1	Heuristische Argumente	49
C.7.3.2	Formales Argument	49
C.7.4	Residuelle Entropien	49

C.8	Thermodynamische Potentiale	50
C.8.1	Zustandsgrößen	50
C.8.2	Thermodynamische Potentiale	51
C.8.3	Legendre Transformationen	52
C.8.3.1	Mathematische Grundlage	52
C.8.4	Die freie Energie	53
C.8.4.1	Berechnung der freien Energie	54
C.8.4.2	Legendre-Transformation	55
C.8.4.3	Extremalbedingungen	56
C.8.4.4	Thermodynamische Kräfte + Maxwell-Relationen	56
D	Phasenübergänge	58
D.1	Wettstreit zwischen Energie und Entropie	58
D.1.1	Warum treten Phasenübergänge so plötzlich auf?	58
D.1.2	Klassifikation von Phasenübergängen	59
D.1.2.1	Phasenübergänge nach Ehrenfest	59
D.1.2.2	Moderne Klassifikation	59
D.2	Phasengleichgewichte	59
D.2.1	Freie Enthalpie	59
D.2.2	Gesamtentropie	59
D.2.3	Phasenkoexistenz	59
D.2.4	(T, p) -Phasendiagramm	60
D.2.5	Clausius-Clapeyron-Gleichung	60
D.3	Das van der Waals Gas	60
D.3.1	Wechselwirkung	60
D.3.2	Zustandssumme	60
D.3.3	Freie Energie	61
D.3.4	Druck	61
D.3.5	Isotherme, van der Waals Gleichung, Grenzfälle	61
D.3.5.1	Isotherme	61
D.3.5.2	van der Waals Gleichung	61
D.3.5.3	Grenzfälle & Ableitung	61
D.3.5.4	Phasendiagramm	61
D.3.5.5	Kritische Isotherme	62
D.3.6	Phasenübergang & Maxwell-Konstruktion	62
D.3.6.1	Instabile Isotherme	62
D.3.6.2	van der Waals-Schleife	62
D.3.6.3	Maxwell-Konstruktion: Bestimmung des kritischen Dampfdrucks	63
D.3.6.4	Koexistenzbereich	63
D.3.6.5	Phasendiagramm	63
D.3.7	Kritischer Endpunkt	64
D.3.7.1	Dimensionslose van der Waals-Gleichung	64
D.3.7.2	Entwicklung um den kritischen Punkt	64
D.3.7.3	Thermodynamische Größen in der Nähe des kritischen Punktes	64
D.3.7.4	Kritische Exponenten	65
D.3.7.5	Experimentelle kritische Exponenten	65
D.3.7.6	Skalenrelation	65
D.4	Ferromagnetismus	65
D.4.1	Phänomenologische Einführung	65
D.4.1.1	Idealer Paramagnet	65
D.4.1.2	Ferromagnet & Domänen	66
D.4.1.3	Analogie zum Flüssig-Gas-Übergang (van der Waals-Gas)	66
D.4.1.4	Kritische Exponenten	66

Einleitung

Bei der Beschreibung physikalischer Systeme haben wir bisher **mikroskopische Theorien** kennengelernt.

(i) **klassische Mechanik** (deterministisch)

Lagrange- und Hamilton-Formalismus

exakte Lösung beschränkt auf wenige Freiheitsgrade

(selbst 3-Körper-Probleme schon nicht mehr exakt lösbar)

→ Beschreibung von Gasen + Festkörpern mit $10^{20} - 10^{23}$ Freiheitsgraden mittels Lösung der Bewegungsgleichungen hoffnungslos

(ii) **Quantenmechanik**

statistische Theorie: Bestimmung der Wahrscheinlichkeiten, bei einer Messung ein bestimmtes Ergebnis zu bekommen.

Lösung der Schrödinger-Gleichung für 10^{20} wechselwirkende Freiheitsgrade ebenfalls hoffnungslos.

Ziel der **statistischen Physik** ist die Erklärung der **makroskopischen Eigenschaften** (Druck, spezifische Wärme, Leitfähigkeiten etc.) von Vielteilchensystemen, ausgehend von einer **mikroskopischen Beschreibung**, insbesondere von solchen Begriffen wie "Wärme", "Temperatur", "thermisches Gleichgewicht" etc, die zwar von Menschen erfahren und beobachtbar sind, aber in den mikroskopischen Theorien bisher nicht vorkommen.

Zunächst mag dieser Versuch hoffnungslos aussehen. Es stellt sich aber heraus, dass der scheinbare Nachteil, viele ($\sim 10^{20}$) Freiheitsgrade beschreiben zu wollen, hier tatsächlich ein Vorteil ist: Für das makroskopische Verhalten kommt es nicht auf die Details der vielen schnellen Variablen an - nur die langsamen Variablen, insbesondere die Erhaltungsgrößen, spielen eine wichtige Rolle.

Part A

Entropie & Temperatur

A.1 Entropie

Wir beginnen mit zwei Beispielen.

A.1.1 Beispiel 1: Zwei-dimensionales Gittergas

($\rightsquigarrow$ Computer-Simulation)

Beobachtung: Das Gittergas expandiert. Bei höherer Teilchenzahl auf der linken Seite bewegen sich mehr Teilchen von links nach rechts als umgekehrt. Die umgekehrte Bewegung ist zwar möglich aber weniger wahrscheinlich (d.h. kommt bei der Wiederholung des Experiments weniger häufig vor.).

In diesem Beispiel ist die Bewegung der Teilchen auffällig. Das **System expandiert** von den meisten Anfangsbedingungen aus.

Grund: Die Zahl der Konfigurationen mit (in etwa) gleicher Zahl Teilchen in rechter und linker Hälfte ist sehr viel höher als die Zahl der Konfigurationen mit ungleicher Zahl.

Das können wir berechnen:

Definition 1 (N Teilchen auf M Gitterpositionen)

Wie viele Möglichkeiten gibt es, N-mal aus M Gitterpunkten zu wählen?

$\rightarrow$ das 1. Teilchen hat M Möglichkeiten

$[\rightarrow$ das 2. Teilchen hat $(M-1)$ Möglichkeiten

$\vdots$

$\rightsquigarrow M \cdot (M-1) \cdot \dots \cdot (M-N)$

$$\Rightarrow \Omega = \frac{M!}{(M-N)! \cdot N!} = \binom{M}{N}$$

Der Faktor $\frac{1}{N!}$ muss hinzugefügt werden, da die Teilchen ununterscheidbar sind (Abziehen der Permutationen)

Beispiel: $N = 50$ Plätze auf ein ganzes Gitter ($M = 100$) / drei-viertel ($M = 75$) / ein halbes Gitter ($M = 50$)

$$\bullet M = 100, N = 50 \rightsquigarrow \binom{M}{N} = 10^{29}$$

$$\bullet M = 75, N = 50 \rightsquigarrow \binom{M}{N} = 5 \cdot 10^{19}$$

$$\bullet M = 50, N = 50 \rightsquigarrow \binom{M}{N} = 1$$

Wenn alle Kombinationen gleich häufig auftreten, die Dynamik also nicht einzelne Konfigurationen auszeichnet, dann finden wir (in wiederholten Experimenten)

$$\bullet \text{ alle Teilchen in der linken Hälfte in } \frac{1}{10^{29}} = 10^{-29} \text{ der Fälle}$$

$$\bullet \text{ alle Teilchen im linken } 3/4 \text{ des Gitters in } \frac{5 \cdot 10^{19}}{10^{29}} \approx 5 \cdot 10^{-10} \text{ der Fälle}$$

Dynamik, die in einer seltenen Konfiguration startet, führt (in einer großen Zahl der Fälle) zu einem Zustand mit großer Zahl an Konfigurationen. Also etwa startend aus

Zustand 1: alle Teilchen in der linken Hälfte

Zustand 2: alle Teilchen im linken 3/4 des Gitters

$\vdots$

A.1.2 Beispiel 2: Rubik's cube (Zauberwürfel)

Ein anfangs geordneter Würfel wird durch die Reihen gegeben; jede(r) macht einen Zug. Warum verliert der Würfel seine Eigenschaft, das die Seiten jeweils die gleiche Farbe haben, sehr schnell?

Grund: Es gibt sehr viele Konfigurationen des Würfels, aber nur wenige haben (alle) Seiten in der gleichen Farbe.

Ein 3×3 Würfel mit 6 Farben hat:

8! - Zahl der Vertauschungen der 8 Eckwürfel

$\cdot 3^8$ - Jeder der 8 Eckwürfel kann 3 Konfigurationen annehmen

$\cdot 12!$ - Zahl der Vertauschungen der 12 Kantenwürfel

$\cdot 2^{12}$ - Jeder der 12 Kantenwürfel hat 2 Konfigurationen

$$= 519024039293878272000 \approx 5 \cdot 10^{20} \text{ Konfigurationen}$$

Die Zahl der Konfigurationen, die sich **ohne Auseinandernehmen** des Würfels realisieren lässt, ist um einen Faktor $3 \times 2 \times 2 = 12$ kleiner

$$\rightsquigarrow \text{insgesamt } \Omega \approx 4 \cdot 10^{19} \text{ Konfigurationen.}$$

Tritt jede Konfiguration gleich häufig auf, so finden wir den "perfekten Würfel" in nur $\frac{1}{4 \cdot 10^{19}}$ Konfigurationen.

Analog lässt sich berechnen, wie häufig eine perfekte Seite, zwei perfekte Seiten usw. auftreten: Zahl der Konfigurationen mit 1, 2, ... perfekten Seiten geteilt durch Gesamtzahl der Konfigurationen

$$\frac{\Omega_{\text{eine Seite}}}{\Omega_{\text{gesamt}}} \rightarrow \text{Häufigkeit des Zustands "eine Seite perfekt"}$$

Beginnen wir in einem Zustand mit niedrigem Ω (z.B. perfekter Würfel $\Omega = 1$), so führt eine Dynamik, die keine Konfiguration auszeichnet (z.B. zufällige Züge) rasch zu einem Zustand mit hohem Ω .

Zur Definition von Ω haben wir bestimmte Konfigurationen (etwa alle Konfigurationen mit einer perfekten Seite, ...) zusammengefasst zu einer "makroskopischen Beschreibung": Würfel zu $\frac{1}{6}$ gelöst, ...

A.1.3 Mikrozustände & Entropie

In der statistischen Physik betrachten wir Vielteilchensysteme, die sehr viele unterschiedliche Konfigurationen annehmen können. Jede einzelne Konfiguration beschreibt dabei das System auf mikroskopischer Ebene und wird daher als **Mikrozustand** bezeichnet.

Beispiele:

- klassisches Vielteilchensystem mit N Teilchen
 $\rightsquigarrow$ verallgemeinerte Koordinaten $q = (q_1, \dots, q_{3N})$ und Impulse $p = (p_1, \dots, p_{3N})$ + Hamiltonfunktion $\mathcal{H}(q, p)$

Wir betrachten stets **zeitunabhängige, abgeschlossene Systeme**

- quantenmechanische Vielteilchensysteme
 $\rightsquigarrow$ Eigenzustände $|\psi\rangle$ des Hamilton-Operators

$$\mathcal{H}|\psi\rangle = E_\psi|\psi\rangle$$

$|\psi\rangle$ ist festgelegt durch N **Quantenzahlen**

$$\psi = (m_1, m_2, \dots, m_N)$$

mit diskreten, endlich oder unendlich vielen Werten, Bsp.: Drehimpuls $|l, m\rangle$, $l = 0, 1, 2, 3, \dots$, $-l \leq m \leq l$

- Spinzustände $\{s_1, s_2, \dots, s_N\}$ in einem Festkörper
 $\rightsquigarrow$ etwa Ising Spins $\uparrow, \downarrow$
 + Wechselwirkung $\mathcal{H}(\{s_1, \dots, s_N\})$
 Bsp.: $\mathcal{H} = \sum_{\langle ij \rangle} s_i s_j$ Ising-Modell

Ein oft betrachtetes Beispiel wird das **ideale Gas** sein: N nicht-wechselwirkende Teilchen in einem Würfel der Kantenlänge L und Volumen $V = L^3$.

Der Einfachheit halber bezeichnen wir einen Mikrozustand mit $r = \{q_i, p_i\}$.

r ist ein Punkt im $6N$ -dimensionalen Phasenraum

Makroskopisch ist das System unter anderem durch **Erhaltungsgrößen** wie der Energie charakterisiert.

Energie:

Für Systeme ohne Wechselwirkungen oder kurzreichweitigen Wechselwirkungen gilt $E \propto N$, d.h. die Energie pro Teilchen ist konstant $\rightarrow$ extensive Größe

Die Zahl der Mikrozustände mit Energie $E - \Delta E < E(q) \leq E$ nennen wir $\Omega(E)$. In vielen Fällen wächst Ω **exponentiell** mit der Zahl der Freiheitsgrade.

Definition 2 ((Boltzmann-)Entropie) Daher betrachten wir für gewöhnlich den **Logarithmus** von $\Omega(E)$ und nennen

$$\sigma(E) = \ln \Omega(E)$$

die **(Boltzmann-)Entropie** des Systems bei Energie E .
 Die Entropie ist der **zentrale Begriff der statistischen Physik**.

Randnotiz:

Wir haben die Abhängigkeit von ΔE unterdrückt. Tatsächlich hängt $\sigma(E)$ nur sehr schwach von ΔE ab. Dies lässt sich durch einen Vergleich von $\sigma_{\Delta E_1}(E)$ und $\sigma_{\Delta E_2}(E)$ bei einer Zustandsdichte $\omega(E)$, d.h. $\Omega_{\Delta E}(E) = \omega(E) \cdot \Delta E$, zeigen lässt

$$\begin{aligned} \sigma_{\Delta E_1}(E) &= \ln \Omega_{\Delta E_1}(E) \\ &= \ln(\omega(E) \Delta E_1) \\ &= \ln(\omega(E) \Delta E_2) + \ln \frac{\Delta E_1}{\Delta E_2} \\ &= \underbrace{\sigma_{\Delta E_2}(E)}_{\propto \mathcal{O}(N)} + \underbrace{\ln \frac{\Delta E_1}{\Delta E_2}}_{\propto \mathcal{O}(\ln N)} \end{aligned}$$

Dabei ist N die Anzahl der Freiheitsgrade.

A.2 Thermisches Gleichgewicht: Energieaustausch zwischen zwei thermisch gekoppelten Systemen

Wir betrachten zwei Systeme 1 und 2, die nicht miteinander wechselwirken.

System 1 hat Energie E_1 und $\Omega_1(E_1)$ Mikrozustände,
 System 2 hat Energie E_2 und $\Omega_2(E_2)$ Mikrozustände

Ein **Gesamtsystem** aus 1 und 2 hat

$$\Omega(E_1, E_2) = \Omega_1(E_1) \cdot \Omega_2(E_2)$$

Mikrozustände.

Dabei nehmen wir an, dass die Wechselwirkungsenergie zwischen den Systemen 1 + 2 vernachlässigbar klein ist. Dies ist etwa für kurzreichweitige Interaktionen der Fall.

Jetzt bringen wir System 1 und 2 in **thermischen Kontakt**: Eine Wand zwischen den beiden Systemen kann Energie zwischen ihnen austauschen. Die Wand selbst ist allerdings nicht beweglich. Die Gesamtenergie des Systems $E = E_1 + E_2$ ist erhalten.

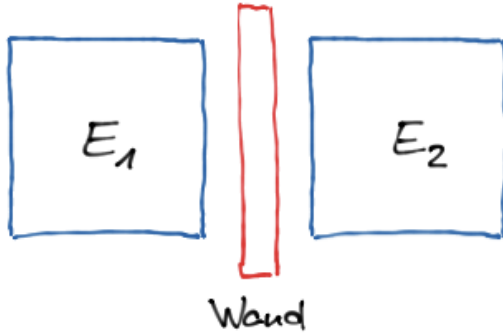


Figure A.2.1

Durch den thermischen Kontakt kann sich jetzt etwa die **Energie** E_1 **verändern**. Entsprechend ändert sich dann (wegen Energieerhaltung) E_2 und entsprechend auch

$$\Omega(E_1, E) = \Omega_1(E_1) \cdot \Omega_2(E - E_1).$$

Welchen Wert wird E_1 annehmen?

Wenn alle **Mikrozustände** unter der Dynamik des Gesamtsystems **äquivalent sind** (d.h. gleich häufig auftreten), dann nimmt E_1 den Wert an, bei dem $\Omega(E_1, E)$ maximal ist.

Es soll also gelten

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial \Omega(E_1, E)}{\partial E_1} = \frac{d\Omega_1}{dE_1} \Omega_2(E - E_1) + \Omega_1(E_1) \underbrace{\frac{d\Omega_2}{dE_2} \frac{dE_2}{dE_1}}_{=-1} \\ &= \frac{d\Omega_1}{dE_1} \Omega_2(E - E_1) - \Omega_1(E_1) \frac{d\Omega_2}{dE_2} \\ \Leftrightarrow 0 &= \frac{1}{\Omega_1(E_1)} \frac{d\Omega_1}{dE_1} - \frac{1}{\Omega_2(E_2)} \frac{d\Omega_2}{dE_2} \\ \rightarrow \frac{d \ln \Omega_1}{dE_1} &= \frac{d \ln \Omega_2}{dE_2} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \frac{d\sigma_1}{dE_1} = \frac{d\sigma_2}{dE_2}$$

Was passiert also?

Die Systeme tauschen so lange Energie aus, bis E_1 und $E_2 = E - E_1$ den Wert angenommen haben, bei dem $\Omega(E_1, E)$ bzw. $\sigma(E_1, E) = \sigma_1(E_1) + \sigma_2(E - E_1)$ maximal ist.

$$\frac{d\sigma}{dt} = \frac{d(\sigma_1 + \sigma_2)}{dt} = \frac{d\sigma_1}{dE_1} \cdot \frac{dE_1}{dt} + \frac{d\sigma_2}{dE_2} \cdot \frac{dE_2}{dt} = \left(\frac{d\sigma_1}{dE_1} - \frac{d\sigma_2}{dE_2} \right) \frac{dE_1}{dt}$$

E_1 wächst also an, wenn $\frac{d\sigma_1}{dE_1} > \frac{d\sigma_2}{dE_2}$ ist.

Wir interpretieren den **Energieaustausch** (bei sonst unveränderten Systemen 1 + 2) als den **Austausch von Wärme**.

Mikroskopisch bewegen sich z.B. die Moleküle in einem System etwas schneller und können diese zusätzliche Energie auf das andere System übertragen, ohne dass sich sonst an der Teilchenzahl oder anderen Systemparametern etwas ändert.

Wärme fließt also von einem System mit niedrigem $\frac{d\sigma}{dE}$ zu einem System mit hohem $\frac{d\sigma}{dE}$.

Dies motiviert uns zur Definition der

Definition 3 (absoluten Temperatur) als

$$\frac{1}{\Theta} = \frac{d\sigma}{dE}$$

Wärme fließt also von einem System hoher Temperatur zu einem System niedriger Temperatur. Bei $\Theta_1 = \Theta_2$ fließt keine Wärme. Man sagt, die beiden Systeme befinden sich im

Definition 4 (thermischen Gleichgewicht) $E_1 = E_1^*$ mit

$$\left. \frac{d\sigma_1}{dE_1} \right|_{E_1^*} = \left. \frac{d\sigma_2}{dE_2} \right|_{E_2^* = E - E_1^*}$$

A.2.1 Anmerkung 1: Temperatur- und Entropie-Skalen

Wir können natürlich eine beliebige, monotone Funktion von $\frac{d\sigma}{dE}$ als **Temperatur** bezeichnen. Wir werden allerdings finden, dass Θ bis auf eine Wahl der Temperaturskala mit jener Temperatur übereinstimmt, die wir anhand eines Gas-thermometers bestimmen können.

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

$$\underbrace{\Theta}_{\text{Joules}} = k_B \cdot \underbrace{T}_{\text{Grad Kelvin}}$$

Es ist sinnvoll, den Umrechnungsfaktor k_B auch in der Definition der **Entropie** aufzunehmen:

$$S(E) = k_B \cdot \sigma(E) = k_B \cdot \ln \Omega(E)$$

(Boltzmann-Entropie)

$$\rightsquigarrow \frac{1}{T} = \frac{dS}{dE}$$

Die **Boltzmann-Konstante** k_B ist eine **willkürliche Konstante** (keine Naturkonstante), die sich aus den Einheiten von Energie und Temperatur ergibt. Entsprechend ist $S = k_B \cdot \ln \Omega$ die Wahl einer bestimmten **Skala für die Entropie**.

A.2.2 Anmerkung 2: Extensivität der Entropie

Betrachten wir nun zwei gleichartige Systeme (etwa 1l Gas + 1l Gas). Die Zahl der Mikrozustände Ω hängt dabei z.B. von Energie, Volumen und Teilchenzahl ab

$$\Omega = \Omega(E, V, N)$$

$$\text{Mit } E = E_1 + E_2 = 2E_1$$

$$V = V_1 + V_2 = 2V_1$$

$$N = N_1 + N_2 = 2N_1$$

haben wir für das Gesamtsystem

$$\Omega(E, V, N) = \Omega_1(E_1, V_1, N_1) \cdot \Omega_2(E_2, V_2, N_2)$$

$$\rightsquigarrow \Omega(2E, 2V, 2N) = \Omega(E, V, N) \cdot \Omega(E, V, N) = [\Omega(E, V, N)]^2 \quad \text{Im thermischen Gleichgewicht verschwindet der lineare Term.}$$

$$\rightsquigarrow S(2E, 2V, 2N) = 2 \cdot S(E, V, N)$$

$$\rightsquigarrow S(\lambda E, \lambda V, \lambda N) = \lambda \cdot S(E, V, N)$$

Wähle nun $\lambda = \frac{1}{N}$, sodass

$$S\left(\frac{E}{N}, \frac{V}{N}, 1\right) = \frac{S(E, V, N)}{N}$$

$$\rightsquigarrow S(E, V, N) = N \cdot S\left(\underbrace{\frac{E}{N}}_e, \underbrace{\frac{V}{N}}_v, 1\right)$$

Die **Entropie** ist somit eine **extensive** Größe.

Anmerkung:

Die **Temperatur** hingegen ist eine **intensive** Größe:

$$\frac{\partial S}{\partial E} = N \cdot \underbrace{\frac{1}{N}}_{\frac{de}{dE}} \cdot \frac{\partial S(e, v, 1)}{de}$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} = N \cdot \left(\frac{1}{N}\right)^2 \cdot \frac{\partial^2 S(e, v, 1)}{\partial e^2} = \mathcal{O}\left(\frac{1}{N}\right)$$

A.2.3 Anmerkung 3: Wie scharf ist das Maximum in $\Omega(E_1, E)$

Wir entwickeln dazu $S(E)$ nahe E^* in Potenzen von $\eta = E - E^*$

$$S(E) = S(E^*) + \underbrace{\frac{dS}{dE}}_{\frac{1}{T}} \Big|_{E^*} \cdot \eta + \frac{1}{2} \cdot \underbrace{\frac{d^2 S}{dE^2}}_{-\lambda} \Big|_{E^*} \cdot \eta^2 + \dots$$

Für die Entropie des Gesamtsystems haben wir dann

$$\underbrace{k_B \ln(\Omega_1(E_1) \cdot \Omega_2(E_2))}_{S_1(E_1) + S_2(E_2)} = k_B \ln(\Omega_1(E_1^*) \cdot \Omega_2(E_2^*)) + \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \eta - \frac{1}{2}(\lambda_1 + \lambda_2) \eta^2$$

mit

$$\frac{dS_2}{dE_1} = \frac{dS_2}{dE_2} \cdot \frac{dE_2}{dE_1} \Big|_{E_1^*}, \quad \frac{1}{T_1} = \frac{dS_1}{dE_1} \Big|_{E_1^*}, \quad \frac{1}{T_2} = \frac{dS_2}{dE_2} \Big|_{E_2^*},$$

$$\lambda_1 = - \frac{d^2 S_1}{dE_1^2} \Big|_{E_1^*}, \quad \lambda_2 = - \frac{d^2 S_2}{dE_2^2} \Big|_{E_2^*}$$

Um nun ein **Maximum** bei E_1^* zu erhalten, muss gelten

$$\frac{d^2 S}{dE^2} < 0 \quad (\text{d.h. } S(E) \text{ ist konkav})$$

Ist nun die Wahrscheinlichkeit $P(E_1)$ von E_1 proportional zu $\Omega(E_1, E)$ dann haben wir

$$\ln P(E_1) \simeq \ln P(E_1^*) - \frac{1}{2}(\lambda_1 + \lambda_2) \frac{\eta^2}{k_B} \rightsquigarrow P(E_1) \simeq P(E_1^*) \cdot \exp\left(-\frac{1}{2}(\lambda_1 + \lambda_2) \cdot \frac{(E_1 - E_1^*)^2}{k_B}\right)$$

Die Fluktuationen von ΔE_1 folgen (wenn sie klein sind) einer Gauß-Verteilung.

Die Varianz dieser Fluktuationen ist

$$\frac{1}{\lambda_1 + \lambda_2} = \frac{1}{\underbrace{\left[\frac{d^2 S_1}{dE_1^2} \right]}_{\mathcal{O}(1/N)} + \underbrace{\left[\frac{d^2 S_2}{dE_2^2} \right]}_{\mathcal{O}(1/N)}} \propto N$$

$$\rightsquigarrow \frac{\text{Standardabweichung von } \Delta E_1}{E_1^*} \propto \frac{\sqrt{N}}{N} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}$$

E_1 **fluktuiert nur sehr wenig** im Vergleich zu seinem Mittelwert, d.h. $\Omega(E_1, E)$ hat ein **sehr scharfes Maximum** bei E_1^* .

Grund: $\Omega_1(E_1)$ steigt sehr schnell mit E_1 an (exponentiell!),

$\Omega_2(E - E_1)$ fällt sehr schnell mit E_1 ab.

A.2.4 Anmerkung 4: Spezialfall sehr großes und kleineres System

Als Spezialfall wollen wir die Situation betrachten, in der eines der beiden Systeme sehr viel größer ist als das andere (aber selbst das kleinere System ist immer noch makroskopisch).

Beispiel: Bierflasche im Badesee.

Gesamtenergie: $E_1 + E_2 = E$

$$k_B \ln \Omega = \underbrace{k_B \ln \Omega_1(E_1)}_{\text{kleines System}} + \underbrace{k_B \ln \Omega_2(E - E_1)}_{\text{großes System}}$$

$$= S_1(E_1) + S_2(E - E_1)$$

$$\simeq S_1(E_1) + S_2(E) - \left. \frac{\partial S_2}{\partial E} \right|_E \cdot E_1$$

$$= S_1(E_1) - \frac{E_1}{T} + \text{Konstante}$$

Das Maximum $\max \left(S_1(E_1) - \frac{E_1}{T} \right)$ ergibt die Gesamtentropie von System 1 und einem **Wärmebad** der Temperatur T . Hierbei kann T als **fester Parameter** aufgefasst werden.

$S_1(E_1) - \frac{E_1}{T}$ hängt dann nur von E_1 und der entsprechenden Temperatur ab, beschreibt aber das Gesamtsystem von System 1 und dem Wärmebad 2. Das große System 2 ist durch seine Temperatur T ausreichend charakterisiert. System 2 ist ein **Wärmebad** oder besser **Temperaturreservoir**, da bei Austausch von Energie mit System 1 seine Temperatur unverändert bleibt.

$$T(E - E_1) \simeq T(E)$$

für alle E_1 , die das System 1 annehmen kann.

Ende Woche 1

A.3 Mechanisches Gleichgewicht: Volumenaustausch zwischen zwei mechanisch gekoppelten Systemen

Bei unseren bisherigen Betrachtungen zur Zahl der Mikrozustände $\Omega(E)$ haben wir bislang primär eine Abhängigkeit von der Energie beschrieben. Nun wollen wir weitere Parameter des Vielteilchensystems betrachten, deren Änderung wie im Falle der Energie zu einer Änderung der Zahl der Mikrozustände und damit auch der Entropie führt.

Für ein Gas nicht-wechselwirkender Teilchen betrachten wir als zusätzliche Parameter typischerweise das **Volumen** V und die **Teilchenzahl** N .

Für ein Quantengas freier Teilchen in 1d betrachten wir zusätzlich

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} = \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi \cdot n_i}{L} \right)^2$$

mit Impuls-Quantisierung $k = \frac{\pi n}{L}$

$$\rightsquigarrow E = E_{\vec{n}}(L) \text{ mit } \vec{n} = \begin{pmatrix} n_1 \\ \vdots \\ n_N \end{pmatrix}$$

Wir wollen im folgenden zunächst die Änderung der Entropie unter Änderung eines festen Parameters betrachten und dann fragen, wie die Entropie-Änderung zwei mechanisch gekoppelte Systeme beeinflusst.

A.3.1 Zustandsdichte und externe Parameter

Die Energie $\mathcal{H}_\lambda(q)$ eines Mikrozustandes q hänge von einem zusätzlichen freien Parameter λ ab.

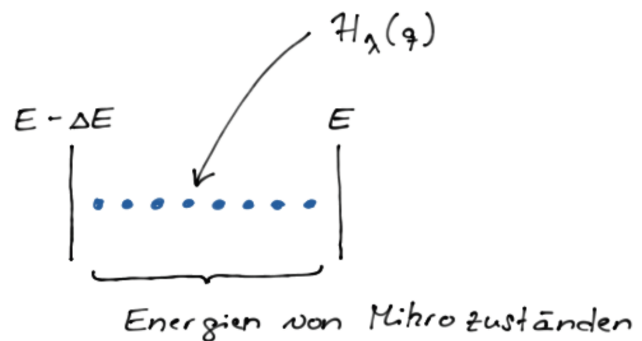


Figure A.3.1. Zahl der Zustände $\Omega(E)$ in einem Energieintervall $E - \Delta E \leq \mathcal{H}_\lambda(q) \leq E$

Ändert sich dieser Parameter $\lambda \rightarrow \lambda + \Delta\lambda$, so ändert sich die Energie $\mathcal{H}_\lambda(q) \rightarrow \mathcal{H}_\lambda(q) + \frac{\partial \mathcal{H}_\lambda(q)}{\partial \lambda} \cdot \Delta\lambda$.

Wir können nun fragen, wie viele Mikrozustände durch diese Änderung $\Delta\lambda$ eine der beiden Energiegrenzen bei E und

$E - \Delta E$ durchqueren.

Einfaches Beispiel: Alle Mikrozustände q haben den gleichen Wert von $\frac{\partial \mathcal{H}_\lambda(q)}{\partial \lambda}$.



Figure A.3.2. Alle Mikrozustände bewegen sich um $\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \lambda} \cdot \Delta \lambda$ nach rechts, sodass all jene Zustände, die weniger als $\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \lambda} \cdot \Delta \lambda$ von E entfernt sind, diese Energiegrenze passieren.

Als nächsten Schritt wollen wir berücksichtigen, dass **nicht** alle Mikrozustände denselben Wert von $\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \lambda}$ haben. Wir müssen also zwischen Mikrozuständen mit unterschiedlichen Werten von $\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \lambda}$ unterscheiden und definieren daher

Definition 5 (die Zahl der Mikrozustände) q mit $E - \Delta E < \mathcal{H}_\lambda(q) \leq E$ und $\gamma < \frac{\partial \mathcal{H}_\lambda(q)}{\partial \lambda} \leq \gamma + \Delta \gamma$ als

$$\Omega_\gamma(E, \lambda)$$

(Die Abhängigkeit von ΔE und $\Delta \gamma$ ist dabei impliziert.)

Die

Definition 6 (Gesamtzahl der Mikrozustände) $\Omega(E, \lambda)$ ist dann die Summe über alle Intervalle der Breite $\Delta \gamma$:

$$\Omega(E, \lambda) = \sum_\gamma \Omega_\gamma(E, \lambda)$$

Die Zahl der Mikrozustände mit $\frac{\partial \mathcal{H}_\lambda}{\partial \lambda} = \gamma$, welche die obere Grenze passieren ist

$$\underbrace{\frac{\Omega_\gamma(E, \lambda)}{\Delta E}}_{\text{Zahl der Zustände pro Energie-Intervall}} \cdot \underbrace{\gamma \cdot \Delta \lambda}_{\text{Energie-Intervall } \frac{\partial \mathcal{H}_\lambda}{\partial \lambda} \cdot \Delta \lambda}$$

Definition 7 (Zustandsdichte) Die Zahl der Zustände pro Energie-Intervall wird auch bezeichnet als **Zustandsdichte**:

$$\frac{\Omega_\gamma(E, \lambda)}{\Delta E}$$

Die **Gesamtzahl** der Mikrozustände, welche die obere Grenze passieren, ist dann

$$\begin{aligned} v(E) &= \sum_\gamma \frac{\Omega_\gamma(E, \lambda)}{\Delta E} \cdot \gamma \cdot \Delta \lambda \\ &\equiv - \frac{\Omega(E, \lambda)}{\Delta E} \cdot \bar{\gamma} \cdot \Delta \lambda \end{aligned}$$

$$\text{mit } \bar{\gamma} = \bar{\gamma}_\lambda(E) = - \frac{1}{\Omega(E, \lambda)} \cdot \sum_\gamma \Omega_\gamma(E, \lambda) \gamma$$

Intuitives Bild: Regentropfen bewegen sich mit Geschwindigkeit v . Pro Zeiteinheit treffen $\rho(v) \cdot v$ Tropfen auf eine gegebene Fläche. Integration über v gibt dann die Gesamtzahl der Tropfen.

Um nun zu sehen, wie sich die Gesamtzahl der Mikrozustände im Intervall $[E - \Delta E, E]$ verändert, müssen wir mit $v(E - \Delta E)$ vergleichen.

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Omega(E, \lambda)}{\partial \lambda} \cdot \Delta \lambda &= \underbrace{v(E - \Delta E)}_{\text{Einfüllung links}} - \underbrace{v(E)}_{\text{Ausfluss rechts}} \\ &\simeq - \frac{\partial N}{\partial E} \cdot \Delta E + \frac{\partial}{\partial E} (\Omega(E, \lambda) \cdot \bar{\gamma}) \cdot \Delta \lambda \\ &\rightsquigarrow \frac{\partial \Omega}{\partial \lambda} = \frac{\partial}{\partial E} (\Omega(E, \lambda) \cdot \bar{\gamma}(E, \lambda)) \\ &= \frac{\partial \Omega}{\partial E} \cdot \bar{\gamma} + \Omega \cdot \frac{\partial \bar{\gamma}}{\partial E} \end{aligned}$$

Teilen wir beide Seiten durch $\Omega(E, \lambda)$ und erhalten auf der linken Seite

$$\frac{1}{\Omega} \cdot \frac{\partial \Omega}{\partial \lambda} = \frac{\partial}{\partial \lambda} \ln \Omega = \frac{\partial \sigma(E, \lambda)}{\partial \lambda} = \dots$$

und erhalten mit der rechten Seite

$$\frac{\partial \sigma(E, \lambda)}{\partial \lambda} = \dots = \frac{\partial \sigma(E, \lambda)}{\partial E} \cdot \bar{\gamma} + \frac{\partial \bar{\gamma}(E, \lambda)}{\partial E}$$

Wir wissen schon, dass σ und E extensiv in der Teilchenzahl N sind. λ wird als intensiv angenommen. Somit ist die linke Seite eine $\frac{\partial \sigma}{\partial \lambda} = \frac{\text{extensiv}}{\text{intensiv}} = \text{extensive Größe}$. Ebenso ist

$$\bar{\gamma} = - \sum_\gamma \underbrace{\frac{\Omega_\gamma(E, \lambda)}{\Omega(E, \lambda)}}_{P_\gamma(E, \lambda)} \cdot \underbrace{\gamma}_{\frac{\partial E}{\partial \lambda} \text{ extensiv}} \propto N \text{ extensiv und folglich } \frac{\partial \bar{\gamma}}{\partial E}$$

intensiv. Insgesamt also

mit

$$\underbrace{\frac{\partial \sigma}{\partial \lambda}}_{\text{extensiv}} = \underbrace{\frac{\partial \sigma}{\partial E}}_{\text{extensiv}} \cdot \bar{\gamma} + \underbrace{\frac{\partial \bar{\gamma}}{\partial E}}_{\text{intensiv}}$$

vernachlässigbar
für $N \gg 1$

Für $N \gg 1$ dominiert also der erste, extensive Term auf der rechten Seite, d.h.

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \lambda} = \frac{\partial \sigma}{\partial E} \cdot \bar{\gamma} = \frac{1}{\Theta} \cdot \bar{\gamma}$$

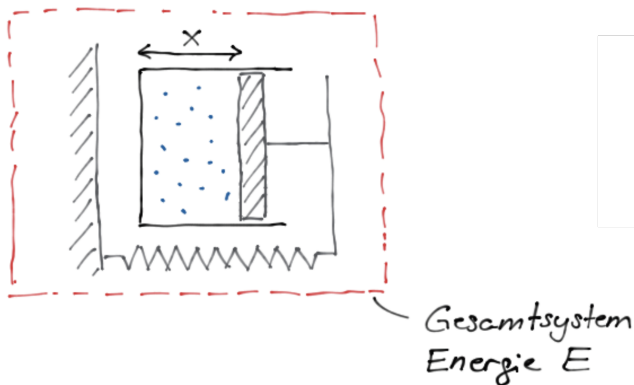
$\bar{\gamma} = -\frac{\partial E}{\partial \lambda}$ kann als durchschnittliche Energieänderung des Systems durch Änderung des Parameter λ interpretiert werden - eine Art Kraft, wie wir im nächsten Beispiel sehen.

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_1}{\partial x} &= \frac{\partial}{\partial x}(E - E_F) &= -kx, \\ \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} &= \frac{1}{\Omega}, & \frac{\partial \ln \Omega}{\partial x} &= \frac{1}{\Theta} \cdot \bar{\gamma} \end{aligned}$$

Es wird also ein **mechanisches Gleichgewicht** erreicht für $\bar{\gamma} = +kx$.

A.3.2 Mechanisch gekoppelte Systeme

Wir wollen ein System mit $\Omega_1(E_1, \lambda)$ Zuständen betrachten.
Beispiel: Wir betrachten ein **Gas** und der Parameter $\lambda = x$ beschreibt die Position eines **Kolben** mit linearer Feder $E_F = \frac{1}{2}kx^2$.



Denn: Die Entropie $\sigma(E_1, x) = \sigma(E_1(x), x) = \ln \Omega(E_1(x), x)$ fällt mit x ab (Volumenverkleinerung führt zu kleinerer Entropie, siehe oben).

Andererseits wächst σ für größeres E_1 (denn $\frac{\partial \sigma}{\partial E_1} = \frac{1}{\Theta} > 0$), was aber auch einem abfallenden x entspricht ($E_1 = E - \frac{1}{2}kx^2$). Gegenläufige Effekte!

Figure A.3.3. Der Kolben sei mechanisch beweglich und reibungsfrei. Er ist aber wie die Wände undurchlässig für Teilchen oder Wärme.

Das Gesamtsystem besitzt die Gesamtenergie $E = E_1 + E_F$.

Die Gesamtzahl der Mikrozustände ist $\Omega = \Omega_1(E_1, x) \cdot 1$.

Die Feder als mechanisches System hat nur einen Mikrozustand.

Dementsprechend hat $\Omega_1(E_1(x), x)$ wieder ein scharfes Maximum im Gleichgewicht.

Welcher Wert von x entspricht der größten Zahl von Mikrozuständen? $\rightsquigarrow$ Maximierung von Ω bzw. der Entropie:

$$0 = \frac{d \ln \Omega_1}{dx} = \frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial E_1} \cdot \frac{\partial E_1}{\partial x} + \frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial x} = \frac{1}{\Theta}(-kx + \bar{\gamma})$$

Anmerkungen:

1. Mikroskopisch entsteht diese Kraft durch die Kollision vieler Gasteilchen mit dem Kolben. Durch Bewegung des Kolbens ändern sich die Impulse (und Energien) der Teilchen, da sie mit einem sich bewegenden Kolben kollidieren.
2. Wir können

$$\bar{\gamma} = - \sum_{\gamma} \underbrace{\frac{\Omega_{\gamma}(E, x)}{\Omega(E, x)}}_{P_{\gamma}(E, x)} \gamma = - \frac{\partial E(x)}{\partial x}$$

als **Kraft** des Gases, welche auf den Kolben wirkt, interpretieren.

Damit haben wir

$$- \frac{\partial E(x)}{\partial x} = \bar{\gamma} = \Theta \cdot \frac{\partial \sigma(E, x)}{\partial x} = T \cdot \frac{\partial S}{\partial x}$$

3. Schreiben wir nun $A \cdot dx = dV$ (Volumenänderung bei Fläche A des Kolbens) und bezeichnen die entsprechende Kraft als **Druck** p (Kraft pro Fläche)

Definition 8 (Druck)

$$p = T \cdot \frac{\partial S(E, V)}{\partial V}$$

Wir finden also eine Analogie zwischen thermischem und mechanischem Gleichgewicht:

Thermisches Gleichgewicht: Zwei Systeme mit gleichem $\frac{\partial S}{\partial E}$ sind im thermischen Gleichgewicht $\rightsquigarrow$ kein Energiefluss

Mechanisches Gleichgewicht: System mit $\frac{\partial S}{\partial V} = p \frac{1}{T}$ ist in mechanischem Gleichgewicht $\rightsquigarrow V$ ändert sich nicht.

A.3.3 Zusammenfassung

Aus der Zahl der Mikrozustände einer bestimmten Energie hatten wir die Entropie definiert. Diese Größe bestimmt wie ein System Energie mit einem zweiten System austauscht (z.B. via Wärmeaustausch oder Energieänderung durch Änderung eines Systemparameters). Annahme dabei ist, dass sich die Energien der einzelnen Teilsysteme so ändert, dass die Entropie des Gesamtsystems maximiert wird.

Wir werden diese Annahme später aus dem "grundlegenden Postulat", dass alle Mikrozustände des Gesamtsystems (zu einer Energie) gleich wahrscheinlich sind, motivieren. Diese

statistische Grundlage der Entropie ist Thema des nächsten Vorlesungsabschnitts.

Zuvor wollen wir aber die Entropie von einem konkreten System berechnen.

A.4 Das ideale Gas

Wir wollen die Entropie eines idealen Gases auf zwei Arten berechnen - sowohl klassisch als auch quantenmechanisch.

In beiden Fällen betrachten wir N nicht-wechselwirkende Teilchen der Masse m in einem kubischen Behälter mit Kantenlänge L und Volumen $V = L^3$.

A.4.1 Verdünntes Quantengas

Wir beginnen mit der quantenmechanischen Betrachtung ausgehend vom Hamilton-Operator

$$\hat{\mathcal{H}}(N, V) = \sum_{i=1}^N \left(\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2}_{\text{kinetische Energie}} + \underbrace{U(\vec{q}_i)}_{\text{potentielle Energie}} \right)$$

$$\text{mit } \nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \text{ und } U(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & 0 \leq x, y, z \leq L \\ \infty & \text{sonst} \end{cases}$$

Dieses Modell des idealen Gases vernachlässigt

1. Wechselwirkungen zwischen den Teilchen (Terme $V(\vec{q}_i, \vec{q}_j)$ in $\hat{\mathcal{H}}$)
2. Rotations- und Vibrationsfreiheitsgrade $\Rightarrow$ einatomiges Gas
3. innere elektronische Anregungen der Atome

Die quantenmechanische Wellenfunktion ψ verschwindet außerhalb des Volumens. Durch die Einschränkung auf ein endliches Volumen sind die Impulse quantisiert

$$p_i = \begin{pmatrix} n_i^{(x)} \\ n_i^{(y)} \\ n_i^{(z)} \end{pmatrix} \cdot \frac{\pi \hbar}{L}$$

$$\text{mit } n_i^{(x,y,z)} = 0, 1, 2, \dots, L$$

Ein Mikrozustand r lässt sich damit durch $3N$ Impulse beschreiben

$$E_r = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} = \sum_{\alpha=1}^{3N} \frac{\pi^3 \hbar^2}{2mL^2} n_{\alpha}^2 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \sum_{\alpha=1}^{3N} n_{\alpha}^2$$

$$\text{mit } n_1 = n_1^{(x)}, n_2 = n_1^{(y)}, \dots, \text{ Summe über } 3N \text{ Freiheitsgrade.}$$

Wir können nun die Zahl der Mikrozustände r mit $E_r \leq E$ berechnen

$$\Phi(E) = \sum_{r: E_r \leq E} 1$$

und daraus $\Omega(E) = \Phi(E) - \Phi(E - \Delta E)$

Es gilt

$$\begin{aligned}\Phi(E) &= \sum_{n_1=1}^{\infty} \sum_{n_2=1}^{\infty} \cdots \sum_{n_{3N}=1}^{\infty} 1 \\ &\quad \underbrace{E_r \leq E}_{\text{wenn nun typischerweise viele Werte von } n} \\ &\quad \text{beitragen, d.h. } p^{\text{typisch}} = \frac{\pi \hbar}{L} \cdot n^{\text{typisch}} \gg \frac{\pi \hbar}{L} \\ &\approx \underbrace{\int_0^{\infty} dn_1 \int_0^{\infty} dn_2 \cdots \int_0^{\infty} dn_{3N}}_{E_r \leq E} 1 \\ &= \frac{1}{2^{3N}} \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} dn_1 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} dn_{3N}}_{E_r \leq E} 1 \\ &\quad \text{mit } p_i = \frac{\pi \hbar}{L} n_i \\ &= \left(\frac{L}{2\pi \hbar} \right)^{3N} \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} dp_1 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} dp_{3N}}_{\sum_i \frac{p_i^2}{2m} \leq E} 1\end{aligned}$$

Das Integral über p_i ist das **Volumen** einer **3N-dimensionalen Kugel** mit Radius $R^2 = 2mE$.

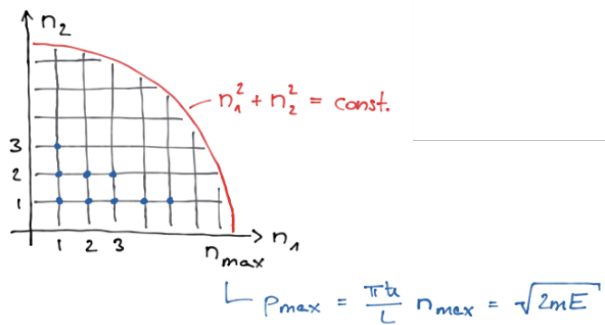


Figure A.4.1

Das Volumen einer Kugel mit Radius R in $3N$ Dimensionen ist (s. Übung)

$$V_{3N} = \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{(\frac{3N}{2})!} R^{3N} \approx \left(\frac{\pi}{3/2e} \cdot \frac{R^2}{N} \right)^{\frac{3N}{2}}$$

mit $N! \approx \left(\frac{N}{e} \right)^N$.

Bevor wir alles zusammenfassen, müssen wir in einem letzten Schritt berücksichtigen, dass die N **Teilchen ununterscheidbar** sind. Wir haben dies bislang nicht berücksichtigt und etwa "Teilchen 1 in Zustand 1 und 2 in 2" und "1 in 2 und 2

in 1" als 2 Mikrozustände gezählt, obwohl es sich bei nicht unterscheidbaren Teilchen um einen Zustand handelt.

Eine einfache Korrektur besteht darin Φ durch $N!$ zu teilen. Dabei macht man allerdings einen Fehler, wenn zwei Teilchen im selben Zustand sind (was schon korrekt als ein Mikrozustand gezählt wird). Bei hohen Energien (und vielen Mikrozuständen) passiert dies selten; bei niedrigen Energien werden wir später neue Effekte finden, die davon abhängen, wie Teilchen sich im selben Zustand verhalten und ob es sich um Bosonen oder Fermionen handelt.

$$\begin{aligned}\Phi(E) &= \frac{1}{N!} \Phi'(E) \\ &= \left(\frac{e}{N} \right)^N \cdot \left(\frac{L}{2\pi \hbar} \right)^{3N} \cdot \left(\frac{\pi}{3/2e} \cdot \frac{2mE}{N} \right)^{\frac{3N}{2}} \\ \ln \Phi(E) &= \frac{3}{2} N \ln \frac{E}{N} + N \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} N \ln \left(\frac{e^{\frac{3}{2}} \pi 2m}{\frac{3}{2e} \cdot h^2} \right) \\ &= \frac{3}{2} N \ln \frac{E}{N} + N \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} N \left(\frac{5}{3} + \ln \frac{4\pi m}{3h^2} \right)\end{aligned}$$

Genannt "Sackur-Tetrade Gleichung".

Damit können wir die Zustandsdichte

$\Omega(E) = \Phi(E) - \Phi(E - \Delta E)$ berechnen.

$$\begin{aligned}\Phi(E) &= c' \cdot E^{\frac{3N}{2}} \\ \leadsto \Phi(E - \Delta E) &= c' \cdot (E - \Delta E)^{\frac{3N}{2}} \\ &= c' \cdot \left(\frac{E - \Delta E}{E} \right)^{\frac{3N}{2}} \cdot E^{\frac{3N}{2}} \\ &\quad \underbrace{\ll 1 \text{ für } N \gg 1}_{\ll \Phi(E)} \\ &= \left(\frac{E - \Delta E}{E} \right)^{\frac{3N}{2}} \cdot \Phi(E)\end{aligned}$$

Somit

$$\begin{aligned}\sigma(E, V) &= \ln \Omega(E, V) = \ln [\Phi(E, V) - \Phi(E - \Delta E, V)] \\ &\simeq \ln \Phi(E, V) = \frac{3}{2} N \ln \frac{E}{N} + N \ln \frac{V}{N} + N \cdot \ln c \\ &\leadsto \Omega \propto e^N\end{aligned}$$

$\Phi(E)$ ist wegen seines rapiden Anstiegs mit E ($\sim E^{10^{24}}$) dominiert durch die Mikrozustände am Rand des Volumens. In sehr hohen Dimensionen ist der Unterschied zwischen Oberfläche und Volumen vernachlässigbar. Dies ist auch der Grund, weshalb $\sigma = \ln \Omega$ nicht von ΔE abhängt.

Durch Ableitung nach E und V erhalten wir schließlich Gleichungen für die Temperatur T und den Druck p

Aus

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = k_B \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} = k_B \cdot \frac{3}{2} N \cdot \frac{1}{E}$$

folgt die

Definition 9 (Kalorische Zustandsgleichung)

$$\rightsquigarrow E = \frac{3}{2} N k_B T$$

Aus

$$\frac{p}{T} = \frac{\partial S}{\partial V} = k_B \frac{\partial \ln \Omega}{\partial V} = k_B N \cdot \frac{1}{V}$$

folgt die

Definition 10 (Thermische Zustandsgleichung)

$$\rightsquigarrow pV = k_B \cdot NT$$

der Unschärferelation $\Delta p \Delta q \sim h$ bietet sich an

$$\Phi'(E) = \frac{\Gamma_E}{(2\pi\hbar)^{3N}} = \left(\frac{L}{2\pi\hbar} \right)^{3N} \underbrace{\int dp_1 \cdots \int dp_{3N}}_{\sum_i \frac{p_i^2}{2m} \leq E} 1$$

Wir stellen fest, diese (zugegebener Maße heuristische) Wahl führt auf dasselbe Ergebnis wie der quantenmechanische Zugang!

Das bedeutet aber auch, dass in der klassischen Rechnung ebenso ein Faktor $\frac{1}{N!}$ benötigt wird, um zu einer extensiven Entropie zu gelangen.

Phenomenologisch wurde dieser Faktor von Josiah W. Gibbs eingeführt (ca. 1875).

Erklärung des $\frac{1}{N!}$ Faktors im klassischen Gas

Motivation für die Entropie war gewesen, dass die Energieverteilung zwischen zwei Teilsystemen durch $\Omega_1(E_1)$ und $\Omega_2(E_2)$ bestimmt wird.

Zahl der Mikrozustände des Gesamtsystems mit E_1 im System 1

$$\Omega(E_1) = \Omega_1(E_1) \cdot \Omega_2(E - E_1)$$

A.4.2 Klassisches Gas

Ein Mikrozustand eines Systems aus N klassischen Teilchen ist durch $3N$ Positionen q_α und Impulse p_α spezifiziert. (q_α und p_α sind kontinuierlich.)

Die klassische Hamilton-Funktion für nicht-wechselwirkende Teilchen ist

$$\mathcal{H}(q, p) = \sum_{\alpha=1}^{3N} \frac{p_\alpha^2}{2m} \quad \text{für } 0 \leq q_\alpha \leq L, \text{ sonst } +\infty$$

Die Zahl der Mikrozustände lässt sich durch das Phasenraumvolumen mit $\mathcal{H}(q, p) \leq E$ beschreiben

$$\begin{aligned} \Gamma_E &= \underbrace{\int_0^L dq_1 \cdots \int_0^L dq_{3N} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} dp_1 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} dp_{3N}}_{\mathcal{H}(q,p) \leq E} 1 \\ &= L^{3N} \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} dp_1 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} dp_{3N}}_{\sum_i \frac{p_i^2}{2m} \leq E} 1 \end{aligned}$$

Das Phasenraumvolumen ist allerdings dimensionsbehaftet (Dimension einer Wirkung). Um zu einer **Zahl** an Mikrozuständen zu kommen, benötigen wir eine (fundamentale) Einheit von Phasenraumvolumina, sodass wir Γ_E als Multiples dieses Einheitsvolumens ausdrücken können. Aus

Verallgemeinerung auf Systeme mit externen Parametern, z.B. V

$$\Omega(E_1, V_1) = \Omega_1(E_1, V_1) \cdot \Omega_2(E - E_1, V - V_1)$$

Verallgemeinerung auf Systeme mit variabler Teilchenzahl

$$\Omega(E_1, N_1) = \frac{N!}{N_1! \cdot (N - N_1)!} \Omega_1(E_1, N_1) \cdot \Omega_2(E - E_1, N - N_1)$$

(Vorfaktor: klassische Teilchen sind prinzipiell unterscheidbar)

Gibbs Argument: Additivität der Entropie fordert Vorfaktor $\frac{1}{N!}$

$$\left. \begin{aligned} \sigma_1 &= \ln c_{N_1} \Omega_1 \\ \sigma_2 &= \ln c_{N_2} \Omega_2 \\ \sigma &= \ln c_N \Omega \end{aligned} \right\} \Rightarrow \sigma$$

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 - \ln \left(\frac{c_{N_1} \cdot c_{N_2}}{c_N} \right) + \ln \frac{N!}{N_1! N_2!}$$

$$\rightsquigarrow c_N = \frac{1}{N!}, \quad c_{N_1} = \frac{1}{N_1!}, \quad c_{N_2} = \frac{1}{N_2!}$$

führt zu

$$\Omega(E_1, N_1) = \underbrace{N!}_{\text{konstant}} \cdot \frac{\Omega_1(E_1, N_1)}{N_1!} \cdot \frac{\Omega_2(E - E_1, N - N_1)}{(N - N_1)!}$$

Maximierung von Ω führt auf

$$\left. \frac{\partial}{\partial N_1} \ln \frac{\Omega_1(E_1, N_1)}{N_1!} = \frac{\partial}{\partial N_2} \ln \frac{\Omega_2(E_2, N_2)}{N_2!} \right|_{\substack{E_2 = E - E_1 \\ N_2 = N - N_1}}$$

Mit diesem $\frac{1}{N!}$ Faktor ist auch die Entropie im klassischen Fall extensiv

$$\sigma(E, V) = N \cdot \left[\frac{3}{2} \ln \frac{E}{N} + \ln \frac{V}{N} + \ln c \right] = N \cdot \sigma \left(\frac{E}{N}, \frac{V}{N} \right)$$

Bei niedrigen Temperaturen (und kleinen Entropien) führt der $\frac{1}{N!}$ Faktor zu fehlerhaften Entropien, denn mit $T \rightarrow 0$ geht $\sigma \rightarrow -\infty$. Tatsächlich muss bei diesen tiefen Temperaturen mit Quantenzuständen gerechnet werden, die mehrfach besetzt werden können (Bosonen).

Abschlussbemerkung: Was ist Entropie und ist sie eine physikalische Größe?

Die Entropie ist gegeben durch die Zahl der Mikrozustände mit einer Energie E (und gegebenenfalls weiteren Erhaltungsgrößen) bei bestimmten Werten der externen Systemparameter, die experimentell variiert werden können (Temperatur, Volumen, ...).

Die Entropie ist also keine Eigenschaft des Systems per se, sondern eine Eigenschaft des Systems und der experimentellen Fragestellung.

Vor allem ist die Entropie keine Funktion des Mikrozustandes (wie z.B. die Energie), sondern hängt davon ab, wie wir Mikrozustände in Makrozustände einteilen.

Part B

Statistische Thermodynamik und Ensembletheorie

B.1 Einführung in die Ensembletheorie

Wir haben bisher nur von der Zahl der Mikrozustände (für eine bestimmte Energie, Volumen, ...) gesprochen und unter der Annahme gearbeitet, dass jeder Mikrozustand gleich häufig auftritt.

Doch was bedeutet dies? Und wann ist diese Bedingung erfüllt?

B.1.1 Kurzdarstellung der Antwort:

Wir ordnen **jedem Mikrozustand** eine **Wahrscheinlichkeit** zu:

■ Mikrozustand $r \rightarrow$ Wahrscheinlichkeit p_r

Die Wahrscheinlichkeiten p_r definieren einen **Makrozustand**:

■ Wahrscheinlichkeiten $\{p_r\} \rightarrow$ Makrozustand

Makroskopische Größen, die durch den Makrozustand festgelegt sind, bezeichnen wir als **Zustandsgrößen**

■ Makrozustand $\rightarrow$ Zustandsgröße

Der **Gleichgewichtszustand** eines geschlossenen Systems mit Energie zwischen $E - \Delta E$ und E (und weiteren Erhaltungsgrößen) sowie weiteren externen Parametern λ ist

■ $p_r = \text{konstant}$

Aus $\sum_r p_r = 1$ folgt dann

■ $p_r = \frac{1}{\Omega_\lambda(E)}$

B.1.2 Zentrales Postulat der statistischen Thermodynamik

Definition 11 (Zentrales Postulat) der statistischen Thermodynamik:

Für ein abgeschlossenes System mit Energie E sind (nach einer gewissen Zeit) alle Mikrozustände der Energie E gleich wahrscheinlich; das System nimmt einen Gleichgewichtszustand an, der durch $p_r = \frac{1}{\Omega_\lambda(E)}$ charakterisiert ist.

Physikalische Grundlage:

(i) Ergodenhypothese:

Bei genügend langer Beobachtungszeit werden alle $\Omega_\lambda(E)$ energetisch zugänglichen Mikrozustände durchlaufen.

(ii) Unkenntnis des genauen Anfangszustands und molekulares Chaos

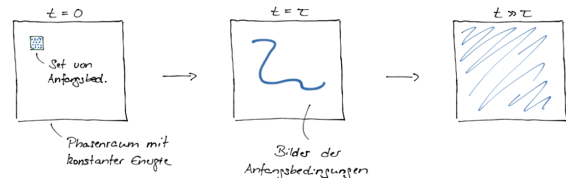


Figure B.1.1

Nach dem Liouville'schen Theorem ist das Phasenraumvolumen des Bildes der Anfangsbedingungen unter Zeitentwicklung konstant. Für große Zeiten durchzieht das Bild der Anfangsbedingungen aber jedes Volumenelement mit gleicher Dichte.

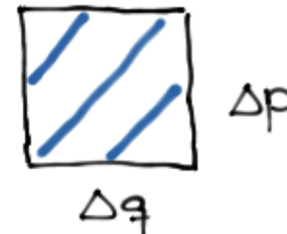


Figure B.1.2. Kleiner Ausschnitt aus dem Phasenraum

Wenn aber die Abstände der "Spaghetti" im Phasenraum experimentell nicht mehr aufgelöst werden können, bleibt uns nur eine statistische Beschreibung

$\leadsto p_r$ entspricht der "Spaghettidichte" einer Phasenraumzelle (dies kann in Einzelfällen bewiesen werden)

B.1.3 Zeitmittel und Ensemblemittel

Betrachten wir eine Observable $A(q)$, die über ein Zeitintervall $[0, T]$ beobachtet wird, dann ist der Erwartungswert (oder Mittelwert)

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt A(q(t)) \stackrel{\text{Gleichgewicht}}{=} \sum_q A(q) p_q$$

Zeit-Mittel Ensemble-Mittel

Wir ersetzen die deterministischen Werte $q(t_1), q(t_2), \dots$ durch zufällige Mikrozustände, die mit der Wahrscheinlichkeit p_q gewählt werden.

Wir nennen dies ein **Ensemblemittel**.

Beispiel: T Würfe eines Würfels.

Die mikroskopische Berechnung des Würfelflugs ist in der Praxis nicht möglich. Wenn wir nun trotzdem die mittlere Augenzahl berechnen wollen, so greifen wir hier auf das Ensemblemittel zurück.

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \sum_{t=1}^T \underbrace{A_t}_{\text{Augenzahl im Wurf } t} = \sum_r \underbrace{p_r}_{\substack{\text{Wahrscheinlichkeit} \\ \text{von Mikrozustand} \\ r \in \{1, 2, \dots, 6\}}} \cdot A_r$$

B.2 Wahrscheinlichkeiten, Verteilungen

B.2.1 Wahrscheinlichkeiten

Die Wahrscheinlichkeit p eines Ereignisses quantifiziert die Gewissheit, dass dieses Ereignis eintritt. Verschiedene Wahrscheinlichkeitsbegriffe:

- klassisch:
Grundlegende Wahrscheinlichkeiten sind "a priori" durch Symmetrien festgelegt. Bsp: faire Münze $\rightsquigarrow$ $p_{\text{Kopf}} = p_{\text{Zahl}} = \frac{1}{2}$
- statistisch:
Relative Häufigkeit eines Ereignisses bei (theoretisch) unendlich vielen Wiederholungen unter gleichen Bedingungen
- Bayes:
Wahrscheinlichkeit quantifiziert den Grad persönlicher Überzeugung (*degree of belief*)

Die Wahrscheinlichkeit, dass Ereignis A eintritt, bezeichnen wir als

$p(A)$ und die Wahrscheinlichkeit, dass "nicht A " eintritt als

$$\rightsquigarrow p(\bar{A}) = 1 - p(A)$$

Sind A und B zwei **unabhängige** Ereignisse, dann gilt

$$p(A \text{ und } B) = p(A \cap B) = p(A) \cdot p(B)$$

Schließt Ereignis A das Ereignis B aus ("*mutually exclusive*")

$$p(A \text{ oder } B) = p(A \cup B) = p(A) + p(B)$$

Allgemein: $p(A \cup B) = p(A) + p(B) - p(A \cap B)$

Bedingte Wahrscheinlichkeit - Wahrscheinlichkeit, dass A eintritt gegeben das B eintritt

$$p(A|B) = \frac{p(A \cap B)}{p(B)} \text{ aus } p(A \cap B) = p(A|B) \cdot p(B)$$

Die Funktion $p(A)$ gibt die Wahrscheinlichkeit eines Ereignisses A an; dabei kann es unterschiedliche Ereignisse geben. **Normierung:** $\sum_A p(A) = 1$.

Wenn sich die Ereignisse in Zahlen x ausdrücken lassen, können wir einen **Erwartungswert** definieren

Definition 12 (Erwartungswert)

$$\langle x \rangle = \sum_x p(x) \cdot x$$

$$\text{Analog } \langle x^2 \rangle = \sum_x p(x) \cdot x^2$$

Vergleich zum arithmetischen Mittel: Gegeben n Werte $x_1, x_2, \dots, x_n$.

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n x_i = \sum_x \underbrace{f(x)}_{\text{relative Häufigkeit}} \cdot x$$

In der Physik sind die Ereignisse, mit denen wir zu tun haben, oft mit **kontinuierlichen Zahlen** verknüpft.

Beispiel: Wahrscheinlichkeit, dass die Position eines Teilchens zwischen x_1 und x_2 liegt

$$P(x_1 \leq x \leq x_2) = \int_{x_1}^{x_2} dx \cdot \rho(x) \\ \approx \rho\left(\frac{x_1 + x_2}{2}\right) \cdot (x_2 - x_1) + \mathcal{O}((x_2 - x_1)^2)$$

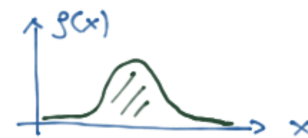


Figure B.2.1

B.2.2 Wahrscheinlichkeitsverteilung

Wir definieren daher eine **Wahrscheinlichkeitsdichte** $\rho(x)$, die wir auch als **Wahrscheinlichkeitsverteilung** bezeichnen.

Beispiel: Größe eines Menschen, Geschwindigkeit eines Moleküls, Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Quantenmechanik

Die Wahrscheinlichkeitsdichte ist **normiert**

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \rho(x) = 1$$

Achtung: $\rho(x) > 1$ möglich!

Der

Definition 13 (Erwartungswert) entspricht dann dem ersten Moment der Verteilung

$$\langle x \rangle = \int dx x \cdot \rho(x)$$

analog ist das 2. Moment $\langle x^2 \rangle = \int dx x^2 \cdot \rho(x)$

Die

Definition 14 (Varianz) ist dann

$$\begin{aligned} \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 &= \int dx x^2 \rho(x) - \left[\int dx x \cdot \rho(x) \right]^2 \\ &= \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \langle x^2 - 2x \langle x \rangle + \langle x \rangle^2 \rangle \\ &= \langle x^2 \rangle - 2 \langle x \rangle^2 + \langle x \rangle^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 \end{aligned}$$

und die

Definition 15 (Standardabweichung) (Schwankung)

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

Für **unabhängige** Größen **faktoriisiert** die gemeinsame Wahrscheinlichkeitsverteilung

$$\rho_{xy}(x, y) = \rho_x(x) \cdot \rho_y(y)$$

Dies gilt auch für die Momente

$$\begin{aligned} \langle x^n y^m \rangle &= \int dx \int dy x^n y^m \rho_{xy}(x, y) \\ &= \int dx x^n \rho(x) \cdot \int dy y^m \rho_y(y) = \langle x^n \rangle \cdot \langle y^m \rangle \end{aligned}$$

B.2.3 Binomialverteilung

Als ein **Beispiel** einer Wahrscheinlichkeitsverteilung haben wir in den Übungen bereits die Binomialverteilung kennengelernt:

Definition 16 (Binomialverteilung)

$$\rho_N(n) = \binom{N}{n} \cdot p^n \cdot q^{N-n}$$

mit $q = 1 - p$

Die Binomialverteilung beschreibt Systeme, deren Zustände sich durch N binäre Zufallsvariablen x_i mit $i = 1, 2, \dots, N$ beschreiben lassen, wobei gilt

$$x_i = \begin{cases} +1, & \text{Wahrscheinlichkeit } p \\ -1, & \text{Wahrscheinlichkeit } q = 1 - p \end{cases}$$

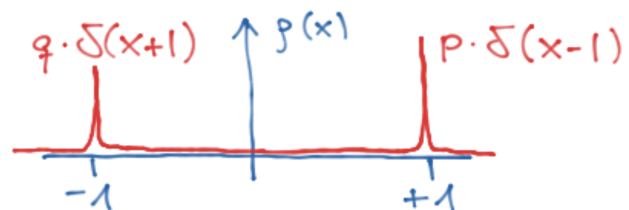


Figure B.2.2

Beispiele:

(i) Unabhängige Spins im Magnetfeld

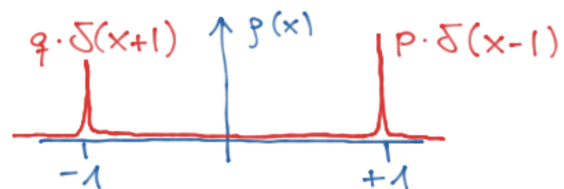


Figure B.2.3

$$x_i = \begin{cases} +1 & \text{Spin up} \\ -1 & \text{Spin down} \end{cases}$$

Bei Temperatur T gilt

$$p = \frac{e^{\frac{\mu_B B}{k_B T}}}{e^{\frac{\mu_B B}{k_B T}} + e^{-\frac{\mu_B B}{k_B T}}}$$

mit magnetischem Moment μ_B

(ii) Ideales Gas aus N Atomen

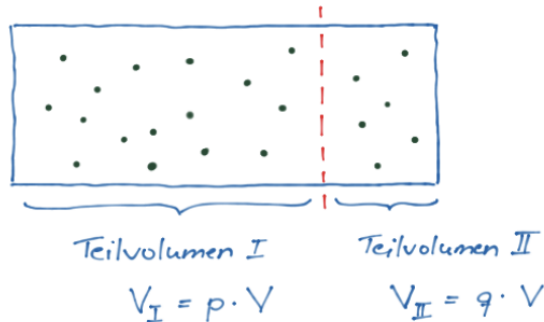


Figure B.2.4

$$x_i = \begin{cases} +1 & \text{Atome in I} \\ -1 & \text{Atome in II} \end{cases}$$

(iii) DNA-Sequenz

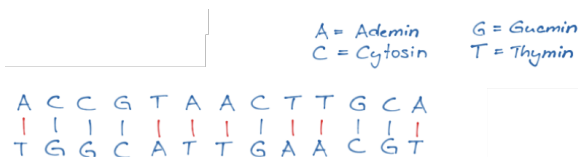


Figure B.2.5

$$x_i = \begin{cases} +1 & \text{A-T Paar} \\ -1 & \text{G-C Paar} \end{cases}$$

(iv) Eindimensionaler Irrpfad (random walk)

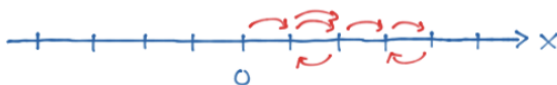


Figure B.2.6

$$x_i = \begin{cases} +1 & \text{Schritt nach rechts} \\ -1 & \text{Schritt nach links} \end{cases}$$

Endpunkt nach N Schnitten:

$$X = n_+ - n_- = \sum_{i=1}^N x_i$$

mit n_+/n_- : Schritte nach rechts/links, $N = n_+ + n_-$

Normierung: (mittels binomischem Lehrsatz)

$$\sum_{n=0}^N \rho_N(n) = \sum_{n=0}^N \binom{N}{n} p^n q^{N-n} = (p+q)^N = 1$$

Mittelwert: (siehe Übung)

$$\langle n \rangle = N \cdot p$$

Schwankung: (siehe Übung)

$$\Delta n = \sqrt{N \cdot p \cdot q}$$

B.2.4 Gesetz der großen Zahl

Die Verteilung von n wird mit zunehmendem N scharf, d.h. die relative Schwankung verschwindet:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \left(\frac{\Delta n}{\langle n \rangle} \right) = \lim_{N \rightarrow \infty} \sqrt{\frac{q}{pN}} = 0$$

Präziser gilt für jedes $\varepsilon > 0$, dass

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \rho \left(\left| \left(\frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N x_i \right) - \langle x_i \rangle \right| > \varepsilon \right) = 0$$

Über die Schärfe der Verteilung hinaus haben wir in den Übungen gezeigt, dass sich für große N die Binomialverteilung einer **Gauß-Verteilung** im zentralen Bereich $\langle n \rangle - \Delta n \leq n \leq \langle n \rangle + \Delta n$ annähert:

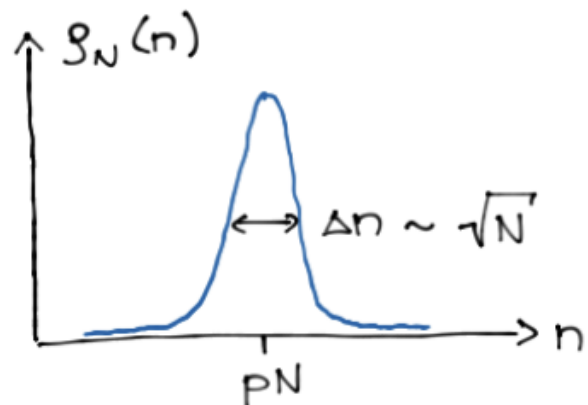


Figure B.2.7

$\frac{n - \langle n \rangle}{\Delta n}$ wird für $N \rightarrow \infty$ normalverteilt (= Gauß-verteilt).

Dies gilt **universell** für Summen unabhängiger Zufallsvariablen

$$X = \sum_{i=1}^N x_i \rightarrow \frac{X - \langle X \rangle}{\Delta X}$$

normalverteilt für $N \rightarrow \infty$, mit $\langle X \rangle = N \cdot \langle x \rangle$, $\Delta X = \sqrt{N} \cdot \Delta x$
 $\rightsquigarrow$ zentraler Grenzwertsatz.

B.3 Zentraler Grenzwertsatz

Wir betrachten ein Set Zufallsvariablen x_i , welche unabhängig voneinander aus einer beliebigen Wahrscheinlichkeitsverteilung $\rho(x)$ gezogen werden.

Letztere haben einen Mittelwert $\langle x \rangle$ und eine Varianz Δx^2 .

Beispiele:

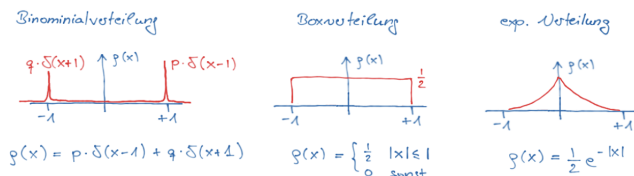


Figure B.3.1

Binomialverteilung

$$\rho(x) = p \cdot \delta(x-1) + q \cdot \delta(x+1)$$

Boxverteilung

$$\rho(x) = \begin{cases} \frac{1}{2} & |x| \leq 1 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

exponentielle Verteilung

$$\rho(x) = \frac{1}{2} e^{-|x|}$$

Es sei die

Definition 17 (Summe der Zufallszahlen x_i)

$$X = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i$$

Wie sieht die Verteilung $\rho_x(X)$ für große N aus?

Der zentrale Grenzwertsatz macht dazu eine **universelle Aussage**:

Definition 18 (Zentraler Grenzwertsatz) Die Verteilung $\rho_x(X)$ von X geht für $N \rightarrow \infty$ gegen eine **Gauß-Verteilung**, unabhängig von der Verteilung $\rho(x)$ der summierten Zufallszahlen. Die Gauß-Verteilung hat

- Mittelwert $\langle x \rangle$
- Varianz $\frac{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2}{N} = \frac{\Delta x^2}{N}$
- Standardabweichung relativ zum Mittelwert

$$\frac{\sqrt{\Delta x^2 / N}}{\langle x \rangle} \propto \frac{1}{\sqrt{N}} \rightarrow 0$$

Für große $N \rightarrow \infty$ wird die **Verteilung von X "scharf"**.

Bemerkungen:

- Von der ursprünglichen Verteilung der Zufallszahlen $\rho(x)$ überleben im Grenzfall $N \rightarrow \infty$ nur zwei Zahlen: $\langle x \rangle$ und $\Delta x \Rightarrow$ "Universalität"
- Der zentrale Grenzwertsatz gilt **nicht**, wenn
 - die x_i stark korreliert sind
 - $\langle x^2 \rangle$ nicht existiert (z.B. für die Cauchy-Verteilung)

Der zentrale Grenzwertsatz ist der **mathematische Kern** der statistischen Physik: Die Verteilung bestimmter Größen wird für $N \rightarrow \infty$ (thermodynamischer Limes) scharf.

Fragen wir, wo Teilchen #17 in einem Gas ist, ist die statistische Antwort $\rho(x) = \frac{1}{V}$. (statistische Gleichverteilung)

Fragen wir nach dem Wert von etwa $\frac{1}{N} \sum_i p_i$, $\frac{1}{N} \sum_i p_i^2$, $\frac{1}{N} \sum_i p_i^3$, ... so haben diese extensiven Größen (geteilt durch N) eine scharfe Verteilung - auch wenn diese Größen statistischen Schwankungen unterliegen, sind diese klein relativ zu den Größen selbst.

B.3.1 Beweis des zentralen Grenzwertsatzes

Mittelwert und Schwankung von X folgen (wie im Fall der Binomialverteilung)

$$\begin{aligned}\langle X \rangle &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle x_i \rangle = \langle x \rangle \\ \langle X^2 \rangle &= \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle x_i x_j \rangle = \frac{1}{N} \langle x^2 \rangle + \left(1 - \frac{1}{N}\right) \langle x \rangle^2 \\ &= \langle x \rangle^2 + \frac{1}{N} (\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2) \\ \Delta X &= \sqrt{\langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2} = \frac{1}{\sqrt{N}} \cdot \Delta x\end{aligned}$$

Damit folgt insbesondere das Gesetz der großen Zahl

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \left(\frac{\Delta X}{\langle X \rangle} \right) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(\frac{\Delta x}{\sqrt{N} \langle x \rangle} \right) = 0.$$

Verteilung von X :

Wahrscheinlichkeit einer bestimmten
Konfiguration $(x_1, \dots, x_N)$
– unabhängige (!) Variablen

$$\rho_x(X) = \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} dx_N}_{\text{Summation über alle Konfigurationen}} \cdot \underbrace{\prod_{i=1}^N \rho(x_i)}_{\text{Nebenbedingung}} \cdot \underbrace{\delta\left(X - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i\right)}_{\text{Nebenbedingung}}$$

Wir betrachten nun die Fourier-Transformierte dieser Verteilung ("charakteristische Funktion")

$$\begin{aligned}\phi_X(k) &= \int dX e^{ikX} \rho_x(X) \\ &= \int dX e^{ikX} \int dx_1 \rho(x_1) \cdots \int dx_N \rho(x_N) \\ &\quad \cdot \delta\left(X - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i\right) \\ &= \prod_{i=1}^N \left(\int dx_i \rho(x_i) \right) \cdot e^{i \frac{k}{N} \sum_{i=1}^N x_i} \\ &= \left[\int dx \rho(x) e^{i \frac{k}{N} x} \right]^N \\ &= \left[\phi_x\left(\frac{k}{N}\right) \right]^N\end{aligned}$$

mit

$$\begin{aligned}\phi_x(k) &= \int dx \rho(x) e^{ikx} \\ \phi'_x(k) &= \int dx (ix) \rho(x) e^{ikx} \\ \phi''_x(k) &= \int dx (-x^2) \rho(x) e^{ikx}\end{aligned}$$

Betrachten wir nun die Rücktransformation

$$\begin{aligned}\rho_x(X) &= \frac{1}{2\pi} \int dk e^{-ikX} \phi_X(k) \\ &= \frac{1}{2\pi} \int dk \exp\left(-ikX + N \cdot \underbrace{\ln \phi_x(k/N)}_{\text{Taylor-Entwicklung } +\mathcal{O}(1/N^3)}\right)\end{aligned}$$

mit Taylor-Entwicklung

$$\begin{aligned}\phi_x(k/N) &= \underbrace{\phi_x(0)}_1 + \frac{k}{N} \underbrace{\phi'_x(0)}_{i\langle x \rangle} + \frac{1}{2} \frac{k^2}{N^2} \underbrace{\phi''_x(0)}_{-\langle x^2 \rangle} \\ \leadsto \ln \phi_x(k/N) &= \ln \left(1 + i \frac{k}{N} \langle x \rangle - \frac{1}{2} \frac{k^2}{N^2} \langle x^2 \rangle + \dots \right) \\ \text{mit } \ln(1+x) &= x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \dots \\ &= i \frac{k}{N} \langle x \rangle - \frac{1}{2} \frac{k^2}{N^2} \langle x^2 \rangle - \frac{i^2}{2} \frac{k^2}{N^2} \langle x \rangle^2 + \dots \\ &= i \frac{k}{N} \langle x \rangle - \frac{1}{2} \frac{k^2}{N^2} \left(\underbrace{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2}_{\Delta x^2} \right) + \dots\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}&= \frac{1}{2\pi} \int dk \exp \left(\underbrace{-ik(X - \langle x \rangle)}_{-ikX + ik\langle x \rangle} - \frac{1}{2} \frac{k^2}{N} \Delta x^2 \right) \\ \text{mit Gauß-Integral (quadratische Ergänzung)} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi \frac{\Delta x^2}{N}}} \cdot \exp \left(-\frac{(X - \langle x \rangle)^2}{2 \frac{\Delta x^2}{N}} \right)\end{aligned}$$

Gauß-Verteilung!

Ende Woche 3

B.4 Das mikrokanonische Ensemble

Wir betrachten die Mikrozustände mit Energie $E - \Delta E < \mathcal{H}_\lambda(q) \leq E$.

Die statistische Verteilung

$$p_r = \begin{cases} \frac{1}{\Omega_\lambda(E)} & \text{für } E - \Delta E < H_\lambda(q) \leq E \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

($\Rightarrow$ Wahrscheinlichkeit für das Auftreten des Mikrozustands r)

ist die **Gleichverteilung** auf der "Energieschale" und beschreibt (nach dem zentralen Postulat) ein abgeschlossenes System im Gleichgewicht. Diese Verteilung kann als **Ensemble** (Gesamtheit, Schar) von $\mathcal{N}$ Systemen verstanden werden.

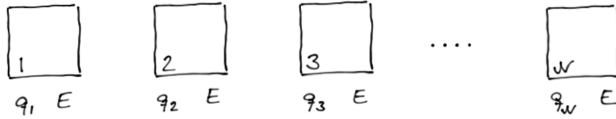


Figure B.4.1

Die **Dynamik** des Systems wird ersetzt durch **zufällige Ziehungen** aus dem Ensemble, mit Mittelwerten

$$\langle A_r \rangle_{\text{mikro-kanonisch}} = \sum_r p_r A_r = \frac{1}{\Omega_\lambda(E)} \sum_{\substack{r \\ E - \Delta E < H_\lambda(q) \leq E}} A_r$$

Bei der Berechnung dieser Mittelwerte können wir (bei extensiven Größen) wieder von einer **scharfen Verteilung** ausgehen - die einzelnen A_r fluktuieren über die (Mikro-)Zustände des Ensembles, die Fluktuationen sind aber klein im Vergleich zum Mittelwert.

Beispiel: System 1 und System 2 mit Gesamtenergie E werden in thermischen Kontakt gebracht und erreichen ein neues Gleichgewicht.

Das Gesamtsystem ist abgeschlossen.

Wir können nun den Mittelwert der Energie des ersten Systems berechnen

$$\begin{aligned} \langle E_1 \rangle_{\text{mikrokanonisch}} &= \frac{1}{\Omega(E)} \sum_{\substack{r \\ E - \Delta E < E_r \leq E}} E_1(r) \\ &= \frac{1}{\Omega(E)} \sum_{E_1} \Omega_1(E_1) \cdot \Omega_2(E - E_1) \cdot E_1 \end{aligned}$$

Wir können nun zeigen, dass sowohl der Nenner $\Omega(E)$ als auch der Zähler $\sum_{E_1} \Omega_1(E_1) \cdot \Omega_2(E - E_1) \cdot E_1$ dominiert sind durch Terme einer Energie $E_1 = E_1^*$.

Um dies zu zeigen, führen wir eine sogenannte **Sattelpunkt-**

näherung aus:

$$\begin{aligned} \Omega(E) &= \sum_{E_1} \Omega_1(E_1) \Omega_2(E - E_1) = \sum_{E_1} e^{\sigma_1(E_1) + \sigma_2(E - E_1)} \\ &= \int \frac{dE_1}{\Delta E_1} e^{\underbrace{\sigma_1(E_1) + \sigma_2(E - E_1)}_{\text{extensive Größen}}} \\ \text{mit } \begin{cases} \sigma_1(E_1) = N \cdot \tilde{\sigma}_1(\tilde{E}_1) \\ \sigma_2(E_2) = N \cdot \tilde{\sigma}_2(\tilde{E}_2) \end{cases} \quad \begin{cases} \tilde{E}_1 = \frac{E_1}{N} \\ \tilde{E}_2 = \frac{E_2}{N} \end{cases} \\ &= \int \frac{dE_1}{\Delta E_1} \exp \left(N \cdot \underbrace{[\tilde{\sigma}_1(\tilde{E}_1) + \tilde{\sigma}_2(\tilde{E} - \tilde{E}_1)]}_{\mathcal{O}(1)} \right) \end{aligned}$$

Das Integral wird dominiert durch den größten Wert im Exponenten

$$\begin{aligned} \rightsquigarrow E_1^* &= \operatorname{argmax}_{E_1} [\tilde{\sigma}_1(\tilde{E}_1) + \tilde{\sigma}_2(\tilde{E} - \tilde{E}_1)] \\ &\stackrel{N \gg 1}{\approx} C \cdot \exp(N \cdot [\tilde{\sigma}_1(\tilde{E}_1^*) + \tilde{\sigma}_2(\tilde{E} - \tilde{E}_1^*)]) \end{aligned}$$

mit Vorfaktor $C = \sqrt{\frac{-2\pi}{N \cdot f''(E_1^*)}}$ mit $f(E_1) = \tilde{\sigma}_1(\tilde{E}_1) + \tilde{\sigma}_2(\tilde{E} - \tilde{E}_1)$, $f''(E_1^*) < 0$ am Maximum.

Ähnlich können wir für den Zähler vorgehen

$$\sum_{E_1} \Omega_1(E_1) \Omega_2(E - E_1) \cdot E_1 \stackrel{N \gg 1}{\approx} C \cdot \exp(N \cdot [\tilde{\sigma}_1(\tilde{E}_1^*) + \tilde{\sigma}_2(\tilde{E} - \tilde{E}_1^*)]) \cdot E_1$$

Damit ergibt sich insgesamt

$$\langle E_1 \rangle = - \frac{\sum_{E_1} \Omega_1(E_1) \Omega_2(E - E_1) E_1}{\Omega(E)} \approx E_1^*$$

Analog können auch Fluktuationen $\langle (E_1 - E_1^*)^2 \rangle$ um E_1^* berechnet werden. Es stellt sich auch hier eine scharfe Verteilung um E_1^* ein.

B.5 Das kanonische Ensemble

Eine Vielzahl von Systemen ist **nicht abgeschlossen**, sondern tauscht Energie mit seiner Umwelt aus (vielleicht auch Teilchen oder Volumen $\rightarrow$ später).

Bei einem System von Gasatomen könnte dies durch Energieaustausch bei Stößen der Atome mit der Behälterwand geschehen. Dadurch ist die **Energie** des Systems (Gases) **zeitlich nicht konstant**, entsprechend kann p_r nicht der mikrokanonischen (Gleich-)Verteilung folgen.

Allerdings ist das **Gesamtsystem**

$$\underbrace{\text{System}}_{\text{Gas}} + \underbrace{\text{großes Wärmebad}}_{\text{Behälter}}$$

abgeschlossen.

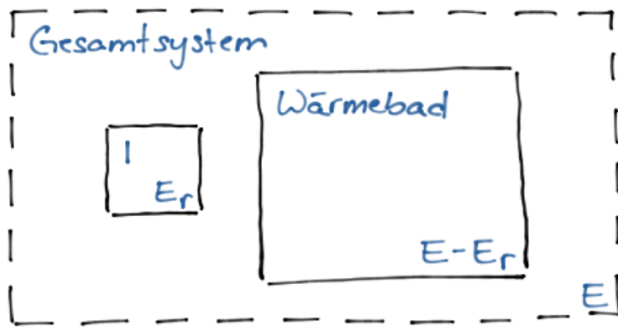


Figure B.5.1. Bad $\gg$ System 1 $\Rightarrow E_r \ll E$

Mit welcher Wahrscheinlichkeit p_r ist das System 1 im Mikrozustand r zu finden?

Nach dem zentralen Postulat fordern wir, dass im Gleichgewicht alle Mikrozustände des (abgeschlossenen) Gesamtsystems (= System 1 + Bad) gleich wahrscheinlich sind

$$\begin{aligned} \text{Mikrozustand } r \text{ von System 1} \\ \Rightarrow p_r &= \frac{\overbrace{1} \cdot \Omega_{\text{Bad}}(E - E_r)}{\Omega(E)} \\ &= \frac{\text{Anzahl der Mikrozustände mit } E_{\text{Bad}} = E - E_r}{\text{Anzahl aller Mikrozustände}} \end{aligned}$$

Wegen $E_r \ll E$ können wir in E_r Taylor-entwickeln

$$\begin{aligned} p_r &\propto \Omega_{\text{Bad}}(E - E_r) = e^{\sigma_{\text{Bad}}(E - E_r)} \\ &= e^{\left(\underbrace{\sigma_{\text{Bad}}(E)}_{\sim N} - \underbrace{\frac{d\sigma_{\text{Bad}}}{dE}}_{\sim 1} \cdot E_r + \frac{1}{2} \underbrace{\frac{d^2\sigma_{\text{Bad}}}{dE^2}}_{\sim \frac{1}{N}} \cdot E_r^2 + \dots \right)} \end{aligned}$$

Da $\sigma_{\text{Bad}}(E)$ und E extensiv sind, schreiben wir

$$\sigma_{\text{Bad}}(E) = N \cdot \underbrace{\tilde{\sigma}_{\text{Bad}}\left(\frac{E}{N}\right)}_{\text{Größe des Bades}} \sim \underbrace{N}_{\text{endlich im thermodynamischen Limes } N \rightarrow \infty}$$

$$\begin{aligned} \rightsquigarrow \frac{d\sigma_{\text{Bad}}(E)}{dE} &= \frac{N}{N} \cdot \tilde{\sigma}'_{\text{Bad}}\left(\frac{E}{N}\right) \sim N^0 \sim 1 \\ \rightsquigarrow \frac{d^2\sigma_{\text{Bad}}(E)}{dE^2} &\sim \frac{1}{N} \end{aligned}$$

Wir brechen daher die obige Reihe nach der ersten Ordnung ab.

Nun gilt aber für genau den ersten Ordnungsterm

$$\frac{d\sigma_{\text{Bad}}}{dE} = \frac{1}{k_B T} = \beta$$

Wobei T die Temperatur des Wärmebads ist.

Damit haben wir

$$p_r = \underbrace{\frac{\Omega_{\text{Bad}}(E)}{\Omega(E)}}_{\text{Konstante}} \cdot e^{-\frac{E_r}{k_B T}}$$

$$\rightsquigarrow p_r \propto e^{-\beta E_r}$$

Die Normierung von p_r legt die Proportionalitätskonstante fest:

Definition 19 (Kanonisches Ensemble)

Es ergibt sich die **Boltzmann-Verteilung**

$$p_r = \frac{1}{Z(\beta)} \cdot e^{-\beta E_r}$$

mit **kanonischer Zustandssumme**

$$Z(\beta) = \sum_r e^{-\beta E_r}$$

Die **Boltzmann-Verteilung** ist das zentrale konzeptionelle Ergebnis und Werkzeug der statistischen Physik. Sie gibt die Wahrscheinlichkeit an, ein System im Gleichgewicht mit einem Wärmebad der Temperatur T im Mikrozustand r zu finden.

$Z(\beta)$ wird als **Zustandssumme** bezeichnet. Wir sehen, dass bei der Temperatur T nur Zustände mit $E_r \lesssim k_B T$ zu $Z(\beta)$ beitragen.

Weitere Bemerkungen:

- Details des Wärmebads sind nicht relevant, es ist vollständig durch seine Temperatur beschrieben.
- Das System 1 muss nicht makroskopisch sein. Das kanonische Ensemble beschreibt auch ein einzelnes Teilchen in Kontakt mit einem Wärmebad.
- Jeder Mikrozustand r hat eine endliche Wahrscheinlichkeit.
Der Boltzmann-Faktor $e^{-\beta E_r}$ gibt die relativen Wahrscheinlichkeiten an.
- Der Mikrozustand mit der höchsten Wahrscheinlichkeit ist jener mit der niedrigsten Energie ($\rightarrow$ Grundzustand).
- Allerdings führen höhere Energien E_r auf eine höhere Entropie – es gibt mehr Mikrozustände. Dies führt zu einem "Wettbewerb" zwischen der Wahrscheinlichkeit eines Mikrozustandes und der Zahl der Mikrozustände

mit gegebener Energie (d.h. ein Wettbewerb zwischen Entropie des Systems und des Wärmebads)

$$\begin{aligned} Z(\beta) &= \sum_r e^{-\beta E_r} = \sum_E \Omega(E) e^{-\beta E} \\ &= \sum_E e^{+\sigma(E) - \beta E} \\ &\approx \int \frac{d\tilde{E}}{\Delta\tilde{E}} \exp(N \cdot (\tilde{\sigma}(\tilde{E}) - \beta \tilde{E})) \end{aligned}$$

↪ Sattelpunktsnäherung, Exponent hat Maximum bei

$$\max_{\tilde{E}} (\tilde{\sigma}(\tilde{E}) - \beta \tilde{E}) \rightsquigarrow \frac{d\tilde{\sigma}}{d\tilde{E}} - \beta = 0$$

⇒ typische Mikrozustände haben Energie E^* mit $\left. \frac{d\tilde{\sigma}}{d\tilde{E}} \right|_{\tilde{E}^*} = \left. \frac{d\sigma}{dE} \right|_{E^*} = \beta = \frac{1}{k_B T}$

Eine Expansion von E^* zeigt, dass das Maximum scharf ist für $N \rightarrow \infty$

•

$$\begin{aligned} \langle E_r \rangle_{kanonisch} &= \sum_r p_r \cdot E_r = \frac{1}{Z(\beta)} \sum_r e^{-\beta E_r} E_r \\ &= \frac{1}{Z(\beta)} \left(-\frac{d}{d\beta} \sum_r e^{-\beta E_r} \right) \\ &= \frac{1}{Z(\beta)} \left(-\frac{d}{d\beta} Z(\beta) \right) \\ &= -\frac{d}{d\beta} \ln Z(\beta) \end{aligned}$$

Analog:

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{d\beta^2} \ln Z(\beta) &= \frac{d}{d\beta} \left(-\frac{1}{Z} \sum_r e^{-\beta E_r} \cdot E_r \right) \\ &= \frac{1}{Z} \cdot \underbrace{\sum_r e^{-\beta E_r} \cdot E_r^2}_{\text{Ableitung von } e^{-\beta E_r}} - \frac{1}{Z^2} \left(\underbrace{\sum_r e^{-\beta E_r} \cdot E_r}_{\text{Ableitung von } \frac{1}{Z} \text{ (ohne Quadrat)}} \right)^2 \\ &= \langle E_r^2 \rangle - \langle E_r \rangle^2 \end{aligned}$$

Für Systeme mit extensiver Energie und Entropie ist $\ln Z$ extensiv

$$\rightsquigarrow \frac{\sqrt{\langle E_r^2 \rangle - \langle E_r \rangle^2}}{\langle E_r \rangle} \propto \frac{\sqrt{N}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}}$$

↪ scharfe Verteilung

- Mikrozustände, die zu $Z(\beta)$ (und seinen Ableitungen) beitragen, liegen auf einer schmalen Energieschale um E_r^* . Wir erwarten also äquivalente Ergebnisse im

mikrokanonischen und kanonischen Ensemble. Die beiden Ensemble sind verknüpft durch die Beziehung

$$\frac{1}{k_B T} = \frac{d\sigma}{dE}$$

Entropie im
Wärmebad $\Leftrightarrow$ mikrokanonischen
Ensemble

B.6 Kinetische Gastheorie

Als erste Anwendung des kanonischen Ensembles berechnen wir die kanonische **Zustandssumme** und **Geschwindigkeitsverteilung** eines klassischen idealen Gases.

Anmerkung: Wir werden später zeigen, dass diese beiden Rechnungen de facto äquivalent sind.

Wir starten von der klassischen Hamilton-Funktion

$$\mathcal{H}(q, p) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^N U(\vec{q}_i)$$

mit Potentialtopf $U = \begin{cases} 0 & \text{innerhalb eines Volumens } V \\ \infty & \text{außerhalb eines Volumens } V \end{cases}$

Für die Zustandssumme setzen wir an

$$Z = \frac{1}{N!} \sum_r e^{-\beta \mathcal{H}}$$

Ununterscheidbarkeit

(Summe über alle Mikrozustände)

Wie bei der Berechnung der Entropie des idealen Gases ersetzen wir die Summe über Mikrozustände durch ein Integral über den Phasenraum, gewichtet mit dem Elementarvolumen $\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}}$ (sodass wir eine dimensionslose Größe berechnen).

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{N!} \prod_{i=1}^N \left(\int \frac{d^3 q_i d^3 p_i}{(2\pi\hbar)^3} \right) \exp \left(-\beta \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} - \beta \sum_{i=1}^N U(\vec{q}_i) \right) \\ &= \frac{1}{N!} \left[\int \frac{d^3 q d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} \exp \left(-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m} - \beta U(\vec{q}) \right) \right]^N = \frac{1}{N!} [Z_1(\beta)]^N \\ Z_1 &= \int d^3 q \underbrace{e^{-\beta U(\vec{q})}}_{\begin{cases} 1 & \text{innerhalb } V \\ 0 & \text{außerhalb } V \end{cases}} \cdot \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3 p e^{-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}} \\ &= \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \left[\int d^3 p e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \right]^3 \\ &\stackrel{\text{Gauß-Integral}}{=} \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \left[\sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} \right]^3 \\ &= V \left(\frac{\sqrt{2\pi m k_B T}}{2\pi\hbar} \right)^3 = \frac{V}{\lambda^3} \end{aligned}$$

mit $\lambda = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$ thermische de Broglie-Wellenlänge.

Die **thermische Wellenlänge** entspricht der Wellenlänge eines Teilchens mit Energie $E = \pi k_B T$. Sie charakterisiert die **mittlere räumliche Ausdehnung eines Teilchens** und erlaubt dadurch eine einfache **Abschätzung der Quantennatur** eines Systems. Quanteneffekte setzen dann ein, wenn die thermische Wellenlänge mit anderen charakteristischen Längenskalen des Systems vergleichbar wird – etwa der linearen Systemgröße oder der mittleren freien Weglänge. Generell wächst die thermische Wellenlänge mit sinkender Temperatur. Die mittlere freie Weglänge hingegen nimmt mit steigendem Druck ab. Zusammengefasst können wir schließen, dass sich ein Gas bei **tiefen Temperaturen** oder sehr **hohen Drücken nicht mehr klassisch** verhält. $\Rightarrow$ **Quantengase (Thema späterer Vorlesungen)**.

Ausgedrückt in der Zustandssumme $Z_1(\beta) = \frac{V}{\lambda^3}$ sehen wir, dass der Quantenlimes dann einsetzt, wenn $Z_1(\beta) \approx 1$ wird.

Betrachten wir nun den Mittelwert einer beliebigen Größe $A(\vec{p}_1)$, die nur vom Impuls (oder Ort) eines einzelnen, beliebig ausgewählten Teilchens "1" abhängt

$$\begin{aligned} \langle A(\vec{p}_1) \rangle &= \frac{1}{Z} \cdot \frac{1}{N!} \prod_{i=1}^N \left(\int \frac{d^3 q_i d^3 p_i}{(2\pi\hbar)^3} \right) A(\vec{p}_1) \\ &\quad \cdot \exp \left(-\beta \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} - \beta \sum_{i=1}^N U(\vec{q}_i) \right) \\ &= \frac{\frac{1}{N!} V^N \cdot \frac{1}{\lambda^{3(N-1)}} \int \frac{d^3 p_1}{(2\pi\hbar)^3} A(\vec{p}_1) \cdot e^{-\frac{\beta}{2m} p_1^2}}{\frac{1}{N!} V^N \cdot \frac{1}{\lambda^{3N}}} \\ &= \int d^3 p A(\vec{p}) \underbrace{\frac{\lambda^3}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\frac{\beta}{2m} p^2}}_{\text{Wahrscheinlichkeitsdichte } \rho(\vec{p})} \end{aligned}$$

Wir interpretieren $\rho(\vec{p})$ als die Wahrscheinlichkeitsdichte für den Impuls eines Teilchens. Da die Wahrscheinlichkeitsdichte nur von $\vec{p}^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2$ abhängt, können wir $d^3 p$ durch $4\pi p^2 dp$ (**Kugelkoordinaten**) ersetzen. Führen wir noch eine **Variablentransformation** zu $v = \frac{p}{m}$ durch, so erhalten wir eine Wahrscheinlichkeitsdichte von

$$\begin{aligned} &4\pi \underbrace{\frac{\lambda^3}{(2\pi\hbar)^3}}_{(2\pi m k_B T)^{-\frac{3}{2}}} \cdot m^3 v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} dv \\ &= 4\pi \underbrace{\left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}}}_{\text{Maxwell-Verteilung}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} dv \end{aligned}$$

Die Maxwell-Verteilung quantifiziert die Wahrscheinlichkeit, ein gegebenes Teilchen im Geschwindigkeitsintervall v bis $v + dv$ anzutreffen.

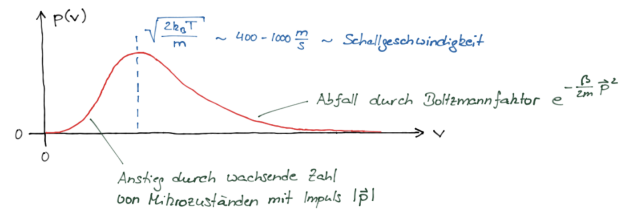


Figure B.6.1

Durch Kollisionen mit Teilchen des Wärmebads erhalten die Gasteilchen eine charakteristische Geschwindigkeitsverteilung, die sogenannte **Maxwell-Verteilung**. Greift man zu einem Zeitpunkt viele Teilchen heraus, erhält man diese Verteilung. Ebenso, wenn man die Geschwindigkeit eines Teilchens über lange Zeiten beobachtet.

Den ersten Fall kann man experimentell durch die Verdampfung einer sich schnell bewegenden Trommel realisieren:



Figure B.6.2

Den zweiten Fall können wir etwa in numerischen Simulationen nachstellen (siehe Demo).

Ende Woche 4

B.7 Klassischer Gleichverteilungssatz

Betrachte eine allgemeine Hamiltonfunktion $\mathcal{H}(q, p)$ eines Systems mit $2N$ Freiheitsgraden

$$\mathcal{H} = H(q_1, \dots, q_N, p_1, \dots, p_N) = H(\underbrace{x_1, \dots, x_{2N}}_{2N \text{ Phasenraumkoordinaten}})$$

Wir betrachten nun den kanonischen Erwartungswert

$$\begin{aligned} \left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle_{\text{kanonisch}} &= \frac{1}{Z} \int \frac{d^{2N}x}{(2\pi\hbar)^{2N}} x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} e^{-\beta H(x)} \\ &= \frac{1}{Z} \underbrace{\left(-k_B T \right)}_{\frac{1}{\beta}} \cdot \underbrace{\int \frac{d^{2N}x}{(2\pi\hbar)^{2N}} x_i \frac{\partial}{\partial x_j} \left(e^{-\beta H(x)} \right)}_{*} \end{aligned}$$

* mit partieller Integration folgt

$$\begin{aligned} &\rightsquigarrow \begin{cases} 0, i \neq j \\ - \int \frac{d^{2N}x}{(2\pi\hbar)^{2N}} e^{-\beta H} = -Z, & i = j \end{cases} \\ &= \frac{-Z}{Z} (-k_B T) \cdot \delta_{ij} \\ &= k_B T \cdot \delta_{ij} \end{aligned}$$

Betrachtung der partiellen Integration:

$$\int f \cdot g' dx = [f \cdot g] - \int f' \cdot g dx$$

Der Term $[f \cdot g] \equiv \frac{1}{(2\pi\hbar)^{2N}} x_i \cdot e^{-\beta H(x)}$ wird an den Grenzen ausgewertet und verschwindet in beiden Fällen ($i = j$ und $i \neq j$), sofern die Randterme $e^{-\beta H(q,p)}$ für grobe $|q|$ bzw. $|p|$ hinreichend schnell abnimmt. (Bei abgeschlossenen Systemen muss das Wandpotential berücksichtigt werden.)

Betrachten wir nun eine Hamiltonfunktion der Form

$$\mathcal{H}(q, p) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m_i} p_i^2 + v(q_1, \dots, q_N)$$

so folgt

$$\left\langle q_i \frac{\partial H}{\partial q_j} \right\rangle_{\text{kanonisch}} =$$

Definition 20 (Virialsatz)

$$\left\langle q_i \frac{\partial V}{\partial q_j} \right\rangle_{\text{kanonisch}} = k_B T \delta_{ij}$$

mit $\frac{\partial V}{\partial q_j} = -F_j$ Kraft auf den Freiheitsgrad j .

Dabei ist das **Virial** nach Clausius gegeben durch

$$-\frac{1}{2} \sum_i q_i F_i$$

Wir nehmen jetzt zusätzlich an, dass V **quadratisch** in den Koordinaten ist

$$V(q_1, \dots, q_N) = \sum_{i,j=1}^N \underbrace{v_{ij}}_{\text{symmetrische Matrix } v_{ij}=v_{ji}} q_i q_j$$

Beispiel: harmonisch gebundene Teilchen

$$V = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i \omega_i^2 q_i^2$$

mit $v_{ij} = \frac{1}{2} m_i \omega_i^2 \delta_{ij}$.

Dann gilt

$$\frac{\partial V}{\partial q_i} = \sum_{j=1}^N (v_{ij} + v_{ji}) q_j$$

mit $v_{ij} = v_{ji}$

$$= 2 \sum_{j=1}^N v_{ij} q_j$$

$$\rightsquigarrow \sum_{i=1}^N q_i \frac{\partial V}{\partial q_i} = 2 \sum_{i,j} v_{ij} q_i q_j = 2V$$

$$\rightsquigarrow \langle V \rangle_{\text{kanonisch}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \left\langle q_i \frac{\partial V}{\partial q_i} \right\rangle_{\text{kanonisch}} = \frac{1}{2} k_B T \cdot N$$

$\rightsquigarrow$ potentielle Energie per Freiheitsgrad ist $\frac{1}{2} k_B T$.

Speziell für die harmonisch gebundenen Teilchen gilt

$$\left\langle \underbrace{\frac{1}{2} m_i \omega_i^2 q_i^2}_{\text{potentielle Energie des Teilchens } i} \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T$$



Figure B.7.1

Entsprechend folgt für die kinetische Energie

$$\begin{aligned} \left\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\rangle_{\text{kanonisch}} &= \left\langle \frac{1}{m_i} p_i^2 \right\rangle = k_B T \\ \rightsquigarrow \left\langle \underbrace{\frac{1}{2 m_i} p_i^2}_{\text{kinetische Energie des Teilchens } i} \right\rangle &= \frac{1}{2} k_B T \end{aligned}$$

Dies führt zum

Definition 21 (Klassischer Gleichverteilungssatz)
Jeder Freiheitsgrad, der quadratisch in die Hamiltonfunktion eingeht, liefert einen Beitrag $\frac{1}{2} k_B T$ zur mittleren Energie.

$$h_v = \underbrace{\frac{1}{2M} \vec{p}_v^2}_{\text{Translation}} + \underbrace{\frac{1}{2\Theta} \left(\frac{p_\phi^2}{\sin^2 \theta} + p_\theta^2 \right)}_{\text{Rotation}} + \underbrace{\left(\frac{p_\xi^2}{2m_r} + \frac{m_r \omega^2 \xi^2}{2} \right)}_{\text{Vibration}}$$

mit M = Gesamtmasse, m_r = reduzierte Masse, Θ = Trägheitsmoment, ϕ, θ = Drehwinkel.

$\rightsquigarrow$ quadratische Freiheitsgrade: $p_x, p_y, p_z, \theta, \phi, \xi, p_\xi$

$$\Rightarrow E = \frac{7}{2} N k_B T$$

Anmerkung: Einige dieser Freiheitsgrade sind bei niedrigen Temperaturen eingefroren $\rightsquigarrow$ Quanteneffekte.

Anwendungen:

1. Einatomiges ideales Gas

$$H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2m} p_i^2$$

$\rightsquigarrow 3N$ Freiheitsgrade

$\rightsquigarrow$ Energie $E = \langle E_{kin} \rangle = \frac{3}{2} N k_B T$ (kalorische Zustandsgleichung)

2. Zweiatomiges ideales Gas

$$H = \sum_{v=1}^N h_v$$

mit h_v = Energie des Moleküls v

Freiheitsgrade: $\left. \begin{array}{l} \text{Translation} \\ \text{Rotation} \\ \text{Vibration} \end{array} \right\}$

3. Regel von Dulong-Petit (Festkörper)

Klassisch gesehen ist ein Festkörper ein System von harmonisch an ihre Gleichgewichtslage gebundene Teilchen mit je 6 quadratischen Freiheitsgraden.



Figure B.7.2

$$\Rightarrow E = 3N k_B T$$

B.8 Die Gibbs Entropie

B.8.1 Herleitung

Wir betrachten ein Ensemble aus $\mathcal{N}$ Kopien (Replicas) eines Systems, die untereinander im Gleichgewicht sind; die Kopien tauschen untereinander Energie aus, als Ganzes bilden sie ein abgeschlossenes System.

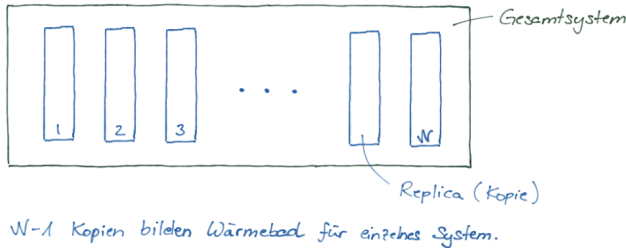


Figure B.8.1

Wir betrachten nun die Zahl n_r der Systeme im Mikrozustand r . Es gilt:

$$\sum_r n_r = \mathcal{N}$$

sowie

$$\sum_r n_r \cdot E_r = E$$

Für sehr große $\mathcal{N}$ ist $p_r = \frac{n_r}{\mathcal{N}}$ etwa die kanonische Verteilung. Die Entropie des Gesamtsystems ist

$$\begin{aligned} \ln \Omega_{\mathcal{N}} &= \ln \frac{\mathcal{N}!}{\prod_r n_r!} = \frac{\mathcal{N}!}{\prod_r (\mathcal{N} p_r)!} \\ &\approx \mathcal{N} \ln \mathcal{N} - \sum_r (p_r \mathcal{N}) \ln(p_r \mathcal{N}) \\ &= \mathcal{N} (\ln \mathcal{N} - \sum_r p_r \ln(p_r \mathcal{N})) \\ &= \mathcal{N} (\ln \mathcal{N} - \sum_r p_r \ln p_r - \underbrace{\sum_r p_r \ln \mathcal{N}}_{=1}) \\ &= -\mathcal{N} \sum_r p_r \ln p_r \end{aligned}$$

Für ein einzelnes System ist damit die Entropie

Definition 22 (Gibbs-Entropie)

$$\sigma = -\sum_r p_r \ln p_r$$

B.8.2 Verallgemeinerung der Entropie

Die **Gibbs-Entropie** verallgemeinert die Boltzmann-Entropie

$$\sigma_{\text{Gibbs}} = -\sum_r \frac{1}{\Omega_{\lambda}(E)} \ln \frac{1}{\Omega_{\lambda}(E)} = \ln \Omega_{\lambda}(E)$$

für $p_r = \frac{1}{\Omega_{\lambda}(E)} = \text{konst.}$

auf **beliebige Makrozustände** (mit variierenden p_r).

Die Gibbs-Entropie ist auch für Systeme **außerhalb des Gleichgewichts** wohldefiniert.

Die Gibbs-Entropie kann darüber hinaus als Maß interpretiert werden, welches angibt, über wieviele Ereignisse p_r "ausgebreitet" ist und spielt in diesem Zusammenhang eine zentrale Rolle in der **Informationstheorie** ($\leadsto$ **Shannon-Entropie**).

Die **quantenmechanische** Verallgemeinerung der Gibbs-Entropie ist die **von Neumann-Entropie**

$$\sigma = -\text{Tr}(\rho \ln \rho)$$

mit Dichtematrix ρ .

Für die Boltzmann-Verteilung $p_r = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_r}$ erhalten wir

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{Gibbs}} &= -\sum_r p_r \ln p_r = \frac{1}{Z} \sum_r e^{-\beta E_r} (\beta E_r + \ln Z) \\ &= \beta \underbrace{\langle E \rangle}_{\langle E \rangle = -\partial_{\beta} \ln Z} + \ln Z \\ &= \beta^2 \left(-\frac{1}{\beta} \partial_{\beta} \ln Z + \frac{1}{\beta^2} \ln Z \right) = \beta^2 \partial_{\beta} \left(-\frac{1}{\beta} \ln Z \right) \end{aligned}$$

B.8.3 Übereinstimmung mit Boltzmann-Entropie im Gleichgewicht

Die Gibbs-Entropie stimmt mit der Boltzmann-Entropie am Sattelpunkt E^* überein

$$\begin{aligned} Z &= \sum_r e^{-\beta E_r} = \sum_E e^{\sigma(E) - \beta E} \\ &= \int \frac{d\tilde{E}}{\Delta \tilde{E}} \exp \left(N(\tilde{\sigma}(E) - \beta \tilde{E}) \right) \\ &\text{mit Maximum bei } \left. \frac{d\tilde{\sigma}}{d\tilde{E}} \right|_{\tilde{E}^*} = \beta \\ &\approx \exp \left(N(\tilde{\sigma}(E^*) - \beta \tilde{E}^*) \right) \end{aligned}$$

$$\leadsto \ln Z = \sigma(E^*) - \beta E^*$$

$$\leadsto \sigma_{\text{Boltzmann}}(E^*) = \beta E^* + \ln Z = \sigma_{\text{Gibbs}}$$

B.8.4 Verteilung mit maximaler Gibbs-Entropie

Die Verteilung mit maximaler Gibbs-Entropie ist die Boltzmann-Verteilung.

Um dies zu sehen, maximieren wir $\ln \Omega_{\mathcal{N}}$ unter den Randbedingungen

$$\sum_r n_r = \mathcal{N} \quad \text{und} \quad \sum_r n_r E_r = E$$

$$\rightsquigarrow \frac{\partial}{\partial n_r} \left\{ \ln \frac{\mathcal{N}!}{\prod_{r'} n_{r'}!} - \alpha \left(\sum_{r'} n_{r'} - \mathcal{N} \right) - \beta \left(\sum_{r'} n_{r'} E_{r'} - E \right) \right\} = 0$$

mit Lagrange-Multiplikatoren α, β

$$\rightsquigarrow \underbrace{\frac{\partial}{\partial n_r} \ln \frac{1}{n_r!}}_{= -\frac{\partial}{\partial n_r} n_r! = -\frac{\partial}{\partial n_r} (n_r \ln n_r) = -\ln n_r - 1} - \alpha - \beta E_r = 0$$

$$\rightsquigarrow -\ln n_r + 1 - \alpha - \beta E_r = 0$$

$$\rightsquigarrow n_r = e^{1-\alpha-\beta E_r} \propto e^{-\beta E_r}$$

B.9 Das großkanonische Ensemble

Wir betrachten nunmehr ein System, das mit einem Reservoir nicht nur Energie sondern auch **Teilchen austauschen** kann. Bisher hatten wir Systeme mit einer festen Zahl N von Teilchen betrachtet und daher N als Parameter unterdrückt.

$$\Omega_N(E) = \Omega(E, N)$$

Zahl der Mikrozustände mit
Energie zwischen $E - \Delta E$ und E
und N Teilchen

(Neben der Teilchenzahl haben wir auch das Volumen als expliziten Parameter unterdrückt.)

In vielen Systemen ist die Teilchenzahl aber keine Erhaltungsgröße, sondern eine fluktuierende Größe. Man denke etwa an die Diffusion von Teilchen über eine (semi-)permeable Membran oder den Austausch von Teilchen mit der Atmosphäre.

Um diese Situation einer fluktuierenden Teilchenzahl zu erfassen, benötigen wir keinen neuen konzeptionellen Zugang, sondern können vielmehr die vorhandenen anwenden.

Wir betrachten nun verschiedene Situationen:

B.9.1 Austausch von Energie und Teilchen

Wir betrachten zwei Systeme mit Energien E_1, E_2 und Teilchenzahl N_1, N_2 .

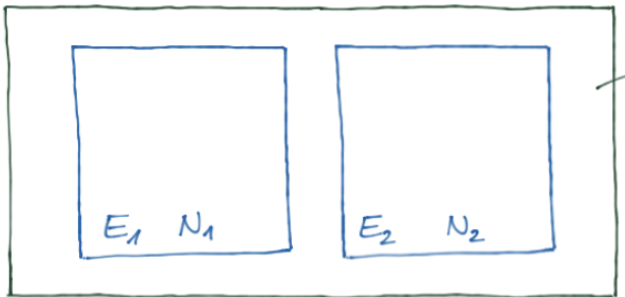


Figure B.9.1. Gesamtsystem (abgeschlossen) mit den Erhaltungsgrößen $E = E_1 + E_2$ und $N = N_1 + N_2$

Zunächst seien die beiden Systeme isoliert, dann können sie über eine Membran Energie und Teilchen austauschen.

Für die Zahl der Mikrozustände des Gesamtsystems gilt

$$\Omega(E_1, E, N_1, N) = \binom{N}{N_1} \cdot \Omega_1(E_1, N_1) \cdot \Omega_2(E - E_1, N - N_1)$$

Der Faktor $\binom{N}{N_1} = \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!}$ muss hier hinzugefügt werden, da bei der Aufteilung der N Teilchen in N_1 und N_2 die Teilchen ununterscheidbar vertauscht werden können.

Welche Teilchenzahl N_1 stellt sich ein?

$\rightsquigarrow$ Bei welcher Teilchenzahl N_1 wird die Entropie maximiert?

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial \Omega}{\partial N_1} = \frac{\partial}{\partial N_1} \left(\frac{\Omega_1}{N_1!} \right) \frac{N!}{N_2!} \Omega_2 \\ &\quad - \frac{N!}{N_1!} \Omega_1 \frac{\partial}{\partial N_2} \left(\frac{\Omega_2}{N_2!} \right) \left| \times \frac{1}{\Omega_1 \Omega_2} \frac{N_1! N_2!}{N!} \right| \\ \Leftrightarrow 0 &= \frac{N_1!}{\Omega_1} \frac{\partial}{\partial N_1} \left(\frac{\Omega_1}{N_1!} \right) - \frac{N_2!}{\Omega_2} \frac{\partial}{\partial N_2} \left(\frac{\Omega_2}{N_2!} \right) \\ &= \frac{\partial}{\partial N_1} \ln \frac{\Omega_1}{N_1!} - \frac{\partial}{\partial N_2} \ln \frac{\Omega_2}{N_2!} \\ &= \underbrace{\frac{\partial}{\partial N_1} \sigma_1}_{-\frac{\mu_1}{k_B T_1}} - \frac{\partial}{\partial N_2} \sigma_2 \\ &= -\frac{\mu_1}{k_B T_1} + \frac{\mu_2}{k_B T_2} \end{aligned}$$

Hierbei haben wir eine neue Größe, das **chemische Potential** μ , eingeführt. Das chemische Potential beschreibt, wie sich die Entropie mit der Teilchenzahl ändert. Der zusätzliche **Faktor** $\frac{1}{T}$ in dieser Definition ist eine Konvention, die dem chemischen Potential die **Einheit einer Energie** gibt.

Teilchen fließen von einem System mit hohem chemischen Potential zu einem System mit niedrigem chemischen Potential (vgl. Energiefluss durch Temperaturunterschied). Im Gleichgewicht gilt

$$\Rightarrow \frac{\partial \sigma_1}{\partial N_1} = \frac{\partial \sigma_2}{\partial N_2} \Leftrightarrow \frac{\mu_1}{T_1} = \frac{\mu_2}{T_2}$$

B.9.2 Kopplung an ein (Energie + Teilchen)-Reservoir

Wir betrachten ein System 1, das mit einem Reservoir Energie **und** Teilchen austauschen kann. Für diese Situation wollen wir ein statistisches Ensemble definieren, in dem nicht nur die Energie E_1 sondern auch die Teilchenzahl N_1 fluktuieren.

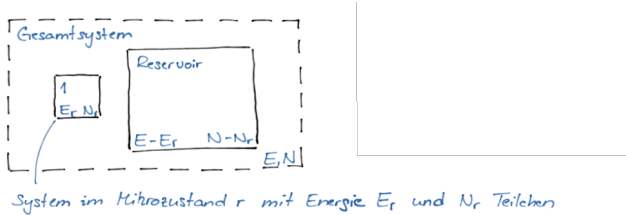


Figure B.9.2. Abgeschlossenes Gesamtsystem $\rightsquigarrow E, N$ konstant. $E_r \ll E$ und $N_r \ll N$

Wie bei der Herleitung des kanonischen Ensembles betrachten wir die Wahrscheinlichkeit, dass System 1 sich im Mikrozustand r befindet, wenn alle Mikrozustände des Gesamtsystems mit Energie E und Teilchenzahl N gleichwahrscheinlich sind (Gleichgewicht des abgeschlossenen Gesamtsystems).

$$p_r = \frac{1 \cdot \Omega_{\text{Reservoir}}(E - E_r, N - N_r)}{\Omega(E, N)}$$

(Vgl. kanonisches Ensemble, B.5)

Nun gilt auch hier (analog zum kanonischen Ensemble):

$$\ln \Omega_R(E - E_r, N - N_r) \stackrel{\text{Taylor}}{\approx} \ln \Omega_R(E, N) - \underbrace{\left(\frac{\partial \ln \Omega_R}{\partial E} \right)}_{\frac{1}{k_B T}} E_r - \underbrace{\left(\frac{\partial \ln \Omega_R}{\partial N} \right)}_{-\frac{\mu}{k_B T}} N_r$$

Damit haben wir

$$p_r \propto e^{-\beta(E_r - \mu N_r)}$$

Die Normierung legt die Proportionalitätskonstante fest

Definition 23 (Großkanonisches Ensemble) Es ergibt sich die **Verteilung**

$$p_r = \frac{1}{Y(\beta, \mu)} e^{-\beta(E_r - \mu N_r)}$$

mit **großkanonischer Zustandssumme**

$$Y(\beta, \mu) = \sum_r e^{-\beta(E_r - \mu N_r)}$$

Die Summe über Mikrozustände r summiert jetzt über

Mikrozustände mit unterschiedlichen Teilchenzahlen

$$\begin{aligned} Y(\beta, \mu) &= \sum_r e^{-\beta(E_r - \mu N_r)} = \sum_N \underbrace{\sum_{r:N} e^{-\beta E_r + \mu \beta N}}_{\text{Zustände mit fixer Teilchenzahl } N} \\ &= \sum_N \underbrace{Z(\beta)}_{\text{kanonische Zustandssumme}} \cdot (e^{\mu \beta})^N \end{aligned}$$

mit **Fugazität** $z = e^{\mu \beta}$

$$\rightsquigarrow Y(\beta, \mu) = \sum_N Z(\beta) \cdot z^N$$

Beispiel: Ideales Gas im großkanonischen Ensemble (klassisch)

$$\begin{aligned} Y(\beta, \mu) &= \sum_{N=0}^{\infty} \underbrace{Z(\beta, N)}_{\text{kanonische Zustandssumme}} \cdot e^{\beta \mu N} \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} [Z_1(\beta)]^N \cdot z^N \\ &= \exp(z \cdot Z_1(\beta)) = \exp\left(\frac{V \cdot e^{\beta \mu}}{\lambda^3}\right) \end{aligned}$$

Wir werden später explizit zeigen, dass dieses Ensemble dieselben Observablen $E(T), \dots$ liefert wie das kanonische Ensemble.

Erwartungswerte von E_r und N_r lassen sich aus Ableitungen von $\ln Y(\beta, \mu)$ nach der inversen Temperatur β bzw. des chemischen Potentials μ berechnen.

$$\begin{aligned} \langle N_r \rangle_{\text{großkanonisch}} &= \frac{\sum_r N_r \cdot e^{-\beta E_r} \cdot z^{N_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r} \cdot z^{N_r}} \\ &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Y(\beta, \mu) = k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Y(\beta, \mu) \\ \langle E_r \rangle_{\text{großkanonisch}} &= \frac{\sum_r E_r \cdot e^{-\beta E_r} \cdot z^{N_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r} \cdot z^{N_r}} \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Y(\beta, \mu) + \mu \langle N_r \rangle \end{aligned}$$

Die Fluktuationen um diese Mittelwerte sind wieder klein $\rightsquigarrow$ scharfe Verteilung (analog zum kanonischen Ensemble).

B.9.3 Zusammenfassung - statistische Ensemble

Ensemble	Statistik
mikrokanonisch	$\Omega(E, V, N) = \sum_r 1$
kanonisch	$Z(T, V, N) = \sum_r e^{-\beta E_r}$ $= \sum_E \Omega(E, V, N) e^{-\beta E}$
großkanonisch	$Y(T, V, \mu) = \sum_r e^{-\beta(E_r - \mu N_r)}$ $= \sum_N Z(T, V, N) e^{\beta \mu N}$

Der Übergang der einzelnen Größen erfolgt mittels Laplace-Transformation

$$\Omega(E, V, N) \xrightarrow[\text{Transformation}]{\text{Laplace-}} Z(T, V, N) \xrightarrow[\text{Transformation}]{\text{Laplace-}} Y(T, V, \mu)$$

mit **Laplace-Transformation**

$$f(x) \rightarrow \int_0^\infty dx e^{-px} f(x) = g(p)$$

Ende Woche 5

B.10 Ideale Quantengase

Wir haben in unseren Betrachtungen zum idealen Gas an verschiedenen Stellen schon bemerkt, dass wir **Quanteneffekte** nur teilweise (etwa bei der Einführung des $\frac{1}{N!}$ Vorfaktors) oder unzureichend (etwa bei großen thermischen Wellenlängen $\lambda^3 \sim V$) in unseren Rechnungen berücksichtigt haben. Dies wollen wir an dieser Stelle korrigieren und ideale (= nicht-wechselwirkende) Quantengase von Bosonen und Fermionen vollumfassend beschreiben.

B.10.1 Bosonen und Fermionen

B.10.1.1 Symmetrie der Wellenfunktion unter Permutationen

In der Quantenmechanik hat die **Ununterscheidbarkeit** identischer Teilchen physikalische Konsequenzen, die weit über den Korrekturfaktor $\frac{1}{N!}$ in der klassischen Zustandssumme hinausgehen.

Ein quantenmechanisches **N-Teilchen-System** wird beschrieben durch die **Wellenfunktion**

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, t)$$

Vertauschung zweier Teilchen durch den **Permutationsoperator**

$$P_{mn} \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_m, \dots, \vec{r}_n, \dots, \vec{r}_N, t) = \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n, \dots, \vec{r}_m, \dots, \vec{r}_N, t)$$

Aus der Ununterscheidbarkeit folgt

$$|P_{mn} \psi|^2 = |\psi|^2$$

$$\leadsto P_{mn} \psi = e^{i\alpha} \psi$$

mit Phase α .

Außerdem gilt für eine doppelte Permutation: (Einheitsoperator)

$$(P_{mn})^2 = \mathbb{1}$$

Zusammen folgt für die Phase

$$\alpha = 0 \quad \text{und} \quad \alpha = \pi$$

$$\Rightarrow e^{i\alpha} = \pm 1$$

$\alpha = 0$ Wellenfunktion ist **symmetrisch**,

Teilchen sind **Bosonen**

(S. N. Bose, 1924; P. A. M. Dirac, 1926)

$\alpha = \pi$ Wellenfunktion ist **antisymmetrisch**

Teilchen sind **Fermionen**

(E. Fermi, 1926)

bei α : "Anyonen" existieren als Anregungen in 2D Elektronengas

$\leadsto$ fraktioneller Quanten-Hall-Effekt

(R. B. Laughlin, 1983)

Wir betrachten nun speziell ein System von **nicht-wechselwirkenden, identischen** Teilchen ("ideales Gas" im allgemeinen Sinne) mit Hamilton-Operator

$$H = \sum_{v=1}^N \underbrace{h_v}_{\text{Einteilchen-Operator}}$$

Die **Eigenfunktionen** des Einteilchen-Operators h seien

$$h \varphi_\mu(\vec{r}) = \underbrace{\varepsilon_\mu}_{\text{Einteilchen-Energie}} \varphi_\mu(\vec{r})$$

Dann ist jede Linearkombination von **Produktzuständen** ein Eigenzustand des N -Teilchen-Hamiltonians H

$$\psi = \varphi_{\mu_1}(\vec{r}_1) \cdot \underbrace{\varphi_{\mu_2}(\vec{r}_2)}_{\text{Teilchen \# 2 in Zustand } \mu_2} \cdots \varphi_{\mu_N}(\vec{r}_N)$$

$$\leadsto H \psi = \sum_{v=1}^N \underbrace{h_v}_{h_v \text{ wirkt nur auf Teilchen } v \text{ bei } \vec{r}_v} \prod_{k=1}^N \varphi_{\mu_k}(\vec{r}_k) = \sum_{v=1}^N \varepsilon_{\mu_v} \cdot \psi$$

Eine **allgemeine** Linearkombination von Produktzuständen ist aber weder symmetrisch noch antisymmetrisch.

B.10.1.2 Symmetrisierter Produktzustand

Sei $\pi(1), \pi(2), \dots, \pi(N)$ eine **Permutation** der Zahlen $1, 2, \dots, N$. (Es gibt $N!$ derartige Permutationen)
Dann ist der symmetrisierte Produktzustand aus Einteilchenzuständen $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_N$ gegeben durch

Definition 24 (Symmetrisierter Produktzustand)

$$\psi_S(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{\pi} \varphi_{\mu_{\pi(1)}}(\vec{r}_1) \cdots \varphi_{\mu_{\pi(N)}}(\vec{r}_N)$$

Normierungsfaktor *Summe über alle Permutationen*

Falls alle μ_i verschieden sind, ist der Normierungsfaktor $\mathcal{N} = \sqrt{N!}$.

ψ_S ist ein möglicher Zustand für N Bosonen.

B.10.1.3 Antisymmetrisierter Produktzustand

Jede Permutation π lässt sich aus elementaren Vertauschungen zusammensetzen. Das **Vorzeichen** einer Permutation ist

$$\text{sgn}(\pi) = \begin{cases} +1 & \text{gerade Zahl an Vertauschungen} \\ -1 & \text{ungerade Zahl an Vertauschungen} \end{cases}$$

Der antisymmetrisierte Produktzustand ist dann

Definition 25 (Antisymmetrisierter Produktzustand)

$$\begin{aligned} \psi_A(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) &= \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{\pi} \text{sgn}(\pi) \varphi_{\mu_{\pi(1)}}(\vec{r}_1) \cdots \varphi_{\mu_{\pi(N)}}(\vec{r}_N) \\ &= \frac{1}{\mathcal{N}} \det \begin{pmatrix} \varphi_{\mu_{\pi(1)}}(\vec{r}_1) & \cdots & \varphi_{\mu_{\pi(N)}}(\vec{r}_1) \\ \vdots & & \vdots \\ \varphi_{\mu_{\pi(1)}}(\vec{r}_N) & \cdots & \varphi_{\mu_{\pi(N)}}(\vec{r}_N) \end{pmatrix} \end{aligned}$$

mit Slater-Determinante und $\mathcal{N} = \sqrt{N!}$

Daraus folgt unmittelbar das **Pauli-Prinzip**

$$\text{oder } \left. \begin{matrix} \vec{r}_i = \vec{r}_j \\ \mu_i = \mu_j \end{matrix} \right\} \rightsquigarrow \psi_A = 0 \quad \text{für } i \neq j$$

Zwei Fermionen können nicht den gleichen Zustand besetzen.

Beispiel: $N = 2$

$$\psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) + \varphi_1(\vec{r}_2) \varphi_2(\vec{r}_1))$$

$$\psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) - \varphi_1(\vec{r}_2) \varphi_2(\vec{r}_1))$$

Insbesondere gilt für die Wahrscheinlichkeit, beide Teilchen am **selben Ort** anzutreffen

$$|\psi_A(\vec{r}, \vec{r})|^2 = 0 \quad \text{stat. Abstoßung}$$

$$|\psi_S(\vec{r}, \vec{r})|^2 = 2 \cdot \underbrace{|\varphi_1(\vec{r})|^2 \cdot |\varphi_2(\vec{r})|^2}_{\text{Wahrscheinlichkeit für unterscheidbare Teilchen}} \quad \text{stat. Anziehung!}$$

Wahrscheinlichkeit für unterscheidbare Teilchen

B.10.1.4 Spin-Statistik-Theorem

(Lüders + Zumino, 1958)

Teilchen mit **ganzzahligem** Spin sind **Bosonen**.

Teilchen mit **halbzahligem** Spin sind **Fermionen**.

Plausibilitätsargument (Feynman)

(i) Eigenfunktion der z -Komponente des Drehimpulses (l , Quantenzahl m)

$$Y_{lm} \sim e^{im\varphi} \quad m = -l, -l+1, \dots, +l$$

Kugelflächenfunktion

Drehung um 2π :

$$\varphi \mapsto \varphi + 2\pi$$

$$e^{im\varphi} \mapsto e^{im(\varphi+2\pi)} = \begin{cases} +e^{im\varphi} & \text{falls } m, l \text{ ganzzahlig} \\ -e^{im\varphi} & \text{falls } m, l \text{ halbzahlig} \end{cases}$$

halbzahlig: Eigenfunktion für halbzahligen Drehimpuls (= Spin) $\rightsquigarrow$ Wellenfunktion ändert bei Drehung um 2π ihr Vorzeichen.

(ii) Vertauschung zweier (identischer) Teilchen entspricht einer Drehung eines Teilchens um 2π .

B.10.2 Fermi-Dirac und Bose-Einstein-Verteilung

Wir wollen nun ein Gas aus Fermionen mit Spin $\frac{1}{2}$ oder Bosonen mit ganzzahligem Spin betrachten. Unser erster Schritt in diese Richtung ist eine effektive Beschreibung eines Mikrozustands. Hierzu führen wir die sogenannte Besetzungszahldarstellung ein.

B.10.2.1 Besetzungszahldarstellung

Die Zustände ψ_S und ψ_A sind eindeutig festgelegt durch die Angabe, welche Einteilchen-Zustände μ mit wievielen Teilchen besetzt sind:

$$\psi_S, \psi_A \mapsto |\{n_\mu\}\rangle = |n_1, n_2, \dots\rangle$$

$\rightsquigarrow n_\mu = \text{Anzahl der Teilchen im Zustand } \mu$

$n_\mu = 0 \text{ oder } 1 \text{ f\"ur Fermionen (Pauli-Prinzip)}$

$n_\mu = 0, 1, 2, \dots, N \text{ f\"ur Bosonen}$

(i) $\sum_\mu n_\mu = N$

Die Energie des Zustands ist dann

(ii) $H |n_1, n_2, \dots\rangle = \sum_\mu \varepsilon_\mu n_\mu$

Auf der Basis von (i) und (ii) kann die Thermodynamik großkanonisch entwickelt werden.

B.10.2.2 Die großkanonische Zustandssumme

Wir summieren über Mikrozustände mit beliebiger Teilchenzahl N , d.h. über alle von der Teilchen-Statistik (Bosonen vs. Fermionen) erlaubten Kombinationen der Besetzungszahlen $\{n_j\}$

$$\begin{aligned} Y(\beta, \mu) &= \sum_{n_1} \sum_{n_2} \sum_{n_3} \dots \underbrace{e^{-\beta(\sum_j n_j \varepsilon_j - \mu \sum_j n_j)}}_{\prod_j \exp\{-\beta n_j(\varepsilon_j - \mu)\}} \\ &= \prod_j \underbrace{\sum_{n_j} \left(e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)} \right)^{n_j}}_{\text{Zustandssumme } Y_j \text{ des Zustandes } j} = \prod_j Y_j \end{aligned}$$

Mit dieser Zustandssumme Y_j für einen Zustand j

$$Y_j = \sum_{n_j} \left(e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)} \right)^{n_j}$$

können wir nun weiterarbeiten. Unabhängig von der Teilchen-Statistik können wir damit die mittlere Besetzungszahl des Zustandes j berechnen

$$\begin{aligned} \langle n_j \rangle &= k_B T \cdot \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Y_j \\ &\rightarrow \text{Gesamtteilchenzahl } N = \sum_j \langle n_j \rangle \end{aligned}$$

Abhängig von der Teilchen-Statistik können wir Y_j weiter auswerten:

(i) **Fermionen** $n_j = 0, 1$

$$\begin{aligned} \rightsquigarrow Y_j &= 1 + e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)} \\ \rightsquigarrow \langle n_j \rangle &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \left(1 + e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)} \right) \\ &= \frac{e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)}}{1 + e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)}} \end{aligned}$$

Definition 26 (Fermi-Dirac-Verteilung)

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

(ii) **Bosonen** $n_j = 0, 1, 2, \dots$

$$\begin{aligned} \rightsquigarrow Y_j &= \sum_{n_j=0}^{\infty} \left(e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)} \right)^{n_j} \text{ geometrische Reihe} \\ &= \frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)}} \\ \rightsquigarrow \langle n_j \rangle &= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \left(1 - e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)} \right) \\ &= \frac{e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)}}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)}} \end{aligned}$$

Definition 27 (Bose-Einstein-Verteilung)

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

B.10.3 Das ideale Fermi-Gas

Wir wollen den speziellen Fall nicht-wechselwirkender Fermionen, das ideale Fermi-Gas, genauer betrachten.

B.10.3.1 Grundzustand ($T = 0$)

Für $T \rightarrow 0$ ($\beta \rightarrow \infty$) wird die mittlere Besetzungszahl zur Stufenfunktion

$$\langle n_j \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_j - \mu)} + 1} \xrightarrow{\beta \rightarrow \infty} \begin{cases} +1 & \varepsilon_j < \mu \\ 0 & \varepsilon_j > \mu \end{cases}$$

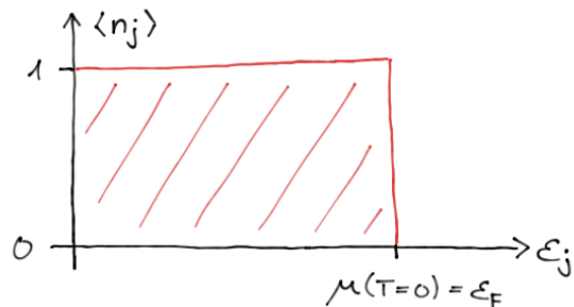


Figure B.10.1

Alle Zustände bis zur **Fermi-Energie** ϵ_F ("Fermi-Kante") sind besetzt. Diese Zustände bilden die "Fermi-Kugel" im Impulsraum

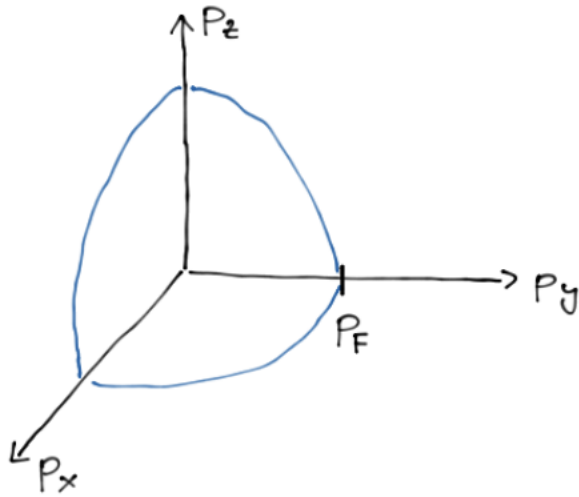


Figure B.10.2

$$\epsilon_F = \frac{1}{2m} p_F^2$$

Fermi-Energie

$$p_F = \hbar \cdot k_F$$

Fermi-Impuls

Jedes Teilchen besetzt einen Zustand (Pauli-Prinzip)

$$\begin{aligned} \rightsquigarrow N &= \underbrace{(2S+1)}_{\text{Spin-Entartung}} \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int_{|\vec{p}| \leq p_F} d^3\vec{p} \\ &= (2S+1) \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \cdot \underbrace{\frac{4\pi}{3} p_F^3}_{\text{Kugelvolumen}} \end{aligned}$$

Damit ergibt sich für den Fermi-Impuls p_F

$$\rightsquigarrow p_F = \left(\frac{6\pi^2}{2S+1} \right)^{\frac{1}{3}} \hbar \rho^{\frac{1}{3}}$$

mit Teilchendichte $\rho = \frac{N}{V}$.

$$\rightsquigarrow \epsilon_F = \left(\frac{6\pi^2}{2S+1} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{\hbar^2}{2m} \rho^{\frac{2}{3}}$$

Beispiel: Leitungselektronen in Na

$$\rho \simeq 2.5 \cdot 10^{28} \frac{1}{m^3}$$

$\rightsquigarrow$ Fermigeschwindigkeit (nicht-relativistisch)

$$v_F = \frac{1}{m} p_F = 1.1 \cdot 10^6 \frac{m}{s}$$

$\rightsquigarrow$ Fermi-Temperatur

$$T_F = \frac{\epsilon_F}{k_B} \simeq 36000 K$$

$$\epsilon_F = 3.1 eV$$

Gesamtenergie im Grundzustand

$$\begin{aligned} E &= \sum_{|\vec{p}| \leq p_F} \frac{\vec{p}^2}{2m} = (2S+1) \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int_{|\vec{p}| \leq p_F} d^3\vec{p} \frac{\vec{p}^2}{2m} \\ &= (2S+1) \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} 4\pi \frac{1}{2m} \underbrace{\int_0^{p_F} dp p^4}_{\frac{p_F^5}{5}} \\ &= \frac{(2S+1)V}{20\pi^2 m \hbar^3} p_F^5 = \frac{3}{5} \epsilon_F \cdot N \\ \rightsquigarrow E(T=0, V, N) &= \frac{3}{5} \left(\frac{6\pi^2}{2S+1} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{N^{\frac{5}{3}}}{V^{\frac{2}{3}}} \end{aligned}$$

(kalorische Zustandsgleichung bei $T=0$)

B.10.3.2 Tiefe Temperaturen ($T > 0$)

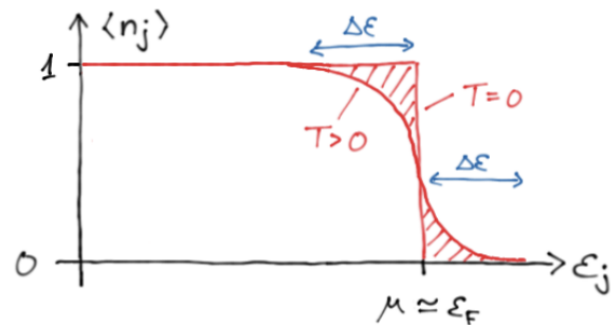


Figure B.10.3. Qualitatives Bild: "Fermi-Kante schmilzt ab".

Thermische Anregungen bringen Teilchen aus dem Energiebereich $\epsilon_F - \Delta\epsilon \leq \epsilon_j \leq \epsilon_F$ in den Bereich $\epsilon_F \leq \epsilon_j \leq \epsilon_F + \Delta\epsilon \rightsquigarrow \Delta\epsilon \simeq k_B T$.

Der Bruchteil der angeregten Teilchen ist

$$\frac{\Delta N}{N} \simeq \frac{\Delta\epsilon}{\epsilon_F} = \frac{k_B T}{\epsilon_F} \rightsquigarrow \Delta N \simeq \frac{k_B T}{\epsilon_F} \cdot N$$

Die Energieerhöhung pro Teilchen $\Delta\epsilon \simeq k_B T$ führt zu einer Erhöhung der Gesamtenergie

$$\begin{aligned} E(T) - E(T=0) &= E - \frac{3}{5} \epsilon_F N \simeq k_B T \cdot \Delta N \\ &\simeq \frac{(k_B T)^2}{\epsilon_F} \cdot N \end{aligned}$$

Fermi-Gase haben eine vergleichsweise **niedrige Wärmekapazität** – nur Teilchen nahe der Fermi-Kante können bei Erhöhung der Temperatur in ein höheres Energieniveau wechseln (weit unter der Fermi-Kante sind alle Energieniveaus besetzt, weit darüber gibt es keine besetzten Zustände).

Definition 28 (Wärmekapazität)

$$C_v = \frac{\partial E}{\partial T}$$

$$\rightsquigarrow C_v \simeq \frac{k_B^2 T}{\epsilon_F} \cdot N$$

$\rightsquigarrow$ verschwindet linear in T .

B.10.4 Zusammenfassung Verteilungen

Fermionen: Fermi-Dirac-Verteilung

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

Allgemein: Maxwell-Boltzmann-Verteilung

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

Bosonen: Bose-Einstein-Verteilung

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

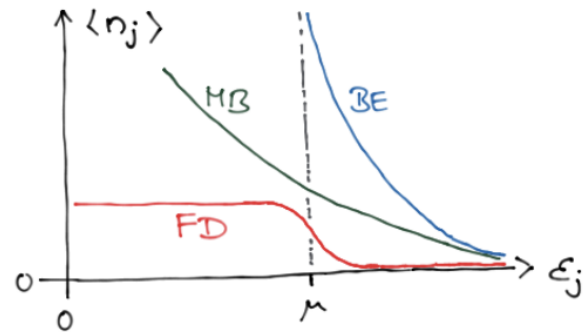


Figure B.10.4

Für sehr kleine Teilchendichten $\langle n_j \rangle \ll 1$ "spüren" die Teilchen nicht, ob es sich um Bosonen oder Fermionen handelt, da meist kein, selten eins und sehr selten zwei Teilchen in einem Energieniveau sind.

$$\langle n_j \rangle = \frac{1}{\underbrace{e^{\beta(\epsilon_j - \mu)}}_{>1} \pm 1} \simeq e^{-\beta(\epsilon_j - \mu)}$$

Woche 6

Part C

Thermodynamik

"The laws of thermodynamics may easily be obtained from the principles of statistical physics, of which they are an incomplete expression." - J. W. Gibbs

In der Diskussion statistischer Ensemble haben wir gesehen, dass **Fluktuationen** der relevanten Observablen eines Systems **typischerweise klein** sind im Vergleich zu den entsprechenden Mittelwerten. Diese Fluktuationen können wir daher oft **vernachlässigen**.

Statt $\langle E_r \rangle_{\text{Ensemble}}$ als Funktion von z.B. T und N schreiben wir dann $E(T, N)$.

Beziehungen zwischen derartigen makroskopischen Größen wie Energie, Temperatur und Druck wurden im 19. Jahrhundert aufgestellt, ohne ihre mikroskopische Grundlage zu kennen. Diese Beziehungen bilden eine **phenomenologische Theorie** - die **Thermodynamik**.

Historische Motivation war das Verständnis von Wärmekraftmaschinen. Aus heutiger Sicht und in dieser Vorlesung werden wir nicht dem historischen Erkenntnisprozess folgen, sondern wir werden die Thermodynamik verstehen als **Grenzfall der statistischen Physik für große Systeme**.

C.1 Thermodynamik und Entropie

C.1.1 Mechanische vs. thermische Systeme

Wir vergleichen ein mechanisches System, z.B. eine Feder, mit einem thermischen System, z.B. ein Gas.

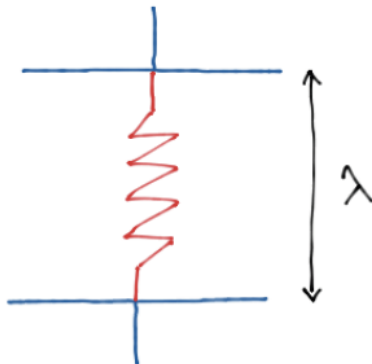


Figure C.1.1. Mechanischer Kolben mit definierter Energie bei Verschiebung λ um Gleichgewichtsposition λ_0
 $E = \frac{1}{2}k(\lambda - \lambda_0)^2 = E(\lambda)$

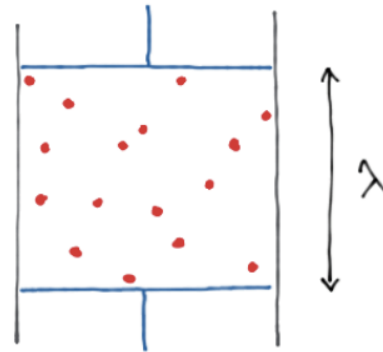


Figure C.1.2. Kolben mit Gas, feste Teilchenzahl mit variablem Volumen.

Prinzipiell unterscheiden sich die beiden Systeme durch die **Zahl der Freiheitsgrade**.

Das **mechanische** System lässt sich durch **wenige** und **extern kontrollierbare Freiheitsgrade** beschreiben: $E = E(\lambda)$.

Das **thermische** System hat neben einigen extern kontrollierbaren Parametern λ eine **große Zahl mikroskopischer Freiheitsgrade** q (charakterisiert durch Mikrozustände r), die wir nicht kontrollieren können. Daher kann die Energie des thermischen Systems **nicht als** $E(\lambda)$ geschrieben werden – und $E(\lambda, q)$ ist bei 10^{23} Freiheitsgraden keine Alternative. In der Suche nach einem weiteren Parameter hat die Thermodynamik die **Entropie** als ebensolchen gefunden.

Beispiel: Feder/Gas

Zyklisch wiederholte Veränderungen führen die Feder immer wieder durch dieselben Energien $E(\lambda(t))$.

Beim Gas ist dies nicht so. Die Kompression des Gases führt den Gasteilchen über Kollisionen mit dem Stempel Energie zu – Energie und Temperatur des Gases nehmen zu. Bei einer anschließenden sehr schnellen Dekompression, bei der sich der Stempel schneller als die Gasteilchen aus dem Gas hinausbewegt, sind hingegen keine Kollisionen involviert, sodass sich keine Änderung der Energie/Temperatur des Gases ergibt. In diesem zyklischen Prozess erhitzt sich das Gas also.

Eine naheliegende Parametrisierung mag daher $E(\lambda, T)$ sein. Wir erinnern uns, dass wir die Temperatur aber auch durch die Entropie ausdrücken können $T = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)^{-1}$ für eine gegebene Entropie $S(E)$.

Eine alternative Parametrisierung ist also $E(\lambda, S)$.

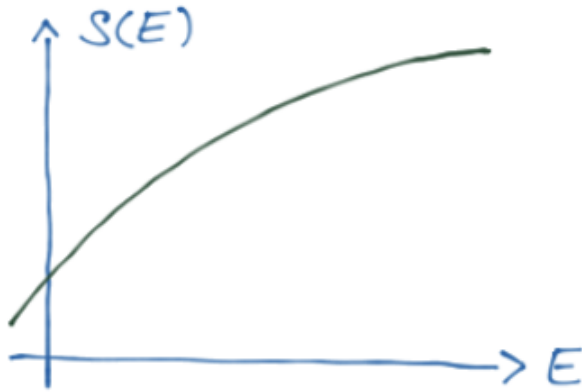


Figure C.1.3. Eindeutige Beziehung zwischen E und S lässt eine Umkehrung zu.

Wenn sich die Beziehung zwischen Entropie und Energie umkehren lässt, so ist für gegebene Energie E und Parameter λ auch die Entropie S bestimmt

$$S = S(E, \lambda)$$

Die Thermodynamik basiert auf der Annahme, dass eine solche zusätzliche Größe, die Entropie S , existiert, sodass die Energie eines thermischen Systems als $E(\lambda, S)$ geschrieben werden kann. (Dass **eine** solche Größe ausreicht, ist der Kern der Annahme. Dass eine solche Größe empirisch **notwendig** ist, hat das obige Beispiel gezeigt.)

Die Entropie $S(E, \lambda)$ haben wir im ersten Teil der Vorlesung (Kapitel 1) **mikroskopisch** definiert. In der Thermodynamik tritt die Entropie ohne mikroskopische Begründung auf. Stattdessen wurde ein **axiomatischer** Zugang gewählt. Dabei wurden die folgenden Axiome zur Charakterisierung der Entropiefunktion aufgestellt.

C.1.2 Entropie-Axiome

(Bezug zur statistischen Physik)

1. Es existieren Zustände eines Systems, die vollständig durch die Energie E und eine Reihe extensiver Parameter λ charakterisiert sind (Volumen, Teilchenzahl).

↪ Gleichgewichtszustände

2. Es existiert eine Funktion $S(E, \lambda)$, welche für diese Zustände definiert ist.

$$\hookrightarrow S(E, \lambda) = k_B \ln \Omega(E, \lambda)$$

($S = S(E, \lambda)$ fundamentale Gleichung der Thermodynamik.)

3. $S(E, \lambda)$ ist eine konkave Funktion der Argumente E, λ

$$S([1 - \alpha]x_1 + \alpha x_2) \geq (1 - \alpha)S(x_1) + \alpha S(x_2)$$

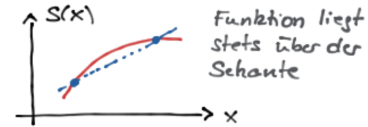


Figure C.1.4. Konkave Form

↪ Gleichgewicht zwischen zwei Teilsystemen erhöht die Entropie – ein System reduziert seine Entropie weniger als das andere die seine erhöht, wenn Energie (oder Teilchen) ausgetauscht werden.

4. Die Entropie ist additiv in Subsystemen.

Konstruiert man ein System aus n Subsystemen, gilt:

$$S(nE, n\lambda) = n \cdot S(E, \lambda)$$

↪ S, E, λ sind extensiv.

5. Die Entropie ist eine kontinuierliche, differenzierbare und monoton steigende Funktion von E . $\frac{\partial S}{\partial E}$ ist nicht negativ. ($S(E, \lambda)$ ist bei festem λ invertierbar.)

↪ Die Temperatur T ist nicht negativ.

6. Für Zustände mit $\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)^{-1} = 0$ ist $\frac{S}{N} = 0$ (3. Hauptsatz der Thermodynamik)

↪ Grundzustand ist nicht exponentiell entartet.

C.2 Arbeit und Wärme (1. Hauptsatz)

Arbeit und **Wärme** können beide zur **Änderung der Energie** eines Systems beitragen.

Arbeit: Energieänderung des Systems durch Änderung der äußeren Parameter λ bei gleichzeitiger thermischer Isolierung des Systems

↪ System verharrt in seinen Mikrozuständen, aber deren Energien $E_r(\lambda)$ ändern sich

Wärme: Energieübertrag bei konstanten äußeren Parametern λ

↪ Änderung der Mikrozustände des Systems, bzw. deren Verteilung

Historisch wurde die Wärme konzeptionell eingeführt, um die Energieerhaltung zu "retten": Alle externen Parameter sind unverändert, dennoch ändert sich die Energie. Daher wurde eine neue Art des Energieflusses eingeführt.

Man hielt Wärme zunächst für eine unbeobachtete Flüssigkeit, das "kalorische Fluidum".

Mikroskopisch ist Wärme die Änderung z.B. der kinetischen Energie eines Gases durch Kollisionen mit Teilchen eines anderen Systems



Figure C.2.1

In diesem Beispiel haben sich keine externen Parameter geändert, dennoch hat sich die Energie von System 1 verringert und jene von System 2 erhöht.

Diesen Energiefluss bezeichnen wir als **Wärme**.

C.2.1 1. Hauptsatz der Thermodynamik (Postulat)

In der Thermodynamik werden diese beiden Formen der Energieänderung im Postulat des ersten Hauptsatzes zusammengebracht

Definition 29 (1. Hauptsatz der Thermodynamik) (Postulat)

$$\underbrace{\Delta E}_{\text{Energieänderung}} = \underbrace{\Delta Q}_{\text{Wärme}} + \underbrace{\Delta W}_{\text{Arbeit}}$$

Dieses Postulat bezieht sich auf Energieänderungen zwischen zwei **Zuständen**. Beachte, dass die Energie des Systems eine Funktion des Zustandes ist

$$E = \sum_r p_r \cdot E_r$$

Arbeit oder Wärme hingegen sind keine derartigen Funktionen.

Es gibt im allgemeinen keine "Arbeit im System" oder "Wärme im System".

Arbeit und Wärme sind unterschiedliche Methoden des **Energieübertrags**.

Ein Prozess, für dessen Energieübertrag $\Delta Q = 0$ gilt, heißt **adiabatisch**.

Im statistischen Zugang ist dies auch leicht zu sehen. Betrachten wir dazu zwei Makrozustände mit unterschiedlichen Verteilungen p_r und externen Parametern λ .

Mit $E = \sum_r p_r \cdot E_r(\lambda)$ gilt:

$$\begin{aligned} \Delta E &= \underbrace{\sum_r p_r^{(1)} \cdot E_r(\lambda^{(1)})}_{\text{Makrozustand 1}} - \underbrace{\sum_r p_r^{(2)} \cdot E_r(\lambda^{(2)})}_{\text{Makrozustand 2}} \\ \text{mit } \Delta p_r &= p_r^{(1)} - p_r^{(2)} \\ \Delta E_r &= E_r^{(1)} - E_r^{(2)} \\ &= \sum_r \Delta p_r \cdot E_r(\lambda^{(1)}) + \sum_r p_r^{(2)} \Delta E_r \\ &= \underbrace{\sum_r \Delta p_r \cdot E_r(\lambda^{(1)})}_{\Delta Q} + \underbrace{\sum_r p_r^{(1)} \Delta E_r}_{\Delta W} + \mathcal{O}(\Delta^2) \end{aligned}$$

Für $\Delta p_r, \Delta E_r$ nicht klein, gibt es keine einfache Trennung in Arbeit und Wärme.

$$\Rightarrow \Delta E = \Delta Q + \Delta W$$

Für beliebig kleine Änderungen können wir schreiben

$$dE = \underbrace{\sum_r dp_r \cdot E_r(\lambda)}_{dQ} + \underbrace{\sum_r p_r dE_r}_{dW}$$

mit

$$dW = \sum_r p_r \frac{dE_r}{d\lambda} d\lambda \stackrel{!}{=} -\bar{\gamma} \cdot d\lambda$$

mit der **verallgemeinerten Kraft** $\bar{\gamma} = -\left\langle \frac{dE_r}{d\lambda} \right\rangle$.

Arbeit ist also eine verallgemeinerte Kraft $-\bar{\gamma}$ mal eine verallgemeinerte Wegstrecke $d\lambda$.

Bsp:

Wenn $\lambda = x$ eine Kolbenposition ist, ist $\bar{\gamma}$ eine gewöhnliche Kraft.

$$dW = -F \cdot dx$$

Wenn $\lambda = V$ ein Volumen ist, ist $\bar{\gamma}$ ein Druck.

$$dW = -p \cdot dV$$

(Druck des idealen Gases als Übung).

Um anzuzeigen, dass es für dW keine Funktion des Zustandes W gibt, ist das Differential d durchgestrichen $\rightsquigarrow$ unvollständiges Differential.

$$\underbrace{dE}_{\text{vollständiges Differential (Zustandsgröße)}} = \underbrace{dQ + dW}_{\text{unvollständige Differentiale (keine Zustandsgrößen)}}$$

Eine implizite Annahme dieser statistischen Beschreibung ist, dass die Änderung des Makrozustandes so langsam abläuft, dass während der Änderung hinreichend viele Mikrozustände durchlaufen werden. Nur dann macht eine statistische Beschreibung mit Wahrscheinlichkeiten p_r überhaupt Sinn. Wir sprechen von einem sogenannten **quasistatischen Prozess**.

C.2.2 Quasistatische Prozesse

In der Thermodynamik interessiert man sich bevorzugt für **quasistatische Prozesse**, d.h. Prozesse, die so langsam ablaufen, dass

- (i) sich das System zu **jedem Zeitpunkt** in einem **Gleichgewichtszustand** befindet
- (ii) die Änderung der äußeren Parameter **keine Übergänge zwischen Mikrozuständen** induziert.

Es handelt sich also um einen **idealisierten Prozess**, der in der Praxis nicht existiert, aber leicht beliebig gut approximiert werden kann.

Was wir hier also vernachlässigen sind die in der Praxis immer auftretenden **Nichtgleichgewichtsprozesse**. Letztere sind typischerweise räumlich inhomogen, etwa:

- Öffnen einer Trennwand $\rightsquigarrow$ Verwirbelung
- Thermischer Kontakt bei unterschiedlicher Temperatur $\rightsquigarrow$ Temperaturgradient
- Mechanischer Kontakt bei unterschiedlichem Druck $\rightsquigarrow$ Schockwelle

Betrachten wir als **Beispiel** die Expansion eines Gases:



Figure C.2.2. Kolben festgehalten (gegen Druck) mit externer Kraft F_{ext}

Wir betrachten ein Gas, aus dem ein Kolben herausgezogen wird, sodass sich sein Volumen von V_1 auf V_2 vergrößert.

- I. Situation: Der Stempel wird **sehr langsam** herausgezogen.

Die externe Kraft, die den Kolben in einer gegebenen Position hält ist (beliebig genau) gleich und entgegengesetzt dem Druck (und Fläche) des Gases.

Die externe Kraft verrichtet Arbeit an dem System (hier: negativ)

$$\Delta W_{qs} = + \int_{x_1}^{x_2} dx F_{ext} = - \int_{V_1}^{V_2} dV \cdot p$$

(Vorzeichenwechsel wegen $F = -pA$ (siehe oben))

- II. Situation: Der Stempel wird **sehr schnell** herausgezogen.

So schnell, dass er während des Herausziehens nicht mit Gasteilchen kollidiert.

Die dazu nötige Kraft ist (für einen beliebig leichten Kolben) beliebig klein

$$\Delta W_{\text{schnell}} = 0$$

$$\rightsquigarrow \Delta W_{qs} \leq \Delta W_{\text{schnell}}$$

Die quasistatisch verrichtete Arbeit ist also **kleiner** als die bei einem allgemeinen (schnelleren) Prozess verrichtete Arbeit. Ebensozliches gilt für das Hereindrücken des Kolbens – schnelles Hereindrücken führt zu einer hohen Teilchendichte nahe des Kolbens, sodass mehr Arbeit gegen diese Schockwelle verrichtet werden muss.

$$\Delta W_{\text{quasistatisch}} \leq \Delta W$$

Dieses Prinzip scheint allgemein zu gelten.

C.3 Entropie und Wärme (2. Hauptsatz)

Statt $E = E(S, \lambda)$ betrachten wir nun $S = S(E, \lambda)$ und sein Differential

$$dS = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{\lambda} dE + \left. \frac{\partial S}{\partial \lambda} \right|_E d\lambda$$

Dabei kann λ mehrere Parameter $\lambda_1, \lambda_2, \dots$ umfassen. Dann ist

$$\left. \frac{\partial S}{\partial \lambda} \right|_E = \frac{\partial S}{\partial \lambda_1} d\lambda_1 + \frac{\partial S}{\partial \lambda_2} d\lambda_2 + \dots$$

Nun hatten wir im ersten Kapitel der Vorlesung schon genau diese Ableitungen der Entropie kennengelernt

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

$$\left. \frac{\partial S}{\partial \lambda} \right|_E = \frac{\gamma}{T}$$

wobei wir $\gamma = \bar{\gamma}$ den Überstrich fallen lassen.

Damit ergibt sich für das Differential der Entropie

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{1}{T} \underbrace{\gamma d\lambda}_{-\bar{d}W_{qs}}$$

Jetzt nutzen wir den ersten Hauptsatz $dE = \bar{d}Q + \bar{d}W$

$$dS = \frac{1}{T} (\bar{d}Q + \bar{d}W - \bar{d}W_{qs})$$

Für **quasistatische** Prozesse haben wir

$$\bar{d}W = \bar{d}W_{qs} \quad \text{und} \quad dS = \frac{1}{T} \bar{d}Q$$

und für **allgemeine Prozesse** gilt

$$\bar{d}W_{qs} \leq \bar{d}W \quad \text{und}$$

Definition 30 (2. Hauptsatz der Thermodynamik)
(Postulat)

$$dS \geq \frac{1}{T} \bar{d}Q$$

Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik besagt, dass Entropie sich durch Wärmefluss ändert. Diese Aussage gilt allgemein, also insbesondere auch für offene Systeme und für nicht quasistatische Vorgänge.

Für **abgeschlossene** Systeme ($\bar{d}Q = 0$) gilt

$$dS \geq 0$$

d.h. die Entropie nimmt bei einem Prozess, dem Übergang zwischen zwei Gleichgewichtszuständen, niemals ab. Dabei

spielt auch die Art des Prozesses (Übergangs) keine Rolle und eine quasistatische Änderung kann prototypisch betrachtet werden.

Beispiel: Temperausgleich zweier Systeme im thermischen Kontakt

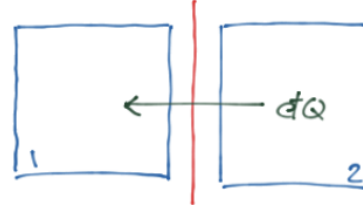


Figure C.3.1. $\bar{d}Q$ fließt von System 2 zu System 1

$$dS_1 = \frac{\bar{d}Q}{T_1}$$

$$dS_2 = -\frac{\bar{d}Q}{T_2}$$

$$\rightsquigarrow dS = dS_1 + dS_2 \stackrel{!}{=} \bar{d}Q \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) > 0$$

Wärme fließt von System 2 zu System 1 ($\bar{d}Q > 0$), wenn

$$\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} > 0 \rightsquigarrow T_2 > T_1$$

□

Wir können festhalten, dass der Differentialkalkül sehr mächtig ist.

Statt des Differentials von $S(E, \lambda)$ hätten wir auch $E = E(S, \lambda)$ betrachten können

$$dE = \underbrace{\left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_\lambda}_{\frac{\partial E}{\partial S} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)^{-1} = \left(\frac{1}{T} \right)^{-1} = T} dS + \underbrace{\left. \frac{\partial E}{\partial \lambda} \right|_S}_{\frac{\partial E}{\partial \lambda} \Big|_S = -\gamma} d\lambda$$

$$= T \cdot dS - \gamma \cdot d\lambda$$

$$= \bar{d}Q_{qs} + \bar{d}W_{qs} \rightsquigarrow 1. \text{ Hauptsatz der Thermodynamik}$$

Damit können wir auch zeigen, dass Wärme keine Zustandsgröße ist, da dQ kein vollständiges Differential ist.

In unserem Beispiel oben gilt etwa

$$\lambda = V \rightsquigarrow \gamma = \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_S = p = 0$$

$$\rightsquigarrow dQ_{qs} = T dS + \Phi dV$$

da hier

$$\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_S \neq \left. \frac{\partial \Phi}{\partial S} \right|_V = \Phi$$

im Gegensatz zum vollständigen Differential.

dQ_{qs} ist kein vollständiges Differential, wie etwa für die Entropie mit

$$dE = T dS + p dV$$

$$T = \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_V$$

$$p = \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_S$$

$$\rightsquigarrow \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S}$$

$$\Leftrightarrow \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_S = \left. \frac{\partial p}{\partial S} \right|_V$$

Ende Woche 7

C.4 Wärmekraftmaschinen: thermodynamische Kreisprozesse

Wärmekraftmaschinen wandeln Wärme in Arbeit um. Das wohl weitläufig bekannte Beispiel einer solchen Wärmekraftmaschine ist die **Dampfmaschine**. Als eben jene Dampfmaschinen die industrielle Revolution auslösten, war die Suche nach den zugrunde liegenden theoretischen Prinzipien dieser Maschinen eine wesentliche Motivation zur Entwicklung der Thermodynamik.

Tatsächlich ermöglichen der **1. und 2. Hauptsatz** prinzipielle Aussagen, welche **Arten** von Maschinen überhaupt gebaut werden können und was deren maximal erreichbarer **Wirkungsgrad** ist.

C.4.1 Unmöglichkeit eines *perpetuum mobile* 2. Art

Wünschenswert wäre eine Maschine, die an ein Reservoir gekoppelt diesem Wärme ΔQ entnimmt und in Arbeit ΔW umwandelt (etwa um ein Gewicht zu heben).

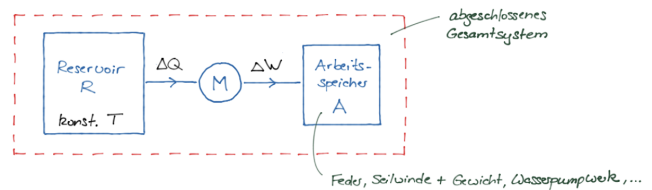


Figure C.4.1

Das **Reservoir** sei so groß gewählt, dass sich seine Temperatur während dieses Prozesses nicht ändert (T konstant). Wir betrachten einen **zyklischen Prozess**, der beliebig oft wiederholt werden kann. Für einen Zyklus soll gelten, dass sich die **Maschine** vom Anfangs- und Endzustand nicht ändert. Der **Arbeitsspeicher** habe nur einen Freiheitsgrad.

Die Entropieänderung des (abgeschlossenen) Gesamtsystems ist

$$\Delta S = \Delta S_R + \underbrace{\Delta S_M}_{=0 \text{ (zyklisch)}} + \underbrace{\Delta S_A}_{=0 \text{ (mechanisch)}} = -\frac{\Delta Q}{T} < 0 \quad \nmid (2. \text{ HS})$$

Für ein abgeschlossenes Gesamtsystem fordert der 2. Hauptsatz $\Delta S \geq 0$, d.h. eine derartige Maschine ist nicht kompatibel mit der Thermodynamik.

$\Rightarrow$ **Unmöglichkeit eines *perpetuum mobile* 2. Art**

Stattdessen:

Die **Entropieabnahme** des Reservoirs muss also **kompensiert** werden. Dies lässt sich mit einem **zweiten Reservoir** bewerkstelligen, sodass sich eine funktionierende Wärmekraftmaschine bauen lässt.

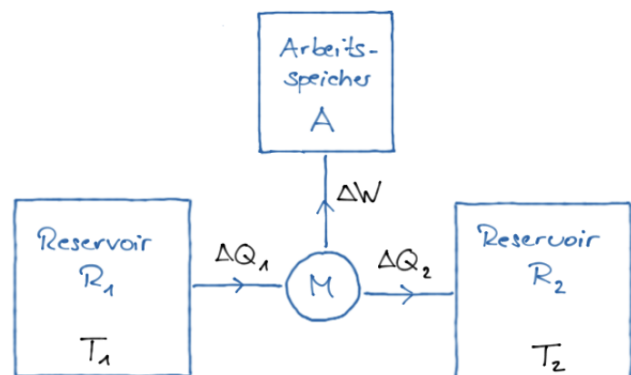


Figure C.4.2

C.4.2 Effizienz einer Wärmekraftmaschine: Wirkungsgrad

Auch für die obige Wärmekraftmaschine mit zwei Reservoirs können wir die Entropieänderung in einem Zyklus berechnen

$$\begin{aligned}\Delta S &= \Delta S_{R_1} + \underbrace{\Delta S_M}_{=0} + \underbrace{\Delta S_A}_{=0} + \Delta S_{R_2} \\ &= \Delta S_{R_1} + \Delta S_{R_2} = -\frac{\Delta Q_1}{T_1} + \frac{\Delta Q_2}{T_2}\end{aligned}$$

Anmerkung:

Für ein Wärmebad gilt immer

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$$

auch bei schnellen Prozessen, da keine Arbeit verrichtet werden kann.

Damit $\Delta S \geq 0$ muss also gelten

$$\frac{\Delta Q_2}{\Delta Q_1} \geq \frac{T_2}{T_1}$$

Mit Hilfe des 1. Hauptsatzes

$$\begin{aligned}\Delta E_M &= \Delta Q_1 - \Delta Q_2 - \Delta W \stackrel{\text{zyklisch}}{=} 0 \\ \Leftrightarrow \Delta W &= \Delta Q_1 - \Delta Q_2\end{aligned}$$

lässt sich dann der maximal erreichbare Wirkungsgrad abschätzen

Definition 31 (Idealer Wirkungsgrad) einer Wärme→Kraft-Maschine ist definiert als

$$\begin{aligned}\eta &= \frac{\text{erzeugte Arbeit}}{\text{aufgebrachte Wärme}} = \frac{\Delta W}{\Delta Q_1} \\ &= \frac{\Delta Q_1 - \Delta Q_2}{\Delta Q_1} = 1 - \frac{\Delta Q_2}{\Delta Q_1} \\ \leadsto \eta &\leq 1 - \frac{T_2}{T_1} \\ \Rightarrow \eta_{\text{ideal}} &= \frac{T_1 - T_2}{T_1}\end{aligned}$$

Beispiele für Wirkungsgrade:

1) Kohlekraftwerk (Wärme→Kraft)

Kohle verbrennt und erhitzt Wasserdampf auf $T_1 \approx 1000^\circ\text{C}$

Der Wasserdampf treibt eine Turbine an und kondensiert im Kühlturm $T_2 \approx 200^\circ$

$$\eta_{\text{ideal}} = \frac{1300\text{K} - 500\text{K}}{1300\text{K}} = \frac{8}{13} \approx 60\%$$

Tatsächlich werden Wirkungsgrade von $\sim 30\%$ erreicht.

2) Wärmepumpe (Kraft→Wärme)

Eine Wärmepumpe arbeite als Heizung in einem Haus, indem sie Wärme von außen $T_2 = 0^\circ\text{C}$ ins Haus pumpt $T_1 = 20^\circ\text{C}$.

Der Wirkungsgrad ist dann umgekehrt

$$\begin{aligned}\eta_{\text{ideal}} &= \frac{\text{aufgebrachte Wärme}}{\text{Arbeit}} \\ &= \frac{T_1}{T_1 - T_2} = \frac{320\text{K}}{320 - 300\text{K}} = 16\end{aligned}$$

Im Prinzip könnte man also mit der elektrischen Energie 1kWh eine Wärmemenge von 16kWh ins Haus pumpen.

Praktisch benötigt das Heizungswasser aber eine höhere Temperatur $\sim 50^\circ\text{C}$, was den idealen Wirkungsgrad auf ca. $\eta_{\text{ideal}} = 6$ drückt.

Tatsächlich erreicht wird $\eta \approx 3$.

Geothermie: Bohrung in den Boden. Über einer Tiefe von 10m bleibt die Erdtemperatur unverändert. In 10m Tiefe sind es 10°C . Ab dort steigt die Temperatur um 1°C alle 30m . Private Nutzung bis ca. 100m .

$$\leadsto T_2 = 12^\circ\text{C} \approx 312\text{K}, T_1 = 50^\circ\text{C} \approx 350\text{K} \Rightarrow \eta_{\text{ideal}} = 9$$

C.5 Carnot-Prozess

Das Standardbeispiel für einen Prozess mit **idealem Wirkungsgrad** ist der Carnot-Prozess. Hierbei dient ein Gasvolumen als "Maschine" M .

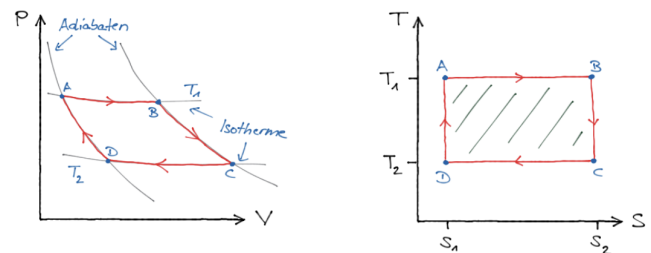


Figure C.5.1. Der Carnot-Prozess im p - V - und im T - S -Diagramm. Die vom Rechteck eingeschlossene Fläche entspricht der verrichteten Arbeit W (s.u.)

Der Carnot-Prozess besteht aus 4 Schritten:

1. Isothermische Expansion bei hoher Temperatur T_1 ($A \rightarrow B$)
Das Gas expandiert langsam und verrichtet dabei Arbeit.
Um die Temperatur konstant zu halten, nimmt es dabei Wärme aus dem Reservoir auf.
2. Adiabatische Expansion ($B \rightarrow C$)
Das Gas ist thermisch isoliert, expandiert aber weiter.
Dabei reduziert sich die Temperatur und der Druck.
3. Isotherme Kontraktion bei niedriger Temperatur T_2 ($C \rightarrow D$)
Arbeit wird am Gas verrichtet.
Um die Temperatur konstant zu halten, gibt das Gas Wärme an das Reservoir ab.
4. Adiabatische Kompression ($D \rightarrow A$)
Weitere Kompression in thermischer Isolation.
Temperatur und Druck steigen an bis wir zum Ausgangspunkt zurückkehren.

Für die bei T_1 **aufgenommene** (+) Wärmemenge gilt:

$$Q_1 = \int_{S_1}^{S_2} T_1 dS = T_1(S_2 - S_1)$$

Für die bei T_2 **abgegebene** (–) Wärmemenge gilt:

$$Q_2 = - \int_{S_2}^{S_1} T_2 dS = T_2(S_2 - S_1)$$

Die vom System verrichtete Arbeit ist damit

$$W = Q_1 - Q_2 = (T_1 - T_2) \cdot (S_2 - S_1)$$

und entspricht der Fläche innerhalb des Rechtecks im T - S -Diagramm.

Damit ergibt sich für den **Wirkungsgrad**

$$\eta_C = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \eta_{\text{ideal}}$$

Eine möglichst effiziente Wärmekraftmaschine benötigt also ein Reservoir mit **möglichst niedriger Temperatur** T_2 und eines mit **möglichst hoher Temperatur** T_1 . Beide Temperaturen sind jedoch beschränkt. T_2 durch den absoluten Temperaturnullpunkt, den wir später noch kennenlernen werden, und T_1 durch praktische Gründe – etwa der endlichen Brenntemperatur von Kohle, Gas, Öl, ...
Ein Carnot-Prozess mit perfektem Wirkungsgrad $\eta = 1$ ist also **unmöglich**.

Betrachten wir nun die Entropie-Bilanz des Carnot-Prozess. Es gilt

$$\Delta S = \oint \frac{dQ}{T} = 0$$

C.5.1 Reversibler Prozess

Der Carnot-Prozess ist also **reversibel**. Läuft der Prozess in umgekehrter Richtung $A \rightarrow D \rightarrow C \rightarrow B \rightarrow A$ ab, so kann er für einen **Kühlschrank** oder eine **Wärmepumpe** verwendet werden.

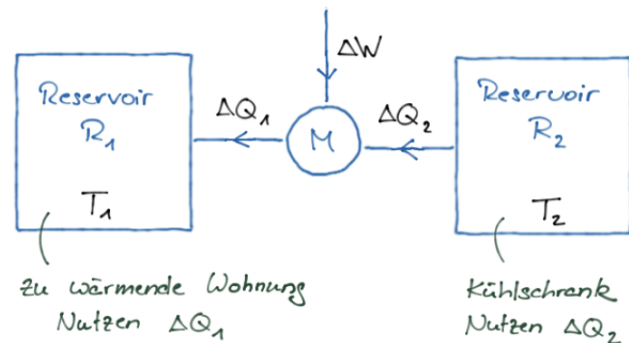


Figure C.5.2

Wirkungsgrade

$$\eta \leq \eta_{\text{ideal}} = \begin{cases} \frac{\Delta Q_1}{\Delta W} = \frac{T_1}{T_1 - T_2} & \text{Wärmepumpe} \\ \frac{\Delta Q_2}{\Delta W} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} & \text{Kühlschrank} \end{cases}$$

C.5.2 Allgemeiner Kreisprozess

Für jeden anderen Kreisprozess gilt $\eta < \eta_{\text{Carnot}}$, denn wir haben

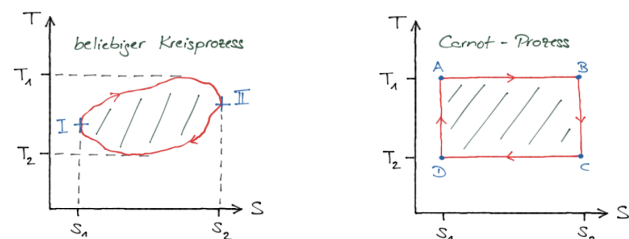


Figure C.5.3

$$\begin{aligned} I \rightarrow II : & \quad dS > 0, & \quad dQ = T \cdot dS > 0 \\ II \rightarrow I : & \quad dS < 0, & \quad dQ < 0 \end{aligned}$$

Es folgt die verrichtete Arbeit:

$$W = \oint dQ = \int_{dQ>0} dQ + \int_{dQ<0} dQ =: Q_1 - Q_2$$

Aus dem 2. Hauptsatz (und der Entropiebilanz) folgt für die Entropieänderung in einem Zyklus

$$\begin{aligned}
 0 = \Delta S &\geq \oint \frac{dQ}{T} = \underbrace{\int_{T < T_2} \frac{dQ}{T}}_{dQ > 0} + \underbrace{\int_{T > T_2} \frac{dQ}{T}}_{dQ < 0} \\
 \text{mit } \int_{dQ > 0} \frac{dQ}{T} &\geq \frac{Q_1}{T_1} \text{ und } \int_{dQ < 0} \frac{dQ}{T} \geq -\frac{Q_2}{T_2} \\
 \rightsquigarrow 0 = \Delta S &\geq \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \\
 \rightsquigarrow \frac{Q_2}{Q_1} &\geq \frac{T_2}{T_1} \\
 \rightsquigarrow \eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} &\leq 1 - \frac{T_2}{T_1} = \eta_c
 \end{aligned}$$

Geometrisches Argument: Die von einem beliebigen Kreisprozess eingeschlossene Fläche, äquivalent zur verrichteten Arbeit, ist immer kleiner oder bestenfalls gleich jener des idealen Carnot-Prozesses.

Mögliche Ursachen für **subideale Wirkungsgrade**:

- (i) Wärmeaustausch bei Temperaturen $T_2 < T < T_1$
- (ii) irreversible Prozesse / endliche Leistung ($\leftarrow$ Carnot-Prozess ist quasistatisch und operiert bei Leistung = 0!)

C.5.3 Alternative Formulierung des 2. Hauptsatzes: Kelvin und Clausius

Historisch spielten Wärmekraftmaschinen eine zentrale Rolle in der Formulierung der Thermodynamik und erlauben es, jenseits der statistischen Beschreibung Temperatur und Entropie zu definieren. Primär aus didaktischen Gründen wollen wir diese betrachten.

Definition 32 (Kelvins Formulierung) des 2. Hauptsatzes:

Kein Prozess ist möglich, dessen einziges Ergebnis es ist, Wärme aus einem Reservoir vollständig in Arbeit umzuwandeln.

Definition 33 (Clausius' Formulierung) des 2. Hauptsatzes:

Kein Prozess ist möglich, dessen einziger Effekt es ist, Wärme von einem kälteren Reservoir zu einem wärmeren zu transportieren.

Beide Formulierungen sind **äquivalent**. Dies lässt sich am einfachsten sehen, indem man eine hypothetische "Anti-Kelvin"

oder "Anti-Clausius" Maschine annimmt und zeigt, dass die jeweils andere Formulierung dann ebenfalls verletzt ist.

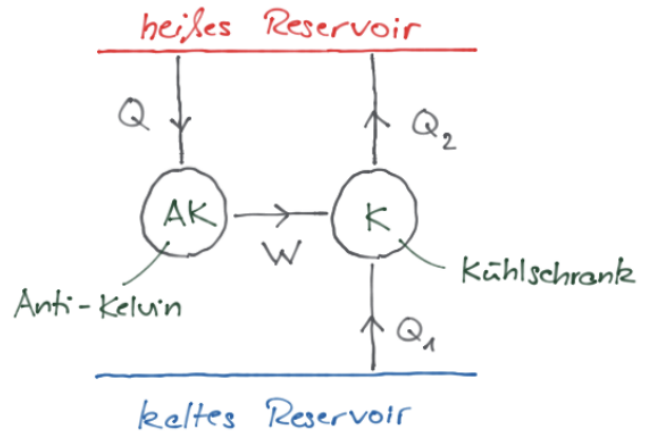


Figure C.5.4. "Anti-Kelvin" Maschine $\rightsquigarrow$ Gesamtprozess verletzt Clausius

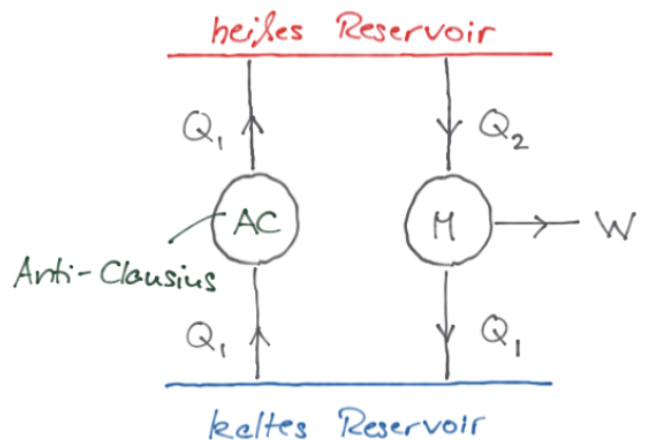


Figure C.5.5. "Anti-Clausius" Maschine $\rightsquigarrow$ Gesamtprozess verletzt Kelvin

Ende Woche 8

C.6 Reversible und irreversible Prozesse

Bislang haben wir **reversible Prozesse** betrachtet, d.h. Prozesse, die **quasistatisch** und **reibungsflos** ablaufen und durch beliebig kleine Änderungen der externen Parameter in der Zeit **umgekehrt** werden können. Derartige Prozesse sind uns etwa aus der klassischen Mechanik wohlvertraut.

In der Thermodynamik spielen **irreversible Prozesse**, die sich **nicht umkehren** lassen, eine wichtige Rolle. Derartige Prozesse sind auch für unser fundamentales **Verständnis der Zeit** von zentraler Bedeutung.

C.6.1 Thermodynamische Betrachtung

Bevor wir uns mit der statistischen Beschreibung solcher reversiblen und irreversiblen Prozesse befassen, wollen wir

zunächst deren thermodynamische Bedeutung anhand von Wärmekraftmaschinen veranschaulichen.
Wir betrachten dazu zwei Wärmekraftmaschinen, eine reversibel arbeitende Maschine R und eine weitere Maschine I , die möglicherweise irreversibel arbeitet.

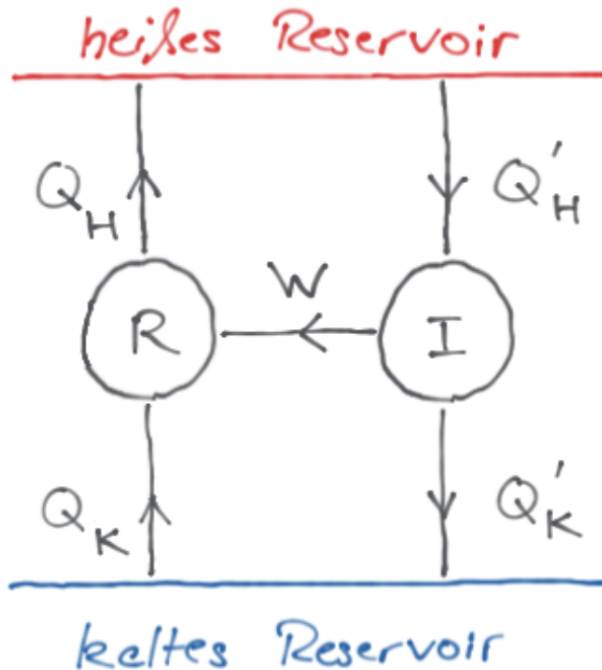


Figure C.6.1

Die Maschine R wird rückwärts betrieben und nutzt die Arbeit W um die Wärme Q_H in das heiße Reservoir zu pumpen.

Beide Maschinen gemeinsam transportieren

$$Q'_H - Q_H = Q'_K - Q_K$$

vom heißen in das kalte Reservoir.

Für den Wirkungsgrad der Maschine I gilt

$$\eta_I = \frac{W}{Q'_H} = \frac{Q'_H - Q'_K}{Q'_H}$$

Clausius:

$$(*) \frac{Q_H - Q_K}{Q'_H} \begin{matrix} Q'_H \geq Q_H \\ \leq \end{matrix} \frac{Q_H - Q_K}{Q_H} = \eta_R$$

$$\Rightarrow \eta_I \leq \eta_R$$

Keine Maschine hat einen höheren Wirkungsgrad als eine reversibel arbeitende Maschine.

Nehmen wir nun an, die Maschine I sei doch reversibel.

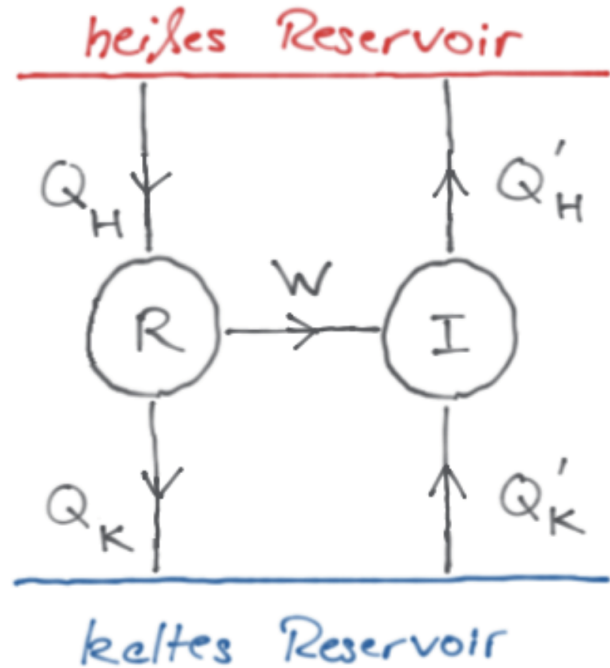


Figure C.6.2

Dann ergibt sich für den umgekehrten Prozess ein Wirkungsgrad von

$$\eta_I = \frac{W}{Q'_H} = \frac{Q'_H - Q'_K}{Q'_H}$$

Clausius:

$$(*) \frac{Q_H - Q_K}{Q'_H} \begin{matrix} Q_H \geq Q'_H \\ \geq \end{matrix} \frac{Q_H - Q_K}{Q_H} = \eta_R$$

$$\Rightarrow \eta_I \geq \eta_R$$

Dies führt zu einem Widerspruch, außer wenn $\eta_I = \eta_R$.

Alle reversibel arbeitenden Maschinen haben den selben (idealen) Wirkungsgrad.

C.6.2 Statistische Betrachtung

Reversible und irreversible Prozesse haben eine einfache statistische Grundlage.

Für die Entropieänderung ΔS solcher Prozesse gilt

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} \quad \text{reversibler Prozess}$$

$$\Delta S > \frac{\Delta Q}{T} \quad \text{irreversibler Prozess}$$

Es sind genau die quasistatischen Prozesse, die reversibel sind.

Für adiabatische Prozesse ($\Delta Q = 0$) sind genau jene Prozesse irreversibel, die mit einer Entropieänderung $\Delta S > 0$ einhergehen. Diese Zunahme der Entropie ist auch die mikroskopische Ursache der Irreversibilität.

Beispiel eines irreversiblen Prozesses: freie Expansion eines Gases

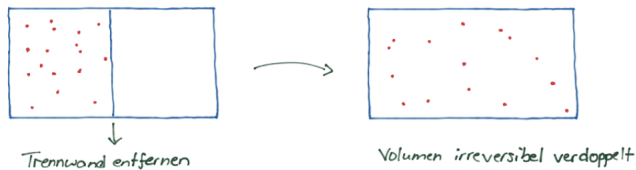


Figure C.6.3

Durch das Wegziehen der Trennwand ($\Delta W = 0$) nimmt die Entropie des Gases zu.

wegen $S \propto Nk_B \ln \frac{V}{N}$ ist diese **Entropieänderung** $\Delta S = Nk_B \cdot \ln 2$.

Will man nun die **Trennwand wieder einsetzen**, um den Prozess umzukehren, muss man warten bis zufällig alle Teilchen in der linken Hälfte des Behälters sind. Dazu benötigt man etwa 2^N **Versuche**, wenn man zu jedem Zeitpunkt davon ausgeht, dass jedes der N Teilchen mit Wahrscheinlichkeit $\frac{1}{2}$ in einer der beiden Hälften ist. Bei $N \sim 10^{23}$ Teilchen ist dies **prohibitiv**.

Ohne Kontrolle über die mikroskopischen Freiheitsgrade kann man den Anfangszustand nicht wiederherstellen – es muss Arbeit verrichtet werden ($\Delta W \neq 0$).

Beispiel eines reversiblen Prozesses: adiabatische Expansion eines Gases



Figure C.6.4

Bei einem **reversiblen Prozess** bleibt die **Entropie unverändert**.

Im Beispiel oben (adiabatische Expansion) nimmt die Energie des Gases ab ($\rightarrow$ Reduktion der Entropie) und das Volumen nimmt zu ($\rightarrow$ Anstieg der Entropie).

Beide Effekte heben sich gegenseitig auf.

$$\begin{aligned} \Delta S &= \frac{\partial S}{\partial \lambda} \Delta \lambda + \frac{\partial S}{\partial E} \Delta E \\ &= \left\langle \frac{dE_r}{d\lambda} \right\rangle \Delta \lambda - \frac{1}{T} \left\langle \frac{dE_r}{d\lambda} \right\rangle \Delta \lambda \stackrel{!}{=} 0 \end{aligned}$$

Dieser Prozess lässt sich zur **adiabatischen Kompression umkehren**, wobei sich dann auch Anstieg und Reduktion der Entropie durch die Einzeleffekte genau umdrehen.

C.6.3 Zeitrichtung

Die allermeisten Prozesse unserer Umwelt laufen mit endlicher Leistung ab, d.h. es handelt sich eben nicht um quasistatische und damit reversible Prozesse, sondern vielmehr um irreversible Prozesse. Betrachten wir nun das Universum als abgeschlossenes Gesamtsystem, so gilt also für die allermeisten Prozesse $\Delta S > 0$.

Die Entropie des Universums nimmt also stetig zu (und strebt ein Maximum* an).

Dies definiert eine **eindeutige Richtung** für den zeitlichen Ablauf der Dinge, den sogenannten **Zeitpfeil**.

Diese Erkenntnis der Zeitrichtung ist eine besondere Errungenschaft der Thermodynamik und statistischen Physik – sie ergibt sich in dieser Form nicht für zeitinvariante Theorien wie die Mechanik oder Quantenmechanik. Die Auszeichnung einer Zeitrichtung wird in diesen zeitinvarianten Theorien aber durchaus angenommen, etwa beim Ansatz einer auslaufenden Kugelwelle bei quantenmechanischen Streuproblemen oder der Bevorzugung der retardierten Potentiale über die avancierten in der klassischen Feldtheorie (Elektrodynamik).

*Das Streben nach einem Maximum der Entropie hatten wir auch in der statistischen Physik bei der Definition von Gleichgewichtszuständen vorausgesetzt.

C.7 Tiefe Temperaturen

C.7.1 Entropie bei tiefen Temperaturen

Um das Jahr 1905 beobachtete der Berliner Chemiker Walther Nernst (Nobelpreis 1920) in Experimenten, dass Entropieunterschiede bei tiefsten Temperaturen verschwinden.

Dies veranlasste ihn, einen dritten Hauptsatz der Thermodynamik zu formulieren

Definition 34 (3. Hauptsatz) nach Nernst

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S(T) = 0$$

Dies führte ihn insbesondere dazu, einen **absoluten Temperaturnullpunkt** zu erkennen. Max Planck stellte dann die erweiternde Forderung auf, dass die absolute Entropie am absoluten Temperaturnullpunkt verschwindet

Definition 35 (3. Hauptsatz) nach Planck

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T) = 0$$

Mikroskopisch lässt sich diese Forderung so interpretieren, dass es wegen

$$S(T=0) = k_B \cdot \ln \Omega = 0 \\ \rightsquigarrow \Omega(E_0) = 1$$

einen einzigen **Grundzustand** mit einer **Grundzustandsenergie** E_0 gibt.

Diese Eindeutigkeit des Grundzustands macht nur quantenmechanisch einen Sinn, denn nur für die Quantenmechanik ergeben sich diskrete Energien:

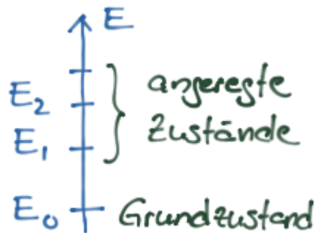


Figure C.7.1

In klassischen Theorien gilt dies nicht.

Beispiel: klassisches ideales Gas

$$S = \frac{3}{2} k_B N \ln \frac{E}{N} + \dots \\ E = \frac{3}{2} N k_B T \\ \rightsquigarrow S \sim \ln(T) \rightarrow -\infty \text{ für } T \rightarrow 0$$

Die Planck'sche Formulierung des dritten Hauptsatzes nimmt Teile der Quantenmechanik vorweg.

Eine genauere Formulierung des 3. Hauptsatzes fordert, dass der Grundzustand zumindest nicht exponentiell (extensiv) entartet sein darf, d.h. für $\Omega(E_0)$ sollte gelten

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\ln \Omega(E_0)}{N} = \frac{1}{k_B} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{S(T=0)}{N} = 0.$$

C.7.2 Wärmekapazität bei tiefen Temperaturen

Für die Entropiedifferenz zwischen zwei Temperaturen T_1 und T_2 gilt

$$S(T_2) - S(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ_{qs}}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C}{T} dT$$

wobei $C = \frac{dQ}{dT}$ die sogenannte **Wärmekapazität** oder **spezifische Wärme** ist.

Es handelt sich dabei um eine sogenannte **Response-Größe**, die besagt, wie sich die Wärmeaufnahme (bzw. Wärmeabgabe) eines Systems mit der Temperatur ändert.

Mit $S(T=0) = 0$ folgt

$$S(T) = \int_0^T dT' \frac{C(T')}{T'}$$

Dieses Integral ist nur dann konvergent, wenn $\frac{C(T')}{T'}$ endlich bleibt. Dazu muss $C(T')$ bei tiefen Temperaturen linear oder schneller als linear gegen Null gehen.

Quantenmechanisch lässt sich dieses Verhalten durch eine endliche Energielücke ΔE zum ersten angeregten Zustand erklären. Für $T \rightarrow 0$ geht auch $e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} \rightarrow 0$, die angeregten Zustände "frieren aus", was zur Folge hat, dass für Temperaturen nahe Null eine Temperaturänderung nicht zu einer signifikanten Änderung der Besetzungszahlen führt. Daher kann sich kein Wärmefluss bilden.

Für das ideale Fermi-Gas gibt es bei $T = 0$ keine derartige Energielücke. Stattdessen hatten wir gefunden $E(T) = E(T=0) + \frac{(k_B T)^2}{\epsilon_F} \cdot N \rightarrow C(T) = \frac{dE}{dT} \sim T$, was genau dem grenzwertigen Verhalten entspricht, sodass $S(T \rightarrow 0)$ nicht divergiert.

Klassisch gilt für das ideale Gas

$$E = \frac{3}{2} N k_B T \\ \rightsquigarrow C(T) = \frac{dE}{dT} = \frac{3}{2} N k_B = \text{const.} \checkmark$$

C.7.3 Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunkts

Enormer experimenteller Aufwand wurde und wird getrieben, um Systeme bei tiefsten Temperaturen zu erforschen. Motivation dafür ist das Auftreten neuartiger Materiezustände wie Supraleitung in manchen Metallen (Übergangstemperatur bei 2.17 Kelvin) oder dem Bose-Einstein-Kondensat in ultrakalten Atomen (Übergang unterhalb 100 nK).

Der derzeitige Kälterekord im Labor liegt bei 50 pK = $5 \cdot 10^{-11}$ K. $\rightsquigarrow$ (PRL 114, 143004 (2015)).

Tatsächlich ist es nicht möglich, den absoluten Temperaturnullpunkt überhaupt zu erreichen!

C.7.3.1 Heuristische Argumente

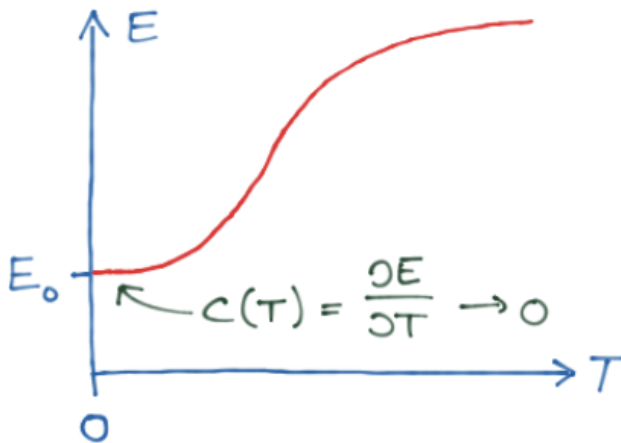


Figure C.7.2. Bei $T = 0$ führt selbst kleinste Wärmezufuhr ΔQ zu großer T -Änderung.

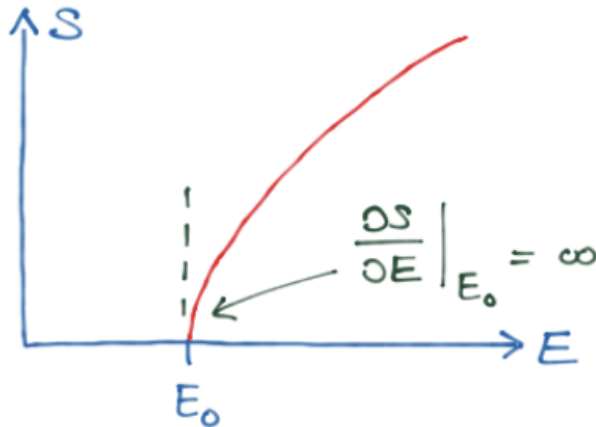


Figure C.7.3. Wegen $\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}$ divergiert die Entropieänderung bei Annäherung von E_0

C.7.3.2 Formales Argument

Wir nehmen an, $T = 0$ könnte erreicht werden, sodass wir einen Carnot-Zyklus zwischen einer endlichen Temperatur T_1 und tiefer Temperatur $T_0 = 0$ betrachten können:

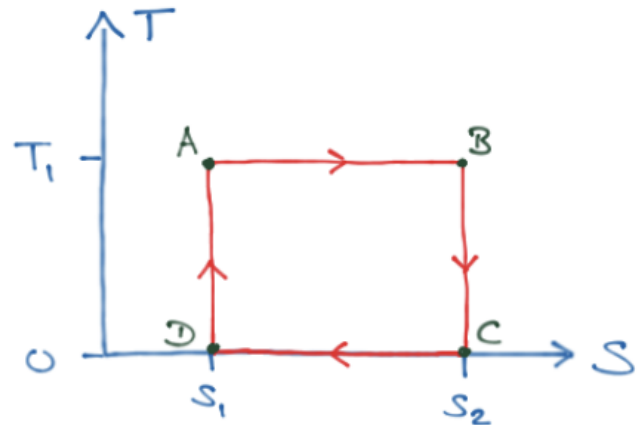


Figure C.7.4

$$\Delta S_{AB} + \Delta S_{BC} + \Delta S_{CD} + \Delta S_{DA} \stackrel{2.HS}{=} 0 \quad (*)$$

$$\Delta S_{AB} = \frac{Q}{T}$$

$$\Delta S_{BC} = \Delta S_{DA} = 0 \quad (\text{adiabatisch})$$

$$\Delta S_{CD} = 0 \quad 3. \text{ Hauptsatz}$$

Somit widerspricht (*) dem 2. Hauptsatz.

C.7.4 Residuelle Entropien

Der 3. Hauptsatz ist nicht von der gleichen universellen Gültigkeit wie der 1. und 2. Hauptsatz, da es für den 3. Hauptsatz tatsächlich eine Vielzahl an Ausnahmen gibt.

Die wohl bekannteste Ausnahme ist das Tieftemperaturverhalten von **Wassereis**, das eine endliche **Restentropie**

$$\frac{S}{Nk_B} \rightarrow 0.41 \quad \text{für } T \rightarrow 0$$

$$\rightsquigarrow \Omega(E_0) = \Omega_0 \approx 1.51$$

aufweist – ein klarer Widerspruch zum 3. Hauptsatz und zugleich ein vorzügliches Beispiel dafür, dass in manchen Systemen selbst bei $T = 0$ nicht alle Freiheitsgrade ausfrieren und weiterhin fluktuieren können.

Um dies zu verstehen, betrachten wir die **Kristall-Struktur** von Eis:

- (i) O-Atome bilden Wurtzit-Struktur (Diamant-Gitter).
- (ii) Bindungslängen:

O – O	2.76 Å
O – H	0.95 Å

$\rightsquigarrow$ 2 mögliche Positionen des H-Atoms zwischen O-Atomen



↪ binäre Variable

Pro O-Atom (oder H_2O -Molekül) gibt es $\Omega_0 = 2 \times 2 = 4$ Mikrozustände.

Zu groß im Vergleich zum Experiment!

Es muss also noch eine weitere Einschränkung geben. Dies ist die von Bernal und Fowler 1933 eingeführte **Eisregel**:

Die H_2O Moleküle bleiben im Kristall "intakt", d.h. jedes O-Atom hat zwei "kurze" und zwei "lange" Bindungen.

Von den 16 Möglichkeiten, 4 H-Atome um ein O-Atom zu platzieren, bleiben nur noch $6 = \binom{4}{2}$ Möglichkeiten übrig.



Figure C.7.5. Vertex-Darstellung ("in" und "out")

Mit Vertex-Darstellung sind diese 6 Möglichkeiten:

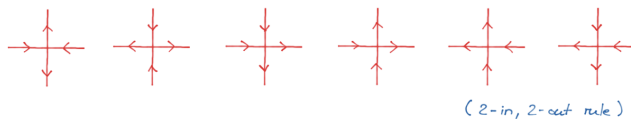


Figure C.7.6

Anhand dieser Eisregeln hat Pauling 1935 die Restentropie von Eis abgeschätzt

$$\Omega_0 = 6 \cdot \frac{1}{4} = \frac{3}{2}$$

Exakte Rechnung: $\Omega_0 = 1.50685 \pm 0.00015$ (Nagle, 1966)

Zweidimensionales Eis: $\Omega_0 = \left(\frac{4}{3}\right)^{\frac{3}{2}} = 1.5396$ (Lieb, 1967)

Das Auftreten einer **residuellen Entropie**, einer endlichen Restentropie bei $T = 0$, ist auch das charakteristische Merkmal von **frustrierten Systemen**, in denen konkurrierende Wechselwirkungen nicht simultan minimiert werden können. Aus dem Bereich des Magnetismus ist **Spin-Eis** ein bekanntes Beispiel, wo sich die "2-in, 2-out" Eis-Regel für die magnetischen Momente einstellt.

Die "2-in, 2-out" Eis-Regel ist ein Beispiel einer **lokalen Zwangsbedingung**, die im Grundzustand für jeden Vertex erfüllt sein muss. Wenn wir in der Vertex-Darstellung (oben) die Pfeile mit orientierten Magnetfeldern identifizieren, dann lässt sich diese lokale Zwangsbedingung ausdrücken als

$$\text{div} \vec{B} = 0$$

Wir können also den $T = 0$ Grundzustand durch eine **emergente Magnetstatik** beschreiben, die das Auftreten von Monopolen verbietet. ↪ Coulomb-Phase
Verletzungen der lokalen Eis-Regeln bei endlichen Temperaturen entsprechen Monopolen.

Ende Woche 9

C.8 Thermodynamische Potentiale

Wir haben bislang die Entropie als Funktion der Energie E und weiterer externer Parameter λ betrachtet, also $S = S(E, \lambda)$. Zur Beschreibung von Systemen, die mit **großen Reservoirs** gekoppelt sind – und deshalb statt konstanter Energie z.B. eine konstante Temperatur haben –, ist es nützlich statt $S(E, \lambda)$ andere Größen zu betrachten, die von $S(E, \lambda)$ abgeleitet sind: die sogenannten **thermodynamischen Potentiale**.

Als ein Beispiel werden wir die **freie Energie** $F(T, \lambda)$ kennenlernen, die für die Kopplung an ein Wärmebad an die Stelle von $S(E, \lambda)$ tritt.

Doch bevor wir uns an eine Herleitung dieser thermodynamischen Potentiale begeben, wollen wir noch einmal einen Schritt zurücktreten und etwas allgemeiner auf die verschiedenen Zustandsgrößen blicken.

C.8.1 Zustandsgrößen

Wir haben bisher zwei Typen von Zustandsgrößen kennengelernt

- E, V, N, S : **extensiv**

Bei Unterteilung eines homogenen Systems in zwei Teile A und B gilt für extensive Größen f :

$$f = f_A + f_B$$

- p, T, μ : **intensiv**

$$f = f_A = f_B$$

Weitere intensive Größen sind die **Energiedichte** $\varepsilon = \frac{E}{N}$ und die **Teilchendichte** $\rho = \frac{N}{V}$ etc.

Im folgenden betrachten wir Systeme mit **fester Teilchenzahl** N . Dann sind Gleichgewichtszustände (typischerweise) festgelegt durch **zwei Zustandsgrößen**, z.B.

$$(E, V), (T, V), (T, p), (S, V), \dots \quad \text{Zustandsvariablen}$$

Mögliche Kombinationen der Zustandsvariablen sind hierbei je eine der

$$\begin{array}{ll} \text{thermischen Zustandsgrößen} & E, S, T \quad \text{und der} \\ \text{mechanischen Zustandsgrößen} & p, V \end{array}$$

Wir verwenden eine Notation, in der die gleiche Zustandsgröße immer mit demselben Symbol bezeichnet wird –

trotz einer Abhängigkeit von verschiedenen Sätzen von Zustandsvariablen

$$S = S(E, V) = S(T, V) = S(T, p) = \dots$$

$$E = E(S, V) = E(T, V) = \dots$$

Zustandsgrößen besitzen **vollständige Differentiale**.

Für $f = f(x_1, \dots, x_n)$ heißt das $df = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right) dx_i$.

Beispiel:

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

$$\rightsquigarrow dS(E, V) = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E dV$$

C.8.2 Thermodynamische Potentiale

Wir wollen im folgenden homogene Systeme (mit fixer Teilchenzahl) betrachten, deren Gleichgewichtszustand durch zwei Zustandsvariablen festgelegt ist. Wir beschränken uns auf alle Kombinationen von T, S und p, V

$$(S, V), \quad (T, V), \quad (S, p) \text{ oder } (T, p)$$

Die einzuführenden **thermodynamischen Potentiale** haben folgende Eigenschaften:

- Sie sind **Zustandsgrößen** mit der **Dimension einer Energie**.
- Ihre **partiellen Ableitungen** nach den Zustandsvariablen sind **einfache Ausdrücke**.

Exkurs: Analogie zum Potential

- klassisch: 2-dimensionale Bewegung eines Teilchens, dessen Ort durch **Variablen** (x, y) festgelegt ist.

Für eine Bewegung im Potential $U(x, y)$ sind die **partiellen Ableitungen**

$$K_x = - \frac{\partial U(x, y)}{\partial x} \quad \text{und}$$

$$K_y = - \frac{\partial U(x, y)}{\partial y}$$

die **Kräfte**, die das Teilchen in x - oder y -Richtung drängen.

- Mit den beiden Hauptsätzen $dE = dQ + dW$, $dQ = TdS$ sowie $dW = -pdV$ folgt

$$dE = T dS - p dV$$

$$\rightsquigarrow T = \frac{\partial E(S, V)}{\partial S} \quad p = - \frac{\partial E(S, V)}{\partial V}$$

ab.

Die Temperatur T ist die treibende **Kraft** für den Wärme- und Entropieaustausch, der Druck p die treibende Kraft für den Volumenaustausch.

Insofern sind T und p **thermodynamische Kräfte**, die auf eine Änderung des Systemzustands (S, V) hinwirken, analog zu den Kräften K_x und K_y , die auf eine Änderung des Ortes (x, y) hinwirken.

In einem wesentlichen Punkt besteht die Analogie zur klassischen Mechanik allerdings nicht: In der Mechanik ist der Zustand eines Teilchens durch seinen Ort (x, y) und seine Geschwindigkeit $(\dot{x}, \dot{y})$ gegeben; Zustandsänderungen sind daher **dynamische** Vorgänge. Ein thermodynamischer Zustand hingegen ist (wie oben) durch zwei Zustandsvariablen festgelegt, die dem Ort des Teilchens entsprechen. Die **Geschwindigkeit** der Variablenänderung spielt in der Thermodynamik **keine Rolle** (da wir immer quasistatische Prozesse betrachten). Deswegen sollten wir eigentlich von einer **Thermostatik** anstelle der **Thermodynamik** sprechen.

Die vier thermodynamischen Potentiale, die wir im folgenden betrachten werden, sind

Energie	E	
freie Energie	$F = E - TS$	
Enthalpie	$H = E + pV$	
freie Enthalpie	$G = E - TS + pV$	(Gibbs Potential)

Bei allen diesen Größen handelt es sich in der Tat um Energien, denn es gilt $[TS] = [pV] = \text{Energie}$.

Betrachten wir nun deren **Differentiale**. Dann folgt aus $dE = T dS + p dV$ und $d(TS) = dT \cdot S + T dS$ sowie $d(pV) = dp \cdot V + p dV$

$$\begin{aligned} dE &= T dS - p dV && \rightsquigarrow E = E(S, V) \\ dF &= -S dT - p dV && \rightsquigarrow F = F(T, V) \\ dH &= T dS + V dp && \rightsquigarrow H = H(S, p) \\ dG &= -S dT + V dp && \rightsquigarrow G = G(T, p) \end{aligned}$$

woraus sich die **natürlichen Zustandsvariablen** der einzelnen thermodynamischen Potentiale ergibt.

C.8.3 Legendre Transformationen

Mathematisch ist die freie Energie $F(T, V)$ die Legendre-Transformierte der Energie $E(S, V)$ bezüglich S .

Die Legendre-Transformation ersetzt eine unabhängige Variable einer Funktion durch die Ableitung nach dieser Variablen

$$E(S, V) \rightarrow F(T, V) \quad \text{mit } T = \frac{\partial E}{\partial S}$$

ohne, dass dabei Information verloren geht (d.h. die Transformation kann umgekehrt werden).

Auch die Legendre-Transformation ist uns aus der analytischen Mechanik beim Übergang von Lagrange- zu Hamiltonformalismus bekannt

$$\mathcal{L}(q, \dot{q}) \rightarrow \mathcal{H}(q, p) = p\dot{q} - \mathcal{L} \quad \text{mit } p = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}}$$

Da die Ableitung nach einer extensiven Größe eine intensive Größe ist, ersetzt die Legendre-Transformation eine extensive Zustandsgröße durch eine intensive.

Beispiele:

$$\underbrace{S}_{\text{extensiv}} \leftrightarrow \underbrace{T}_{\text{intensiv}} \quad \text{oder} \quad \underbrace{V}_{\text{extensiv}} \leftrightarrow \underbrace{p}_{\text{intensiv}}$$

C.8.3.1 Mathematische Grundlage

Die Legendre-Transformation stellt eine Möglichkeit dar, die Information in einer Funktion $f(x)$ neu zu kodieren (konzeptionell ähnlich zur Fourier-Transformation), wenn zwei Voraussetzungen erfüllt sind:

- die Funktion $f(x)$ ist konvex, d.h. $\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} > 0$, und stetig
- es ist praktikabel, die Ableitungen der Funktion $f(x)$ zu betrachten

Warum ist $E(S, V)$ konvex?

Betrachte exemplarisch

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} = \frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right) = \frac{\partial T}{\partial S} = \underbrace{\frac{T}{C}}_{C > 0} > 0 \quad \text{mit } T > 0$$

mit spezifischer Wärme

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{\partial E}{\partial S} \frac{\partial S}{\partial T} = T \cdot \frac{\partial S}{\partial T}$$



Figure C.8.1. Übergang der konvexen Funktion $f(x)$ zur Steigung $s(x) = \frac{\partial f(x)}{\partial x}$

$$\text{konvexe Funktion} \quad \text{Steigung } s(x) = \frac{\partial f(x)}{\partial x}$$

$$\frac{\partial^2 f(x)}{\partial x^2} > 0$$

$$\rightarrow \frac{\partial s(x)}{\partial x} > 0$$

strikt monoton, d.h. invertierbar

$$s(x) \rightarrow x = x(s)$$

Für eine konvexe Funktion $f(x)$ gibt es ein 1 : 1 Mapping zwischen x und $\frac{\partial f(x)}{\partial x}$.

Wir können also den Informationsgehalt der Funktion $f(x)$ auch via $\frac{\partial f(x)}{\partial x}$ ausdrücken. Genau dies tut die Legendre-Transformation, welche definiert ist als

Definition 36 (Legendre-Transformation)

$$g(s) = s \cdot x - f(x) \quad \text{wobei } x = x(s) \text{ ist.}$$

Betrachten wir zunächst geometrisch, was die einzelnen Terme in dieser Transformation bedeuten:

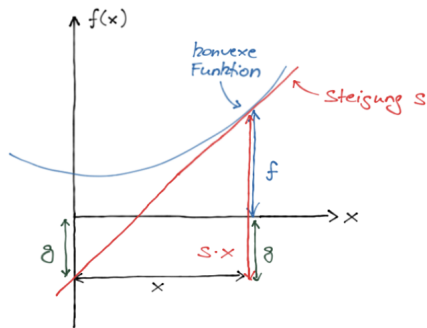


Figure C.8.2

geometrisch gilt also

$$s \cdot x = f(x) + g(s)$$

Die so definierte Legendre-Transformation hat folgende Eigenschaften:

1) Inversion

Betrachte $g(s)$. Es sei

$$\begin{aligned} y(s) &= \frac{\partial g}{\partial s} = \frac{\partial}{\partial s} (s \cdot x(s) - f(x(s))) \\ &= x(s) + s \frac{\partial x}{\partial s} - \underbrace{\frac{\partial f}{\partial x}}_{=s} \cdot \frac{\partial x}{\partial s} = x(s) \end{aligned}$$

Und somit $h(y) = y \cdot s - g(s) = x \cdot s(x) - g(s(x)) = f(x)$.

Die Legendre-Transformation von g ist die ursprüngliche Funktion f .

Die Legendre-Transformation ist also ihr eigenes inverses. Dies drückt sich insbesondere in der symmetrischen Schreibweise

$$g(s) + f(x) = s \cdot x$$

aus.

Beachte hierbei, dass es nur jeweils eine unabhängige Variable gibt – entweder x oder s . Diese beiden Variablen bilden ein **konjugiertes Paar**.

Beachte, dass in der Thermodynamik Zustandsvariablen oftmals nicht vollkommen unabhängig voneinander sind, sondern über Zustandsgleichungen wie $pV = Nk_B T$ miteinander verbunden.

2) Höhere Ableitungen

Fassen wir die bisher betrachteten symmetrischen Beziehungen noch einmal zusammen

$$g(s) + f(x) = x \cdot s \quad \text{mit } s = \frac{\partial f}{\partial x} \text{ und } x = \frac{\partial g}{\partial s}$$

Für höhere Ableitungen lassen sich entsprechend symmetrische Zusammenhänge zeigen.

Speziell für die zweiten Ableitungen gilt

$$\frac{\partial^2 g}{\partial s^2} = \frac{\partial x}{\partial s}, \quad \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = \frac{\partial s}{\partial x}$$

was mit $\frac{\partial x}{\partial s} \cdot \frac{\partial s}{\partial x} = 1$ ergibt sich

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial s^2} \right) \cdot \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \right) = 1$$

(strikte Konvexität nötig)

Die Gleichung verbindet die lokalen Krümmungen von f und g in einer Form, die an die Unschärferelation $\Delta x \cdot \Delta k \geq 1$ erinnert.

C.8.4 Die freie Energie

Von den neu eingeführten thermodynamischen Potentialen ist die freie Energie sicher jenes mit der breitesten Anwendung. Formal ergibt sich die freie Energie $F(T, V)$ aus einer Legendre-Transformation der Energie $E(S, V)$, welche die Rolle von Entropie und Temperatur als Zustandsvariablen vertauscht. Es gilt:

Definition 37 (Freie Energie)

$$F(T, V) = E(S, V) - TS$$

was sich von der oben besprochenen, symmetrischen Form der Legendre-Transformation um ein Vorzeichen unterscheidet. Auf diesen Punkt werden wir später noch zurückkommen.

Zunächst wollen wir untersuchen, weshalb die freie Energie die natürliche Größe zur Beschreibung eines Systems in Kontakt mit einem Wärmebad ist.

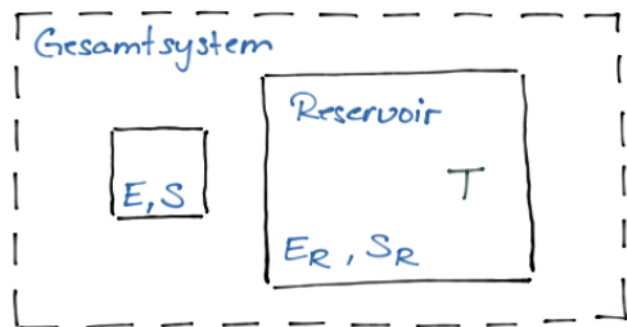


Figure C.8.3

mit

$$\text{Energie } E_{\text{total}} = E + E_R$$

$$\text{Entropie } S_{\text{total}} = S + S_R$$

Wir betrachten dazu ein System mit Entropie $S(E, \lambda)$ im Gleichgewicht mit einem Reservoir der Temperatur $T = \frac{1}{k_B \beta}$.

Es gilt:

$$S_{\text{total}}(E, \lambda) = S(E, \lambda) + S_R(E_{\text{total}} - E) \\ \stackrel{\text{Taylor}}{=} S(E, \lambda) + S_R(E_{\text{total}}) - \underbrace{\frac{dS_R}{dE_R}}_{1/T} \cdot E$$

wegen $E \ll E_{\text{total}}$

$$= S(E, \lambda) - \frac{E}{T} + \underbrace{S_R(E_{\text{total}})}_{\text{Konstante}}$$

Die Energie des Systems ist bestimmt durch das Maximum der Entropie über E :

$$\max_E \left[S(E, \lambda) - \frac{E}{T} \right] + S_R(E_{\text{total}}) \\ \rightsquigarrow \frac{\partial S}{\partial E} \bigg|_{\lambda} = \frac{1}{T(E, \lambda)} = \frac{1}{T} \\ \rightsquigarrow \text{auflösen nach } E \text{ ergibt } E = E(T, \lambda)$$

Damit ergibt sich für die Gesamtentropie bei $E = E(T, \lambda)$

$$S_{\text{total}} = S_{\text{total}}(T, \lambda) \\ = \underbrace{S(E(T, \lambda), \lambda) - \frac{E(T, \lambda)}{T}}_{-\frac{F(T, \lambda)}{T}} + \underbrace{S_R(E_{\text{total}})}_{\text{Konstante}}$$

Wir können also die **Gesamtentropie** des Systems durch die **freie Energie** $F(T, \lambda)$ ausdrücken (bis auf eine nicht relevante, konstante Verschiebung). Die freie Energie tritt hierbei an die Stelle von $S(E, \lambda)$ des zu beschreibenden Systems, welches mit einem großen Reservoir der Temperatur T Wärme austauscht. Der zusätzliche Term $-\frac{E(T, \lambda)}{T}$ beschreibt dabei die Entropie des Reservoirs (bis auf Konstante).

Anhand der freien Energie $F(T, \lambda)$ können **offene Systeme** (System + Reservoir) genauso einfach beschrieben werden wie abgeschlossene Systeme.

Aus dem Prinzip der **Entropie-Maximierung** wird (wegen des Vorzeichens) eine **Minimierung der freien Energie** (bei endlichen Temperaturen).

Physikalische Interpretation der freien Energie:

Wir betrachten dazu einen (quasistatischen) **isothermen Prozess** (bei konstanter Temperatur wegen Kopplung an ein Temperaturreervoir/Wärmebad)

$$\begin{aligned} dW_{qs} &\stackrel{1.HS}{=} dE - dQ_{qs} \stackrel{2.HS}{=} dE - T dS \\ &\stackrel{T \text{ konstant}}{=} dE - d(TS) = d(E - TS) = \underline{\underline{dF}} \end{aligned}$$

Die freie Energie F gibt also die bei isothermen Prozessen **extrahierbare Arbeit** an, also den Teil von $E(S, \lambda)$ der "frei" ist, Arbeit zu verrichten.

C.8.4.1 Berechnung der freien Energie

In unserer obigen Herleitung haben wir die freie Energie $F(T, \lambda)$ aus einer bekannten Entropie $S(E, \lambda)$ explizit "von Hand" berechnet:

- Berechnung von $\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} \bigg|_{\lambda} = \frac{1}{T(E, \lambda)}$

- Invertierung zu $E = E(T, \lambda)$

- Einsetzen in $\frac{1}{T} F(T, \lambda) = \frac{E(T, \lambda)}{T} - S(E(T, \lambda), \lambda)$

In der Praxis kommt dieses Rechenschema eher selten zur Anwendung, da es eine viel elegantere Berechnung der freien Energie gibt, die eine tiefe Verbindung zur Zustandssumme $Z(\beta, \lambda)$ im kanonischen Ensemble gibt

Definition 38 (Freie Energie) im kanonischen Ensemble

$$F(T, \lambda) = -k_B T \ln Z(\beta, \lambda)$$

Dieser generelle Zusammenhang lässt sich auf vielerlei Weisen herleiten. Hier wollen wir drei verschiedene Wege aufzeigen:

1. Sattelpunktsnäherung

Wir können die kanonische Zustandssumme schreiben als

$$\begin{aligned} Z(\beta, \lambda) &= \sum_r e^{-\beta E_r} \\ &\stackrel{k\sigma(E, \lambda) = S(E, \lambda)}{=} \int dE \exp \left(\frac{1}{k_B} S(E, \lambda) - \beta E \right) \\ &\text{mit } \tilde{E} = \tilde{E}(T, \lambda) \text{ bzw. } E(T, \lambda) \\ &= N \cdot \int d\tilde{E} \exp \left(N \left[\frac{1}{k_B} \tilde{S}(\tilde{E}, \lambda) - \beta \tilde{E} \right] \right) \end{aligned}$$

Das Integral über $\tilde{E}$ ist dominiert durch ein scharfes Maximum (für $N \gg 1$) bei dem Wert von $\tilde{E}$ der $\frac{1}{k_B} \tilde{S}(\tilde{E}, \lambda) - \beta \tilde{E}$ maximiert (Wettstreit zwischen $e^{\sigma(E)}$ und $e^{-\beta E}$) $\rightsquigarrow$ Sattelpunktsnäherung

$$\begin{aligned}
& \max_{\tilde{E}} \left(\frac{1}{k_B} \tilde{S}(\tilde{E}, \lambda) - \beta \tilde{E} \right) \\
& \rightsquigarrow \frac{1}{k_B} \frac{\partial \tilde{S}}{\partial \tilde{E}} = \beta = \frac{1}{k_B T} \\
& \rightsquigarrow \tilde{E} = \tilde{E}(T, \lambda) \text{ bzw. } E(T, \lambda) \\
\ln Z(\beta, \lambda) &= N \cdot \max_{\tilde{E}} (\dots) \\
&= \frac{1}{k_B} S(E(T, \lambda), \lambda) - \frac{1}{k_B T} E(T, \lambda) \\
&= -\frac{1}{k_B T} F(T, \lambda)
\end{aligned}$$

2. Differentiale der Zustandssumme

Betrachte $\ln Z(\beta, V, N)$ als thermodynamische Größe via ihre Differentiale

$$d \ln Z(\beta, V, N) = \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} d\beta + \frac{\partial \ln Z}{\partial V} dV + \frac{\partial \ln Z}{\partial N} dN$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} &= \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_r e^{-\beta E_r} \\
&= -\frac{1}{Z} \sum_r E_r e^{-\beta E_r} = -\sum_r p_r \cdot E_r = -\langle E_r \rangle \\
&= \underline{\underline{-E}} \\
\frac{\partial \ln Z}{\partial V} &= \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial V} \sum_r e^{-\beta E_r(V, N)} \\
&= -\beta \frac{1}{Z} \sum_r \frac{\partial E_r}{\partial V} e^{-\beta E_r} \\
&= -\beta \sum_r p_r \frac{\partial E_r}{\partial V} \\
&= -\beta \left\langle \frac{\partial E_r}{\partial V} \right\rangle = \underline{\underline{\beta \cdot p}} \\
\frac{\partial \ln Z}{\partial N} &= -\beta \sum_r p_r \frac{\partial E_r}{\partial N} \\
&= -\beta \left\langle \frac{\partial E_r}{\partial N} \right\rangle = \underline{\underline{-\beta \mu}}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \rightsquigarrow d \ln Z = -E d\beta + \beta p dV - \beta \mu dN \\
& \rightsquigarrow d(\ln Z + E\beta) = \beta(dE + p dV - \mu dN) \\
&= \frac{1}{k_B} \underbrace{\left(\frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN \right)}_{dS}
\end{aligned}$$

Bis auf eine Integrationskonstante S_0 gilt deshalb

$$S = S_0 + k_B (\ln Z + \beta E)$$

Zur Bestimmung von S_0 betrachte den Grenzfall $T \rightarrow 0$ bzw. $\beta \rightarrow \infty$.

Mit einer Grundzustandsenergie E_0 gilt dann

$$\begin{aligned}
Z &= \sum_r e^{-\beta E_r} \\
&= e^{-\beta E_0} \left(1 + \underbrace{\sum_r e^{-\beta(E_r - E_0)}}_{\xrightarrow{\beta \rightarrow \infty} 0} \right) \\
&\rightsquigarrow \ln Z \xrightarrow{T \rightarrow 0} -\beta E_0 \\
&\rightsquigarrow E \xrightarrow{T \rightarrow 0} E_0 \\
&\rightsquigarrow S = S_0 + k_B (\ln Z + \beta E) \xrightarrow{T \rightarrow 0} S_0 \stackrel{3.HS}{=} 0
\end{aligned}$$

Damit haben wir gezeigt:

$$\begin{aligned}
k_B \ln Z &= S - \frac{1}{T} E \\
&= -\frac{1}{T} (E - TS) = -\frac{1}{T} F \\
&\rightsquigarrow F = -k_B T \ln Z
\end{aligned}$$

3. Gibbs Entropie

Wir können die freie Energie auch sehr elegant über die Gibbs-Entropie berechnen:

$$\begin{aligned}
\sigma_{Gibbs} &= -\sum_r p_r \ln p_r & p_r &= \frac{1}{Z} e^{-\beta E_r} \\
&= -\sum_r p_r \cdot (-\ln Z - \beta E_r) \\
&= \ln Z + \beta \langle E \rangle \\
&\rightsquigarrow -k_B T \ln Z = \langle E \rangle - TS_{Gibbs} \\
&= E - TS = F
\end{aligned}$$

Dieser nun auf unterschiedliche Art und Weisen hergeleitete Zusammenhang zwischen der freien Energie und dem Logarithmus der kanonischen Zustandssumme ist es, der in der Praxis für gewöhnlich zum Einsatz kommt.

C.8.4.2 Legendre-Transformation

An dieser Stelle können wir noch einmal zu der Legendre-Transformation zwischen Energie $E(S, V)$ und freier Energie $F(T, V)$ zurückkehren und fragen, warum diese mit $F(T) = E(S) - TS$ nicht der oben besprochenen symmetrischen Form entspricht.

Der tieferliegende Grund ist, dass hier mit nicht konjugierten Variablen gearbeitet wird, denn tatsächlich ist die konjugierte Variable der Energie E nicht die Temperatur T , sondern vielmehr die inverse Temperatur $\beta = \frac{1}{k_B T}$.

Eine bessere Formulierung der Legendre-Transformation sollte daher in den dimensionslosen Variablen

$$\sigma(E) = \frac{S(E)}{k_B} \quad \text{und} \quad \mathcal{F}(\beta) = \beta F(T)$$

erfolgen, für die gilt

$$\frac{\partial \sigma}{\partial E} = \frac{1}{\Theta} = \frac{1}{k_B T} = \beta$$

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = E$$

In diesen Größen lässt sich die Legendre-Transformation dann in symmetrische Form bringen

$$\mathcal{F}(\beta) + \sigma(E) = \beta E$$

C.8.4.3 Extremalbedingungen

Der **zweite Hauptsatz** besagt

$$dS \geq \frac{1}{T} dQ = \frac{1}{T} (dE + p dV)$$

für **jeden** Prozess.

Für abgeschlossene Systeme ($dE = dV = 0$) folgt daraus $dS \geq 0$, d.h. alle spontanen Prozesse erhöhen die Entropie, bis sie ihren Maximalwert erreicht hat.

Daraus folgen unmittelbar die Extremalbedingungen für die thermodynamischen Potentiale. Für die freie Energie gilt

$$dF = d(E - TS) = dE - S dT - T dS$$

$$\stackrel{2.HS}{\leq} dE - S dT - dE - p dV = -S dT - p dV$$

Bei fester Temperatur und festem Volumen ($dT = dV = 0$) folgt

$$dF \leq 0 \rightsquigarrow F \text{ ist im Gleichgewicht } \mathbf{minimal}$$

(In einem Gleichgewichtszustand gilt dann $dF = -S dT - p dV$, wie oben.)

Die **Minimierung der freien Energie** impliziert einen **Wettstreit** zwischen Energie und Entropie, zwischen "Ordnung" und "Unordnung":

$$F = \underbrace{E}_{\text{Ordnung}} - \overbrace{T}^{\text{Gewichtung}} \cdot \underbrace{S}_{\text{Unordnung}}$$

Bei hohen Temperaturen wird die Unordnung stärker gewichtet, bei niedriger die Ordnung. Dies lässt uns vermuten, dass es als Funktion der Temperatur einen **Phasenübergang** zwischen einer geordneten Phase (bei tiefen Temperaturen) und einer ungeordneten Phase (bei hohen Temperaturen) geben kann.

Analog zur freien Energie lässt sich für die anderen thermodynamischen Potentiale herleiten

- Enthalpie

$$dH = d(E + pV) = dE + p dV + V dp$$

$$\stackrel{2.HS}{\leq} T dS + V dp$$

$$\stackrel{dS=dV=0}{\implies} dH \leq 0$$

$\rightsquigarrow H$ **minimal**

- Freie Enthalpie

$$dG = d(E + pV - TS) \leq V dp + S dT$$

$$\stackrel{dp=dT=0}{\implies} dG \leq 0$$

$\rightsquigarrow G$ **minimal**

Alle thermodynamischen Potentiale streben im Gleichgewicht bei festgehaltenen natürlichen Variablen einem **Minimum** zu.

C.8.4.4 Thermodynamische Kräfte + Maxwell-Relationen

Für die freie Energie $F(T, V)$ haben wir $\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}$, sodass wegen

$$dF = -p dV - S dT$$

folgt

Freie Energie: Thermodynamische Kraft

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

Freie Energie: Maxwell-Relation

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

Dies ist eine der vier Maxwell-Relationen. Die restlichen drei ergeben sich aus analogen Rechnungen für die anderen drei thermodynamischen Potentiale

Energie

Energie: Thermodynamische Kraft

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

Energie: Maxwell-Relation

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

Enthalpie

Enthalpie: Thermodynamische Kraft

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S$$

Enthalpie: Maxwell-Relation

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$$

Freie Enthalpie

Freie Enthalpie: Thermodynamische Kraft

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

Freie Enthalpie: Maxwell-Relation

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

Ende Woche 10

Part D

Phasenübergänge

D.1 Wettstreit zwischen Energie und Entropie

In unserer Diskussion der thermodynamischen Potentiale hatten wir festgehalten, dass ebenjene **thermodynamischen Potentiale** im Gleichgewicht (bei festgehaltenen natürlichen Variablen) einem **Minium** zustreben. Speziell für die freie Energie hatten wir gesehen, dass diese Minimierung einen **Wettstreit zwischen Energie und Entropie**, zwischen "Ordnung" und "Unordnung", impliziert:

$$F = \underbrace{E}_{\text{Ordnung}} - \underbrace{T}_{\text{Gewichtung}} \cdot \underbrace{S}_{\text{Unordnung}}$$

Bei hohen Temperaturen wird die Unordnung stärker gewichtet, bei niedrigen die Ordnung. Diese unterschiedliche Gewichtung kann zur **Ausprägung verschiedener Phasen** führen. Bei hohen Temperaturen dominiert eine Phase hoher Entropie (und niedriger Energie), bei tiefen Temperaturen eine Phase mit niedriger Entropie (und hoher Energie).

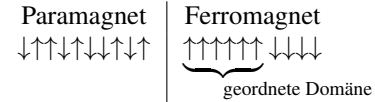
Bei der konkreten Berechnung der freien Energie eines Systems haben wir uns **bisher auf Systeme ohne Wechselwirkungen** (freie Systeme) beschränkt, d.h. wir haben uns bislang auf Energiefunktionale beschränkt, die sich als einfache Summe über die Freiheitsgrade und ohne das Auftreten von paarweisen (oder komplizierteren) Termen formulieren lassen. Schließt man derartige **Wechselwirkungen** in die Betrachtung ein, ergeben sich eine Reihe neuartiger Effekte. Besonders faszinierend ist dabei das Auftreten von **Phasenübergängen**, bei denen **kleine Änderungen der Systemparameter** (etwa der Temperatur) dazu führen, dass sich **qualitative Eigenschaften** des Systems **schlagartig verändern**.

Beispiele:

- Phasen der Materie

gasförmig	$\xrightleftharpoons[\text{Verdampfung}]{\text{Kondensation}}$	flüssig	$\xrightleftharpoons[\text{Schmelzen}]{\text{Gefrieren}}$	fest
Gasteilchen sind effektiv frei, geringe Wechselwirkung zwischen Teilchen		geringer Teilchenabstand, starke Wechselwirkung, keine Ordnung		Teilchen bilden festes Gitter, kristalline Ordnung

- Ferromagnetische Phasen



- Quantenmechanische Phasen:

Metall	Supraleiter	(Phasenübergang bei endlicher Temperatur)
Metall	Isolator	(Quantenphasenübergang bei $T = 0$)

D.1.1 Warum treten Phasenübergänge so plötzlich auf?

Wir wollen annehmen, dass wir einzelne Mikrozustände nach Phasen A und B unterscheiden können. Dann können wir die kanonische Zustandssumme Z und damit auch die freie Energie F formulieren als

$$Z = \sum_r e^{-\beta E_r} = \underbrace{\sum_{r:A} e^{-\beta E_r}}_{\text{Phase A}} + \underbrace{\sum_{r:B} e^{-\beta E_r}}_{\text{Phase B}}$$

Mit freier Energie

$$F = -k_B T \ln Z$$

$$\Leftrightarrow Z = e^{-\beta F}$$

und der sogenannten freien Energiedichte $f = \frac{F}{N} =: f(\beta, \lambda) \sim \mathcal{O}(1)$ folgt dann die Zustandssumme zu

$$Z = e^{-\beta N f_A(\beta, \lambda)} + e^{-\beta N f_B(\beta, \lambda)}$$

$$\stackrel{N \gg 1}{\approx} e^{-\beta N \min[f_A, f_B]}$$

da für große N ($N \gg 1, N \sim 10^{23}$) und für $f_i \sim \mathcal{O}(1)$ nur der Term mit der minimalen freien Energiedichte dominiert.

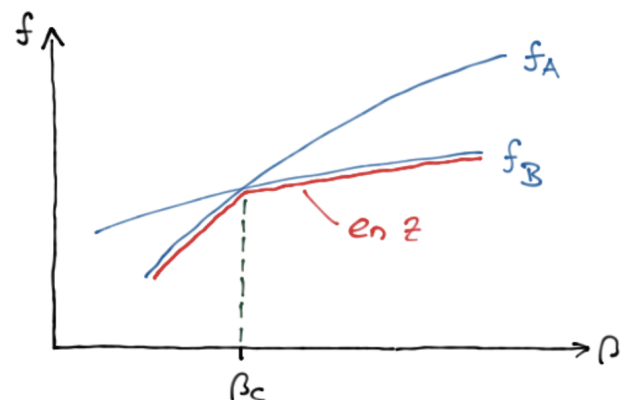


Figure D.1.1

Die Temperatur, bei der $f_A = f_B$ ist, definiert die **kritische Temperatur** β_C des Systems. Im vorliegenden Fall wird sie durch einen "Knick" der freien Energie ($\rightarrow$ Sprung der Entropie $\rightarrow$ latente Wärme) markiert.

Es gibt aber auch Fälle, bei denen f_A und f_B die gleiche Ableitung bei β_C haben. Dann ergibt sich keine latente Wärme, aber gegebenenfalls zeigen höhere Ableitungen der freien Energie einen Sprung.

D.1.2 Klassifikation von Phasenübergängen

Dies führte uns zu einer ersten Klassifikation von Phasenübergängen nach Ehrenfest:

D.1.2.1 Phasenübergänge nach Ehrenfest

Phasenübergang **erster Ordnung**:

Die freie Energie ist kontinuierlich, ihre erste Ableitung hat bei β_C einen Sprung ($\rightarrow$ latente Wärme)

Phasenübergang **zweiter Ordnung**:

Die freie Energie und ihre erste Ableitung sind kontinuierlich, die zweite Ableitung hat bei β_C einen Sprung.

D.1.2.2 Moderne Klassifikation

Dieses Ehrenfest'sche Klassifikationsschema ist heute **obsolet**, da sich Phasenübergänge auch in anderen **Nichtanalytischen thermodynamischen Potentialen** widerspiegeln, die hier nicht betrachtet werden. Dazu gehören etwa Divergenzen von Ableitungen thermodynamischer Potentiale, wie etwa die spezifischen Wärme ($= 2.$ Ableitung der freien Energie).

Heute unterscheiden wir zwischen Phasenübergängen **erster Ordnung** (latente Wärme) und **kontinuierlichen Phasenübergängen**, bei denen die spezifische Wärme oder geeignete Suszeptibilitäten divergieren. Kontinuierliche Phasenübergänge lassen sich durch einen sich kontinuierlich ändernden Ordnungsparameter ($\rightarrow$ Landau-Theorie) beschreiben. Zu den kontinuierlichen Phasenübergängen gehören auch **topologische Phasenübergänge** (Kosterlitz-Thouless), deren Beschreibungen mit dem Nobelpreis 2016 ausgezeichnet wurden.

D.2 Phasengleichgewichte

Wir betrachten ein System aus Teilchen, die zwei verschiedene Phasen ausprägen können, z.B. flüssig und gasförmig. Teilchen können frei von einer in die andere Phase übergehen und die beiden Phasen befinden sich in einem Gleichgewicht.

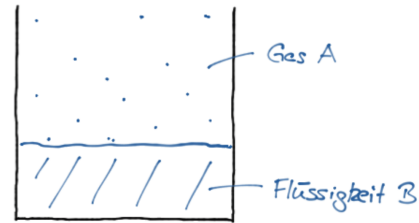


Figure D.2.1

Gleichgewicht bedeutet hier: Die Zahl der Teilchen, die pro Zeiteinheit vom gasförmigen in den flüssigen Zustand übergehen, ist gleich der Zahl der Teilchen, die den umgekehrten Schritt machen.

$$N_A + N_B = N = \text{const.}$$

Betrachten wir eine Situation, die durch eine gegebene (konstante) Temperatur und einen gegebenen (konstanten) Druck beschrieben werden kann:

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

$$p = \text{const.}$$

D.2.1 Freie Enthalpie

Das thermodynamische Potential mit entsprechenden natürlichen Variablen ist die freie Enthalpie

$$G(T, p, N) = N \cdot \underbrace{g(T, p)}_{\text{intensiv}}$$

Es gilt:

$$\begin{aligned} dG &= d(E - TS + pV) \\ &= (T dS - p dV + \mu dN) - (T dS + S dT) + (p dV + V dp) \\ &= -S dT + V dp + \mu dN \\ \rightsquigarrow \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T, p} &= \mu \text{ weil } G(T, p, N) = N \cdot g(T, p) \\ \rightsquigarrow \mu(T, p) &= g(T, p) \end{aligned}$$

Das chemische Potential entspricht also der freien Enthalpie pro Teilchen.

D.2.2 Gesamtentropie

Wenn nun $g_A(T, p)$ bzw. $g_B(T, p)$ die freien Enthalpien (pro Teilchen) in Phase A bzw. B sind, dann gilt für die Gesamtentropie des Systems

$$S_{\text{total}} = -\beta N_A \cdot g_A(T, p) - \beta N_B \cdot g_B(T, p)$$

Diese Gesamtentropie gilt es zu maximieren. Ist $g_A < g_B$ impliziert dies $N_A = N$ und $N_B = 0$, d.h. alle Teilchen des Systems sind in Phase A; für $g_B < g_A$ ist es umgekehrt.

D.2.3 Phasenkoexistenz

Für $g_A = g_B$ ist die Entropie als Funktion von N_A und N_B flach, d.h. die Phasen A und B koexistieren.

Bedingung für Koexistenz der Phasen

$$g_A(T, p) = g_B(T, p)$$

D.2.4 (T, p)-Phasendiagramm

Diese Gleichung definiert dort wo sie eine Lösung hat eine Kurve im (T, p)-Diagramm

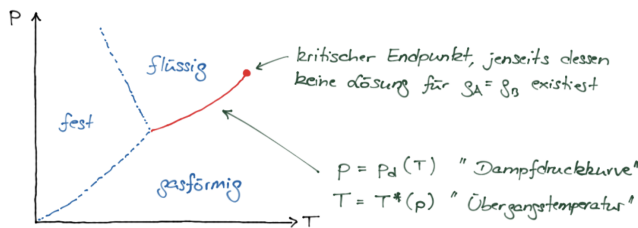


Figure D.2.2

Entlang dieser Koexistenzlinie ist per Definition $g_A = g_B$. Die Ableitungen nach T und p können sich aber unterscheiden, d.h. Entropie und spezifisches Volumen $\frac{V}{N}$ unterscheiden sich auf den beiden Seiten $\rightsquigarrow$ Sprung entlang der Linie.

D.2.5 Clausius-Clapeyron-Gleichung

Entlang der Koexistenzkurve gilt mit Dampfdruckkurve $p_d(T)$

$$g_A(T, p_d(T)) = g_B(T, p_d(T))$$

und für die partielle Ableitung nach der Temperatur T

$$\underbrace{\left(\frac{\partial g_A}{\partial T}\right)_p}_{-s_A} + \underbrace{\left(\frac{\partial g_A}{\partial p}\right)_T}_{v_A} \cdot \frac{dp_d}{dT} = \underbrace{\left(\frac{\partial g_B}{\partial T}\right)_p}_{-s_B} + \underbrace{\left(\frac{\partial g_B}{\partial p}\right)_T}_{v_B} \cdot \frac{dp_d}{dT}$$

$$\text{denn } dG = -SdT + Vdp \rightsquigarrow dg = -\underbrace{\frac{S}{N}}_s dT + \underbrace{\frac{V}{N}}_v dp$$

Clausius-Clapeyron-Gleichung

$$\rightsquigarrow \frac{dp_d}{dT} = \frac{s_A - s_B}{v_A - v_B} = \frac{q}{T(v_A - v_B)}$$

$$\text{mit } s_A - s_B = \frac{S_A - S_B}{N} = \frac{Q}{TN} = \frac{q}{T}$$

Die **Clausius-Clapeyron-Gleichung** verbindet die **Steigung der Dampfdruckkurve** (zu gegebener Temperatur T) mit dem Unterschied der **spezifischen Volumina** $\frac{V}{N}$ in den beiden Phasen und dem **spezifischen Entropieunterschied** der beiden Phasen am Übergangspunkt $s_A - s_B = \frac{q}{T}$. Hierbei ist q die spezifische **latente Wärme** des Übergangs.

D.3 Das van der Waals Gas

D.3.1 Wechselwirkung

Wir betrachten ein Gas aus N Teilchen mit einer **paarweisen Wechselwirkung**

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{i < j} \underbrace{u(|\vec{q}_i - \vec{q}_j|)}_{\text{Wechselwirkung}}$$

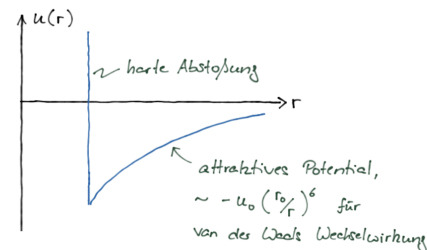


Figure D.3.1. Angenommenes Potential mit attraktivem und (stark) abstoßendem Teil

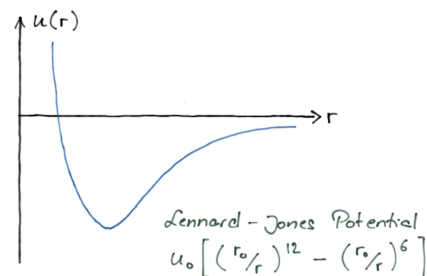


Figure D.3.2. Näherung durch ein Lennard-Jones Potential

Im Folgenden werden wir eine Näherung betrachten, deren Ergebnis nicht von den Details des attraktiven wie repulsiven Parts des Potentials abhängt, deren Existenz aber vorausgesetzt wird.

D.3.2 Zustandssumme

Für die kanonische Zustandssumme ergibt sich für obiges Energiefunktional

$$Z = \frac{1}{N!} \cdot \frac{1}{h^{3N}} \cdot \prod_{i=1}^N \int d^3 q_i \exp \left(-\frac{\beta}{2} \sum_{i \neq j} u(|\vec{q}_i - \vec{q}_j|) \right)$$

$$\cdot \prod_{i=1}^N \underbrace{\int d^3 p_i e^{-\beta \vec{p}_i^2 / 2m}}_{= \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2}}$$

dabei ist das hintere Integral über die Impulskoordinaten bereits aus dem Abschnitt zur kinetischen Gastheorie (B.6) bekannt.

Um das Integral über die Ortskoordinate zu bestimmen, greifen wir ein Teilchen (beispielsweise $i = 1$) heraus und betrachten den Effekt der restlichen Teilchen

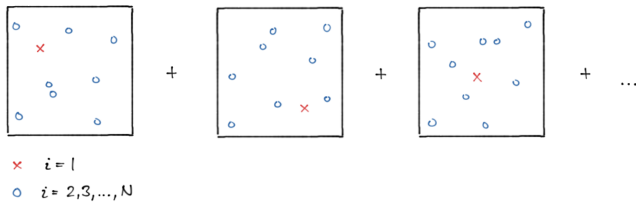


Figure D.3.3. Mikrozustände im Gas mit markiertem Teilchen $i = 1$, vereinfacht in zwei Dimensionen.

Als Näherung nehmen wir an, dass in (fast) jeder Position von $\vec{q}_1$ die Energie

$$\sum_{j \neq 1} u(|\vec{q}_j - \vec{q}_1|)$$

gleich ist – in jeder Position ist das Teilchen $i = 1$ nahe an einigen anderen Teilchen und weiter weg von den restlichen. Die Unterschiede zwischen verschiedenen Teilchen-Konfigurationen heben sich gegenseitig auf. Wir können daher die restlichen Teilchen $j = 2, 3, \dots, N$ effektiv als ein **Kontinuum konstanter Dichte** betrachten (Molekularfeld-Näherung).

$$\sum_{j=2}^N u(|\vec{q}_j - \vec{q}_1|) \simeq \underbrace{\rho}_{\text{Teilchendichte}} \cdot \int d^3r u(r) = -2\rho \underbrace{a}_{\text{Konstante } a > 0} \quad \text{(Integration des attraktiven Parts)}$$

Wir sollten aber weiterhin berücksichtigen, dass Teilchen $i = 1$ nicht in die anderen Teilchen $j = 2, 3, \dots, N$ eindringen kann. Damit ergibt sich insgesamt

$$\int d^3q_1 \exp\left(-\frac{\beta}{2} \sum u(|\vec{q}_j - \vec{q}_1|)\right) \simeq (V - \underbrace{bN}_{\text{ausgeschlossenes Volumen}}) e^{+\beta \rho a} \quad \text{(repulsiver Part)}$$

sodass die Zustandssumme sich ergibt zu

$$\rightsquigarrow Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3N/2} \cdot (V - bN)^N e^{N\beta \rho a}$$

D.3.3 Freie Energie

Betrachten wir nun die freie Energie $F = -k_B T \ln Z$:

$$-\beta F = \ln Z = N \ln(V - bN) + \frac{N^2 \beta a}{V} + \frac{3}{2} N \ln\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right) - \ln N!$$

D.3.4 Druck

Aus der freien Energie können wir den Druck $p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$ berechnen

$$p = k_B T \frac{\partial(-\beta F)}{\partial V} = k_B T \left(\frac{N}{V - bN} - \frac{N^2 a}{V^2 k_B T} \right)$$

$$\rightsquigarrow \underbrace{\left(p + \frac{N^2 a}{V^2}\right)}_{\text{attraktive Korrektur}} \underbrace{(V - bN)}_{\text{repulsive Korrektur}} = N k_B T$$

Für $a = b = 0$ ergibt sich somit wieder $pV = N k_B T$ (ideales Gas).

D.3.5 Isotherme, van der Waals Gleichung, Grenzfälle

D.3.5.1 Isotherme

Die Isothermen $p(V)$ bei fester Temperatur T sind

$$p(V) = \frac{N k_B T}{V - bN} - \frac{N^2 a}{V^2}$$

oder für Volumen $v = \frac{V}{N}$ pro Teilchen

D.3.5.2 van der Waals Gleichung

Definition 39 (van der Waals-Gleichung)

$$p(v) = \frac{k_B T}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

mit dem **reduzierten Volumen** $v - b$ (repulsive Wechselwirkung) und dem **reduzierten Druck** $\frac{a}{v^2}$ (attraktive Wechselwirkung).

D.3.5.3 Grenzfälle & Ableitung

$$\begin{aligned} v \rightarrow b: & \quad p \rightarrow \infty \quad \text{"hard core", Flüssigkeit} \\ v \rightarrow \infty: & \quad p = \frac{k_B T}{v} \quad \text{ideales Gas} \end{aligned}$$

Betrachten wir weiterhin die Ableitung

$$\frac{\partial p}{\partial v} = -\frac{k_B T}{(v - b)^2} + \frac{2a}{v^3}$$

welche für hinreichend kleine Temperaturen **positiv** $\frac{\partial p}{\partial v} > 0$ wird.

Dies ist ein **thermodynamisch instabiler Zustand**. Bei kleinerem Volumen muss sich der Druck vergrößern. Andernfalls kollabiert das System. (kleineres Volumen $\rightarrow$ kleinerer Druck $\rightarrow$ kleineres Volumen $\rightarrow$...)

D.3.5.4 Phasendiagramm

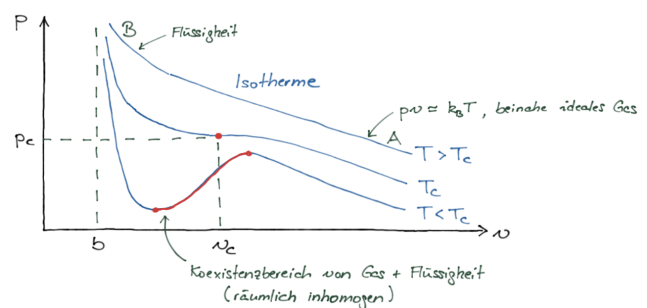


Figure D.3.4

D.3.5.5 Kritische Isotherme

Die kritische Isotherme besitzt einen Wendepunkt, an dem gilt:

$$\frac{\partial p}{\partial v} \stackrel{(I)}{=} 0 \stackrel{(II)}{=} \frac{\partial^2 p}{\partial v^2}$$

Dies bestimmt T_C .

Aus (I) folgt

$$\frac{k_B T_C}{(v_C - b)^2} = \frac{2a}{v_C^3} \quad (Ia)$$

Aus (II) folgt

$$\frac{2k_B T_C}{(v_C - b)^3} = \frac{6a}{v_C^4} \quad (IIa)$$

Nun folgt aus (Ia)/(IIa):

$$\frac{1}{2}(v_C - b) = \frac{1}{3}v_C$$

$$\leadsto v_C = 3b$$

Und es folgt für T_C :

$$k_B T_C = \frac{8}{27} \frac{a}{b}$$

und für p_C :

$$p_C = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}$$

Damit gilt für die kritischen Parameter T_C, v_C und p_C unabhängig von a, b

$$\frac{p_C \cdot v_C}{k_B T_C} = \frac{3}{8} = 0.375$$

im Vergleich mit realen Gasen

$$\frac{p_C v_C}{k_B T_C} = \begin{cases} 0.230 & H_2O \\ 0.292 & O_2 \\ 0.304 & H_2 \end{cases}$$

Ende Woche 11

D.3.6 Phasenübergang & Maxwell-Konstruktion

Im Folgenden soll der Phasenübergang im **instabilen Bereich** bei $T < T_C$ näher betrachtet werden.

D.3.6.1 Instabile Isotherme

Was bedeutet der **instabile Bereich** bei $T < T_C$?

Betrachte dazu das chemische Potential $\mu(T, p)$ entlang der Isothermen.

$$d\mu = -s dT + v dp \quad (\text{Gibbs-Durham-Relation})$$

$$\leadsto v = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T > 0, \quad \frac{\partial v}{\partial p} = \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2} \right)_T$$

Folgen wir nun einer Isothermen mit $T < T_C$ bei Kompression (abnehmendes Volumen v)

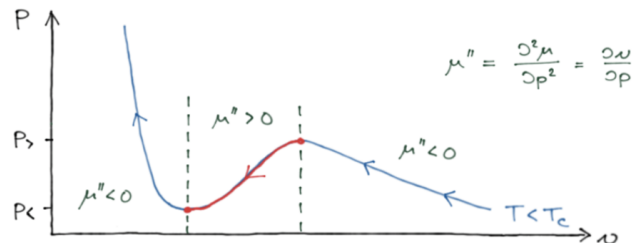


Figure D.3.5

D.3.6.2 van der Waals-Schleife

Tragen wir das chemische Potential in Abhängigkeit des Drucks auf, ergibt sich die van der Waals-Schleife

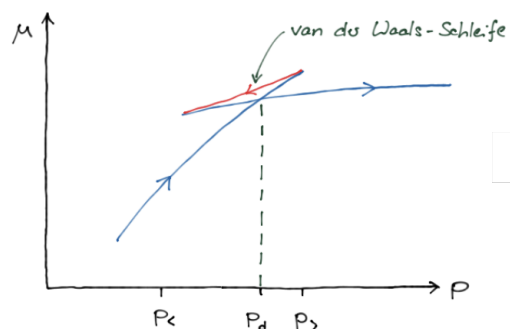


Figure D.3.6

$\leadsto \mu(p, T)$ hat im Intervall $(p_<, p_>)$ insgesamt drei Zweige

Im thermodynamischen Gleichgewicht ist μ minimal, d.h. nur der unterste Zweig repräsentiert Gleichgewichtszustände

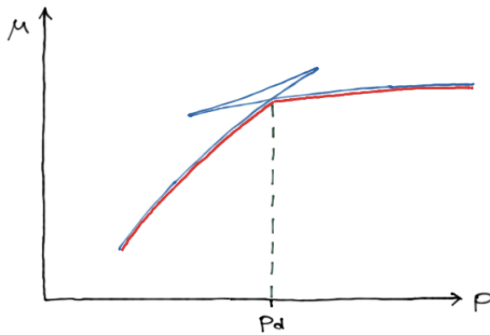


Figure D.3.7

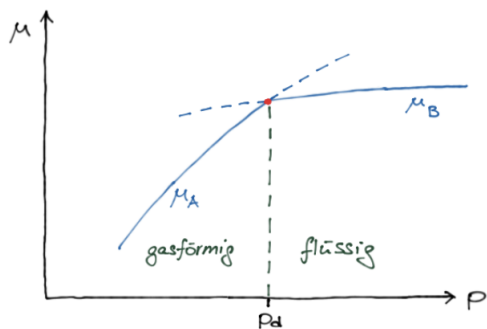


Figure D.3.8

Es gibt bei $p = p_d$ einen **Flüssig-Gas-Übergang** erster Ordnung.

D.3.6.3 Maxwell-Konstruktion: Bestimmung des kritischen Dampfdrucks

Für die beiden Zweige μ_A, μ_B muss bei p_d gelten:

$$\mu_A(T, p_d) = \mu_B(T, p_d)$$

Wegen $\mu(T, p) = g(T, p) = \frac{1}{N}(F + pV) = f + pv$ mit freier Energie pro Teilchen $f = \frac{F}{N}$ gilt

$$f_B - f_A = p_d \cdot (v_A - v_B) \quad (*)$$

Die Differenz der freien Energien wird durch Integration entlang der Isothermen berechnet

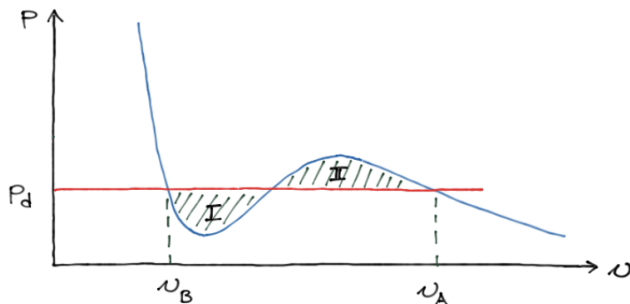


Figure D.3.9

$$\begin{aligned} f_B - f_A &= \int_{v_A}^{v_B} dv \underbrace{\frac{df}{dv}}_{-p} \\ &= \int_{v_B}^{v_A} dv p(T, v) \\ (*) \quad \int_{v_B}^{v_A} dv p(T, v) &= p_d \cdot (v_A - v_B) \end{aligned}$$

↪ Fläche I = Fläche II
Maxwell-Konstruktion

D.3.6.4 Koexistenzbereich

Die Maxwell-Konstruktion bestimmt die Lage der wahren Isotherme im Koexistenzgebiet.

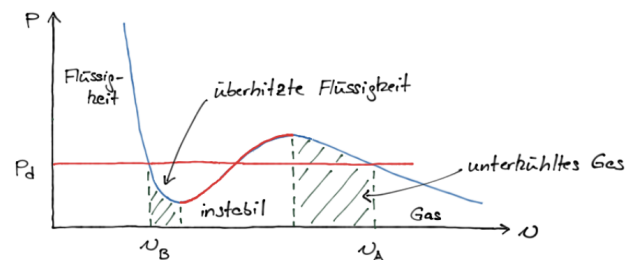


Figure D.3.10

D.3.6.5 Phasendiagramm

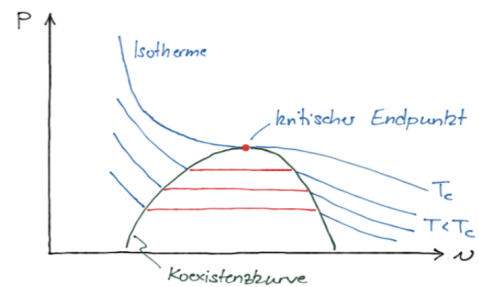


Figure D.3.11

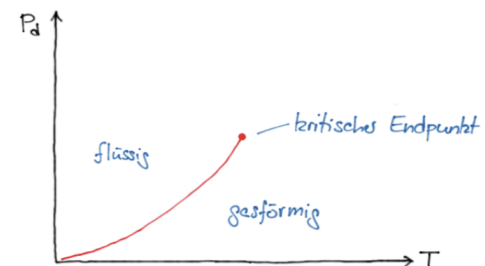


Figure D.3.12

D.3.7 Kritischer Endpunkt

D.3.7.1 Dimensionslose van der Waals-Gleichung

Die Parameter a, b in der van der Waals-Gleichung können durch die (messbaren) Größen T_C und v_C ersetzt werden. Dazu betrachten wir die dimensionslosen Variablen $p^* = \frac{p}{p_C}, v^* = \frac{v}{v_C}, T^* = \frac{T}{T_C}$. Diese erfüllen die Zustandsgleichung

Definition 40 (van der Waals-Gleichung)
(dimensionslos)

$$p^* = \frac{8T^*}{3v^* - 1} - \frac{3}{(v^*)^2}$$

(gilt in guter Näherung für viele reale Gase!)

D.3.7.2 Entwicklung um den kritischen Punkt

$$p^* = 1 + \Delta p^*, \quad v^* = 1 + \Delta v^*, \quad T^* = 1 + \Delta T^*$$

$$\begin{aligned} \leadsto \Delta p^* &= \frac{8(1 + \Delta T^*)}{2 + 3\Delta v^*} - \frac{3}{(1 + \Delta v^*)^2} - 1 \\ &= 4(1 + \Delta T^*)\left(1 + \frac{3}{2}\Delta v^*\right)^{-1} - 3(1 + \Delta v^*)^{-2} - 1 \end{aligned}$$

$$\stackrel{\text{Taylor}}{\simeq} 4\Delta T^* - 6\Delta T^*\Delta v^* + \text{höhere Terme } \Delta T^*(\Delta v^*)^{n=2,3}$$

$$+ \Delta v^* \underbrace{(-6+6)}_{=0} + (\Delta v^*)^2 \underbrace{(9-9)}_{=0} + (\Delta v^*)^3 \underbrace{\left(-\frac{27}{2}\right)}_{=-3/2} + \dots$$

(iii) kritische Isotherme
Für $\Delta T^* = 0$ gilt

$$\leadsto \Delta p^* = -\frac{3}{2}(\Delta v^*)^3$$

$$\leadsto \Delta p^* \simeq 4\Delta T^* - 6\Delta T^*\Delta v^* - \frac{3}{2}(\Delta v^*)^3 + \text{höhere Terme}$$

D.3.7.3 Thermodynamische Größen in der Nähe des kritischen Punktes

Aus diesem Ergebnis lassen sich verschiedene thermodynamische Größen in der Nähe des kritischen Punktes bestimmen.

(i) Dampfdruckkurve

Δp^* ist dritter Ordnung und damit antisymmetrisch in Δv^*

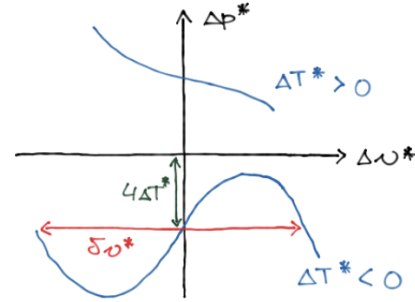


Figure D.3.13

$$\Delta v^* = 0 \leadsto \Delta p^* = 4\Delta T^*$$

(ii) Koexistenzkurve

Entlang der Dampfdruckkurve $p_d(T)$ gilt: $\Delta p_d = \Delta p^* = 4\Delta T^*$

$$\leadsto 6\Delta T^* \delta v^* = -\frac{3}{2}(\delta v^*)^3$$

$$\leadsto \delta v^* = \pm \sqrt{-4\Delta T^*} \text{ für } \Delta T^* < 0, \text{ d.h. } T < T_C$$

$$\leadsto v_{\text{Gas}}^* - v_{\text{Flüssigkeit}}^* = 2\sqrt{-\Delta T^*} = 2|\Delta T^*|^{\frac{1}{2}}$$

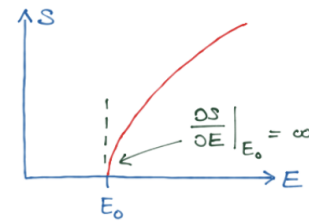


Figure D.3.14

(iv) isotherme Kompressibilität

$$\frac{\partial p^*}{\partial v^*} = -6\Delta T^* - \frac{9}{2}(\Delta v^*)^2$$

Betrachten wir den Grenzfall $\Delta T^* \rightarrow 0^\pm$ für $\Delta T^* > 0$ und $\Delta T^* < 0$.

- $\Delta T^* > 0$: setze $v = v_C \Leftrightarrow \Delta v^* = 0$

$$\leadsto \frac{\partial p^*}{\partial v^*} = -6\Delta T^* \xrightarrow{\Delta T^* \rightarrow 0^+} 0$$

$$\begin{aligned} \leadsto \kappa_T &= -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)^{-1} = -\frac{1}{v} \frac{v_C}{p_C} \left(\frac{\partial p^*}{\partial v^*} \right)^{-1} \\ &= \frac{1}{6p_C} \cdot (\Delta T^*)^{-1} \end{aligned}$$

- $\Delta T^* < 0$: δv^* liegt auf der Koexistenzkurve

$$\rightsquigarrow (\delta v^*)^2 = -4\Delta T^*$$

$$\rightsquigarrow \frac{\partial p^*}{\partial v^*} = -6\Delta T^* - \frac{9}{2}(\delta v^*)^2 = +12\Delta T^* \xrightarrow{\Delta T^* \rightarrow 0^-} 0$$

$$\rightsquigarrow \kappa_T = -\frac{1}{12p_C}(\Delta T^*)^{-1} = \frac{1}{12p_C}|\Delta T^*|^{-1}$$

Die Kompressibilität κ_T divergiert also sowohl für $T > T_C$ ($\Delta T^* > 0$) als auch für $T < T_C$ ($\Delta T^* < 0$) bei Annäherung an die kritische Temperatur T_C wie $\frac{1}{T}$.

Allerdings unterscheiden sich die Vorfaktoren.

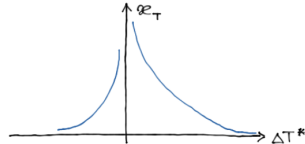


Figure D.3.15

D.3.7.4 Kritische Exponenten

Bei **Annäherung an den kritischen (End-)Punkt** lassen sich also eine Reihe von Größen durch einfache **Potenzgesetze** beschreiben. Diese definieren die sogenannten **kritischen Exponenten**:

van der Waals-Theorie

$$\begin{aligned} v_{Gas}^* - v_{Flüssigkeit}^* &\sim |\Delta T^*|^\beta & \beta &= \frac{1}{2} \\ \Delta p^* &\sim |\Delta v^*|^\delta & \delta &= 3 \\ \kappa_T &\sim |\Delta T^*|^{-\gamma} & \gamma &= 1 \end{aligned}$$

D.3.7.5 Experimentelle kritische Exponenten

Experimentell findet man in der Tat, dass die kritischen Exponenten für alle Gase die gleichen Werte annehmen $\rightsquigarrow$ **universelles Verhalten**. Allerdings weichen die experimentell bestimmten Werte von den Vorhersagen der van der Waals-Theorie ab

$$\beta \approx 0.325, \quad \gamma \approx 1.24, \quad \delta \approx 4.82 \quad (\text{experimentell})$$

Diese Diskrepanz begründet sich in der Molekularfeldnäherung, welche speziell **Fluktuationen** in der Wechselwirkungsenergie einzelner Teilchen vernachlässigt.

D.3.7.6 Skalenrelation

Die

Definition 41 (Skalenrelation)

$$\delta = 1 + \frac{\gamma}{\beta}$$

gilt sowohl für die van der Waals-Exponenten als auch für die experimentell gemessenen Werte.

Diese Beobachtung motiviert uns, eine modifizierte Zustandsgleichung zu postulieren

$$\Delta p^* = c_1 \cdot \Delta T^* + c_2 \cdot (\Delta T^*)^\gamma (\Delta v^*) + c_3 \cdot (\Delta v^*)^\delta$$

$$\rightsquigarrow \begin{cases} \text{kritische Isotherme: } \Delta p^* \sim |\Delta v^*|^\delta \\ \text{Kompressibilität: } \left(\frac{\partial p^*}{\partial v^*}\right)^{-1} \sim |\Delta T^*|^{-\gamma} \end{cases}$$

Damit folgt für die Koexistenzkurve:

$$0 = c_2(\Delta T^*)^\gamma (\Delta v^*) + c_3(\Delta v^*)^\delta$$

$$\rightsquigarrow (\Delta v^*)^{\delta-1} \sim (\Delta T^*)^\gamma$$

$$\rightsquigarrow \beta = \frac{\gamma}{\delta-1} \quad \text{oder} \quad \delta = 1 + \frac{\gamma}{\beta}$$

Die Berechnung der kritischen Exponenten ist ein wiederkehrendes Motiv der statistischen Physik. Zahlreiche Methoden wurden hierfür entwickelt, insbesondere das Konzept der Renormierung und die sogenannte Renormierungsgruppe.

D.4 Ferromagnetismus

D.4.1 Phänomenologische Einführung

Ein zweites fundamentales Beispiel eines (thermischen) **Phasenübergangs** ist das **Auftreten von Ferromagnetismus**, der spontanen Formation von makroskopischen Domänen gleichartig ausgerichteter magnetischer Momente. Theoretisch lässt sich der auftretende Ferromagnetismus beschreiben anhand mikroskopischer Modelle **wechselwirkender Spinsysteme**. Dazu gehört insbesondere das **Ising-Modell**, dessen Diskussion Modellcharakter für die Behandlung von Phasenübergängen ist.

D.4.1.1 Idealer Paramagnet

Wir erinnern uns zunächst an den **idealen Paramagneten** unabhängiger Spins $s_i = \pm 1$ im Magnetfeld B , deren Energie gegeben ist durch

$$E = -h \sum_i s_i \quad \text{mit } h = \mu_B \cdot B$$

$$\rightsquigarrow Z = \left(\sum_{s_i = \pm 1} e^{\beta h s_i} \right)^N = (2 \cosh(\beta h))^N$$

(Vergleich Aufgabe 38, Blatt 11)

Für die Magnetisierung $M = N \langle s_i \rangle$ ergibt sich damit

$$M = k_B T \cdot \frac{\partial \ln Z}{\partial h} = N \cdot \tanh(\beta h) = N \cdot \tanh\left(\frac{h}{k_B T}\right)$$

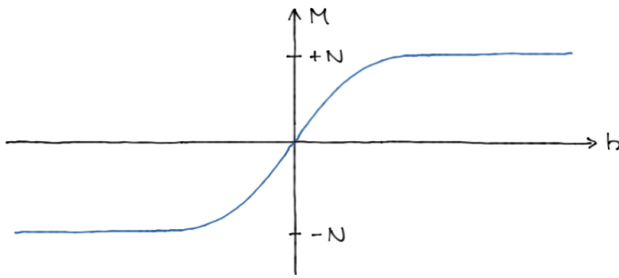


Figure D.4.1

Die Spins werden durch das externe magnetische Feld ausgerichtet und produzieren ein messbares (makroskopisches) magnetisches Moment – dies geschieht für alle Temperaturen gleichermaßen.

D.4.1.2 Ferromagnet & Domänen

Bei **ferromagnetischen Materialien** (z.B. Eisen) hingegen bleibt unterhalb einer **kritischen Temperatur**, $T < T_C$, selbst bei verschwindendem äußeren Feld $h = 0$ eine endliche Magnetisierung erhalten.

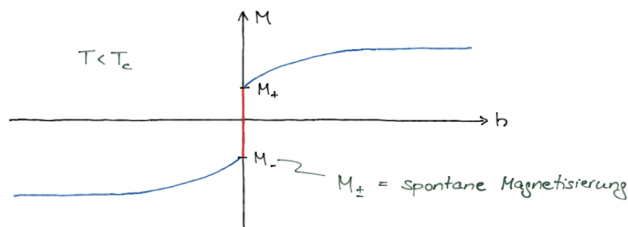


Figure D.4.2

Hierbei handelt es sich um eine **spontane Symmetriebrechung** – für $h = 0$ gibt es keine Vorzugsrichtung, dennoch richten sich die magnetischen Momente (Spins) mehrheitlich aus. Bei Abkühlung bei $h = 0$ bilden sich **Domänen** unterschiedlicher spontaner Magnetisierung.

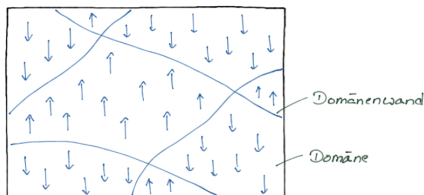


Figure D.4.3

Derartige **Domänen** (oder **Weiss'sche Bezirke**) bilden sich bei niedrigen Temperaturen, sobald einige benachbarte Spins sich durch Zufall entlang der gleichen Orientierung ausrichten und Spins in der Umgebung "mitziehen". Derartige Regionen werden begrenzt durch **Domänenwände**, die sich etwa an und entlang von Kristalldefekten ausbilden.

D.4.1.3 Analogie zum Flüssig-Gas-Übergang (van der Waals-Gas)

(nach P. Curie, 1895)

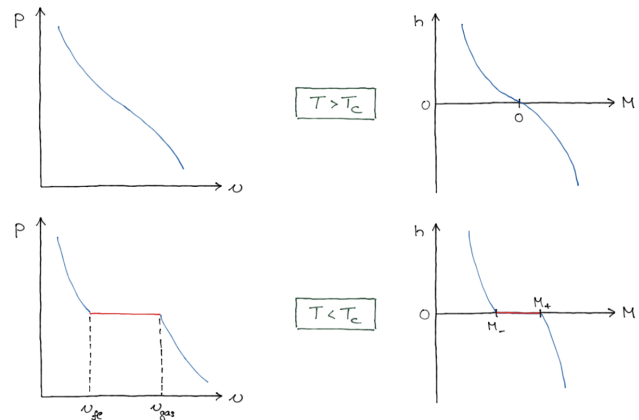


Figure D.4.4. Vergleich der $p - V$ -Kurven des van der Waals-Gases (links) mit den $h - M$ -Kurven des Ferromagneten (rechts) für $T > T_C$ und $T < T_C$

Und die zugehörigen Koexistenzkurven

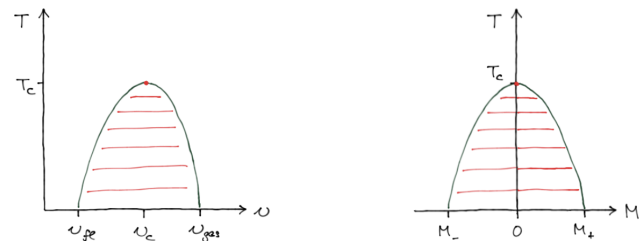


Figure D.4.5

Die Ordnungsparameter, der zwischen den beiden Phasen unterscheidet ist hier die Magnetisierung. Es gilt

Magnetisierung $\equiv$ Volumen

Magnetfeld $\equiv$ Druck

D.4.1.4 Kritische Exponenten

Aufgrund dieser Analogie können wir für die **kritischen Exponenten** ansetzen

$$\Delta M = M_+ - M_- \sim (T - T_C)^\beta, \quad T \rightarrow T_C$$

$$M(h, T = T_C) \sim |h|^{1/\delta}, \quad |h| \rightarrow 0$$

Suszeptibilität (entspricht der Kompressibilität $\kappa_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p}$)

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial h} \sim |T - T_C|^{-\gamma}, \quad T \rightarrow T_C$$

Spezifische Wärme

$$C_V \sim |T - T_C|^{-\alpha}, \quad T \rightarrow T_C$$

Welche Werte nehmen die kritischen Exponenten für den Ferromagneten an?

Eine Möglichkeit wäre, dass die kritischen Exponenten $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ tatsächlich **dieselben Werte** wie für den **Flüssig-Gas-Übergang** annehmen. Dies ist tatsächlich, wie wir im folgenden noch diskutieren werden, der Fall für bestimmte **uniaxiale Ferromagnete** (deren magnetische Momente eine

Vorzugsorientierung besitzen $\rightarrow$ Ising Spins).

Diese Übereinstimmung der kritischen Exponenten bezeichnet man als **Universalität**.

Ende Woche 12