

Thermodynamik und Statistische Mechanik

TU Berlin, WS 2006/2007

Prof. Dr. T. Brandes

18. Dezember 2006

INHALTSVERZEICHNIS

1. Thermodynamische Zustände	2
1.1 Einleitung	2
1.1.1 Systembegriff	2
1.1.2 Zustandsbegriff	3
1.2 Thermodynamische Zustandsgrößen: V, N, p	4
1.2.1 Volumen V	4
1.2.2 Teilchenzahl N	4
1.2.3 Druck p	5
1.2.4 Extensive und intensive Zustandsgrößen	5
1.2.5 Zustandsgrößen und Fluktuationen	5
1.3 1. Hauptsatz	5
1.3.1 Temperatur: Vorbemerkung	5
1.3.2 Gesamtenergie U , Arbeit und Wärme	6
1.3.3 U als Zustandsgröße	6
1.3.4 Alte Wärmerstofftheorie	7
1.3.5 Mathematischer Einschub: Differentialformen 1. Ordnung (Pfaffsche Formen)	7
1.4 Gleichgewicht und Temperatur	8
1.4.1 Das ideale Gas: thermische Zustandsgleichung	8
1.4.2 Verallgemeinerung für beliebige thermodynamische Systeme	9
1.4.3 Das ideale Gas: kalorische Zustandsgleichung	9
1.4.4 Nichtideale Gase	9
1.4.5 van-der-Waals Gas	9
1.5 Wärmekapazitäten	9
1.5.1 Definitionen, Enthalpie	9
1.5.2 Mathematischer Einschub: Variablentransformation in der Thermodynamik	10
1.5.3 Differenz $C_p - C_V$	11
1.6 Prozesse	11
1.6.1 Mathematischer Einschub: Koordinatensystem für Zustandsänderungen	12
1.6.2 Reversibler adiabatischer Prozess $\delta Q = 0$	13
1.6.3 Erste Motivation zur Einführung der Entropie: ideales Gas	13

2.	Zweiter Hauptsatz und Entropie	15
2.1	Einleitung	15
2.2	Formulierungen des 2. Hauptsatzes	15
2.2.1	Clausius	15
2.2.2	Planck	15
2.2.3	Beweis der Äquivalenz beider Aussagen	15
2.3	Carnotscher Kreisprozess	16
2.3.1	Definition, Wirkungsgrad	16
2.3.2	Optimalität und Universalität der Carnot-Maschine	16
2.3.3	Absolute Temperatur	17
2.4	Entropie	18
2.4.1	Satz von Clausius	18
2.4.2	Entropie als Zustandsgröße	19
2.4.3	Anwachsen der Entropie (zweiter Teil des zweiten Hauptsatzes)	20
2.4.4	Additivität der Energie. Superadditivität der Entropie. Extremalprinzip	20
2.5	Entropie als Fundamentalgröße	22
2.5.1	Gibbs'sche Form des 1. Hauptsatzes	22
2.5.2	Thermisches, mechanisches, materielles Gleichgewicht	23
2.5.3	Homogenität der Entropie	24
3.	Thermodynamische Potentiale	25
3.1	Andere Darstellungen der Thermodynamik	25
3.2	Innere Energie (Energie-Darstellung)	25
3.3	Volumen (Volumen-Darstellung)	26
3.4	Freie Energie: Definition	26
3.4.1	Mathematischer Einschub: Legendre-Transformation	27
3.4.2	Einschub: Legendre-Transformation in der klassischen Mechanik	27
3.4.3	Legendre-Transformationen in der Thermodynamik	27
3.5	Minimalprinzipien, Stabilität	27
3.5.1	Minimalprinzip der inneren Energie	28
3.5.2	Determinanten-Kalkül	28
3.5.3	Isotherme Kompressibilität	29
3.5.4	Minimalprinzip der Freien Energie	29
3.6	Enthalpie. Joule-Thomson-Prozess	30
3.6.1	Definition der Enthalpie	30
3.6.2	Joule-Thomson-Prozess	30
3.6.3	Maxwell-Relationen	31
3.6.4	Inversionskurve beim Joule-Thomson-Prozess	32
3.7	Großkanonisches Potential	32
3.8	Gibbs-Potential	32

4.	Phasenübergänge und Kritische Phänomene	33
4.1	Einleitung	33
4.1.1	Experimenteller Befund (Beispiel)	33
4.1.2	p - V -Diagramm, Potentiale bei Koexistenz flüssig-gasförmig	33
4.1.3	Kritische Temperatur T_c	33
4.2	Clausius-Clapeyron-Gleichung	34
4.2.1	Näherungslösung	35
4.3	Das van-der-Waals-Gas	35
4.3.1	Zustandsgleichung	35
4.3.2	Instabilität	36
4.3.3	Modifikation der Zustandsgleichung	36
4.3.4	Kritischer Punkt	37
4.3.5	Gesetz der korrespondierenden Zustände	37
4.4	Kritische Exponenten	38
4.4.1	Kritische Exponenten beim van-der-Waals-Gas	38
4.5	Magnetische Systeme	40
4.5.1	Phasenübergänge bei magnetischen Systemen	40
4.5.2	Kritische Exponenten	41
4.5.3	Exponenten-Ungleichungen	41
5.	Statistische Mechanik	42
5.1	Grosse Systeme	42
5.1.1	Klassische Hamiltonische Systeme	42
5.1.2	Quantenmechanik	43
5.1.3	Turm-Zahlen: power-towers	44
5.1.4	Fazit	45
5.2	Die statistische Methode	45
5.2.1	Zeitmittel. Grundannahme der Statistik	46
5.3	Mathematischer Einschub: Zufallsvariablen I	47
5.3.1	Zufallsgrößen	47
5.3.2	Mehrdimensionale Zufallsgrößen	48
5.4	Die Shannon-Information einer Verteilung p_α	48
5.4.1	‘Ziehung der Lottozahlen’	49
5.4.2	Codierungstheorie	49
5.4.3	Konstruktion von Verteilungsfunktionen p_α	50
5.5	Die kanonische Verteilung	52
5.5.1	Bekannte makroskopische Information in (quanten) mechanischen Systemen	52
5.5.2	Konstruktion der kanonischen Verteilung	52
5.5.3	Entropie. Anschluss an die Thermodynamik	52
5.5.4	Freie Energie. Ideales Gas (N unterscheidbare Teilchen)	53
5.6	Mikrokanonische Gesamtheit	56
5.6.1	Fall: Diskrete Gesamtenergien E	56

5.6.2	Fall: Kontinuierliche Gesamtenergien E	57
5.6.3	Nichtwechselwirkende N -Teilchensysteme	58
5.6.4	Fluktuationen der Energie	58
5.6.5	Mathematischer Einschub: Kumulanten-erzeugende Funktionen . .	60
5.6.6	Mathematischer Einschub: Transformation von Zufallsvariablen . .	60
5.6.7	Kumulanten-erzeugende Funktion der Energie in der kanonischen Verteilung	60
5.7	Der klassische Limes	62
5.7.1	Klassischer Limes der kanonischen Zustandssumme	62
5.7.2	Gibbsscher Korrekturfaktor	64
5.8	Dritter Hauptsatz	66
5.9	Grosskanonische Gesamtheit	67
5.9.1	Entropie. Anschluss an die Thermodynamik	67
5.9.2	Kumulanten-erzeugende Funktion der Teilchenzahl in der grosska- nonischen Verteilung	68
6.	Quantenstatistik	70
6.1	Einführung	70
6.2	Das Ideale Fermi-Gas	71
6.2.1	Grosskanonische Zustandssumme	71
6.2.2	Die Fermi-Dirac-Verteilung	72
6.2.3	Einteilchenzustandsdichte	72
6.2.4	Tricks mit der Fermi-Funktion	73
6.2.5	Freie Fermionen, direkte Berechnung für $d = 3$	75
6.2.6	Klassischer Limes	76
6.2.7	Freie Fermionen in d Dimensionen	76
6.3	Das Ideale Bose-Gas	80
6.3.1	Grosskanonische Zustandssumme	80
6.3.2	Die Bose-Einstein-Verteilung	80
6.3.3	Einteilchenzustandsdichte	81
6.3.4	Bose-Einstein-Kondensation	81
6.4	Harmonische Oszillatoren	84
6.4.1	Thermodynamik eines Oszillators	84
6.4.2	N Harmonische Oszillatoren	85
6.4.3	Beispiele für Phononen-Dispersion	87
6.4.4	Spezifische Wärme	88
6.4.5	Photonen	89

Vorlesungsskript zur Thermodynamik/Statistische Physik, Wintersemester 2006/2007.
Autoren von Textbüchern, die ich für das Skript teilweise verwende:

A. SOMMERFELD, R. BECKER: Klassiker.

W. NOLTING, W. GREINER: Für den Vorlesungsbetrieb an deutschen Unis.

N. STRAUMANN: (Thermodynamik) teilweise etwas präziser.

H. B. CALLEN: (Thermodynamik) Klassiker.

L. D. LANDAU

L. E. REICHL

R. REIF (deutsche Bearbeitung von Herrn Muschik, TU Berlin): wichtige Aussagen zum Zusammenhang zwischen idealisierter Gleichgewichts-Thermodynamik und Nichtgleichgewichts-Thermodynamik (Anhang).

C. KITTEL

K. HUANG

M. TODA/ R. KUBO / N. SAITO

Ausserdem Vorlesungsskripte Klaus Fredenhagen, Uni Hamburg, Felix v. Oppen, FU Berlin (Thermodynamik-Teil), Eckehard Schöll (TU Berlin).

Vorläufige Empfehlung (Thermodynamik-Teil dieser Vorlesung): Nolting durcharbeiten, mit Straumann (siehe web-page der Theorie in Zürich) und diesem Skript präzisieren, parallel dazu Sommerfeld als sehr lehrreichen Klassiker und Callen als ausführliche Wiederholung/Vertiefungs-Ergänzung lesen. Wichtig ist vor allem auch die Teilnahme an den Übungen (Diskussionen mit den anderen!)

NEU: Empfehlung (Statistik-Teil dieser Vorlesung): mit Nolting, Greiner und Kittel zur Einführung arbeiten, parallel Becker und Huang als Klassiker.

T. Brandes, Berlin 2006.

1. THERMODYNAMISCHE ZUSTÄNDE

1.1 Einleitung

1.1.1 Systembegriff

1.1.1.1 Definition

WIKIPEDIA: Unter einem **Zustand** versteht man die Gesamtheit aller Eigenschaften oder Attribute, die zur Abgrenzung und Unterscheidung des jeweils betrachteten Objekts von anderen Objekten nötig sind.

Das 'betrachtete Objekt' wird in der Physik häufig als **System** bezeichnet. Die Aufteilung

Universum = System + Rest des Universums (Bad)

definiert die Vorgehensweise: wir wollen nur Aussagen über das System machen und nicht über das Bad. Die obige Aufteilung kann iteriert werden, z.B.

System = Fisch, der im See schwimmt, Bad = See

System = Fisch mit See, Bad = restlicher Planet Erde

System = gesamter Planet Erde, Bad = ...

In der Praxis spielt diese Iteration allerdings meist wohl keine Rolle. Meist ist das Bad 'viel größer' als das System. Häufig kann die Rückwirkung des Systems auf das Bad vernachlässigt werden.

1.1.1.2 'Wände'

Das System ist vom Bad durch Wände abgetrennt. Die Wände sind idealisiert. Je nach Art der Wand sind System oder Bad miteinander gekoppelt. Der Begriff der 'Wand' ist vom mikroskopischen Standpunkt aus ein Schwachpunkt der gesamten Theorie - es gibt keine verlässlichen mikroskopischen Modelle, weder in der Quantenmechanik noch in der klassischen Mechanik. Gleichzeitig führt der abstrakte Begriff der Wand zu extrem nützlichen Konzepten, nämlich dem gesamten Begriffsapparat der Thermodynamik und später der statistischen Physik.

1. Isoliertes System (mikrokanonische Gesamtheit): kein Austausch von Energie oder Masse zwischen System und Bad möglich.

2. Geschlossenes System (kanonische Gesamtheit): Energieaustausch zwischen System und Bad ist möglich. Kein Masseaustausch.

3. Offenes System (großkanonische Gesamtheit): Energie- und Masseaustausch ist möglich.

Interessant für die Thermodynamik sind vor allem die beiden letzteren - sie führen auf die Begriffe der Temperatur, Wärme, Entropie, chemisches Potential.

1.1.2 Zustandsbegriff

Der **Zustand** eines physikalischen Systems wird beschrieben:

- quantenmechanisch durch einen (bzw. bei Entartung mehrere) Projektoren für Wellenfunktion(en) einer bestimmten Energie für isolierte Systeme, oder einen Dichteoperator, der viele Projektoren zu verschiedenen Energien enthält, für geschlossene oder offene Systeme.
 - mikroskopisch durch Wellenfunktionen mit sehr vielen Freiheitsgraden, z.B. Koordinaten für 10^{23} Teilchen.
 - makroskopisch durch Wellenfunktionen mit z.B. nur einem Freiheitsgrad, z.B. Schwingungsfreiheitsgrad für kleinen Resonator, der aber trotzdem 10^9 Atome enthält.
- klassische Beschreibung
 - mikroskopisch durch eine Verteilungsfunktion im Phasenraum mit vielen Freiheitsgraden.
 - makroskopisch (thermodynamisch) durch einen Punkt auf einer Mannigfaltigkeit im Zustandsraum der **Zustandsvariablen** (Zustandsgrößen), die i.a. wenige Freiheitsgrade des Systems representieren: z.B. die zwei Freiheitsgrade (Druck p und Volumen V) eines Gases mit einer festen Zahl $N \gg 1$ von Molekülen.

Der Zusammenhang dieser einzelnen Beschreibungsarten ist teilweise Gegenstand der Forschung, z.B.: wie kommt man konsistent von der Quantenmechanik zur klassischen Beschreibung.

Die makroskopische thermodynamische Beschreibung interessiert uns im folgenden.

1.2 Thermodynamische Zustandsgrößen: V , N , p

In der Thermodynamik versucht man, Systeme durch möglichst wenige Zustandsvariablen (Zustandsgrößen) zu beschreiben, z.B. Volumen V , Teilchenzahl N etc. Erstaunlicherweise und wie die Erfahrung zeigt, gelingt das häufig sehr gut. Viele technische Anwendungen (Motoren etc.) kann man verstehen und weiterentwickeln, ohne auf mikroskopische Modelle zurückgreifen zu müssen.

Die Thermodynamik führt nun i.W. weitere Zustandsgrößen wie den Druck p , die Temperatur T und die Entropie S ein (steigender begrifflicher Schwierigkeitsgrad!). Fragestellungen für ein gegebenes System:

- wieviel Zustandsgrößen sind erforderlich, um einen Zustand zu charakterisieren: Anzahl der erforderlichen reellen Parameter, d.h. die Dimension der Zustandsmannigfaltigkeit.
- welche Zustandsgrößen sind physikalisch (technisch) überhaupt nützlich.
- Zusammenhänge zwischen Zustandsgrößen (Zustandsgleichungen).
- Mikroskopische Bedeutung der Zustandsgrößen.

Die Beantwortung dieser Fragen ist i.a. nichttrivial. Eine gut verstandene Theorie existiert eigentlich nur für **Gleichgewichtszustände** einfacher Systeme.

Definition: Gleichgewichtszustände sind Zustände, die sich zeitlich nicht ändern.

1.2.1 Volumen V

Konzeptionell wohl am einfachsten. Man kann prinzipiell auch zwei- oder eindimensionale ‘Volumina’ haben. Frage nach der Gültigkeit der Thermodynamik z.B. für eindimensionale Systeme. Interessanter wird die Frage der Volumen-Definition wahrscheinlich für komplizierte Geometrien wie z.B. Fraktale (‘Thermodynamik auf Fraktalen’) oder in der allgemeinen Relativitätstheorie.

1.2.2 Teilchenzahl N

Schon schwieriger: setzt ja den Teilchenbegriff (Atome, Moleküle) voraus, der bis Anfang des 20. Jhdt. umstritten war. Gut geeignet z.B. für Gase, aber nicht für Medien, die als Kontinua beschrieben werden. Chemiker verwenden stattdessen häufig die **Molzahl**.

1.2.3 Druck p

Senkrechte Kraftkomponente pro Fläche. Durch Vergleich des Energieinhalts E und $E + \delta E$ eines isolierten Systems bei Volumenänderung von V nach $V + \delta V$,

$$p \equiv -\frac{\partial E}{\partial V}, \quad \text{isoliertes System.} \quad (1.2.1)$$

Die Einschränkung ‘isoliertes System’ wird sich weiter unten als ‘kein Wärmeaustausch’ (keine Änderung der Entropie S) herausstellen.

AUFGABE: Druck zwischen zwei unendlich großen Kondensatorplatten im Vakuum mit Abstand a , Flächenladungsdichten σ_1, σ_2 . Vorzeichen diskutieren.

1.2.4 Extensive und intensive Zustandsgrößen

Traditionelle Einteilung nach Verhalten bei Systemvergrößerung: V , N extensiv (additiv bei Zusammensetzung von Systemen); p intensiv.

1.2.5 Zustandsgrößen und Fluktuationen

Vom mikroskopischen Standpunkt betrachtet, kann eine thermodynamische Beschreibung eines Systems niemals ‘vollständig’ sein. Der Druck eines Gases auf einen Zylinderkolben z.B. wird zeitlich fluktuieren. Die thermodynamischen Zustandsgrößen können aus mikroskopischer Sicht ‘nur’ geeignete Mittelwerte sein. Die (komplizierte) Frage, wie sich diese Mittelwerte aus mikroskopischen Theorien definieren und berechnen lassen, wird im zweiten Teil dieser Vorlesung (Statistische Mechanik) behandelt.

1.3 1. Hauptsatz

Energieerhaltungssatz, führt auf die Begriffe Wärme und Temperatur.

1.3.1 Temperatur: Vorbemerkung

Die intensive Zustandsgröße ‘Temperatur’ ist konzeptionell schwieriger. Zwei Wege, sie einzuführen:

1. Existenz der Temperatur als ‘Nullter Hauptsatz’ postulieren über Äquivalenzklassen von Gleichgewichtszuständen und ‘Kontakt’ mit Wärmeaustausch zwischen zwei Systemen.
2. Über die Entropie S als $T \equiv \frac{\partial E}{\partial S}$, d.h. Vergleich des Energieinhalts E und $E + \delta E$ eines geschlossenen (aber nicht isolierten) Systems bei Entropieänderung ohne Volumenänderung.

Beide Wege sind abstrakt und erfordern implizit oder explizit den Wärmebegriff, den wir jetzt einführen.

1.3.2 Gesamtenergie U , Arbeit und Wärme

Postulat Für thermodynamische Systeme existiert eine weitere Zustandsgröße, die Gesamtenergie U des Systems.

Änderungen dU der Gesamtenergie erfolgen

1. durch Verrichten von Arbeit δW am oder durch das System, die sich durch wenige makroskopische Größen parametrieren läßt, z.B. durch Volumenänderung dV

$$\delta W = -pdV \quad (1.3.1)$$

2. durch Austausch von Energie δQ , die nicht durch einfache makroskopische Größen parametrisiert wird und als **Wärme** bezeichnet wird.

1. Hauptsatz Änderungen dU der Gesamtenergie U eines thermodynamischen Systems unterliegen der Energieerhaltung,

$$dU = \delta W + \delta Q \quad (1.3.2)$$

Das gilt ‘immer’, d.h. auch im Nichtgleichgewicht.

1.3.3 U als Zustandsgröße

Wir nehmen als Beispiel ein System, das durch zwei Zustandsgrößen beschrieben wird, z.B. p und V . Dann ist die Zustandsgröße U eine Funktion $U = U(p, V)$ auf dem Zustandsraum (positive p - und positive V -Achse). Übergänge zwischen zwei Zuständen (p_1, V_1) und (p_2, V_2) erfolgen durch Verrichten von Arbeit δW und/oder durch Wärmeaustausch δQ und werden durch eine Kurve γ in der p - V -Ebene beschrieben. Es gilt

$$U(p_2, V_2) - U(p_1, V_1) = \int_{\gamma} \delta W + \int_{\gamma} \delta Q. \quad (1.3.3)$$

Die linke Seite, d.h. die Änderung der Gesamtenergie, hängt nicht von γ ab: U ist eine Zustandsgröße. Dahingegen hängt die verrichtete Arbeit und die ausgetauschte Wärme von γ ab, d.h.

$$\Delta W = \Delta W[\gamma] = \int_{\gamma} \delta W, \quad \Delta Q = \Delta Q[\gamma] = \int_{\gamma} \delta Q \quad (1.3.4)$$

müssen explizit durch das Kurvenintegral berechnet werden.

AUFGABE: Explizite Berechnung von ΔW für einen vollen Zyklus in einem Kreisprozeß (Carnot-Prozeß) in der $p - V$ -Ebene.

Im Gegensatz zu dU sind δW und δQ keine exakten Differentiale: ihr Integral ist wegababhängig. Insbesondere macht es keinen Sinn, z. B. von der ‘Wärme $Q(p, V)$ im Zustand (p, V) ’ zu sprechen. ANALOGIE-BEISPIEL: ‘a certain gentleman owns a little pond’, CALLEN p.19: Teich mit Zufluß/Abfluß und Regenfall/Verdampfung.

1.3.4 Alte Wärmestofftheorie

Hier wird, wie der Name sagt, von der Existenz eines ‘Wärmestoffes’ ausgegangen, der bei thermodynamischen Prozessen von einem System auf das andere übertragen wird. Damit hätte man dann, im Gegensatz zur modernen Formulierung der Thermodynamik, Konzepte wie die ‘Wärme $Q(p, V)$ im Zustand (p, V) ’. Diese Theorie ist ‘überholt’: Probleme z.B. schon beim Erklären von Reibung (Rumford, Bohren von Kanonenrohren).

1.3.5 Mathematischer Einschub: Differentialformen 1. Ordnung (Pfaffsche Formen)

Definition Eine Differentialform 1. Ordnung (Differential) ω auf einer Teilmenge des R^n (n Dimensionen) hat die Form

$$\omega(\mathbf{x}) = \omega_1(\mathbf{x})dx_1 + \dots + \omega_n(\mathbf{x})dx_n \quad (1.3.5)$$

mit Funktionen $\omega_i(\mathbf{x})$.

Definition Eine Differentialform ω auf einer Teilmenge des R^n heißt **exakt**, wenn es eine Funktion f gibt mit

$$\omega(\mathbf{x}) = df(\mathbf{x}). \quad (1.3.6)$$

In diesem Fall gilt

$$\omega(\mathbf{x}) = df(\mathbf{x}) = \frac{\partial}{\partial x_1} f(\mathbf{x})dx_1 + \dots + \frac{\partial}{\partial x_n} f(\mathbf{x})dx_n, \quad (1.3.7)$$

und die **Richtungsableitung** von $f(\mathbf{x})$ in Richtung $d\mathbf{x} \equiv \mathbf{h}$ ist gegeben durch $\omega(\mathbf{x})\mathbf{h} = df(\mathbf{x})\mathbf{h} = \nabla f(\mathbf{x})\mathbf{h}$, d.h. sie ist durch das Skalarprodukt des Gradienten von f im Punkt \mathbf{x} mit dem Richtungsvektor \mathbf{h} gegeben. In diesem Sinne ist eine Differentialform die Verallgemeinerung der Richtungsableitung: anstelle des Gradienten einer gegebenen Funktion f hat man jetzt in $\omega(\mathbf{x}) = \omega_1(\mathbf{x})dx_1 + \dots + \omega_n(\mathbf{x})dx_n$ einen Vektor $(\omega_1(\mathbf{x}), \dots, \omega_n(\mathbf{x}))$ mit beliebigen Komponenten.

Satz Eine Differentialform ω auf einer einfach zusammenhängenden Teilmenge des R^n ist exakt, falls

$$\frac{\partial \omega_i}{\partial x_j} = \frac{\partial \omega_j}{\partial x_i}, \quad i, j = 1, \dots, n. \quad (1.3.8)$$

Wichtig sind Kurvenintegrale: Ist $\omega = df$ exakt, so sind Kurvenintegrale entlang einer Kurve γ_t

$$\int_{\gamma} \omega \equiv \int_{t_i}^{t_f} \omega(\gamma_t) \dot{\gamma}_t dt = f(\gamma_{t_f}) - f(\gamma_{t_i}) \quad (1.3.9)$$

unabhängig vom Verlauf der Kurve.

BEISPIEL: konservatives Kraftfeld $\mathbf{F}(\mathbf{x})$, Differential der Arbeit $\omega = \mathbf{F}d\mathbf{x}$, Kurvenintegral $\int_{\gamma} \mathbf{F}d\mathbf{x}$ wegunabhängig, deshalb existiert Funktion $-\Phi(\mathbf{x})$ (Potential, Minus-Zeichen ist Konvention)

$$\omega = \mathbf{F}d\mathbf{x} = -d\Phi(\mathbf{x}) = -\nabla\Phi(\mathbf{x})d\mathbf{x} \rightsquigarrow \mathbf{F} = -\nabla\Phi. \quad (1.3.10)$$

AUFGABE (einfach): Welche der folgenden Differentiale in der $p - V$ -Ebene sind exakt und warum: a) $dW \equiv -pdV$; b) dH , mit $H \equiv U + pV$ und der inneren Energie $U(p, V)$.

AUFGABEN: Integration von Differentialformen. Integrierender Nenner.

1.4 Gleichgewicht und Temperatur

1.4.1 Das ideale Gas: thermische Zustandsgleichung

Man schließt N nicht miteinander wechselwirkende Einheiten (Atome, Moleküle, Kugeln, was auch immer) in ein Volumen V ein und mißt den Druck p im Gleichgewicht nach langer Zeit, z.B. in einer Art Kolbengeometrie oder mit infinitesimal kleinen beweglichen Teilstücken in der Wand. Bringt man zwei solcher Systeme miteinander in Kontakt, so daß Wärme ausgetauscht werden kann, findet man im Gleichgewicht, Zeit $t \rightarrow \infty$, (Boyle-Mariottesches Gesetz)

$$\frac{p_1 V_1}{N_1} = \frac{p_2 V_2}{N_2} = \text{const} = k_B T. \quad (1.4.1)$$

unabhängig von der Form der Volumina und den Eigenschaften der Einheiten. Man bezeichnet die beiden Systeme dann als **miteinander im thermischen Gleichgewicht befindlich**, und T heißt die **Temperatur** beider Systeme. Hierbei ist $k_B = 1.3810^{23} \text{ J/K}$ die Boltzmann-Konstante, die hier aus Konventionsgründen eingeführt wurde.

1.4.2 Verallgemeinerung für beliebige thermodynamische Systeme

Definition Zwei thermodynamische Systeme befinden sich im Gleichgewicht miteinander, falls sich bei Wärmekontakt ihr Zustand nicht ändert.

Postulat Für thermodynamische Systeme im Gleichgewicht existiert eine Zustandsgröße, die Temperatur $T \geq 0$. Systeme, die sich miteinander im Gleichgewicht befinden, haben die gleiche Temperatur.

1.4.3 Das ideale Gas: kalorische Zustandsgleichung

Man findet, daß die innere Energie eines idealen Gases nur von der Temperatur abhängt,

$$U = U(T), \quad \text{ideales Gas.} \quad (1.4.2)$$

1.4.4 Nichtideale Gase

Für diese kann man, ausgehend vom idealen Gas, eine **Virialentwicklung der thermischen Zustandsgleichung** $p = p(V, T, N)$ nach Potenzen der Dichte N/V ansetzen:

$$p = \frac{Nk_B T}{V} \left[1 + \frac{N}{V} c_2(T) + \left(\frac{N}{V} \right)^2 c_3(T) + \dots \right] \quad (1.4.3)$$

mit temperaturabhängigen **Virialkoeffizienten**: $c_2(T)$ ist der zweite Virialkoeffizient, $c_3(T)$ der dritte Virialkoeffizient etc.

1.4.5 van-der-Waals Gas

Eines der wichtigsten Modellsysteme der Thermodynamik: beschreibt Phasenübergänge. Thermische Zustandsgleichung gegeben durch

$$\left(p + a\frac{N^2}{V^2}\right)(V - Nb) = Nk_B T \quad (1.4.4)$$

mit Konstanten a , b .

AUFGABE: Virialkoeffizienten des van-der-Waals Gases, Diskussion.

1.5 Wärmekapazitäten

1.5.1 Definitionen, Enthalpie

Nützlich zur Beschreibung von *Übergängen zwischen thermischen Gleichgewichtszuständen* mit Temperaturänderung und Wärmeaustausch δQ . Betrachte wieder die innere Energie U des Systems. Die Wärmeänderung gemäß 1. Hauptsatz ist $\delta Q = dU - \delta W = dU + pdV$. Nun ist δQ kein exaktes Differential, allerdings hat man für **isochore Prozesse** ($dV = 0$): $\delta Q = dU$, die Wärmeänderung bei Temperaturänderung ist für Prozesse mit konstantem Volumen definiert als **spezifische Wärme bei konstantem Volumen**

$$C_V \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V. \quad (1.5.1)$$

Insbesondere für die Chemie ist das unpraktisch, da man dort häufig **isobare Prozesse** ($dp = 0$) betrachtet. Deshalb definiert man

Definition Enthalpie

$$H \equiv U + pV. \quad (1.5.2)$$

AUFGABE (einfach): zeige, daß dH ein exaktes Differential ist.

Es gilt $dH = \delta Q + Vdp$, die **spezifische Wärme bei konstantem Druck** ist deshalb definiert als

$$C_p \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p, \quad (1.5.3)$$

vgl. Skript FREDENHAGEN. Wegen $H \equiv U + pV$ und $p = \text{const}$ gilt dann

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (1.5.4)$$

Bemerkung: es ist vor allem auch sinnvoll, die Enthalpie H hier bei der Diskussion von C_p einzuführen, um unsägliche Konstruktionen wie $\frac{\delta Q}{dT}_p$ zu vermeiden.

1.5.2 Mathematischer Einschub: Variablentransformation in der Thermodynamik

Von vielen gefürchtet, ist dieses in Wirklichkeit aber einfach, wenn man es gut erklärt: Wir wollen z.B. C_p und C_V für ein System mit zwei Zustandsvariablen miteinander vergleichen,

$$C_p - C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (1.5.5)$$

In dieser Differenz ist die innere Energie U einmal eine Funktion $U = U(T, p)$ von T, p , einmal eine Funktion $U = U(T, V)$ von T, V . Wir können einfache Zusammenhänge zwischen den Ableitungen herleiten, indem wir das Differential dU jeweils als Funktion von T, p und als Funktion von T, V betrachten:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T dp, \quad T-p \text{ Ebene} \quad (1.5.6)$$

$$= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV, \quad T-V \text{ Ebene} \quad (1.5.7)$$

$$= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp \right], \quad \text{wieder } T-p \text{ Ebene} \quad (1.5.8)$$

Erste und letzte Zeile vergleichen: das sind alles Funktionen von T und p , die Differentiale dp und dT sind unabhängig:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (1.5.9)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (1.5.10)$$

1.5.3 Differenz $C_p - C_V$

Das ist jetzt einfach

$$C_p - C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad \text{allgemein.} \quad (1.5.11)$$

Beispiel: für ein ideales Gas gilt $U = U(T)$, also $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$ und

$$C_p - C_V = p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = Nk_B, \quad \text{ideales Gas.} \quad (1.5.12)$$

1.6 Prozesse

Prozesse sind idealisierte Übergänge zwischen thermodynamischen Zuständen. Prozesse dienen als

- Ersatzmodelle für eine Zeitentwicklung (Dynamik) von Maschinen, z.B. Kreisprozesse für Dampfmaschinen etc.
- Modelle zur Illustration thermodynamischer Konzepte, z.B. Aufnahme/Abgabe von Wärme, Energieumwandlung von Arbeit in Wärme etc.
- Einführung des neuen Konzepts der Entropie.

Man unterscheidet (vgl. Sommerfeld § 5)

1. adiabatische Prozesse: keine Wärmeänderung, $\delta Q = 0$: abgeschlossenes System (mikrokanonisch).
2. isotherme Prozesse: keine Temperaturänderung, System in ständigem thermischen Gleichgewicht mit Wärmebad bei einer festen Temperatur (kanonisch).

Weitere wichtige Unterscheidung:

1. reversible Prozesse: kontinuierlicher Übergang zwischen Gleichgewichtszuständen durch stetige Veränderung von Zustandsgrößen, jederzeit umkehrbar. 'Läuft in unendlich kleinen Schritten, hinreichend langsam'. Genaue Definition strenggenommen nur im Rahmen der Nichtgleichgewichtsthermodynamik möglich: wieder ein Schwachpunkt der Gleichgewichtsthermodynamik. Stetige Kurven z.B. im p - V Diagramm.
2. irreversible Prozesse: Prozesse, die nicht reversibel sind.

Beispiel für 2: **Gay-Lussac's Überströmversuch**: ideales Gas strömt von Gefäß mit p_1, V_1 in leeres Gefäß ('plötzlich Schleuse öffnen'), danach p_2, V_2 , keine Wärmeänderung, keine Arbeit, selbe Temperatur, Sprung zwischen zwei Punkten im p - V -Diagramm. Beispiel für 1: Gas im Kolben, langsames Verringern des Druckes durch langsames Verringern des Kolbendeckel-Gewichts.

1.6.1 Mathematischer Einschub: Koordinatensystem für Zustandsänderungen

(STRAUMANN, Kap. 4) Reversible Zustandsänderungen werden durch eine Kurve im Zustandsraum beschrieben. Ein Koordinatensystem im Zustandsraum ist gegeben durch

1. die Temperatur T .
2. die Arbeitskoordinaten im **Differential der reversiblen Arbeit**, z.B. Koordinate V in $\delta W = -pdV$ für System mit nur einfacher mechanischer Arbeit. Allgemein schreibt man $\delta W = \sum_{i=1}^n y_i dx^i$ mit den Arbeitskoordinaten x^i und den Arbeitskoeffizienten y_i , z.B. bei elektrischer, magnetischer Arbeit etc.

Insgesamt hat man damit Koordinaten für eine $n + 1$ -dimensionale Mannigfaltigkeit von Gleichgewichtszuständen, zwischen denen man sich auf Kurven mittels reversibler Prozesse bewegt. Insofern ist die Temperatur die zusätzliche Dimension der Thermodynamik, von der SOMMERFELD spricht. Das **Differential der reversiblen Wärme** ist dann $\delta Q_{\text{rev}} = dU - \delta W$, den Index ‘rev’ verwendet man, wenn man reversible Prozesse betonen möchte. Durch Umparametrisierung mittels Zustandsgleichungen, z.B. $p = p(V, T)$ kann man natürlich neue Koordinaten einführen, z.B. p, V statt T, V etc.

1.6.2 Reversibler adiabatischer Prozess $\delta Q = 0$

Betrachte ein einfaches thermodynamisches System, beschrieben durch zwei Zustandsgrößen. Innere Energie U als Funktion der zwei Variablen (T, V) . Der 1. Hauptsatz mit $\delta Q = 0$ (kein Wärmeaustausch) liefert $dU = \delta W = -pdV$, wobei $p = p(T, V)$.

$$dU = -pdV \quad \text{1. Hauptsatz} \quad (1.6.1)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV. \quad (1.6.2)$$

1.6.2.1 Reversibler adiabatischer Prozess für ideales Gas

In diesem Fall,

$$dU = -pdV = C_V dT, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = 0 \quad (1.6.3)$$

$$-\frac{Nk_B T}{V} dV = C_V dT. \quad (1.6.4)$$

In der $T - V$ -Ebene definiert das eine Kurve, die den adiabatischen Prozeß beschreibt. Einfache Integration mit Annahme $C_V = \text{const}$ führt auf **Adiabatengleichung**

$$TV^{\gamma-1} = \text{const} \quad (1.6.5)$$

$$pV^\gamma = \text{const}, \quad \gamma \equiv \frac{C_p}{C_V}. \quad (1.6.6)$$

AUFGABEN: 1. Herleitung hiervon. 2. Anwendung: Abkühlung von Luft in der Höhe.

1.6.3 Erste Motivation zur Einführung der Entropie: ideales Gas

Im 1. Hauptsatz stehen ja sowohl exakte Differentiale dU als auch nicht-exakte Differentiale dQ , dW . Idee: mache dQ durch Einführung eines **integrierenden Nenners** exakt. Das geht mit dem 1. Hauptsatz und $dU = C_V(T)dT + 0dV = C_V(T)dT$ für das ideale Gas:

$$C_V(T)dT = dU = dQ + dW = dQ - \frac{Nk_B T}{V} dV \quad (1.6.7)$$

$$\frac{C_V(T)dT}{T} + \frac{Nk_B dV}{V} = \frac{dQ}{T}. \quad (1.6.8)$$

Die linke Seite ist eine Summe von exakten Differentialen und damit ein exaktes Differential, deshalb muß

$$dS \equiv \frac{dQ}{T} \tag{1.6.9}$$

ebenfalls ein exaktes Differential sein. Das macht nur Sinn, weil wir für dW das Differential der reversiblen Arbeit $-pdV$, d.h. reversible Prozesse, angenommen haben. Dann ist die Temperatur T der **integrierende Nenner** für das nicht-exakte Differential dQ der reversiblen Wärme, und dS wird als exaktes Differential der **Entropie** bezeichnet.

2. ZWEITER HAUPTSATZ UND ENTROPIE

2.1 Einleitung

Der zweite Hauptsatz wird axiomatisch formuliert, er macht eine Aussage über Prozesse, die in der Natur nicht vorkommen. Zur Quantifizierung dieser Aussage führt man die Entropie ein, der ein zentraler Begriff in der Thermodynamik ist.

Für eine axiomatische Diskussion, siehe LIEB, YNGVASON, Phys. Rep. 1999.

2.2 Formulierungen des 2. Hauptsatzes

(Vgl. z.B. STRAUMANN). Zwei äquivalente Aussagen über *unmögliche* thermodynamische Prozesse.

2.2.1 Clausius

Es kann nie Wärme aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übergehen, wenn nicht gleichzeitig eine andere damit verbundene Änderung eintritt.

2.2.2 Planck

Es ist unmöglich, eine periodisch funktionierende Maschine (Perpetuum Mobile zweiter Art) zu konstruieren, die nichts anderes bewirkt als Hebung einer Last und Abkühlung eines Wärmereservoirs.

2.2.3 Beweis der Äquivalenz beider Aussagen

Schema: Wärmespeicher 1 (warm) und 2 (kalt) mit 'Maschine' dazwischen. Zeige Clausius falsch \rightsquigarrow Planck falsch und Planck falsch \rightsquigarrow Clausius falsch.

2.3 Carnotscher Kreisprozess

2.3.1 Definition, Wirkungsgrad

Carnot-Maschine: Thermodynamisches System, zwei Wärmebäder, *reversibler* Kreisprozess im p - V -Diagramm.

1. Isotherme Expansion, Wärme $Q_1 > 0$ von Wärmebad mit Temperatur T_1 in das System.

2. Adiabatische Expansion.
3. Isotherme Kompression, Wärme $Q_2 < 0$ vom System ins Wärmebad mit Temperatur $T_2 < T_1$.
4. Adiabatische Kompression.

1. Hauptsatz (Energieerhaltung): vom System abgegebene Arbeit $\equiv A > 0$ gleich gesamte Wärmebilanz $\equiv Q = Q_1 + Q_2 > 0$, d.h. Änderung der inneren Energie $0 = -A + Q$.

Definition: Wirkungsgrad η ist die vom System abgegebene Arbeit dividiert durch vom wärmeren Bad zugeführte Wärme

$$\eta \equiv \frac{A}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} \quad (2.3.1)$$

AUFGABE: zeige $0 \leq \eta < 1$.

Abgegebene Arbeit $A > 0$ ist deshalb ein Bruchteil $A = \eta Q_1 > 0$ der zugeführten Wärme. Bemerkung: Mit den Vorzeichen im folgenden aufpassen. In jeder der folgenden Gleichungen checken, dass beide Seite positiv oder negativ sind.

2.3.2 Optimalität und Universalität der Carnot-Maschine

(Vgl. z.B. wieder STRAUMANN).

Satz (Optimalität und Universalität der Carnot-Maschine) a) Keine Maschine in einem Kreisprozess zwischen zwei gegebenen Wärmebädern hat einen grösseren Wirkungsgrad η als die Carnot-Maschine.

b) Für alle Maschinen mit reversiblen Kreisprozess zwischen zwei gegebenen Wärmebädern ist der Wirkungsgrad η gleich.

Beweis a): Carnot-Prozess als Kältemaschine umkehren, dann $Q_1 < 0$, $Q_2 > 0$, $A < 0$: Wegen der Reversibilität ist die der Maschine zugeführte Arbeit $A < 0$ ein Bruchteil $A = \eta Q_1$ der abgegebenen Wärme genau wie beim nicht-umgekehrten Fall. Mit $Q_1 = Q_2/(\eta - 1)$ ist dann $A = -Q_2\eta/(1 - \eta)$.

Jetzt zweite Maschine als Wärmemaschine mit Wirkungsgrad η' , abgegebene Arbeit $A' > 0$ ist ein Bruchteil $A' = \eta' Q'_1 > 0$ der zugeführten Wärme. Benutze Carnot-Kältemaschine, um $Q'_2 < 0$ als $Q_2 = -Q'_2$ wieder 'nach oben zu pumpen' (ins Wärmebad mit Temperatur T_1). Carnot-Kältemaschine braucht hierzu zugeführte Arbeit $0 > A = Q'_2\eta/(1 - \eta)$, d.h. mit $Q'_2 = (\eta' - 1)Q'_1$ folgt $A = Q'_1\eta(\eta' - 1)/(1 - \eta)$. Die gesamte, aus beiden Maschinen gewonnene Arbeit ist

$$A_{\text{total}} = A' + A = \eta' Q'_1 + \eta(\eta' - 1)/(1 - \eta) Q'_1 = \frac{\eta' - \eta}{1 - \eta} Q'_1. \quad (2.3.2)$$

Das kältere Reservoir ist jetzt wieder im Anfangszustand, man hat das wärmere Bad abgekühlt und beide Maschinen zusammen würden dabei Arbeit A_{total} abgeben falls

$A_{\text{total}} > 0$, was nach dem 2. Hauptsatz (Planck) nicht geht, also muss gelten $A_{\text{total}} \leq 0$. Daraus folgt $\eta' \leq \eta$. Damit ist Teil a) bewiesen. Teil b): Vertausche Rolle von Maschine und Carnot-Maschine (geht, weil Maschine reversibel arbeitet). Dann wie in a) $\eta \leq \eta'$ und weil $\eta' \leq \eta$ (Teil a) immer gilt, folgt hier $\eta = \eta'$ QED.

Vergleich reversibel/irreversibel bei gleichen Wärmebädern: der irreversible Prozeß muß einen kleineren Wirkungsgrad als der entsprechende reversible Carnot-Kreisprozeß haben, $\eta_{\text{irr}} < \eta$. Bei gleicher gewonnener Arbeit A verbraucht der irreversible Prozeß $A = \eta_{\text{irr}} Q_1$ deshalb mehr Wärme als der reversible Prozeß.

2.3.3 Absolute Temperatur

Für reversible Kreisprozesse ist der universelle Wirkungsgrad η unabhängig von der Art der Maschine und deshalb nur eine Funktion der Temperaturen T_1 und T_2 der zwei Wärmebäder. Wegen $\eta = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$ kann man schreiben (beachte $Q_2 = -|Q_2| < 0$)

$$\left| \frac{Q_1}{Q_2} \right| \equiv f(T_1, T_2). \quad (2.3.3)$$

Eigenschaften von f : Betrachte zwei Carnot-Maschinen in Reihe: drei Wärmebäder mit T_1, T_2, T_3 ; Wärmetransfer Q_1 rein, Q_2 raus, Q_2 rein, Q_3 raus. Dann gilt

$$\left| \frac{Q_1}{Q_2} \right| = f(T_1, T_2), \quad \left| \frac{Q_2}{Q_3} \right| = f(T_2, T_3), \quad \left| \frac{Q_1}{Q_3} \right| = f(T_1, T_3) \quad (2.3.4)$$

und deshalb $f(T_1, T_2)f(T_2, T_3) = f(T_1, T_3)$. Für mehrere ‘Zwischenbäder’ entsprechend

$$f(T_1, T_2)f(T_2, T_3)\dots f(T_{N-1}, T_N) = f(T_1, T_N),$$

alle ‘Zwischentemperaturen’ müssen sich wegheben. Deshalb $f(T_1, T_2) = g(T_1)/g(T_2)$ mit einer Funktion $g(T)$, die noch bestimmt werden muß. Die Funktion $g(T)$ bestimmt die **absolute Temperatur** T_{abs} : Die Temperatur T war bisher ja nur über die ideale Gasgleichung bestimmt. Man definiert $T^{\text{abs}} \equiv g(T)$. Dann gilt $Q_1/|Q_2| = T_1^{\text{abs}}/T_2^{\text{abs}}$.

AUFGABE: Zeige für einen Carnot-Kreisprozess mit einem *idealen* Gas $Q_1/|Q_2| = T_1/T_2$.

Deshalb gilt $T^{\text{abs}} \equiv g(T) \propto T$. Wir wählen die Proportionalitätskonstante als eins lassen im folgenden den Index ‘abs’ wieder weg. Wir haben

$$\frac{Q_1}{|Q_2|} = \frac{T_1}{T_2}, \quad \text{reversibel.} \quad (2.3.5)$$

Die so definierte absolute Temperatur ist materialunabhängig. Für den Wirkungsgrad gilt die wichtige Gleichung (beachte wieder $Q_2 = -|Q_2| < 0$)

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (2.3.6)$$

Für irreversible Prozesse gilt im Vergleich zum entsprechenden Carnot-Prozeß zwischen den gleichen Wärmebädern wegen $\eta^{\text{irr}} < \eta^{\text{rev}}$

$$\frac{T_2}{T_1} = 1 - \eta^{\text{rev}} < 1 - \eta^{\text{irr}} = \frac{|Q_2^{\text{irr}}|}{Q_1^{\text{irr}}} \quad (2.3.7)$$

$$\rightsquigarrow \frac{Q_1^{\text{irr}}}{|Q_2^{\text{irr}}|} < \frac{T_1}{T_2}, \quad \text{irreversibel.} \quad (2.3.8)$$

2.4 Entropie

Jetzt wird die Existenz der Entropie als Zustandsgröße für ein beliebiges thermodynamisches System (nicht nur für das ideale Gas wie in Kap. 1.6.3) gezeigt.

2.4.1 Satz von Clausius

Satz (Clausius) Für reversible Kreisprozesse eines thermodynamischen Systems gilt für das Integral über einen Zyklus

$$\oint \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = 0 \quad (2.4.1)$$

Für irreversible Kreisprozesse eines thermodynamischen Systems gilt für das Integral über einen Zyklus

$$\oint \frac{\delta Q_{\text{irr}}}{T} < 0 \quad (2.4.2)$$

Der Beweis kann unterschiedlich geführt werden, vgl. SOMMERFELD und NOLTING. Mit SOMMERFELD gehen wir aus von einem infinitesimalen Carnot-Prozess,

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} = \frac{-\delta Q_2}{T_2}, \quad (2.4.3)$$

wobei wiederum $\delta Q_1 > 0$ die dem System reversibel zugeführte Wärme und $\delta Q_2 < 0$ die vom System reversibel abgeführte Wärme ist. Jetzt zerlegt man den Kreisprozess z.B. im p - V -Diagramm in unendlich viele infinitesimale Carnot-Kreisprozesse. Die Summation über den gesamten Umriß des Prozesses im p - V -Diagramm wird dann gerade zum Linienintegral $\oint \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = 0$.

Für irreversible Kreisprozesse benutzt man wieder die gleiche Zerlegung in infinitesimale Kreisprozesse, von denen jetzt allerdings einige nicht mehr reversibel sind, z.B. zwischen T_1 und T_2 mit

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} < \frac{-\delta Q_2}{T_2}, \quad (2.4.4)$$

vgl. Gl. (2.3.7). Aufsummation ergibt wiederum $\oint \frac{\delta Q_{\text{irr}}}{T} < 0$.

2.4.2 Entropie als Zustandsgröße

Wegen $\oint \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = 0$ existiert eine Zustandsgröße S , so daß $dS = \delta Q_{\text{rev}}/T$ ein exaktes Differential ist. Das bedeutet, daß das Integral zwischen zwei Punkten A und B im Zustandsraum

$$\int_A^B \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = S(B) - S(A) \quad (2.4.5)$$

unabhängig vom Integrationsweg ist. Die Zustandsgröße S wird als **Entropie** bezeichnet. Sie spielt eine zentrale Rolle in der Thermodynamik.

2.4.2.1 Beispiel: Entropieänderung beim idealen Gas

Fall 1: reversible isotherme Expansion von p_1, V_1 nach p_2, V_2 . Dann ist wegen $dU = 0 = \delta Q_{\text{rev}} - pdV$

$$S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = \int_A^B \frac{pdV}{T} = Nk_B \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (2.4.6)$$

d.h. die Entropie hat sich vergrößert. Entropie des Wärmebades verringert sich um genau den gleichen Betrag, deshalb keine Entropieänderung für das abgeschlossene Gesamtsystem (Wärmebad plus Gas).

Fall 2: irreversible Expansion (Gay-Lussac's Überströmversuch): ideales Gas strömt von Gefäß mit p_1, V_1 in leeres Gefäß ('plötzlich Schleuse öffnen'), danach p_2, V_2 , keine Wärmeänderung, keine Arbeit, selbe Temperatur, Sprung zwischen zwei Punkten im p - V -Diagramm. Entropie ist Zustandsgröße, die Entropieänderung kann durch einen beliebigen reversiblen Prozeß berechnet werden, also z.B. den von Fall 1. Deshalb auch hier natürlich $S(B) - S(A) = Nk_B \ln \frac{V_2}{V_1}$, da End- und Anfangszustand im Zustandsraum in beiden Fällen gleich sind. Kein Wärmebad nötig hier, deshalb Anwachsen der Entropie des abgeschlossenen Gesamtsystems.

2.4.3 Anwachsen der Entropie (zweiter Teil des zweiten Hauptsatzes)

Anwachsen der Entropie: Bei irreversiblen Prozessen $A \rightarrow B$ in adiabatisch abgeschlossenen Systemen wächst die Entropie an.

Beweis: Kombiniere $A \rightarrow B$ mit reversiblen Prozess $B \rightarrow A$ zu Kreisprozess $A \rightarrow B \rightarrow A$, so daß nach Clausius

$$0 > \oint \frac{\delta Q_{\text{irr}}}{T} = \int_B^A \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} + \int_A^B \frac{\delta Q_{\text{irr}}}{T} = S(A) - S(B) + 0, \quad (2.4.7)$$

da auf $A \rightarrow B$ das System abgeschlossen ist, d.h. $\delta Q_{\text{irr}} = 0$. Deshalb folgt $S(B) > S(A)$.

2.4.4 Additivität der Energie. Superadditivität der Entropie. Extremalprinzip

Bisher hatten wir die **Stoffmenge** N als festen Parameter betrachtet, jetzt führen wir ihn als Zustandsgröße ein. Wir definieren

Definition Ein einfaches System ist ein thermodynamisches System mit $n + 2$ unabhängigen Zustandsgrößen, wobei n die Anzahl der Arbeitskoordinaten (z.B. $n = 1$ in $dW = -pdV$) ist. Ein einfacher Stoff ist ein einfaches System mit $n = 1$.

Wir betrachten im folgenden einen einfachen Stoff, die Zustandsgrößen können als Temperatur, Volumen V , und Stoffmenge N gewählt sein, oder alternativ

Definition Kanonische Zustandsvariablen für einen einfachen Stoff sind

$$U, V, N. \quad (2.4.8)$$

Wir betrachten jetzt ein ‘verallgemeinertes Gay-Lussac Überströmexperiment’: zwei gleichartige einfache Stoffe in den Zuständen $X_1 = (U_1, V_1, N_1)$ und $X_2 = (U_2, V_2, N_2)$ werden miteinander ‘großkanonisch’ in Kontakt gebracht (Energie- und Masseaustausch möglich).

Annahme: Werden zwei gleichartige einfache Stoffe in den Zuständen $X_1 = (U_1, V_1, N_1)$ und $X_2 = (U_2, V_2, N_2)$ miteinander ‘großkanonisch’ in Kontakt gebracht (anfangs inhomogen, Energie- und Masseaustausch möglich: bewegliche Wand, die Wärme und Masse durchläßt), stellt sich als homogener Endzustand wieder ein einfacher Stoff im Zustand $X = (U, V, N)$ mit

$$V = V_1 + V_2 \quad (2.4.9)$$

$$N = N_1 + N_2 \quad (2.4.10)$$

$$U = U_1 + U_2 \quad (2.4.11)$$

ein.

Hierbei wird die Wechselwirkungsenergie der Systeme mit der Wand explizit nicht berücksichtigt.

1. Der obige Mischvorgang ist irreversibel (es sei denn, der gesamte Anfangszustand war bereits homogen: z.B. Wand in einfachen Stoff im Zustand $X = (U, V, N)$ adiabatisch einziehen, trennen und wieder zusammenbringen - ‘nichts passiert’). Deshalb gilt nach dem zweiten Teil des zweiten Hauptsatzes

$$S(X = X_1 + X_2) \geq S(X_1) + S(X_2). \quad (2.4.12)$$

Hierbei bedeuten X_1 und X_2 die zwei Teil-Zustände des inhomogenen Gesamtsystems vor dem Mischen.

2. Betrachte einfachen Stoff im homogenen Zustand $X = (U, V, N)$: Wand adiabatisch einziehen und in zwei Systeme trennen - 'nichts passiert', d.h.

$$S(X) = S(\lambda X) + S((1 - \lambda)X), \quad \lambda > 0. \quad (2.4.13)$$

3. Wir bezeichnen mit 'sup' die kleinste obere Schranke und haben

$$S(X) = S(X/2) + S(X/2) \leq \sup_{X_1} [S(X_1) + S(X - X_1)] \quad (2.4.14)$$

$$S(X) \geq S(X_1) + S(X - X_1), \quad \text{2. Teil 2. Hauptsatzes} \quad (2.4.15)$$

$$\rightsquigarrow S(X) = \sup_{X_1} [S(X_1) + S(X - X_1)]. \quad (2.4.16)$$

In Worten ist das ein

Maximalprinzip der Entropie (einfacher Stoff): Die Entropie eines Systems im Gleichgewichtszustand $X = (U, V, N)$ ist maximal im Vergleich zu den Entropien $S(X_1)$ und $S(X - X_1)$ der 'gehemmten Gleichgewichtszustände' der getrennten Systeme.

AUFGABE: Ideales Gas im Zylinder im Wärmebad (Temperatur T), beweglicher undurchlässiger Kolben zwischen zwei Volumina V_1 und $V - V_1$ mit gleicher Teilchenzahl. Berechne V_1 für den Gleichgewichtszustand explizit durch Anwendung des Maximalprinzips der Entropie.

2.5 Entropie als Fundamentalgröße

2.5.1 Gibbs'sche Form des 1. Hauptsatzes

Der erste Hauptsatz kann für reversible Prozesse geschrieben werden als

$$dU = dQ + dW = TdS + dW. \quad (2.5.1)$$

Für irreversible Prozesse (Beispiel Gay-Lussac's Überströmversuch) sind dQ und dW keine Differentialformen, man hat z.B. Sprünge im p - V -Diagramm. Der erste Hauptsatz gilt dann natürlich immer noch, aber eben nicht in obiger Form mit Differentialformen. Die Form $dU = dQ + dW = TdS + dW$ für reversible Prozesse ist sehr nützlich, weil man auf ihr die ganze Maschinerie des thermodynamischen Differentialkalküls aufbauen kann. In der Ableitung nach N im Differential

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN, \quad \text{1. Hauptsatz} \quad (2.5.2)$$

bezeichnen wir μ als **chemisches Potential**. Der erste Hauptsatz für einen einfachen Stoff lautet damit

$$dU = TdS - pdV + \mu dN, \quad (2.5.3)$$

wir können μdN als die erforderliche Arbeit zum Hinzufügen der Stoffmenge (Teilchenzahl) dN bezeichnen. Es gilt

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N}, \quad \frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N}, \quad \frac{-\mu}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V}. \quad (2.5.4)$$

Die Entropie als Funktion $S = S(U, V, N)$, d.h. als integrierter 1. Hauptsatz, zusammen mit dem aus dem 2. Hauptsatz folgenden Extremalprinzip, definiert die Thermodynamik eines einfachen Stoffes. Wir fassen also zusammen:

Thermodynamik eines einfachen Stoffes (Entropie-Darstellung) Sämtliche thermodynamische Information eines einfachen Stoffes ist in der Entropie-Funktion $S(X) \equiv S(U, V, N)$ enthalten. Es gilt

- Die Entropie $S(X)$ ist *maximal* im Vergleich zu den Entropien $S(X_1)$ und $S(X - X_1)$ der ‘gehemmten Gleichgewichtszustände’ zweier getrennten Systeme,

$$S(X) \geq S(X_1) + S(X - X_1).$$

- Die Entropie ist *extensiv*,

$$S(\lambda X) = \lambda S(X), \lambda > 0.$$

- Die Entropie ist *konkav*,

$$S(tX_1 + (1-t)X_2) \geq tS(X_1) + (1-t)S(X_2), \quad 0 \leq t \leq 1.$$

Die letzte Aussage (Konkavität) folgt aus den ersten beiden (AUFGABE).

Die Größen Temperatur T , Druck p , und chemisches Potential μ kann man jetzt mittels Gl. (2.5.4) *definieren*, also z.B. die Temperatur als

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N}, \quad \text{thermodynamische Temperatur.} \quad (2.5.5)$$

2.5.2 Thermisches, mechanisches, materielles Gleichgewicht

Gegeben zwei Systeme in Gleichgewichtszuständen X_1 und $X_2 = X - X_1$ im gehemmten Gleichgewicht miteinander, d.h. vor Einstellen des Endzustands bei Kontakt mittels einer durchlässigen, beweglichen ‘idealen’ Wand. Die Entropie eines Systems im Gleichgewichtszustand $X = (U, V, N)$ ist maximal im Vergleich zu den Entropien X_1 und $X - X_1$ der ‘gehemmten Gleichgewichtszustände’ der getrennten Systeme. Ist die Entropie von $X = X_1 + X_2$ bereits maximal (so daß ‘nichts passiert’), muß notwendig gelten

$$0 = \nabla_{\mathbf{1}} [S(X_1) + S(X - X_1)] \quad (2.5.6)$$

$$\rightsquigarrow T_1 = T_2, \quad p_1 = p_2, \quad \mu_1 = \mu_2, \quad (2.5.7)$$

d.h. die intensiven Größen Temperatur, Druck, und chemisches Potential beider Systeme müssen übereinstimmen. Die drei Größen Temperatur, Druck, und chemisches Potential charakterisieren deshalb das Gleichgewicht (thermisch, mechanisch, materielles) zwischen zwei Gleichgewichtssystemen für einfache Stoffe.

AUFGABE: Zylinder mit beweglichem Kolben im Wärmebad der Temperatur T . Anfangszustand (gehemmtes Gleichgewicht) mit Volumen (Druck) $V_1(p_1)$ links, $V_2(p_2)$ rechts, gleiche Teilchenzahl N links und rechts, $V_1 + V_2 = V$. Zeige, daß im Endzustand $V_1 = V_2 = V/2$ durch direkte Berechnung der Entropieänderung und Anwendung des Prinzips der maximalen Entropie.

2.5.3 Homogenität der Entropie

Das ist eine einfache Folgerung aus der Extensivität $S(\lambda X) = \lambda S(X)$, $\lambda > 0$. Durch Differentiation nach λ erhält man nämlich eine **Eulersche Differentialgleichung**,

$$\left. \frac{d}{d\lambda} S(\lambda X) \right|_{\lambda=1} = X \nabla S(X) \equiv \sum_i X_i \frac{\partial S}{\partial X_i} = S(X). \quad (2.5.8)$$

Mit $X = (U, V, N)$ folgt

$$S = \frac{1}{T} (U + pV - \mu N), \quad \text{Homogenitätsrelation.} \quad (2.5.9)$$

3. THERMODYNAMISCHE POTENTIALIA

3.1 Andere Darstellungen der Thermodynamik

Die Entropiedarstellung $S(U, V, N)$ ist schön für unsere bisherige formale Diskussion. Häufig liegt thermodynamische Information aber in anderer Form vor, z.B. Zustandsgleichungen (thermisch, kalorisch).

Im folgenden wieder Beschränkung auf einfachen Stoff.

3.2 Innere Energie (Energie-Darstellung)

Definition Die innere Energie als Funktion von Entropie, Volumen und Teilchenzahl

$$U = U(S, V, N) \quad (3.2.1)$$

definiert die Energie-Darstellung eines einfachen Stoffes.

Die Funktionen $S(U, V, N)$ und $U(S, V, N)$ sind äquivalent: fasse V, N als feste Parameter auf, dann gilt wegen der Positivität der Temperatur,

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N} > 0, \quad (3.2.2)$$

daß S monoton mit U anwächst. Deshalb existiert die Umkehrfunktion $U = U(S, V, N)$, die ebenfalls monoton mit S anwächst¹.

Das ist nicht so überraschend, der 1. Hauptsatz hat ja auch die Form $dU = TdS - pdV + \mu dN$. Aus dem Maximalprinzip der Entropie folgt das

Minimalprinzip der Energie (einfacher Stoff): Die (innere) Energie $U(X)$ eines Systems im Gleichgewichtszustand $X = (S, V, N)$ ist *minimal* im Vergleich zu den Summen der Energien $U(X_1)$ und $U(X - X_1)$ der 'gehemmten Gleichgewichtszustände' der getrennten Systeme.

Beachte, daß hier $X = (S, V, N)$ und nicht (U, V, N) . Anschauliche graphische Darstellung des Minimalprinzips in CALLEN. Beweis (CALLEN) im 'Geiste des zweiten Hauptsatzes': Annahme, U sei nicht minimal. Dann kann man dem System Energie in Form von Arbeit bei konstanter Entropie reversibel entnehmen und diese Arbeit δW vollständig in Wärme $\delta Q = TdS$ umwandeln - dabei erhöht sich die Entropie S , was nicht sein kann, da nach dem Maximalprinzip der Entropie S bereits maximal war.

Die (innere) Energie $U(X)$ eines Systems im Gleichgewichtszustand $X = (S, V, N)$ ist also eine konvexe Funktion von X .

¹ vgl. z.B. Forster 'Analysis 1'. Beispiel: $f(x) = e^x$, Umkehrfunktion $\ln(x)$.

3.3 Volumen (Volumen-Darstellung)

Wird (soweit mir bekannt) nicht benutzt, ist aber auch möglich: Wegen der Positivität des Drucks,

$$\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N} > 0, \quad (3.3.1)$$

wächst S monoton mit V . Deshalb existiert die Umkehrfunktion $V = V(U, S, N)$, die ebenfalls monoton mit S anwächst. FRAGE: Extremalprinzip für Volumen, Anwendung?

3.4 Freie Energie: Definition

Gegeben sei die Energie $U = U(S, V, N)$. Statt der Entropie ist die Temperatur einfacher zu messen, wünschenswert wäre deshalb eine Transformation auf die Variablen $X = (T, V, N)$.

VERSUCH: Benutze $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N}$ und löse durch Integrieren als $S = S(T, V, N)$ auf und setze in U ein: dabei allerdings *Informationsverlust* wegen unbekannter Integrationskonstante U_0 (deren Ableitung Null ergibt \rightsquigarrow selbe Temperatur).

Deshalb Einführung der **Legendre-Transformation** für die

Freie Energie F

$$F \equiv U - TS \equiv U(S, V, N) - \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} S \quad (3.4.1)$$

Es gilt offensichtlich

$$dF = TdS - pdV + \mu dN - TdS - SdT = -SdT - pdV + \mu dN, \quad (3.4.2)$$

d.h. F hängt in der Tat von (T, V, N) ab.

3.4.1 Mathematischer Einschub: Legendre-Transformation

(Siehe z.B. CALLEN). Betrachte Funktion $y(x)$, zunächst Annahme $y''(x) > 0$ (konvex). Die Punktmenge $y(x)$ kann genauso gut durch sämtliche Tangenten mit den Steigungen p und y -Achsenabschnitten ψ beschrieben werden (kein Informationsverlust!)

$$p = y'(x) = \frac{y - \psi}{x - 0} \rightsquigarrow \psi = y - px. \quad (3.4.3)$$

Die Funktion $\psi = \psi(p)$ heißt **Legendre-Transformierte** der Funktion $y(x)$.

BEISPIEL (AUFGABE): Legendre-Transformierte von $y = x^2$, $y = x^3$ diskutieren.

3.4.2 Einschub: Legendre-Transformation in der klassischen Mechanik

(z.B. GOLDSTEIN): Lagrange-Funktion $L(q, \dot{q})$ (ein Freiheitsgrad), Impuls

$$p = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \quad (3.4.4)$$

anstelle \dot{q} in der Legendre-Transformierten (Minus-Zeichen!)

$$H = H(q, p) \equiv p\dot{q} - L(q, \dot{q}), \quad \text{Hamilton-Funktion.} \quad (3.4.5)$$

Diskutiere die Bedingung $\frac{\partial^2 L}{\partial \dot{q}^2} \neq 0$! Übergang zur Hamilton-Funktion würde offensichtlich so nicht z.B. für Terme wie \dot{q}^4 in L funktionieren.

3.4.3 Legendre-Transformationen in der Thermodynamik

Diese dient dazu, extensive Größen (Entropie S , Volumen V , Teilchenzahl N durch intensive Größen zu ersetzen, die aus $U(S, V, N)$ durch erste Ableitungen gebildet werden. Je nachdem, welche und wieviele der extensiven Größen man 'wegtransformiert', erhält man aus $U(S, V, N)$ eines der **thermodynamischen Potentiale**: Freie Energie, Enthalpie, Freie Enthalpie, Gibbs-Potential, großkanonisches Potential (s.u.). Je nach zu beschreibender Situation sind die Potentiale mal mehr oder mal weniger gut geeignet.

3.5 Minimalprinzipien, Stabilität

Zunächst erinnern wir an das

3.5.1 Minimalprinzip der inneren Energie

$U(X) = U(S, V, N)$ ist minimal im Vergleich zu den Linearkombinationen

$$U(\lambda X_1 + (1 - \lambda)X_2) \leq \lambda U(X_1) + (1 - \lambda)U(X_2), \quad (3.5.1)$$

d.h. $U(X)$ ist **konvex**, vgl. Bild. Wir lassen der Einfachheit halber N konstant, dann ist die Matrix der zweiten Ableitungen von $U(S, V)$

$$D^2U(S, V) \equiv \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} & \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \end{pmatrix} \quad (3.5.2)$$

positiv definit, d.h. Skalarprodukte $\mathbf{h}D^2\mathbf{h}$ in alle Richtungen \mathbf{h} sind positiv. Die Diagonalelemente und die Determinante müssen deshalb positiv sein,

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} & \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \end{vmatrix} > 0 \quad (3.5.3)$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} > 0, \quad \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} > 0. \quad (3.5.4)$$

Insbesondere folgt

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} = \frac{\partial}{\partial S} T(S, V) = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = \frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V} = \frac{T}{C_V} > 0, \quad (3.5.5)$$

wobei wir den 1. Hauptsatz $TdS = dU - pdV = C_V dT + \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T - p \right) dV$ benutzen. Wegen $T > 0$ folgt daraus

$$C_V > 0, \quad \text{Positivität der spezifischen Wärme } C_V \quad (3.5.6)$$

als wichtige thermodynamische Aussage.

AUFGABE: Zeige ($x = x(y, z)$ etc.)

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z = 1, \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = -1. \quad (3.5.7)$$

3.5.2 Determinanten-Kalkül

Vgl. LANDAU-LIFSHITZ. Wir definieren für zweikomponentige Funktionen von zwei Variablen, $\mathbf{f}(\mathbf{x}) = (u(x, y), v(x, y))$, die Jakobi-determinante, d.h. die Determinante der Jakobimatrix (Funktionalmatrix)

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} \equiv \det D\mathbf{f}(\mathbf{x}) \equiv \begin{vmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} & \frac{\partial u}{\partial y} \\ \frac{\partial v}{\partial x} & \frac{\partial v}{\partial y} \end{vmatrix}. \quad (3.5.8)$$

Es gilt die Kettenregel für zwei hintereinandergeschaltete Funktionen

$$\mathbf{f}(\mathbf{g}(\mathbf{x})) = (u(t(x, y), s(x, y)), v(t(x, y), s(x, y))) \quad (3.5.9)$$

$$D[\mathbf{f}(\mathbf{g}(\mathbf{x}))] = [D\mathbf{f}](\mathbf{g}(\mathbf{x})) [D\mathbf{g}](\mathbf{x}) \quad (3.5.10)$$

$$\det D[\mathbf{f}(\mathbf{g}(\mathbf{x}))] = \det [D\mathbf{f}](\mathbf{g}(\mathbf{x})) \det [D\mathbf{g}](\mathbf{x}) \quad (3.5.11)$$

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} \equiv \begin{vmatrix} \frac{\partial u}{\partial t} & \frac{\partial u}{\partial s} \\ \frac{\partial v}{\partial t} & \frac{\partial v}{\partial s} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \frac{\partial t}{\partial x} & \frac{\partial t}{\partial y} \\ \frac{\partial s}{\partial x} & \frac{\partial s}{\partial y} \end{vmatrix} = \frac{\partial(u, v)}{\partial(t, s)} \frac{\partial(t, s)}{\partial(x, y)}. \quad (3.5.12)$$

Nützliche Regel ²:

$$\frac{\partial(u, y)}{\partial(x, y)} = \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_y. \quad (3.5.13)$$

² Hier ist $\mathbf{f}(\mathbf{x}) = (u(x, y), v(x, y))$ mit $v(x, y) = y$, deshalb $\frac{\partial v}{\partial x} = 0$ und $\frac{\partial v}{\partial y} = 1$, woraus die angegebene Formel folgt.

3.5.3 Isotherme Kompressibilität

Jetzt können wir für das Minimalprinzip der inneren Energie schreiben

$$0 < \left| \begin{array}{cc} \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} & \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \end{array} \right| = \frac{\partial [(\frac{\partial U}{\partial S})_V, (\frac{\partial U}{\partial V})_S]}{\partial(S, V)} = \frac{\partial(T, -p)}{\partial(S, V)} = -\frac{\partial(T, p)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(S, V)}$$

$$= -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = -\frac{T}{C_V \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}. \quad (3.5.14)$$

Wegen $T > 0$, $C_V > 0$ folgt für die Positivität der **isothermen Kompressibilität**

$$\kappa_T \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T > 0, \quad \text{isotherme Kompressibilität} \quad (3.5.15)$$

als eine notwendige **Stabilitätsbedingung** für Gleichgewichtszustände.

3.5.4 Minimalprinzip der Freien Energie

Wir lassen der Einfachheit halber wieder N konstant. Dann gilt für die partiellen Ableitungen der Freien Energie $F(T, V)$ wegen $dF = -pdV - SdT$

$$\frac{\partial^2 F(T, V)}{\partial T^2} = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = -\frac{T}{C_V} < 0 \quad (3.5.16)$$

$$\frac{\partial^2 F(T, V)}{\partial V^2} = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \frac{V}{\kappa_T} > 0, \quad (3.5.17)$$

vgl. Gl. (3.5.5) und Gl. (3.5.15). Deshalb ist die **Freie Energie konkav in T und konvex in V** . Wegen der Konvexität in V bei festem T gilt insbesondere das

Minimalprinzip der Freien Energie Die Freie Energie F für einen Gleichgewichtszustand (V, T) ist bei fester Temperatur T (Wärmebad!) minimal relativ zur Summe der Freien Energien der gehemmten Gleichgewichtszuständen (V_1, T) , $(V - V_1, T)$.

3.6 Enthalpie. Joule-Thomson-Prozess

3.6.1 Definition der Enthalpie

Gegeben sei die Energie $U = U(S, V, N)$. Statt des Volumens den Druck einführen,

Enthalpie H

$$H \equiv U + pV \equiv U(S, V, N) - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, N} V \quad (3.6.1)$$

Die Enthalpie eignet sich wegen

$$dH = TdS + Vdp + \mu dN \quad (3.6.2)$$

sehr gut zur Beschreibung von Prozessen, die bei konstantem Druck ablaufen, insbesondere dem wichtigen

3.6.2 Joule-Thomson-Prozess

Technisch ist dieser wichtig als Teil-Modell bei der Verflüssigung von Gasen (Linde-Verfahren). Im Modell geht ein Gasvolumen V_1 unter *stets konstantem* Druck p_1 rechts in ein neues Volumen V_2 links unter *stets konstantem* Druck p_2 über.³ Bei adiabatischer Isolierung findet kein Wärmeaustausch statt. Die verrichtete mechanische Arbeit ist $p_1V_1 - p_2V_2$, deshalb ist $U_2 - U_1 \equiv \Delta U = \Delta W = p_1V_1 - p_2V_2$ (p_1V_1 : von aussen Arbeit am System verrichten, erhöht die innere Energie des Gesamtsystems, $-p_2V_2$ wird vom Gesamtsystem als Arbeit nach aussen verrichtet). Deshalb ist bei diesem Prozess

$$H_1 = H_2, \quad (3.6.3)$$

d.h. die Enthalpie ist konstant.

Jetzt betrachtet man eine Version, wo sich die beiden Drücke nur infinitesimal unterscheiden, und fragt nach der Temperaturänderung beim Übergang von links nach rechts, d.h. dem

Joule-Thomson-Koeffizient

$$\delta \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H. \quad (3.6.4)$$

Etwas ungewohnt ist jetzt das Potential H konstant in dieser Ableitung, die allerdings elegant umgewandelt werden kann: Man geht zu den (angenehmeren) Variablen T und p über,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{\partial(T, H)}{\partial(p, H)} = \frac{\frac{\partial(T, H)}{\partial(T, p)}}{\frac{\partial(p, H)}{\partial(T, p)}} = -\frac{\frac{\partial(T, H)}{\partial(T, p)}}{\frac{\partial(p, H)}{\partial(p, T)}} = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p}. \quad (3.6.5)$$

Eine der Ableitungen ist einfach ($N = \text{const}$ hier), nämlich $\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = C_p$ nach Definition Gl. (1.5.3). Weiterhin aus

$$dH = TdS + Vdp = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp + Vdp \quad (3.6.6)$$

$$\rightsquigarrow \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = V + T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T. \quad (3.6.7)$$

3.6.3 Maxwell-Relationen

Es zunächst so aus, als könne man die Ableitung $\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T$ nicht weiter vereinfachen. Das ist allerdings nicht der Fall! Wir wollen hier die Ableitung der Entropie $S(p, T)$ loswerden und durch etwas Einfacheres ersetzen. Wir sind in den Variablen (p, T) . Die

³ Das ist anders als z.B. beim Einströmen von Gas aus V_1, p_1 links in ein Vakuum rechts, in dem sich ein Druck erst aufbaut (anfänglich $p_2 = 0$, danach $p_2 = p_1$), vgl. Aufgabe 5, Blatt 2.

Entropie kann man durch Ableitung eines geeigneten thermodynamischen Potentials ausdrücken, das von (p, T) abhängt. Man besorgt es sich durch Legendre-Transformation des 1. Hauptsatzes,

$$dU = TdS - pdV, \quad \text{jetzt swap } T \text{ mit } S \text{ und } p \text{ mit } V \quad (3.6.8)$$

$$G \equiv U - TS + pV, \quad \text{Legendre-Trafo nach gewünschten Variablen}$$

$$dG = -SdT + Vdp, \quad G \text{ heißt } \mathbf{Gibbs-Potential}$$

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p, \quad S \text{ aus Potential in richtigen Variablen erzeugt}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} = - \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad \text{Ableitungen vertauschen.} \quad (3.6.9)$$

Zusammenhänge wie $\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ folgen also aus der Vertauschbarkeit der 2. Ableitungen thermodynamischer Potentiale. Diese Zusammenhänge werden **Maxwell-Relationen** genannt.

3.6.4 Inversionskurve beim Joule-Thomson-Prozess

Der Joule-Thomson-Koeffizient kann jetzt durch die Zustandsgleichung $p = p(V, T)$ und C_p ausgedrückt werden! Es gilt also

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V}{C_p}. \quad (3.6.10)$$

Es folgt sofort, daß der Joule-Thomson-Koeffizient für ein ideales Gas Null ist. Für $\delta > 0$ erfolgt Abkühlung bei Druckabnahme, d.h. Entspannung (Spraydose), für $\delta < 0$ erfolgt Erwärmung bei Entspannung (Unfälle beim Ausströmen von Wasserstoff, vgl. SOMMERFELD). Die Kurve $\delta \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = 0$ im p - T -Diagramm heißt **Inversionskurve**. Für das van-der-Waals-Gas läßt sich hierfür eine genäherte Kurve in Form einer Parabel ableiten (GREINER). Man kann mittels der Virialentwicklung, Gl. (1.4.3) und dem zweiten Virialkoeffizienten wiederum in Näherung (REIF) herleiten, daß

$$\delta \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \approx \frac{N}{C_p} \left(T \frac{\partial c_2(T)}{\partial T} - c_2(T) \right). \quad (3.6.11)$$

3.7 Großkanonisches Potential

Vor allem später wichtig für die Statistik. Man definiert es als

Großkanonisches Potential

$$\Omega(T, V, \mu) \equiv U - TS - \mu N. \quad (3.7.1)$$

Interessant ist die entsprechende Homogenitätsrelation, vgl. Gl. (2.5.8),

$$\Omega(T, V, \mu) = -pV. \quad (3.7.2)$$

3.8 Gibbs-Potential

War uns schon beim Joule-Thomson-Experiment begegnet und ist insbesondere nützlich für Systeme mit mehreren Komponenten (s.u.). Man definiert

Gibbssches Potential (Freie Enthalpie)

$$G(T, p, N) \equiv U - TS + pV, \quad (3.8.1)$$

die entsprechende Homogenitätsrelation ist

$$G = \mu N. \quad (3.8.2)$$

4. PHASENÜBERGÄNGE UND KRITISCHE PHÄNOMENE

4.1 Einleitung

Die Thermodynamik eines einfachen Stoffes wird durch die Entropie $S(U, V, N)$ beschrieben. Im Gleichgewicht muß Stabilität herrschen (deshalb ist S konkav). Es kann vorkommen, daß die Entropiefläche $S(U, V, N)$ *flache Stücke* enthält, was immer noch konsistent mit der Konkavität ist. In solchen Fällen können thermodynamische Größen unstetig werden (z.B. das Volumen als Funktion des Drucks bei konstanter Temperatur). Experimentell stellt sich heraus, daß man es dann mit der Koexistenz mehrerer **Phasen** des Stoffes zu tun hat.

4.1.1 Experimenteller Befund (Beispiel)

vgl. SOMMERFELD Paragraph 16. Mit Wasser gefüllter Zylinder im Wärmebad konstanter Temperatur T , anfangs Kolben auf Wasseroberfläche. Volumen vergrößern durch Hochziehen des Kolbens führt zu Aufspalten in zwei Phasen (Wasser und Wasserdampf), so daß der Druck p unabhängig vom Volumen V konstant bleibt. Volumen sehr stark vergrößern: alles wird zu Wasserdampf, der dann weiter expandiert wird. Volumen sehr stark verkleinern: alles wird zu Wasser, das dann weiter komprimiert wird. Der Übergang (reines Wasser - Gemisch - reiner Wasserdampf) wird als **Phasenübergang 1. Ordnung** bezeichnet.

4.1.2 p - V -Diagramm, Potentiale bei Koexistenz flüssig-gasförmig

Aus den experimentellen Befunden folgt die Existenz horizontaler Abschnitte im p - V -Diagramm mit den entsprechenden Konsequenzen (z. B. Bild 2.5., STANLEY 'Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena'): lineares Stück in der freien Energie $F(V)$, Knick im Gibbs-Potential $G(p)$, Sprung im V - p -Diagramm.

4.1.3 Kritische Temperatur T_c

Experimenteller Befund: Im p - V -Diagramm hören die horizontalen Abschnitte oberhalb einer kritischen Temperatur T_c auf. Der Übergang (Existenz horizontaler Abschnitte - Nichtexistenz horizontaler Abschnitte) wird als **Phasenübergang 2. Ordnung (kritisches Phänomen)** bezeichnet. Kritische Phänomene gehören mit zum Interessantesten, was die Physik zu bieten hat.

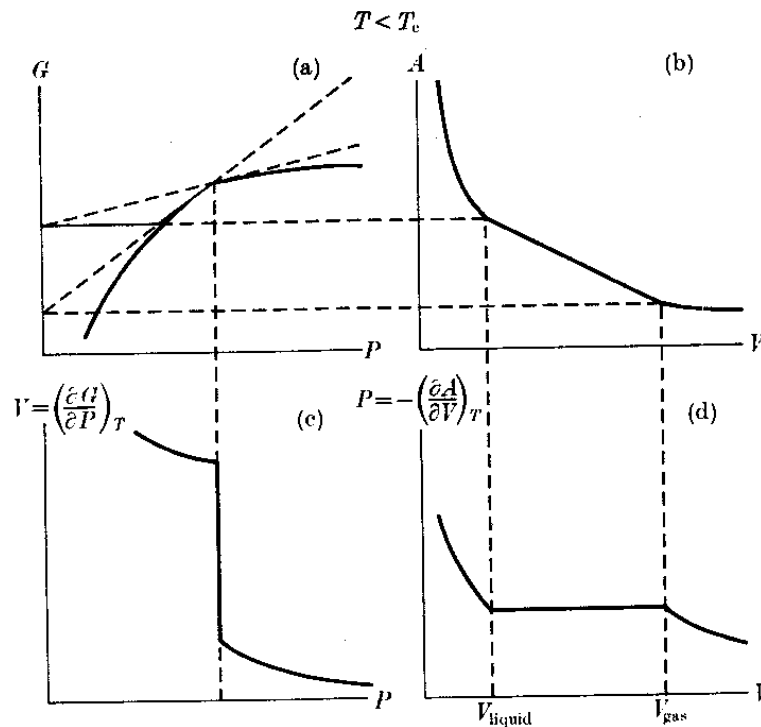


Abbildung 4.1: (Stanley, 'Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena', Fig. 2.5

4.2 Clausius-Clapeyron-Gleichung

Einer der frühen Erfolge der Thermodynamik. 'Grundpfeiler der Wärmelehre und der physikalischen Chemie' (BECKER). Wir wollen die Kurve $p(T)$ im p - T -Diagramm finden, deren Punkte den Phasenübergängen 1. Ordnung, d.h. den horizontalen Abschnitten im p - V -Diagramm (Koexistenz flüssig-gasförmig) entspricht.

Herleitung (BECKER): System in 4.1.1 als Carnot-Maschine (reversible Dampfmaschine!) im p - V Diagramm auf horizontaler Abschnitte zwischen V_2 (vollständig flüssige Phase) und V_1 (vollständig gasförmige Phase): isotherme Expansion bei T , **Verdampfungswärme** Q zufügen. Adiabatische Expansion auf $T - dT$. Isotherme Kompression bei $T - dT$, dann wieder adiabatische Kompression zum Ausgangspunkt. Deshalb mit Carnot-Wirkungsgrad, dT klein gegenüber T ,

$$\eta = 1 - \frac{T - dT}{T} = \frac{A}{Q} = \frac{(V_1 - V_2)dp}{Q} \quad (4.2.1)$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Q}{(V_1 - V_2)T}, \quad \text{Clausius-Clapeyron-Gleichung.} \quad (4.2.2)$$

AUFGABE: Herleitung aus horizontalen $p(V)$ -Abschnitten im p - V -Diagramm und dem entsprechenden linearen Teil der freien Energie $F(V, T)$. Hinweis: Verdampfungswärme

Q als $T\Delta S$, (ΔS Entropiedifferenz) ausdrücken.

4.2.1 Näherungslösung

Annahme $Q = \text{const}$, $V_1 - V_2 \approx V = \text{Volumen der gasförmigen Phase}$, die als ideal ($pV = Nk_B T$) angenommen wird. Dann

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Q}{VT^2} = \frac{Qp}{Nk_B T^2} \rightsquigarrow p(T) = p_0 e^{-\frac{Q}{Nk_B T}}. \quad (4.2.3)$$

4.3 Das van-der-Waals-Gas

Phänomenaler früher Erfolg (1873, Doktorarbeit von van-der-Waals) einer phänomenologischen Theorie mit zwei Parametern (a und b), die (nach etwas Modifikation, s.u.) Phasenübergänge (1. und 2. Ordnung) tausender von Systemen (gasförmig/flüssig) beschreibt, frühes ‘Highlight’ der theoretischen Physik. Bedeutend als

- Theorie der ‘realen’ Gase.
- ‘Universelle Theorie’: kein ‘wildes Herumfitten’ für jedes neue System (‘Gesetz der korrespondierenden Zustände’).
- Frühe Erklärung eines kritischen Phänomens, allerdings mit den ‘falschen’ (mean-field) Exponenten.

4.3.1 Zustandsgleichung

Modifizierte Idealgas-Zustandsgleichung,

$$\left(p + a \frac{N^2}{V^2}\right) (V - Nb) = Nk_B T \quad (4.3.1)$$

mit Konstanten $a > 0$, $b > 0$. Phänomenologisch ist Nb das durch die endliche Molekülgröße ausgeschlossene Volumen, und der ‘Effektiv’-Druck im Innern ist größer als Druck auf die Wand (Moleküle werden durch attraktive, langreichweitige Wechselwirkungen ins Innere gezogen), deshalb ‘Kohäsionsterm’ $a \frac{N^2}{V^2} > 0$.

4.3.2 Instabilität

Instabile Bereiche im p - V -Diagramm (negative Kompressibilität) verletzen Stabilitätsbedingung: Dort versagt die van-der-Waalssche Zustandsgleichung. Desweiterem in diesem Bereich:

- Freie Energie $F(T, V)$ wird konkav im Volumen V im Widerspruch zum Minimalprinzip, vgl. 3.5.4.
- Gibbs-Potential $G(T, p)$ wird *mehrdeutig* in p im Widerspruch zur Eindeutigkeit einer Funktion.

Die Mehrdeutigkeit von $G(T, p)$ im instabilen Bereich läßt sich auf die Mehrdeutigkeit von $V(p)$ zurückführen (vg. CALLEN). Zusammenhang mit **Katastrophen**theorie.

Deshalb

4.3.3 Modifikation der Zustandsgleichung

im instabilen Bereich (durch Maxwell), so daß eine thermodynamisch gültige Beschreibung im gesamten p - V -Diagramm möglich ist. Idee: Die so modifizierte van-der-Waalsche Zustandsgleichung beschreibt Phasenübergang 1. Ordnung zwischen flüssiger und gasförmiger Phase.

Zwei mögliche Vorgehensweisen:

1. Ersetze freie Energie $F(V, T)$ durch ihre konvexe Hülle, d.h. Stützgeraden von unten zwischen V_2 und V_1 an die Kurve $F(V, T = \text{const})$ im instabilen Bereich. Im p - V -Diagramm wird ein Teil der $p(V)$ -Kurven dann durch eine Gerade (**Maxwell-Gerade**) ersetzt (Bild).
2. Ersetze mehrdeutiges Gibbs-Potential $G(T, p)$ durch den jeweils kleinsten Zweig im Einklang mit Minimalprinzip für $G(T, p)$. Dann hat $G(T, p)$ für festes T einen Knick bei einem bestimmten Druck p (Bild).

Mit der ersten Methode folgt für die horizontalen Stücke im p - V -Diagramm

$$p(V_1 - V_2) = F_1 - F_2 = \int_1^2 dF = - \int_1^2 p dV \quad (4.3.2)$$

Geometrische Interpretation: Maxwell-Gerade separiert die ursprüngliche van-der-Waals-Kurve so, daß die Flächen oben und unten gleich sind (**Maxwell-Konstruktion**).

4.3.4 Kritischer Punkt

aus Diskussion der kubischen Gleichung (4.3.1), siehe z.B. NOLTING. Es existiert ein **kritischer Punkt** (p_c, V_c, T_c) , der durch

$$(-V\kappa_T)^{-1} \equiv \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T=T_c} = 0, \quad \left. \frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right|_{T=T_c} = 0 \quad (4.3.3)$$

charakterisiert ist.

- Wegen $\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T=T_c} = 0$ ist am kritischen Punkt

$$\kappa_T = \infty, T = T_c, \quad \text{Kompressibilität divergiert.} \quad (4.3.4)$$

- Für $T > T_c$ gibt es keine Instabilitäten (keine Maxwell-Geraden) und deshalb keine Phasenübergänge 1. Ordnung mehr zwischen den zwei Phasen (flüssig und gasförmig), die sich für $T < T_c$ z.B. durch ihre Dichtedifferenz $\rho_{fl} - \rho_g$ unterscheiden.

Definition Ein **Ordnungsparameter** ist eine Funktion von thermodynamischen Variablen $f(T, \dots)$, die für alle Temperaturen oberhalb einer kritischen Temperatur T_c verschwindet, $f(T \geq T_c, \dots) = 0$.

Bei $T = T_c$ tritt ein Phasenübergang 2. Ordnung ein. Man findet durch Rechnung für das van-der-Waals-Gas

$$p_c = \frac{a}{27b^2}, \quad V_c = 3bN, \quad k_B T_c = \frac{8a}{27b}. \quad (4.3.5)$$

4.3.5 Gesetz der korrespondierenden Zustände

Wir führen dimensionslose Parameter ein:

$$p/p_c = \tilde{P}, \quad V/V_c = \tilde{V}, \quad T/T_c = \tilde{T}, \quad (4.3.6)$$

in denen sich die Zustandsgleichung schreibt als

$$(\tilde{P} + 3/\tilde{V}^2)(3\tilde{V} - 1) = 8\tilde{T}. \quad (4.3.7)$$

In Einheiten der kritischen Parameter p_c etc. haben alle van-der-Waals-Gase die *gleiche* Zustandsgleichung, unabhängig vom Wert der Parameter a und b .

4.4 Kritische Exponenten

Diese beschreiben das Verhalten eines thermodynamischen Systems in der Nähe der kritischen Temperatur, d.h. für kleine

$$\varepsilon \equiv \frac{T - T_c}{T_c}. \quad (4.4.1)$$

Wichtig für Vergleich Experiment-Theorie! Universalität: Die kritischen Exponenten für eine bestimmte thermodynamische Größe sind gleich für viele, mikroskopisch sehr unterschiedliche Systeme. Die Gründe hierfür sind tieflegend und werden im Rahmen weiterer Theorien (Skalenhypothese, Renormierungsgruppen-Theorie) untersucht.

4.4.1 Kritische Exponenten beim van-der-Waals-Gas

Sie können aus der Zustandsgleichung $(\tilde{P} + 3/\tilde{V}^2)(3\tilde{V} - 1) = 8\tilde{T}$ gewonnen werden. Dazu führt man neue Variablen in der Nähe des kritischen Punktes ein,

$$p' \equiv \tilde{P} - 1, \quad v \equiv \tilde{V} - 1, \quad \varepsilon = \tilde{T} - 1. \quad (4.4.2)$$

Im folgenden schreiben wir p statt p' . Dann haben wir

$$(p + 1 + 3/(v + 1)^2)(3v + 2) = 8(\varepsilon + 1). \quad (4.4.3)$$

Wichtig ist allerdings das Auftreten der **Bifurkation** bei $T < T_c$, d.h. das Aufspalten in zwei unterschiedliche Phasen (flüssig/gasförmig). Für $T > T_c$ sind die folgenden Exponenten entlang der van-der-Waals $p(V)$ -Kurve zu berechnen. Für $T < T_c$ sind sie entlang der zwei Bifurkations-Zweige zu berechnen (BILD, vgl. auch NOLTING).

4.4.1.1 Kritische Isotherme, Exponent δ

Definiert über

$$p = \mathcal{D}|(\rho - \rho_c)/\rho_c|^\delta \text{sgn}((\rho - \rho_c)) \quad T = T_c, \quad v \rightarrow 0, p \rightarrow 0. \quad (4.4.4)$$

Für $T = T_c$ können wir die van-der-Waals-Gleichung ohne Maxwell-Konstruktion verwenden. Durch Entwickeln findet man (NACHPRÜFEN!)

$$p = -\frac{3}{2}v^3 + O(v^4), \quad \text{Exponent } \delta = 3. \quad (4.4.5)$$

Daraus folgt (AUFGABE)

$$\text{Exponent } \delta = 3. \quad (4.4.6)$$

4.4.1.2 Kompressibilität, Exponenten γ, γ'

Definiert über (vgl. STANLEY)

$$\kappa_T/\kappa_T^{\text{id}} \equiv \begin{cases} \mathcal{C}'(-\varepsilon)^{-\gamma'}(1 + \dots) & T < T_c \\ \mathcal{C}\varepsilon^{-\gamma}(1 + \dots) & T > T_c, V = V_c \end{cases} \quad (4.4.7)$$

mit der isothermen Kompressibilität des idealen Gases bei $(p, T, V) = (p_c, T_c, V_c)$,

$$\kappa_T^{\text{id}} \equiv \frac{1}{p_c}. \quad (4.4.8)$$

Für $T > T_c$ können wir wieder die van-der-Waals-Gleichung ohne Maxwell-Konstruktion verwenden. Dann ist

$$\begin{aligned} \tilde{P} &= 8\tilde{T}/(3\tilde{V} - 1) - 3/\tilde{V}^2 \\ \left(\frac{\partial \tilde{p}}{\partial \tilde{V}}\right)_{\tilde{T}} \Big|_{\tilde{V}=1} &= -24\tilde{T}/4 + 6 \\ \kappa_T &\equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{\tilde{T} - 1} = \varepsilon^{-1}, \quad \text{Exponent } \gamma = 1. \end{aligned} \quad (4.4.9)$$

4.4.1.3 Ordnungsparameter $\rho_{\text{fl}} - \rho_{\text{g}}$, Exponent β

Definiert über

$$\rho_{\text{fl}} - \rho_{\text{g}} = \mathcal{B}t^\beta, \quad t \rightarrow 0^-. \quad (4.4.10)$$

Die Berechnung hier ist etwas komplizierter, da man jetzt unterhalb T_c ist und im Prinzip die Maxwell-Konstruktion durchführen muß. Man kann aber wieder um kleine Abweichungen um den kritischen Punkt (p_c, T_c, V_c) herum entwickeln und findet (AUFGABE)

$$\text{Exponent } \beta = 1/2. \quad (4.4.11)$$

4.4.1.4 Spezifische Wärme, Exponenten α , α'

Definiert über (vgl. STANLEY)

$$C_V \equiv \begin{cases} \mathcal{A}'(-\varepsilon)^{-\alpha'}(1 + \dots) & T < T_c \\ \mathcal{A}\varepsilon^{-\alpha}(1 + \dots) & T > T_c, V = V_c \end{cases} \quad (4.4.12)$$

Für $T > T_c$ können wir wieder die van-der-Waals-Gleichung ohne Maxwell-Konstruktion verwenden. Dann ist

4.5 Magnetische Systeme

In diesen lautet die Differentialform der reversiblen Arbeit

$$dW = HdM \quad (4.5.1)$$

mit den Beträgen H des Magnetfelds und dem Betrag M der Magnetisierung., vgl. STANLEY, CALLEN. Wir haben also im Vergleich zu den bisher betrachteten Systemen (Fluiden/Gasen) die Analogie

$$V \rightarrow -M, \quad p \rightarrow H. \quad (4.5.2)$$

Entsprechend lautet der 1. Hauptsatz

$$dU = \delta Q + HdM. \quad (4.5.3)$$

Die thermodynamischen Potentiale werden ebenso entsprechend modifiziert, z.B. $F(T, M) = U - TS$ freie Energie und $G(T, H) = U - TS - HM$ Gibbs-Potential.

In Analogie zu den Wärmekapazitäten, Kompressibilität etc. hat man (wir schreiben jetzt E für die Enthalpie)

Magnetische Response-Funktionen

$$C_M \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_M, \quad \text{spez. Wärme, } M \text{ const} \quad (4.5.4)$$

$$C_H \equiv \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_H, \quad \text{spez. Wärme, } H \text{ const} \quad (4.5.5)$$

$$\chi_T \equiv \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T, \quad \text{isotherme Suszeptibilität} \quad (4.5.6)$$

$$\chi_S \equiv \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_S, \quad \text{adiabatische Suszeptibilität} \quad (4.5.7)$$

$$\alpha_H \equiv \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H. \quad (4.5.8)$$

Es gilt (AUFGABE)

$$\chi_T(C_H - C_M) = T\alpha_H^2. \quad (4.5.9)$$

4.5.1 Phasenübergänge bei magnetischen Systemen

Wiederum durch Nichtanalytizitäten in den Potentialen: BILD, Gibbs-Potential und M als Funktion von H für $T > T_c$, $T < T_c$. Freie Energie und H als Funktion von M für $T > T_c$, $T < T_c$. Man hat also

$$M(H \rightarrow 0^+) = 0, \quad \text{oberhalb } T_c \quad (4.5.10)$$

$$M(H \rightarrow 0^+) \neq 0, \quad \text{unterhalb } T_c: \text{ endliche Magnetisierung .} \quad (4.5.11)$$

4.5.2 Kritische Exponenten

In Analogie zum van-der-Waals-Gas wiederum mit $\varepsilon \equiv 1 - T_c/T$,

$$M(T, H \rightarrow 0) \propto (-\varepsilon)^\beta, \quad \text{Ordnungs-Parameter} \quad (4.5.12)$$

$$\chi_T \propto \begin{cases} (-\varepsilon)^{-\gamma'} & T < T_c \\ \varepsilon^{-\gamma} & T > T_c \end{cases} \quad (4.5.13)$$

$$C_H(H = 0) \propto \begin{cases} (-\varepsilon)^{-\alpha'} & T < T_c \\ \varepsilon^{-\alpha} & T > T_c \end{cases} \quad (4.5.14)$$

4.5.3 Exponenten-Ungleichungen

Am einfachsten für magnetische Systeme herzuleiten (STANLEY, NOLTING), gelten sie jedoch allgemein.

Wir gehen aus von $\chi_T(C_H - C_M) = T\alpha_H^2$, Gl. (4.5.9) und

$$C_M = -T \frac{\partial^2 F}{T^2} \geq 0, \quad F \text{ konkav in } T. \quad (4.5.15)$$

Deshalb gilt

$$C_H = \frac{T\alpha_H^2}{\chi_T} + C_M \geq \frac{T\alpha_H^2}{\chi_T}. \quad (4.5.16)$$

Desweiteren gilt in der Nähe von T_c ,

$$C_H \propto (-\varepsilon)^{-\alpha'}, \quad \chi_T \propto (-\varepsilon)^{-\gamma'}, \quad \alpha_H \propto (-\varepsilon)^{\beta-1}. \quad (4.5.17)$$

Wir benutzen jetzt das folgende

Lemma Sei $f(x) \leq g(x)$ und $f(x) \propto x^\lambda$ und $g(x) \propto x^\phi$ für $x \rightarrow 0^+$. Dann folgt $\lambda > \phi$.

Damit folgt in unserem Falle $2(\beta - 1) + \gamma' \geq -\alpha'$ oder

$$\alpha' + 2\beta + \gamma' \geq 2, \quad \text{Rushbrooke-Ungleichung ,} \quad (4.5.18)$$

vgl. die Anekdote in STANLEY.

Weitere Ungleichungen (Coopersmith, Griffith, Buckingham-Gunton, Fisher etc.) gibt es ebenfalls. Später stellt sich heraus (Skalenhypothese), daß aus den Ungleichungen Gleichungen werden.

5. STATISTISCHE MECHANIK

5.1 Grosse Systeme

Systeme mit einer sehr großen Zahl $F \gg 1$ von *mikroskopischen* Freiheitsgraden. Häufig spricht man auch von **makroskopischen Systemen**. Diese Definition ist natürlich unscharf: Abhängigkeit von der ‘mikroskopischen Tiefe’ der Betrachtung. Beispiel Gas aus N Molekülen, Moleküle aus M Atomen, Atome aus Q Quarks, Quarks aus ... etc. : ‘Abwärts-Hierarchie’ wird üblicherweise auf einer bestimmten Ebene abgebrochen.

Abhängigkeit vom Standpunkt, Beispiel: ein Sandkorn, Masse 1 Gramm. Aus Sicht der Atomphysik makroskopisch. Aus Sicht der Geophysik mikroskopisch \rightsquigarrow Unterscheidung mikroskopisch / makroskopisch ist nicht absolut.

Frage: welche Aussagen lassen sich mit Hilfe mikroskopischer Theorien (Hamiltonsche Mechanik, Quantenmechanik) über grosse Systeme machen?

5.1.1 Klassische Hamiltonische Systeme

System mit $F \gg 1$ Freiheitsgraden, verallgemeinerte Koordinaten q_1, \dots, q_F und verallgemeinerte Impulse p_1, \dots, p_F und Hamiltonfunktion $H(q, p)$ (q Vektor aller q_i , p Vektor aller p_i), Hamiltonsche Gleichungen

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}. \quad (5.1.1)$$

Der $2F$ -dimensionale Phasenraum des Systems wird traditionell auch als Γ -**Raum** bezeichnet (redundante Definition?).

Definition: Anfangswertaufgabe Gegeben (q, p) zur Zeit $t = t_0$. Bestimme (q, p) gemäss den Hamiltonschen Gleichungen zur Zeit $t \neq t_0$.

Bemerkung: normalerweise $t > t_0$, aber man kann auch rückwärts in der Zeit entwickeln. Zeitentwicklung beschreibt Trajektorie (Kurve) im Phasenraum.

- **PROBLEM 1:** Die Anfangswertaufgabe kann in den meisten Fällen praktisch nicht gelöst werden. Selbst wenn man (q, p) zur Zeit $t = t_0$ kennt, weiss man für $t \neq t_0$ dann schon nicht mehr, wo sich das System im Γ -Raum befindet.
- **PROBLEM 2:** Ein (Anfangs)-Zustand (q, p) kann praktisch gar nicht präpariert werden.

5.1.2 Quantenmechanik

System mit $F + F_s \gg 1$ Freiheitsgraden (F_s Spin-Freiheitsgrade), verallgemeinerte Koordinaten q_1, \dots, q_F und verallgemeinerte Impuls-Operatoren p_1, \dots, p_F und Hamiltonoperator H . Schrödinger-Gleichung für Wellenfunktion $|\Psi(t)\rangle$

$$\partial_t |\Psi(t)\rangle = H |\Psi(t)\rangle \quad (5.1.2)$$

im **Hilbert-Raum**.

Definition: Anfangswertaufgabe Gegeben $|\Psi(t_0)\rangle$, bestimme $|\Psi(t)\rangle$ gemäss der Schrödinger-Gleichung.

Bemerkung: normalerweise $t > t_0$, aber man kann auch rückwärts in der Zeit entwickeln.

Definition: Spektralaufgabe Löse das Eigenwertproblem $H\Psi = E\Psi$ (Bestimmung aller Eigenwerte und Eigenvektoren von H).

AUFGABE: diskutiere, inwiefern folgendes gilt: a) Spektralaufgabe gelöst \rightsquigarrow Anfangswertaufgabe gelöst. b) Anfangswertaufgabe gelöst \rightsquigarrow Spektralaufgabe gelöst.

Wie in der klassischen Mechanik hat man:

- PROBLEM 1: Die Anfangswertaufgabe kann in den meisten Fällen praktisch nicht gelöst werden.
- PROBLEM 2: Ein (Anfangs)-Zustand kann praktisch gar nicht präpariert werden.

Zusätzlich in der Quantenmechanik: die Spektralaufgabe kann in den meisten Fällen praktisch nicht gelöst werden. Abschätzung ($F_s = 0$): Lösung erfolgt im Hilbertraum $\mathcal{H}_1 \otimes \dots \otimes \mathcal{H}_F$. Schon für $F = 1$ i.a. nicht lösbar wegen $\dim(\mathcal{H}_1) = \infty$ (unendliche Matrix) \rightsquigarrow hier ist die Theorie schon z.B. für ein Teilchen in einer Dimension am Ende. Annahme einer Näherung $\dim(\mathcal{H}_i) \rightarrow d$, dann Eigenwertproblem für d^F -dimensionale Matrix, z.B. $d = 10$, $F = 10^{20}$ führt auf $d^F = 10^{10^{20}}$, eine riesige Zahl:

5.1.3 Turm-Zahlen: power-towers

Üblicherweise hat man Potenzformen wie

$$N = 10^{30}, \quad (5.1.3)$$

das ist bereits eine grosse Zahl. Jetzt kann man sich aber auch für 'grössere' Zahlen interessieren, wie z.B.

$$N = 10^{10^{10}} \quad (5.1.4)$$

etc. Es gilt z.B.

$$\begin{aligned} 10^{20} &= (10^{10})(10^{10}), \quad \text{aber} \\ 10^{10^{20}} &= 10^{(10^{10})(10^{10})} = \left(10^{10^{10}}\right)^{10^{10}}. \end{aligned} \quad (5.1.5)$$

Im zweiten Fall ist der Unterschied zwischen einer 10 und einer 20 im Exponenten schon viel gewaltiger.

5.1.3.1 Power-Towers

Man definiert (vgl. <http://mathworld.wolfram.com/PowerTower.html>) $a \uparrow\uparrow k$, $k = 1, 2, \dots$ als ‘ a hoch a hoch ... a ’ (k mal, $a \uparrow\uparrow 1 = a$) und bezeichnet diese Zahl als den **power-tower** der Ordnung k .

Interessant ist z.B. das analytische Verhalten von Funktionen wie $z \uparrow\uparrow k$ oder $(e^z) \uparrow\uparrow k$, sowie unendliche power-towers wie

$$h(z) \equiv z \uparrow\uparrow \infty. \quad (5.1.6)$$

5.1.3.2 Zusammenhang mit der Statistik

Man könnte versuchen, eine Klassifizierung vorzunehmen:

1. Klassische Hamiltonische Systeme für $F = 10 \uparrow\uparrow 2$ Freiheitsgrade führen auf DGL-Systeme 1. Ordnung der Grösse $2F$, Lösen bis zur Zeit T mit Aufwand, der durch grosse Zahl $\sim 2TF = 2T(10 \uparrow\uparrow 2)$ bestimmt wird.

2. QM Spektralaufgabe für $F = 10 \uparrow\uparrow 2$ Freiheitsgrade mit Hilbertraum der Dimension d für jeden Freiheitsgrad führen auf d^F -dimensionale Matrix, z.B. $d = 10$ mit $d^F = 10 \uparrow\uparrow 3$.

Power-Tower-Exponenten hier ‘nur’ $k = 2$ (Klassik) bzw. $k = 3$ (QM). FRAGE: In welchen Bereichen der Physik gibt es höhere k ?

5.1.4 Fazit

Die Spektralaufgabe ist praktisch nie lösbar. Es gilt also folgende Aussage: die mikroskopische Beschreibung von Systemen mit einer (sehr) großen Zahl von Freiheitsgraden ist i.a. nicht durchführbar.

Möglicher Ausweg: Maschine, die 1. das gesamte Spektrum eines gegebenen Hamiltonians liefert und 2. damit physikalisch relevante Grössen (wie z.B. die Siedetemperatur von Wasser bei 1 atm) berechnet. Erster Punkt vielleicht irgendwann möglich (Quantencomputer?), aber Realisierung des zweiten Punktes schwer vorstellbar.

Erfolgreiche Auswege in der Physik bisher:

- phänomenologische Theorie: Thermodynamik
- statistische Methode

5.2 Die statistische Methode

vgl. auch z.B. HUANG. Ansatzpunkte zur Behandlung grosser Systeme:

1. ANSATZPUNKT: vollständige mikroskopische Information über ein gegebenes System ist offensichtlich i.a. nicht verfügbar. Dieses ist (wahrscheinlich) ein prinzipielles Problem (nicht durch bessere Computer, bessere mathematische Methoden etc.) lösbar. Deshalb Abschied nehmen vom ‘mechanistischen Denken’ und sich stattdessen mit weniger zufrieden geben.

2. ANSATZPUNKT: motiviert durch die Thermodynamik, wollen wir uns nur für ein paar wenige Eigenschaften (makroskopische Observablen A) des Systems interessieren. Führt auf Frage des Messprozesses, selbst schon in der klassischen Mechanik. Beispiel: Observable $A = N_v =$ Teilchenzahl in einem Teilvolumen v eines Gases mit Gesamtvolumen V , Teilchenzahl N , Energie E als abgeschlossenes System. Mikroskopische Berechnung mittels

$$\rho(\mathbf{x}) \equiv \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i), \quad \text{Teilchendichte.} \quad (5.2.1)$$

- klassisch:

$$N_v(t) = \int_v d^3x \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i(t)) \quad (5.2.2)$$

mit $\mathbf{x}_i(t)$ aus den Hamiltonschen Gleichungen.

- quantenmechanisch

$$N_v(t) = \langle \Psi(t) | \int_v d^3x \rho(\mathbf{x}) | \Psi(t) \rangle. \quad (5.2.3)$$

mit $|\Psi(t)\rangle$ aus der Schrödinger-Gleichung.

3. ANSATZPUNKT: Die Observablen $A(t)$ fluktuieren mit der Zeit t . Erfahrung zeigt, dass diese Fluktuationen sehr klein sind, falls es sich um grosse Systeme handelt ($N \gg 1$ im obigen Beispiel). Im klassischen Fall durchläuft das System auf seiner Trajektorie im Γ -Raum sehr viele, verschiedene mikroskopische Zustände (q, p) , die A nicht ändern (QM Fall entsprechend). Sehr viele, verschiedene **Mikrozustände** führen zum selben **Makrozustand**.

5.2.1 Zeitmittel. Grundannahme der Statistik

Grundannahmen für Systeme im Gleichgewicht:

- zeitliche Mittelwerte von makroskopischen Observablen A ,

$$\bar{A}(T, t) \equiv \frac{1}{T} \int_t^{T+t} dt' A(t') = \bar{A} \quad (5.2.4)$$

sind konstant für hinreichend lange Mittelung (d.h. hinreichend grosses T) und unabhängig vom Anfangszeitpunkt t der Mittelung.

- (Hauptannahme der Statistik): Ersetze die mikroskopische Dynamik, d.h. die Kurve $t \rightarrow q(t), p(t)$ im Phasenraum bzw. $t \rightarrow |\Psi(t)\rangle$ im Hilbertraum, durch
 - a) eine zeitunabhängige Wahrscheinlichkeitsverteilung $f(q, p)$ im Phasenraum bzw.

b) eine zeitunabhängige Wahrscheinlichkeitsverteilung p_n für Eigenvektoren $|\psi_n\rangle$ von $H|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle$ im Hilbertraum.

Annahme: dann gilt

$$\bar{A} = \int dqdp A(q,p) f(q,p), \quad \text{klassisch} \quad (5.2.5)$$

$$\bar{A} = \sum_n p_n \langle \psi_n | A | \psi_n \rangle, \quad \text{quantenmechanisch,} \quad (5.2.6)$$

d.h. sämtliche zeitliche Mittelwerte \bar{A} makroskopischer Observablen A werden - anstelle einer mikroskopischen Berechnung - als Mittelwerte mit *Wahrscheinlichkeitsverteilungen* berechnet.

Hauptaufgabe der Statistik ist die Begründung und Herleitung dieser Wahrscheinlichkeitsverteilungen derart, dass Konsistenz mit der zugrundeliegenden mikroskopischen Theorie besteht. Die Verteilungen hängen stark von weiteren makroskopischen Bedingungen ab (z.B. Unterschied offenes, geschlossenes oder abgeschlossenes System). Das führt direkt zur Ensembletheorie.

5.3 Mathematischer Einschub: Zufallsvariablen I

(vgl. z.B. BRONSTEIN.)

5.3.1 Zufallsgrößen

Eine diskrete Zufallsgröße X kann die Werte x_1, x_2, \dots, x_d mit den Wahrscheinlichkeiten

$$p_n = P(X = x_n), \quad \{p_n\} \text{ **Wahrscheinlichkeitsverteilung**} \quad (5.3.1)$$

annehmen (P steht für Wahrscheinlichkeit). Es gilt

$$\sum_{n=1}^d p_n = 1, \quad \text{Normierung.} \quad (5.3.2)$$

Eine kontinuierliche Zufallsgröße X mit Werten zwischen $-\infty$ und ∞ nimmt einen Wert im Intervall $[a, b]$ mit der Wahrscheinlichkeit

$$P(a \leq x \leq b) = \int_a^b dx p(x), \quad p(x) \text{ heisst **Wahrscheinlichkeitsdichte**.} \quad (5.3.3)$$

Es gilt

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx p(x) = 1, \quad \text{Normierung.} \quad (5.3.4)$$

Definition Der **Mittelwert (Erwartungswert)** von einer Funktion $f(X)$ einer Zufallsgrösse X ist definiert als

$$\langle f(X) \rangle \equiv \sum_{n=1}^d p_n f(x_n), \quad \text{diskret} \quad (5.3.5)$$

$$\langle f(X) \rangle \equiv \int_{-\infty}^{\infty} dx p(x) f(x), \quad \text{kontinuierlich} . \quad (5.3.6)$$

Insbesondere kann man diskrete ZV als Spezialfall von kontinuierlichen betrachten, wenn man setzt

$$p(x) = \sum_{n=1}^d p_n \delta(x - x_n) \rightsquigarrow \langle f(X) \rangle \equiv \int_{-\infty}^{\infty} dx p(x) f(x) = \sum_{n=1}^d p_n f(x_n). \quad (5.3.7)$$

Es gilt folgendes

Theorem:

Für jede ‘vernünftige’ Wahrscheinlichkeitsdichte $p(x)$ gilt

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\varepsilon} p\left(\frac{x}{\varepsilon}\right) = \delta(x). \quad (5.3.8)$$

vgl. z.B. FORSTER, Analysis 3.

5.3.2 Mehrdimensionale Zufallsgrössen

Dieses sind Zufallsvektoren $\mathbf{X} = (X_1, X_2, \dots, X_N)$ mit N Zufallsvariablen als Komponenten und

$$p_n = P(\mathbf{X} = \mathbf{X}_n), \quad \text{diskret} \quad (5.3.9)$$

$$P(a_1 \leq x_1 \leq b_1, \dots, a_N \leq x_N \leq b_N) = \int_{a_1}^{b_1} \dots \int_{a_N}^{b_N} dx_1 \dots dx_N p(x_1, \dots, x_N), \quad (5.3.10)$$

als Verteilungen (Dichten).

Definition Die Zufallsvariablen X_1, X_2, \dots, X_N heissen unabhängig, falls

$$p(x_1, \dots, x_N) = p^{(1)}(x_1) \dots p^{(N)}(x_N), \quad \text{kontinuierlich} \quad (5.3.11)$$

$$p_n = P(\mathbf{X} = \mathbf{x}_n) = P(X_1 = x_{1,n}) \dots P(X_N = x_{N,n}) \equiv p_n^{(1)} \dots p_n^{(N)}, \quad \text{diskret}.$$

5.4 Die Shannon-Information einer Verteilung p_α

Radikale Abkehr von mikroskopischer Beschreibung. Ausgangspunkt: man weiss so gut wie gar nichts über das zu beschreibende System. Beschreibung mittels Wahrscheinlichkeitsverteilungen $f(q, p)$ bzw. p_α , die unter Vorgabe bestimmter bekannter Informationen konstruiert werden.

Wir betrachten nun gegebene Wahrscheinlichkeitsverteilungen p_α . Ziel: Vergleich verschiedener Verteilungen. Zunächst zwei äquivalente Gedankenexperimente:

5.4.1 ‘Ziehung der Lottozahlen’

Betrachte ‘Ziehen’ von N Energien mit Ergebnis e_1, e_2, \dots, e_N . k -te Ziehung (Energie e_k) hat den Wert E_α mit einer Wahrscheinlichkeit p_α , $\alpha = 1, \dots, d$ (unabhängig von k). Für fortgesetztes Ziehen (grosse N) werden mit grosser Wahrscheinlichkeit $p_1 N$ Ziehungen den Wert E_1 haben, ..., $p_d N$ Energien den Wert E_d haben ($\sum_{\alpha=1}^d p_\alpha N = N$). Deshalb ist für grosse N die Wahrscheinlichkeit für eine solche typische Zieh-Folge (erste Energie = e_1 etc.)

$$p(e_1, e_2, \dots, e_N) \rightarrow p_1^{p_1 N} p_2^{p_2 N} \dots p_d^{p_d N}, \quad N \rightarrow \infty. \quad (5.4.1)$$

5.4.2 Codierungstheorie

(Zweiter Weltkrieg, Entschlüsselung von Codes)

Betrachte ‘Nachricht’ aus Buchstaben e_1, e_2, \dots, e_N . Jeder Buchstabe e_k an der Stelle k hat den Wert E_α mit einer Wahrscheinlichkeit p_α , $\alpha = 1, \dots, d$. Für lange Nachrichten (grosse N) werden mit grosser Wahrscheinlichkeit $p_1 N$ Buchstaben den Wert E_1, \dots , und $p_d N$ Buchstaben den Wert E_d haben ($\sum_{\alpha=1}^d p_\alpha N = N$). Solche Nachrichten nennen wir *typisch*, alle anderen *untypisch*. Die Wahrscheinlichkeit für eine typische Nachricht aus N Buchstaben ist

$$p(e_1, e_2, \dots, e_N) \rightarrow p_1^{p_1 N} p_2^{p_2 N} \dots p_d^{p_d N}, \quad N \rightarrow \infty. \quad (5.4.2)$$

BEISPIEL: Klassische Bits ($d = 2$, $p_1 \equiv p$, $p_2 \equiv 1 - p$)

In diesem Fall gilt

$$p(e_1, e_2, \dots, e_N) \rightarrow p^{pN} (1-p)^{(1-p)N} \equiv e^{NI[p]} \quad (5.4.3)$$

$$I[p] \equiv p \ln p + (1-p) \ln(1-p). \quad (5.4.4)$$

Hier haben wir folgende Definition eingeführt:

Definition Die **Shannon-Information** einer Wahrscheinlichkeitsverteilungen p_α ist definiert als

$$I[p_\alpha] \equiv \sum_{\alpha} p_\alpha \ln p_\alpha. \quad (5.4.5)$$

Beachte

- $I[p_\alpha] \leq 0$.
- $p_\alpha = \delta_{\alpha, \alpha_0} \rightsquigarrow I[p_\alpha] = 0$, d.h. die Shannon-Information ist maximal für die scharfe Verteilung.

Für $d = 2$ hat man **Bits** (nur zwei Buchstaben E_1 und E_2) und man verwendet meist den Logarithmus zur Basis 2,

$$p(e_1, e_2, \dots, e_N) \rightarrow p^{pN} (1-p)^{(1-p)N} \equiv 2^{NI_2[p]} \quad (5.4.6)$$

$$I_2[p] \equiv p \log_2 p + (1-p) \log_2(1-p). \quad (5.4.7)$$

Die informationstheoretische Erkenntnis ist damit folgende:

- typische Nachrichten haben alle die gleiche Wahrscheinlichkeit ($N \rightarrow \infty$), nämlich $p(e_1, e_2, \dots, e_N) \rightarrow 2^{-NI_2[p]}$. Es gibt also höchstens $2^{-NI_2[p]}$ typische Nachrichten, zu deren Codierung man also asymptotisch eine Anzahl von $-NI_2[p]$ Bits benötigt! Für $p = 1/2$ ist $I_2[p] = -1$: es gibt 2^N typische Nachrichten, N Bits werden benötigt. Für $p = 1$ ist $I_2[p] = 0$: es gibt 1 typische Nachricht der trivialen Form $E_1 E_1 E_1 \dots E_1$, 0 Bits werden benötigt: man kennt die Nachricht ja bereits, wenn sie ankommt.
- Beispiel $d > 2$, ich möchte eine Nachricht mit N Buchstaben des Alphabets auf Deutsch an jemanden senden, z.B. einen Textabschnitt aus dem 'Faust'. Analog zu $d = 2$ jetzt $p(e_1, e_2, \dots, e_N) \rightarrow d^{-NI_d[p]}$ mit $I_d \equiv \sum_{\alpha} p_{\alpha} \log_d p_{\alpha}$. Die Codierung der Nachricht benötigt also typischerweise $-NI_d$ 'd-Bits', wobei I_d mit den Wahrscheinlichkeiten p_A, p_B, \dots für Buchstaben in deutschen Texten berechnet werden kann.

Für den Fall $d = 2$ präzisieren wir:

Definition Die Folge e_1, e_2, \dots, e_N heisst ε -typisch, falls

$$2^{NI_2[p]-\varepsilon} \leq p(e_1, e_2, \dots, e_N) \leq 2^{NI_2[p]+\varepsilon} \quad (5.4.8)$$

'Noiseless Coding Theorem' (Shannon): Für alle $\varepsilon > 0$ und $\delta > 0$ existiert ein (genügend grosses) N , so dass die Wahrscheinlichkeit, dass eine Folge e_1, e_2, \dots, e_N ε -typisch ist, mindestens $1 - \delta$ beträgt.

AUFGABE: Ermitteln Sie (durch Zählen oder mittels computerisierten Einscannens und Schreiben eines entsprechenden Computer-Programms) die Shannon-Information a) des 'Faust', b) der Bibel (Luther-Übersetzung), c) des Landau/Lifschitz (deutsche Ausgabe). Sie sollen hier keine aufwendige Statistik betreiben, aber dokumentieren Sie zumindest, *wie* Sie Ihre Statistik betreiben.

5.4.3 Konstruktion von Verteilungsfunktionen p_{α}

Wir drehen jetzt den Spieß um und betrachten die Verteilung $\{p_{\alpha}\}$ als zunächst nicht bekannte Grösse, die bestimmt werden soll. Ansatz: bestimme p_{α} so, dass folgendes gilt:

1. sämtliche Information über die Verteilung sei in Form einer Anzahl N_M vorgegebener Mittelwerte a_n von Observablen $A^{(n)}$ gegeben. Dann fordern wir

$$1 = \sum_{\alpha} p_{\alpha}, \quad \text{formal ansehen als } A^{(0)} = 1 \quad (5.4.9)$$

$$a_n = \langle A^{(n)} \rangle \equiv \sum_{\alpha} p_{\alpha} A_{\alpha}^{(n)}, \quad n = 1, \dots, N_M \quad (5.4.10)$$

2. abgesehen von diesen Mittelwerte liege keine weitere Information über die p_{α} vor. Wir wählen die p_{α} dann so, dass die Shannon-Information der Verteilung, $I[p_{\alpha}] \equiv \sum_{\alpha} p_{\alpha} \ln p_{\alpha}$, minimal wird.

Dieses ist eine Extremwertaufgabe mit Nebenbedingungen, Lösung erfolgt mittels **Lagrange-Multiplikatoren** und Variation.

$$I[p_\alpha] = \sum_{\alpha} p_{\alpha} \ln p_{\alpha} \rightsquigarrow \delta I[p_{\alpha}] = \sum_{\alpha} (\ln p_{\alpha} + 1) \delta p_{\alpha} \quad (5.4.11)$$

$$a_n = \sum_{\alpha} p_{\alpha} A_{\alpha}^{(n)} \rightsquigarrow 0 = \sum_{\alpha} A_{\alpha}^{(n)} \delta p_{\alpha} \quad (5.4.12)$$

$$\rightsquigarrow 0 = \sum_{\alpha} \left(\ln p_{\alpha} + 1 + \sum_n \left[\lambda^{(n)} A_{\alpha}^{(n)} \right] \right) \delta p_{\alpha} \quad (5.4.13)$$

$$\rightsquigarrow p_{\alpha} = e^{-1 - \lambda^{(0)} - \sum_{n=1}^{N_M} \left[\lambda^{(n)} A_{\alpha}^{(n)} \right]} \quad (5.4.14)$$

Benutzt wurde hier folgendes: Wenn $\alpha = 1, \dots, d$, sind von den d Variationen δp_{α} wegen der $N_M + 1$ Nebenbedingungen ja nur $d - N_M - 1$ Variationen unabhängig. Die $\lambda^{(n)}$ sind deshalb so gewählt, dass die Koeffizienten von $N_M + 1$ der δp_{α} verschwinden, so dass die restlichen δp_{α} dann frei variierbar sind.

Wir definieren

Zustandssumme Z

$$Z \equiv e^{1 + \lambda^{(0)}} = \sum_{\alpha} e^{-\sum_{n=1}^{N_M} \left[\lambda^{(n)} A_{\alpha}^{(n)} \right]}, \quad (5.4.15)$$

so dass die Verteilung korrekt normiert ist:

$$p_{\alpha} = \frac{1}{Z} e^{-\sum_{n=1}^{N_M} \left[\lambda^{(n)} A_{\alpha}^{(n)} \right]}, \quad \text{verallgemeinerte kanonische Verteilung.} \quad (5.4.16)$$

5.5 Die kanonische Verteilung

5.5.1 Bekannte makroskopische Information in (quanten) mechanischen Systemen

Bei zeitunabhängigen Hamiltonians sind das die **Erhaltungsgrößen**: gesamte Energie, Impuls, Drehimpuls (Spin und Bahn), eventuell weitere (Baryonenzahl etc. je nach mikroskopischer Tiefe). Von diesen spielt i.a. nur die Gesamtenergie E eine Rolle: linearer Impuls und Drehimpuls können z.B. durch Übergang in bewegte Koordinatensystem wegtransformiert werden. Gesamtenergie entspricht nach Noether der Zeit-Translationsinvarianz: entscheidende Symmetrie für das Gleichgewicht.

5.5.2 Konstruktion der kanonischen Verteilung

Konstanz der Gesamtenergie entspricht den abgeschlossenen Systemen (mikrokanonisch). Wir wollen aber auch kanonische und grosskanonische Systeme beschreiben. Bei der kanonischen Verteilung ist die Gesamtenergie nicht konstant, sie hat aber natürlich im Gleichgewicht einen bestimmten Mittelwert

$$U = \langle H \rangle. \quad (5.5.1)$$

Wir verwenden deshalb unsere allgemeine Methode mit $N_M = 1$, $p_\alpha = \frac{1}{Z}e^{-\beta H}$ mit der Umbenennung $\lambda^{(1)} = \beta$. Dann bestimmen sich β und Z aus $U = \frac{1}{Z} \sum_\alpha H_\alpha e^{-\beta H_\alpha}$ und $Z = \sum_\alpha e^{-\beta H_\alpha}$. Mit $H_\alpha = \langle \alpha | H | \alpha \rangle = E_\alpha$ (Energie-Eigenwert) folgt

$$Z = \sum_\alpha e^{-\beta E_\alpha}, \quad \text{kanonische Zustandssumme} \quad (5.5.2)$$

$$p_\alpha = \frac{e^{-\beta E_\alpha}}{\sum_\alpha e^{-\beta E_\alpha}}, \quad \text{kanonische Verteilung (quantenmechanisch)}. \quad (5.5.3)$$

5.5.3 Entropie. Anschluss an die Thermodynamik

Der Anschluss an die Thermodynamik muss wegen derer zentralen Rolle von der Entropie S ausgehen. Wesentlich ist deshalb ein mikroskopischer Ausdruck für S . Das ist die wesentliche Idee von Boltzmann, und daran anknüpfend Planck und Gibbs.

In unserer Herleitung der p_α haben wir uns stark auf die Shannon-Information $I[p_\alpha] \equiv \sum_\alpha p_\alpha \ln p_\alpha$ gestützt. Wir haben durch Einsetzen der p_α , Gl. (5.5.2),

$$I = \sum_\alpha p_\alpha \ln p_\alpha = -\ln Z - \beta U. \quad (5.5.4)$$

Die Grössen β und Z hängen nur implizit von U ab, und wir können schreiben

$$\frac{\partial I}{\partial U} = -\beta. \quad (5.5.5)$$

Es hat β die Dimension einer inversen Energie, I ist dimensionslos. Das legt den Vergleich mit der thermodynamischen Beziehung

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T} \quad (5.5.6)$$

nahe, und wir definieren deshalb

$$S \equiv -k_B \sum_\alpha p_\alpha \ln p_\alpha \equiv -k_B I[p_\alpha], \quad \text{Entropie} \quad (5.5.7)$$

$$\beta \equiv \frac{1}{k_B T}, \quad (5.5.8)$$

wobei aus Konventionsgründen wieder die Boltzmann-Konstante eingebaut wurde.

Hier ist zunächst natürlich alles noch erst vorläufig und muss weiter überprüft werden.

5.5.4 Freie Energie. Ideales Gas (N unterscheidbare Teilchen)

Wir machen einen weiteren Test,

$$I = -\ln Z - \beta U \rightsquigarrow -k_B T \ln Z = U - k_B T I = U - TS, \quad (5.5.9)$$

da U als Mittelwert der Gesamtenergie gleich der inneren Energie der Thermodynamik ist, muss also gelten

$$F = -k_B T \ln Z, \quad \text{Freie Energie .} \quad (5.5.10)$$

Wir berechnen damit unser erstes Beispiel:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i}, \quad m_i \neq m_j (i \neq j), \quad \text{Ideales Gas, unterscheidbare Teilchen .} \quad (5.5.11)$$

Wir nehmen unterscheidbare Teilchen an, weil wir bei ununterscheidbaren Teilchen eine wesentlich kompliziertere Situation vorliegen haben, die erst vernünftig im Rahmen der Bose- und Fermistatistik beschreibbar ist (s.u.). Dennoch kann man die jetzt abzuleitenden Ausdrücke verwenden, wenn man den sog. **Gibbsschen Korrekturfaktor** einführt, den wir später noch einmal ausführlicher diskutieren werden.

Die zugehörigen mikroskopischen Quantenzahlen sind nun die N Wellenvektoren

$$\alpha \leftrightarrow \mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_N, \quad |\alpha\rangle \leftrightarrow |\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_N\rangle, \quad (5.5.12)$$

die den mikroskopischen Zustand $|\alpha\rangle$ eindeutig festlegen. Die zugehörigen Energien sind

$$\begin{aligned} E_\alpha &= \mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_N = \langle \mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_N | \hat{H} | \mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_N \rangle \\ &= \sum_{i=1}^N \varepsilon_{k_i}, \quad \varepsilon_{k_i} = \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m_i}. \end{aligned} \quad (5.5.13)$$

Deshalb ist die Zustandssumme Z gegeben durch

$$Z = \sum_{\alpha} p_{\alpha} = \sum_{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_N} \exp[-\beta(\varepsilon_{k_1} + \dots + \varepsilon_{k_N})] \quad (5.5.14)$$

$$= \sum_{\mathbf{k}_1} e^{-\beta(\varepsilon_{k_1})} \dots \sum_{\mathbf{k}_N} e^{-\beta(\varepsilon_{k_N})} \quad (5.5.15)$$

$$= \prod_{i=1}^N Z_i, \quad Z_i \equiv \sum_{\mathbf{k}_i} e^{-\beta(\varepsilon_{k_i})}. \quad (5.5.16)$$

Die Zustandssumme faktorisiert, da die Energien einfach nur additiv sind (es gibt keine Wechselwirkungen).

5.5.4.1 Zustandssumme Z_i für ein Teilchen

Wir nehmen an, dass sich alle Teilchen in einem Kasten der Dimension d mit Volumen L^d befinden (z.B. $d = 3$). Der Wellenvektor \mathbf{k} habe kartesische Komponenten k_1, \dots, k_d .

A) Periodische Randbedingungen: Eine kartesische Komponenten k hat Werte

$$k = \frac{2\pi}{L} n, \quad n = \pm 1, \pm 2, \dots \quad (5.5.17)$$

Die zugehörigen Wellenfunktionen sind laufende, ebene Wellen e^{ikx} . Wir benutzen

$$\lim_{L \rightarrow \infty} \frac{1}{L} \sum_{n=-\infty}^{\infty} f(n/L) = \int_{-\infty}^{\infty} dx f(x) \quad (5.5.18)$$

$$\rightsquigarrow \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{1}{L} \sum_k f(k = 2\pi n/L) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk f(k) \quad (5.5.19)$$

B) Feste Randbedingungen. Eine kartesische Komponenten k hat Werte

$$k = \frac{\pi}{L} n, \quad n = 1, 2, \dots \quad (5.5.20)$$

Die zugehörigen Wellenfunktionen sind stehende Wellen $\sin(kx)$. Wir benutzen Wir benutzen

$$\lim_{L \rightarrow \infty} \frac{1}{L} \sum_{n=0}^{\infty} f(n/L) = \int_0^{\infty} dx f(x) \quad (5.5.21)$$

$$\rightsquigarrow \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{1}{L} \sum_k f(k = \pi n/L) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} dk f(k) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk f(k) \quad (5.5.22)$$

if $f(k) = f(-k)$.

In unserem Fall ist $f(k) = f(-k)$ da die Energie eines Teilchens der Masse m gegeben ist durch die Summe $\varepsilon_{|k|} = \hbar^2(k_1^2 + \dots + k_d^2)/2m$. Sowohl periodische als auch feste Randbedingungen geben also im **thermodynamischen Limes** $L \rightarrow \infty$ dasselbe Resultat: Die Zustandssumme für ein Teilchen faktorisiert in die d Summen für die kartesischen Komponenten,

$$Z_i = \sum_{\mathbf{k}} e^{-\beta(\varepsilon_{k_i})} \longrightarrow \left(\frac{L}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{-\beta \hbar^2 k^2 / 2m_i} \right)^d \equiv \left(\frac{L}{\lambda_i} \right)^d \quad (5.5.23)$$

$$\lambda_i = \left(\frac{2\pi \hbar^2}{m_i k_B T} \right)^{1/2}, \quad \text{thermische Wellenlänge.} \quad (5.5.24)$$

Die thermische Wellenlänge ist die de-Broglie-Wellenlänge eines freien Teilchens der Energie $E = \pi k_B T$ (check) in einer Dimension. Insgesamt gilt also

5.5.4.2 Zustandssumme

Das ist jetzt einfach ($V = L^d$ ist das Volumen)

$$Z = \prod_{i=1}^N Z_i = \prod_{i=1}^N \left(\frac{L}{\lambda_i} \right)^d = \prod_{i=1}^N \frac{V}{\lambda_i^d}. \quad (5.5.25)$$

5.5.4.3 Zustandsgleichung

Für die freie Energie als Funktion von T , V , N folgt

$$\begin{aligned} F(T, V, N) &= -k_B T \ln Z(T, V, N) \\ &= -k_B T \sum_{i=1}^N \ln \left[\frac{V}{\lambda_i^d} \right] = -k_B T \left[N \ln V - \frac{d}{2} \sum_{i=1}^N \ln \frac{2\pi\hbar^2}{m_i k_B T} \right]. \end{aligned} \quad (5.5.26)$$

$$\rightsquigarrow p \equiv - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{N, T} = \frac{N k_B T}{V}, \quad \text{Zustandsgleichung} \quad (5.5.27)$$

Man bekommt also die Zustandsgleichung des idealen Gases!!

5.5.4.4 Entropie, innere Energie, spezifische Wärme

Folgt jetzt aus

$$S(T, V, N) = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N} \quad (5.5.28)$$

$$= k_B \sum_{i=1}^N \ln \left[\frac{V}{\lambda_i^d} \right] + k_B N \frac{d}{2}. \quad (5.5.29)$$

$$U = F + TS = \frac{d}{2} N k_B T, \quad C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N, V} = \frac{d}{2} N k_B. \quad (5.5.30)$$

Insbesondere findet man für $d = 3$ die spezifische Wärme (kalorische Zustandsgleichung) $C_V = \frac{3}{2} N k_B$ unabhängig von T und V . Insbesondere hatten wir $U = U(T)$ (unabhängig von V) für das ideale Gas in der phänomenologischen Thermodynamik als gegeben angenommen, hier erhalten wir es direkt als Ergebnis.

5.6 Mikrokanonische Gesamtheit

Jetzt bestimmen wir die p_α für abgeschlossene Systeme mit konstanter Gesamtenergie E .

5.6.1 Fall: Diskrete Gesamtenergien E

z.B. endliche Spinsysteme. In diesem Fall $p_\alpha \propto \delta_{E, E_\alpha}$ (Kronecker-Symbol), und Minimierung der Shannon-Information liefert

$$0 = \sum_{\alpha} \delta_{E, E_\alpha} (\ln p_\alpha + 1 + \lambda) \delta p_\alpha \quad (5.6.1)$$

$$\rightsquigarrow p_\alpha = \frac{\delta_{E, E_\alpha}}{\sum_{\alpha} \delta_{E, E_\alpha}} \equiv \frac{\delta_{E, E_\alpha}}{\Omega(E, N)}, \quad \text{mikrokanonische Verteilung} \quad (5.6.2)$$

$$\Omega(E, N) = \sum_{\alpha} \delta_{E, E_\alpha}, \quad \text{mikrokanonische Zustandssumme.} \quad (5.6.3)$$

Die mikrokanonische Zustandssumme $\Omega(E, N)$ gibt einfach die Anzahl aller Eigenzustände (Mikrozustände) des N -Teilchensystems mit Gesamtenergie E . Damit wird die Entropie zu

$$S_B(E, N) \equiv -k_B \sum_{\alpha} p_{\alpha} \ln p_{\alpha} = k_B \ln \Omega(E, N), \quad \text{Boltzmann-Form der Entropie} \quad (5.6.4)$$

Zusammenhang mit der kanonischen Verteilung: die kanonische Zustandssumme ist

$$Z(\beta, N) = \sum_{\alpha} e^{-\beta E_{\alpha}} = \sum_E \sum_{\alpha} \delta_{E, E_{\alpha}} e^{-\beta E} = \sum_E \Omega(E, N) e^{-\beta E} \quad (5.6.5)$$

Man hätte an dieser Stelle gerne eine Möglichkeit, zwischen $Z(\beta, N)$ und $\Omega(E, N)$ hin- und herzutransformieren. Für diskrete Gesamtenergie gibt es allerdings i.a. keine solche Transformation. Das ist anders im kontinuierlichen Fall:

5.6.2 Fall: Kontinuierliche Gesamtenergien E

Dort wird die diskrete Summe über E durch ein Integral über E folgendermassen ersetzt:

$$Z(\beta, N) = \sum_E \Omega(E, N) e^{-\beta E}, \quad \Omega(E, N) \equiv \sum_{\alpha} \delta_{E, E_{\alpha}}, \quad \text{diskret} \quad (5.6.6)$$

$$Z(\beta, N) = \int_{-\infty}^{\infty} dE \nu_N(E) e^{-\beta E}, \quad \nu_N(E) \equiv \sum_{\alpha} \delta(E - E_{\alpha}), \quad \text{kont.} \quad (5.6.7)$$

Hier ist

$$\nu_N(E) \equiv \sum_{\alpha} \delta(E - E_{\alpha}), \quad \text{N-Teilchen Zustandsdichte.} \quad (5.6.8)$$

Die N -Teilchen Zustandsdichte der mikrokanonischen Gesamtheit und die Zustandssumme der kanonischen Gesamtheit sind also einfach durch eine Fourier-Transformation miteinander verbunden:

$$Z(i\beta, N) = \int_{-\infty}^{\infty} dE \nu_N(E) e^{-i\beta E} \quad (5.6.9)$$

$$\nu_N(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\beta Z(i\beta, N) e^{i\beta E}. \quad (5.6.10)$$

Für kontinuierliche Gesamtenergien ist die mikrokanonische Zustandssumme also zur N -Teilchen Zustandsdichte geworden. Entsprechend werden die Wahrscheinlichkeiten $p_{\alpha} \propto \delta_{E, E_{\alpha}}$ jetzt zu

$$p_{\alpha} = \frac{\delta(E - E_{\alpha})}{\nu_N(E)}. \quad (5.6.11)$$

5.6.3 Nichtwechselwirkende N -Teilchensysteme

In diesem Fall

$$\begin{aligned}
\nu_N(E) &\equiv \sum_{\alpha} \delta(E - E_{\alpha}) = \sum_{\alpha_1, \dots, \alpha_N} \delta(E - E_{\alpha_1} - \dots - E_{\alpha_N}) \\
&= \int dE' \sum_{\alpha_N} \delta(E - E_{\alpha_N} - E') \nu_{N-1}(E') = \int dE' \nu_1^{(N)}(E - E') \nu_{N-1}(E') \\
&= \int dE' \int dE'' \nu_1^{(N)}(E - E') \nu_1^{(N-1)}(E' - E'') \nu_{N-2}(E'') \\
&= \int dE' \dots dE^{(N-1)} \nu_1^{(N)}(E - E') \nu_1^{(N-1)}(E' - E'') \dots \nu_1^{(1)}(E^{(N-1)}). \quad (5.6.12)
\end{aligned}$$

Das ist also ein $N - 1$ -faches **Faltungintegral**. Fouriertransformation mit imaginärem β liefert dann mit dem Faltungssatz

$$Z(i\beta, N) = \int_{-\infty}^{\infty} dE \nu_N(E) e^{-i\beta E} = Z^{(1)}(i\beta, 1) \dots Z^{(N)}(i\beta, 1) \quad (5.6.13)$$

und mit analytischer Fortsetzung $i\beta \rightarrow \beta$ das Produkt der N Zustandssummen für ein Teilchen,

$$Z(\beta, N) = Z^{(1)}(\beta, 1) \dots Z^{(N)}(\beta, 1) \quad (5.6.14)$$

$$Z^{(k)}(\beta, 1) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} dE \nu_1^{(k)}(E) e^{-\beta E} = \sum_{\alpha_k} e^{-\beta E_{\alpha_k}}. \quad (5.6.15)$$

Natürlich hätten wir dieses letzte Ergebnis aus einfacher durch direktes Einsetzen bekommen:

$$Z(\beta, N) = \sum_{\alpha_1 \dots \alpha_N} e^{-\beta(E_{\alpha_1} + \dots + E_{\alpha_N})} = Z^{(1)}(\beta, 1) \dots Z^{(N)}(\beta, 1), \quad (5.6.16)$$

wie wir es bereits im Fall des idealen Gases getan hatten.

5.6.4 Fluktuationen der Energie

Im kanonischen Ensemble ist der Mittelwert der Energie

$$U = \langle E \rangle = \frac{1}{Z(\beta, N)} \sum_{\alpha} E_{\alpha} e^{-\beta E_{\alpha}} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(\beta, N) \quad (5.6.17)$$

$$= \frac{1}{Z(\beta, N)} \int_{-\infty}^{\infty} dE E \nu_N(E) e^{-\beta E}, \quad E \text{ diskret} \quad (5.6.18)$$

$$= \frac{1}{Z(\beta, N)} \sum_E E \Omega(E, N) e^{-\beta E}, \quad E \text{ kont.} \quad (5.6.19)$$

Wir haben also eine Wahrscheinlichkeitsverteilung (-dichte) $p(E)$ für die Energien im kanonischen Ensemble,

$$p_E \equiv \frac{\Omega(E, N)e^{-\beta E}}{Z(\beta, N)}, \quad E \text{ diskret} \quad (5.6.20)$$

$$p(E) \equiv \frac{\nu_N(E)e^{-\beta E}}{Z(\beta, N)}, \quad E \text{ kont. .} \quad (5.6.21)$$

Wir zeigen, dass $p(E)$ für $N \rightarrow \infty$ gegen eine scharfe Gauss-Verteilung strebt. Zunächst ist für diskrete E

$$p_E = \frac{\Omega(E, N)e^{-\beta E}}{Z(\beta, N)} = \frac{e^{-\beta E + \ln \Omega(E, N)}}{Z(\beta, N)} \equiv \frac{e^{-\beta f_B(E)}}{Z(\beta, N)} \quad (5.6.22)$$

$$f_B(E) \equiv E - TS_B(E, N), \quad E \text{ diskret} \quad (5.6.23)$$

Wir wollen das Maximum E_0 von p_E bestimmen und hierzu $f_B(E)$ in eine Taylor-Reihe entwickeln. Das geht nur, falls $f_B(E)$ differenzierbar ist, d.h. für kontinuierliche E . Wir setzen deshalb die Boltzmann-Entropie für diskrete E stetig fort zu kontinuierlichen Werten E und fordern bei $E = E_0$

$$0 = f'_B(E) = 1 - T \left(\frac{\partial S_B}{\partial E} \right)_{N, E=E_0} \quad (5.6.24)$$

$$(5.6.25)$$

Der Vergleich mit der Thermodynamik liefert hier wieder $S_B = S$ und $E_0 = U$: die Boltzmann-Entropie ist die thermodynamische Entropie, und das Maximum der Verteilung p_E ist die innere Energie. Die zweite Ableitung ist

$$f''(U) \equiv -T \left. \frac{\partial^2 S(E, N)}{\partial E^2} \right|_{E=U} = \frac{1}{TC_V} \quad (5.6.26)$$

$$\rightsquigarrow p_E \propto \exp \left\{ -\frac{(E - U)^2}{2k_B T^2 C_V} \right\}, \quad N \rightarrow \infty, \quad (5.6.27)$$

natürlich mit der entsprechenden Normierung der Gauss-Verteilung. Insbesondere lesen wir ab

$$\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = k_B T^2 C_V \propto N \quad (5.6.28)$$

$$\frac{\sqrt{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}}{\langle E \rangle} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}, \quad (5.6.29)$$

da die spezifische Wärme wie die innere Energie $U = \langle E \rangle$ extensiv ist. Für $N \rightarrow \infty$ werden die Fluktuationen der Energie relativ zu ihrem Mittelwert offensichtlich immer kleiner: die Verteilung p_E wird immer schärfer.

5.6.5 Mathematischer Einschub: Kumulanten-erzeugende Funktionen

Definition Die **Kumulanten-erzeugende Funktion** $f(\chi)$ einer W-Verteilung p_E ist definiert als

$$e^{-f(\chi)} = \sum_E p_E e^{i\chi E}. \quad (5.6.30)$$

Damit sind die **Kumulanten** κ_m der Verteilung wie folgt definiert:

$$-f(\chi) = \ln \langle e^{i\chi E} \rangle = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(i\chi)^m}{m!} \kappa_m. \quad (5.6.31)$$

Es gilt also

$$\kappa_m = -(-i)^m \frac{\partial^m}{\partial \chi^m} f(\chi) \Big|_{\chi=0} \quad (5.6.32)$$

Man hat z.B. (check!)

$$\kappa_1 = \langle E \rangle, \quad \kappa_2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2. \quad (5.6.33)$$

5.6.6 Mathematischer Einschub: Transformation von Zufallsvariablen

Sei $p(x)$ eine Wahrscheinlichkeitsdichte für die Zufallsgrösse x . Dann ist die entsprechende Wahrscheinlichkeitsdichte $P(y)$ für eine Funktion $y = f(x)$ der Zufallsgrösse x gegeben durch

$$P(y) = \int dx \delta(y - f(x)) p(x), \quad \text{kontinuierlicher Fall.} \quad (5.6.34)$$

$$P_y = \sum_x \delta_{y, f(x)} p_x, \quad \text{diskreter Fall.} \quad (5.6.35)$$

5.6.7 Kumulanten-erzeugende Funktion der Energie in der kanonischen Verteilung

Diese ist nun gegeben durch

$$e^{-f(\chi, N)} = \int dE p(E) e^{i\chi E}, \quad p(E) \equiv \frac{\nu_N(E) e^{-\beta E}}{Z(\beta, N)} \quad (5.6.36)$$

$$= \frac{Z(\beta - i\chi, N)}{Z(\beta, N)} = e^{-\beta[F(\beta - i\chi, N) - F(\beta, N)]}, \quad (5.6.37)$$

d.h. als Quotient zweier kanonischer Zustandssummen, wenn die Temperatur als komplexe Variable aufgefasst wird.

Wir entwickeln $f(\chi, N)$ um $\chi = 0$,

$$f(\chi, N) = -i\chi \frac{\partial}{\partial \beta} \beta F - \frac{\chi^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \beta F + \dots \Big|_{\chi=0} \quad (5.6.38)$$

$$= -i\chi U + \frac{\chi^2}{2} k_B T^2 C_V + \dots \quad (5.6.39)$$

Da die freie Energie F extensiv ist, sind alle Terme, d.h. die Kumulanten der Verteilung $p(E)$, proportional zur Teilchenzahl N . Für $N \rightarrow \infty$ führt man jetzt die neue, dimensionslose Variable

$$\varepsilon \equiv \frac{E - \kappa_1}{\sqrt{\kappa_2}} \equiv \frac{E - U}{\sqrt{k_B T^2 C_V}} \quad (5.6.40)$$

ein. Die Variable ε ist die um ihren Mittelwert U verschobene Energie E , gemessen in Einheiten der Fluktuation $\sqrt{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}$. Für $N \rightarrow \infty$ ist nun ε **normalverteilt!** Das sieht man so: die charakteristische Funktion K zur W-Dichte $P(\varepsilon)$ für ε ist

$$\begin{aligned} e^{-K(\chi, N)} &= \int d\varepsilon P(\varepsilon) e^{i\chi\varepsilon} = \int d\varepsilon \int dE p(E) \delta\left(\varepsilon - \frac{E - \kappa_1}{\sqrt{\kappa_2}}\right) e^{i\chi\varepsilon} \quad (5.6.41) \\ &= \int dE p(E) e^{i\chi(E - \kappa_1)/\sqrt{\kappa_2}} = e^{-i\chi U/\sqrt{\kappa_2}} e^{-\beta[F(\beta - i\chi/\sqrt{\kappa_2}, N) - F(\beta, N)]}. \end{aligned}$$

Durch Entwickeln findet man wieder

$$K(\chi, N) = i\chi U/\sqrt{\kappa_2} - i\frac{\chi}{\sqrt{\kappa_2}} U + \frac{(\chi/\sqrt{\kappa_2})^2}{2} \kappa_2 + \left(\frac{\chi}{\sqrt{\kappa_2}}\right)^3 O(N) \quad (5.6.42)$$

$$= \frac{1}{2} \chi^2 + O\left(\frac{1}{\sqrt{N}}\right). \quad (5.6.43)$$

Alle weiteren Terme haben die Form $O(N) \times (\chi/\sqrt{\kappa_2})^k$ mit $k = 4, 5, \dots$ (der Vorfaktor ist als Ableitung der freien Energie immer $\propto N$) und fallen deshalb wegen $\kappa_2 \propto N$ stärker als $1/\sqrt{N}$ ab. Deshalb ist $P(\varepsilon)$ eine Gauss-Verteilung mit Mittelwert 0 und Breite 1 für $N \rightarrow \infty$,

$$\begin{aligned} e^{-K(\chi, N \rightarrow \infty)} &= e^{-\frac{1}{2}\chi^2} = \int d\varepsilon P(\varepsilon) e^{i\chi\varepsilon} \\ \rightsquigarrow P(\varepsilon) &= \frac{1}{2\pi} \int d\chi e^{-i\chi\varepsilon} e^{-\frac{1}{2}\chi^2} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\varepsilon^2}{2}}. \quad (5.6.44) \end{aligned}$$

Hierbei haben wir das nützliche Gauss-Integral

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ax^2 + bx} = \sqrt{\frac{\pi}{a}} e^{\frac{b^2}{4a}} \quad (5.6.45)$$

benutzt.

5.7 Der klassische Limes

Bisher haben wir alles quantenmechanisch (mikroskopisch) formuliert. Für manche Anwendungen ist eine Beschreibung physikalischer Systeme im klassischen Limes vorteilhafter.

5.7.1 Klassischer Limes der kanonischen Zustandssumme

Wir gehen von der quantenmechanischen Zustandssumme Z über alle Mikrozustände $|\alpha\rangle$ eines gegebenen Systems mit Hamiltonian \hat{H} aus,

$$Z = \sum_{\alpha} e^{-\beta E_{\alpha}} = \sum_{\alpha} \langle \alpha | e^{-\beta \hat{H}} | \alpha \rangle, \quad (5.7.1)$$

wobei wir $\hat{H}|\alpha\rangle = E_{\alpha}|\alpha\rangle$ benutzen. Nun spezifizieren wir zunächst einen Hamiltonian N unterscheidbarer, wechselwirkbarer Teilchen der Massen m_i ,

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\hat{p}_i^2}{2m_i} + V(x_i) \right] + \sum_{i,j=1}^N U(x_i, x_j), \quad (5.7.2)$$

wobei \hat{p}_i der Impulsoperator des i -ten Teilchens und x_i sein Ortsoperator in d Dimensionen sind. Wir benutzen jetzt eine vollständige Basis aus ebenen Wellen (Dirac-Kets $|K\rangle \equiv |k_1, \dots, k_N\rangle$ (k_i als d -dimensionaler Wellenvektor des i -ten Teilchens)),

$$\hat{1} = \sum_{k_1, \dots, k_N} |k_1, \dots, k_N\rangle \langle k_1, \dots, k_N| \equiv \sum_K |K\rangle \langle K| \quad (5.7.3)$$

zum Einschieben in Gl.(5.7.1),

$$Z = \sum_{\alpha} \langle \alpha | e^{-\beta \hat{H}} | \alpha \rangle = \sum_{K, K', \alpha} \langle K' | \alpha \rangle \langle \alpha | K \rangle \langle K | e^{-\beta \hat{H}} | K' \rangle \quad (5.7.4)$$

$$= \left[\sum_{\alpha} | \alpha \rangle \langle \alpha | = \hat{1}, \quad \langle K' | K \rangle = \delta_{k_1, k'_1} \dots \delta_{k_N, k'_N} \equiv \delta_{K, K'} \right] \quad (5.7.5)$$

$$= \sum_K \langle K | e^{-\beta \hat{H}} | K \rangle. \quad (5.7.6)$$

Es gilt zunächst für ein Teilchen mit Wellenfunktion $\langle x | k \rangle = e^{ikx} / \sqrt{L^d}$ (k, x sind d -dimensional),

$$\langle K | e^{-\beta \hat{H}} | K \rangle = \frac{1}{L^d} \int dx e^{-ikx} e^{-\beta \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x) \right]} e^{ikx}, \quad (5.7.7)$$

wobei sich die Integration über das Volumen L^d erstreckt. Es gilt nun (AUFGABE)

$$e^{-\beta \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x) \right]} e^{ikx} = e^{ikx} e^{-\beta \left[\frac{1}{2m} (\hbar k - i\hbar \nabla)^2 + V(x) \right]}. \quad (5.7.8)$$

Das kann man direkt verallgemeinern für den N -Teilchen-Fall,

$$e^{\sum_{j=1}^N \left[\frac{\hat{p}_j^2}{2m_j} + V(x_j) \right] + \sum_{i,j=1}^N U(x_i, x_j)} e^{ik_1 x_1} \dots e^{ik_N x_N} \quad (5.7.9)$$

$$= e^{ik_1 x_1} \dots e^{ik_N x_N} e^{\sum_{j=1}^N \left[\frac{(\hbar k_j - i\hbar \nabla_j)^2}{2m_j} + V(x_j) \right] + \sum_{i,j=1}^N U(x_i, x_j)}, \quad (5.7.10)$$

so dass wir erhalten

$$Z = \frac{1}{L^{Nd}} \sum_{k_1, \dots, k_N} \int dx_1 \dots dx_N e^{-\beta \left[\sum_{j=1}^N \left[\frac{(\hbar k_j - i\hbar \nabla_j)^2}{2m_j} + V(x_j) \right] + \sum_{i,j=1}^N U(x_i, x_j) \right]} \quad (5.7.11)$$

Im Limes $L \rightarrow \infty$ wird das zu

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{(2\pi)^{Nd}} \int dk_1 \dots dk_N \int dx_1 \dots dx_N e^{-\beta \left[\sum_{j=1}^N \left[\frac{(\hbar k_j - i\hbar \nabla_j)^2}{2m_j} + V(x_j) \right] + \sum_{i,j=1}^N U(x_i, x_j) \right]} \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{Nd}} \int dp_1 \dots dp_N \int dx_1 \dots dx_N e^{-\beta \left[\sum_{j=1}^N \left[\frac{(p_j - i\hbar \nabla_j)^2}{2m_j} + V(x_j) \right] + \sum_{i,j=1}^N U(x_i, x_j) \right]} \end{aligned} \quad (5.7.12)$$

Bis hierher ist noch alles exakt (quantenmechanisch). Jetzt kommt die klassische Näherung, indem man

$$p_j - i\hbar \nabla_j \rightarrow p_j \quad (5.7.13)$$

im Exponenten setzt. Dieser Limes $\hbar \rightarrow 0$ wird nur im Exponenten ausgeführt und nicht im Vorfaktor $\frac{1}{(2\pi\hbar)^{Nd}}$, der ja auch aus Dimensionsgründen erhalten bleiben muss! Selbst im klassische Limes wird man also in der Statistik das **‘Phasenraum-Element’** $(2\pi\hbar)^{Nd}$ in der Zustandssumme Z nicht los! Die klassische Zustandssumme ist nun zu einem Zustandsintegral über den Phasenraum der Orte und Impulse x_i, p_i geworden,

$$Z_{\text{cl}} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{Nd}} \int dp_1 \dots dp_N \int dx_1 \dots dx_N e^{-\beta \left[\sum_{j=1}^N \left[\frac{p_j^2}{2m_j} + V(x_j) \right] + \sum_{i,j=1}^N U(x_i, x_j) \right]} \quad (5.7.14)$$

Im Exponenten steht nun genau die klassische Hamiltonfunktion der Orte und Impulse x_i, p_i . Im klassischen Fall hat man also

$$Z_{\text{cl}} = \int dp_1 \dots dp_N \int dx_1 \dots dx_N \frac{1}{(2\pi\hbar)^{Nd}} e^{-\beta H(\{x_i, p_i\})} \quad (5.7.15)$$

$$p(\{x_i, p_i\}) \equiv \frac{1}{(2\pi\hbar)^{Nd} Z_{\text{cl}}} e^{-\beta H(\{x_i, p_i\})}, \quad \text{W-Dichte .} \quad (5.7.16)$$

5.7.2 Gibbsscher Korrekturfaktor

Für ununterscheidbare Teilchen kommt mikroskopisches etwas Neues in Spiel: die Teilchen sind entweder Bosonen oder Fermionen mit entsprechend symmetrisierten bzw. anti-symmetrisierten Wellenfunktionen. Wir können dennoch unseren klassischen Limes vorläufig durch folgendes Argument retten (s. u. bei Quantengase): Im Zustandsintegral wird über alle möglichen Konfigurationen des N -Teilchensystems integriert. Für ununterscheidbare Teilchen hat man dabei allerdings jeden Phasenraumpunkt $N!$ mal zu viel gezählt, denn $N!$ ist ja gerade die Anzahl der Permutationen der N Teilchen - diese Permutationen geben wegen der Ununterscheidbarkeit alle den gleichen mikroskopischen Zustand und dürfen deshalb nur einmal gezählt werden. Deshalb gilt

$$Z_{\text{cl}} = \frac{1}{N!} \int dp_1 \dots dp_N \int dx_1 \dots dx_N \frac{1}{(2\pi\hbar)^{Nd} Z_{\text{cl}}} e^{-\beta H(\{x_i, p_i\})} \quad (5.7.17)$$

$$p(\{x_i, p_i\}) \equiv \frac{1}{(2\pi\hbar)^{Nd} N! Z_{\text{cl}}} e^{-\beta H(\{x_i, p_i\})}, \quad \text{Ununterscheidbare Teilchen.}$$

In der klassischen Zustandssumme ist die Hamiltonfunktion

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left[\frac{p_i^2}{2m} + V(x_i) \right] + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N U(x_i, x_j), \quad (5.7.18)$$

die Impulse vertauschen mit den Ortsvariablen, und deshalb können die Impulsintegrationen sofort ausgeführt werden:

$$Z_{\text{cl}} = \frac{1}{N!} \int dp_1 \dots dp_N \int dx_1 \dots dx_N \frac{1}{(2\pi\hbar)^{Nd} N!} e^{-\beta H(\{x_i, p_i\})} \quad (5.7.19)$$

$$= \frac{1}{N! \lambda^{Nd}} \int dx_1 \dots dx_N e^{-\beta [\sum_{i=1}^N V(x_i) + \sum_{i,j=1}^N U(x_i, x_j)]} \quad (5.7.20)$$

$$\lambda = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T} \right)^{1/2}, \quad \text{thermische Wellenlänge.} \quad (5.7.21)$$

5.7.2.1 Wechselwirkungsfreie Teilchen

Jetzt haben wir $U(x_i, x_j) = 0$, und die Zustandssumme faktorisiert,

$$Z_{\text{cl}}(\beta, N) = \frac{1}{N!} Z_{\text{cl}}^N(\beta, 1), \quad Z_{\text{cl}}(\beta, 1) = \frac{1}{\lambda^d} \int dx e^{-\beta V(x)} \quad (5.7.22)$$

(das ist ein Integral über den d -dimensionalen Konfigurationsraum, i.a. also $d = 3$). Ist kein äusseres Potential vorhanden, $V = 0$, so gibt die Integration trivial gerade das Volumen L^d , und

$$Z_{\text{cl}}(\beta, N) = \frac{V^N}{\lambda^{Nd} N!}, \quad \text{Ideales Gas, freie Teilchen.} \quad (5.7.23)$$

Jetzt ist, bis auf den Gibbsschen Korrekturfaktor, alles wie oben bei der qm. Berechnung für unterscheidbare Teilchen. Wir bekommen

$$F(T, V, N) = -k_B T \ln Z(T, V, N) = -k_B T \left[N \ln \frac{V}{\lambda^d} - \ln N! \right] \quad (5.7.24)$$

$$\rightsquigarrow p \equiv - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{N,T} = \frac{N k_B T}{V}, \quad \text{Zustandsgleichung} \quad (5.7.25)$$

$$S(T, V, N) = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} = k_B \left[N \ln \frac{V}{\lambda^d} + N \frac{d}{2} - \ln N! \right]. \quad (5.7.26)$$

Benutze jetzt die **Stirlingssche Formel**,

$$n! = \left(\frac{n}{e} \right)^n \sqrt{2\pi n} \left(1 + \frac{1}{12n} + \frac{1}{288n^2} + \dots \right), \quad n \rightarrow \infty \quad (5.7.27)$$

in der für uns nützlichen Form

$$\ln n! \approx n(\ln n - 1), \quad n \rightarrow \infty. \quad (5.7.28)$$

Mit $U = F + TS = \frac{d}{2} N k_B T$ und $\lambda^d = \left(\frac{2\pi\hbar^2 dN}{2mU} \right)^{d/2}$ folgt

$$\begin{aligned} S(U, V, N) &= k_B N \left[\ln \frac{V}{\lambda^d} - \ln N + \frac{d+2}{2} \right] = \\ &= k_B N \left[\ln \frac{V}{N} \left(\frac{2mU}{2\pi\hbar^2 dN} \right)^{d/2} + \frac{d+2}{2} \right], \quad \text{Sackur-Tetrode-Gleichung.} \end{aligned} \quad (5.7.29)$$

Die Sackur-Tetrode-Gleichung liefert die korrekte Homogenitätsrelation für die Entropie als Funktion der extensiven Variablen (U, V, N) , d.h.

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(U, V, N) \quad (5.7.30)$$

wie in der phänomenologischen Thermodynamik gefordert. Der Permutationsfaktor $N!$ liefert also die korrekte Entropie und erklärt auch das **Gibbssche Paradoxon** (Durchmischen zweier idealer Gase, AUFGABE).

5.8 Dritter Hauptsatz

Die Entropie des klassischen idealen Gases freier, ununterscheidbarer Teilchen, $S(U, V, N) = k_B N \left[\ln \frac{V}{\lambda^d} - \ln N + \frac{d+1}{2} \right]$, sowie die Entropie des qm. idealen Gases freier, unterscheidbarer Teilchen, $S(T, V, N) = k_B \sum_{i=1}^N \ln \left[\frac{V}{\lambda_i^d} \right] + k_B N \frac{d}{2}$, divergiert wegen $\lambda \propto T^{-1/2}$ für Temperatur $T \rightarrow 0$. Das steht im Widerspruch zum

3. Hauptsatz der Thermodynamik Die Entropie eines Systems als Funktion der Temperatur T wird Null bei $T = 0$.

Der Grund für diese Diskrepanz liegt hier in der Ausführung des thermodynamischen Limes $L \rightarrow \infty$, der uns von der Zustandssumme

$$Z = \sum_{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_N} \exp[-\beta(\varepsilon_{k_1} + \dots + \varepsilon_{k_N})] \quad (5.8.1)$$

für $L \rightarrow \infty$ zu Zustandsintegralen führte. Dieser thermodynamische Limes ist für Temperaturen $T \rightarrow 0$ äusserst gefährlich: Die Zustandssumme Z läuft ja für alle endlichen L über diskrete Werte n_1, n_2, \dots , d.h. diskrete Wellenvektoren. Für endliches L gilt also (feste RB)

$$Z = \sum_{n_1, \dots, n_N} \exp\left[-\beta(\hbar n_1 \pi / L)^2 / 2m - \dots\right]. \quad (5.8.2)$$

Für $T \rightarrow 0$, d.h. $\beta \rightarrow \infty$, bleibt nur der Term mit $n_1 = 1, n_2 = 1, \dots$ übrig, der gerade dem **Grundzustand** des Systems entspricht, der für endliches L durch eine Energielücke von den restlichen angeregten Zuständen des Systems getrennt ist. Dann gilt

$$Z(\beta \rightarrow \infty) = \exp\left[-\beta(\hbar \pi / L)^2 / 2m_1 + \dots\right] \quad (5.8.3)$$

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z \rightarrow \sum_{i=1}^N (\hbar \pi / L)^2 / 2m_i \quad (5.8.4)$$

$$\rightsquigarrow S(T \rightarrow 0, V, N) = -\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N} = 0. \quad (5.8.5)$$

Man erhält jetzt Entropie Null am absoluten Nullpunkt, denn es gibt genau einen Mikrozustand (Grundzustand mit Qzahlen $n_i = 1$). Man beachte, dass die Energie dieses Zustands jetzt von den Randbedingungen abhängt!

Für Systeme mit entarteten Grundzuständen (mehrere Zustände zur niedrigsten Energie) ist die Situation komplizierter, und man kann theoretisch eine von Null verschiedene Entropie bekommen, vgl. die (kurze) Diskussion in NOLTING.

5.9 Grosskanonische Gesamtheit

Wir betrachten jetzt offene Systeme, die sich in Kontakt mit einem Teilchenreservoir befinden und bei denen die Teilchenzahl deshalb nicht mehr länger konstant ist. Die Wahrscheinlichkeiten p_α der Mikrozustände werden wieder aus der Minimierung der Shannon-Information bestimmt. Als Nebenbedingung fixieren wir

$$U = \sum_{\alpha} H_{\alpha} p_{\alpha}, \quad \text{Mittelwert der Gesamtenergie} \quad (5.9.1)$$

$$N = \sum_{\alpha} N_{\alpha} p_{\alpha}, \quad \text{Mittelwert der Gesamtteilchenzahl} \quad (5.9.2)$$

mit

$$N_{\alpha} = \langle \alpha | \hat{N} | \alpha \rangle \quad (5.9.3)$$

als Erwartungswert der Gesamtteilchenzahl im Zustand α .

Das führt auf

$$0 = \sum_{\alpha} \left(\ln p_{\alpha} + 1 + \left[\lambda^{(0)} 1 + \lambda^{(1)} H_{\alpha} + \lambda^{(2)} N_{\alpha} \right] \right) \delta p_{\alpha} \quad (5.9.4)$$

$$\rightsquigarrow p_{\alpha} = \frac{e^{-\beta E_{\alpha} - \beta \mu N_{\alpha}}}{\sum_{\alpha} e^{-\beta E_{\alpha} - \beta \mu N_{\alpha}}}, \quad \text{grosskanonische Verteilung,} \quad (5.9.5)$$

wobei $\lambda^{(1)} \equiv \beta$ und $\lambda^{(2)} \equiv \beta \mu$ gesetzt wurden. Wir haben also

$$p_{\alpha} = \frac{e^{-\beta(E_{\alpha} - \mu N_{\alpha})}}{\mathcal{Z}_{\text{gk}}}, \quad \text{grosskanonische Verteilung} \quad (5.9.6)$$

$$\mathcal{Z}_{\text{gk}} = \sum_{\alpha} e^{-\beta(E_{\alpha} - \mu N_{\alpha})}, \quad \text{grosskanonische Zustandssumme.} \quad (5.9.7)$$

5.9.1 Entropie. Anschluss an die Thermodynamik

Wieder über

$$I = \sum_{\alpha} p_{\alpha} \ln p_{\alpha} = -\ln \mathcal{Z}_{\text{gk}} - \beta U + \beta \mu N. \quad (5.9.8)$$

Wiederum Ableiten nach U und N gibt

$$\frac{\partial I}{\partial U} = -\beta, \quad \frac{\partial I}{\partial N} = \beta \mu, \quad (5.9.9)$$

und Vergleich mit der Thermodynamik

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T} \rightsquigarrow \beta = \frac{1}{k_B T}, \quad S = -k_B I[p_{\alpha}] \quad (5.9.10)$$

$$\frac{\partial S}{\partial N} = \frac{-\mu}{T}, \quad \mu: \text{chemisches Potential.} \quad (5.9.11)$$

Desweiteren

$$U - TS - \mu N = -k_B T \ln \mathcal{Z}_{\text{gk}}. \quad (5.9.12)$$

Vergleich mit der Thermodynamik, Gl. (3.7.1), zeigt also

$$-p(T, V, \mu)V = \Omega(T, V, \mu) = -k_B T \ln \mathcal{Z}_{\text{gk}}. \quad (5.9.13)$$

Die grosskanonische Zustandssumme führt also direkt zum grosskanonischen Potential der Thermodynamik!

5.9.2 Kumulanten-erzeugende Funktion der Teilchenzahl in der grosskanonischen Verteilung

Wir gehen jetzt, wie bei der kanonischen Verteilung, direkt die Frage der Fluktuationen derjenigen thermodynamischen extensiven Variablen an, die im Gegensatz zur mikrokanonischen Gesamtheit keine festen Werte haben, sondern nur als Mittelwerte vorgegeben sind. Es sind dies bei der grosskanonischen Verteilung die Gesamtenergie E und die Gesamtteilchenzahl n des betrachteten Systems. Der Erwartungswert von n ist

$$N = \frac{1}{Z_{\text{gk}}} \sum_{\alpha} N_{\alpha} e^{-\beta(E_{\alpha} - \mu N_{\alpha})} = \quad (5.9.14)$$

$$= \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\alpha} \delta_{N_{\alpha}, n} n e^{-\beta(E_{\alpha} - \mu n)}}{\sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\alpha} \delta_{N_{\alpha}, n} e^{-\beta(E_{\alpha} - \mu N_{\alpha})}} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n e^{\beta \mu n} Z(\beta, n)}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{\beta \mu n} Z(\beta, n)}, \quad (5.9.15)$$

wobei $Z(\beta, n)$ die kanonische Zustandssumme mit n Teilchen ist. Wir haben also eine Wahrscheinlichkeitsverteilung p_n für die Gesamtteilchenzahl n im mikrokanonischen Ensemble,

$$p_n = \frac{e^{\beta \mu n} Z(\beta, n)}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{\beta \mu n} Z(\beta, n)}. \quad (5.9.16)$$

Wir diskutieren die Fluktuationen von n durch Einführen der Kumulanten-erzeugenden Funktion der Teilchenzahl in der grosskanonischen Verteilung,

$$e^{-f_{\text{gk}}(\chi)} = \sum_{n=0}^{\infty} p_n e^{i\chi n} = \frac{Z_{\text{gk}}(\mu + i\chi/\beta)}{Z_{\text{gk}}(\mu)} = e^{-\beta[\Omega(\mu + i\chi/\beta) - \Omega(\mu)]}, \quad (5.9.17)$$

ganz in Analogie zum kanonischen Fall. Wir entwickeln $f_{\text{gk}}(\chi)$ um $\chi = 0$,

$$f_{\text{gk}}(\chi) = i\chi \frac{\partial}{\partial \mu} \Omega - \frac{\chi^2}{2\beta} \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \Omega + \dots \quad (5.9.18)$$

$$= -i\chi N + \frac{\chi^2}{2\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} N + \dots, \quad (5.9.19)$$

wo wir bereits $\frac{\partial}{\partial \mu} \Omega = -N$ benutzt haben. Jetzt benötigen wir noch

$$\frac{\partial}{\partial \mu} N = \frac{\kappa_T N^2}{V}, \quad (5.9.20)$$

wobei κ_T die isotherme Kompressibilität ist. Die Kumulanten der Verteilung p_n sind also

$$\kappa_1 = N, \quad \kappa_2 = \frac{k_B T \kappa_T N^2}{V} \quad (5.9.21)$$

Alle Kumulanten sind wegen $\Omega = -pV$ proportional zum Volumen, denn der Druck p ist eine intensive Grösse und damit Volumen-unabhängig.

Beispiel: van-der-Waals Gas

$$\left(p + a \frac{N^2}{V^2}\right) (V - Nb) = Nk_B T \quad (5.9.22)$$

$N \propto V$ damit p und T intensive Grössen bleiben.

 Es gilt also wieder

$$\frac{\sqrt{\kappa_2}}{\kappa_1} \propto \frac{1}{\sqrt{V}} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (5.9.23)$$

Wie bei der Verteilung der Energie in der kanonischen Verteilung können wir also wieder umskalieren, die skalierte Teilchenzahl

$$\nu \equiv \frac{n - \kappa_1}{\sqrt{\kappa_2}} = \frac{n - N}{\sqrt{k_B T \kappa_T N^2 / V}} \quad (5.9.24)$$

eingeführen und zeigen, dass für $V \rightarrow \infty$ die Verteilung $P(\nu)$ gegen eine Gauss-Verteilung mit Mittelwert Null und Breite Eins strebt: die Fluktuationen der skalierten Teilchenzahl ν sind in der grosskanonischen Gesamtheit asymptotisch normalverteilt. Auf der Skala der mittleren Gesamtteilchenzahl N , vgl. (5.9.21), gehen die Fluktuationen der Teilchenzahl N im thermodynamischen Limes $V \rightarrow \infty$ gegen Null.

6. QUANTENSTATISTIK

6.1 Einführung

Wir bezeichnen als **Teilchen** Objekte mit abzählbar vielen Fundamenteigenschaften (Masse m , Spin s , Ladung q). Unterscheidbare Teilchen unterscheiden sich in diesen Fundamenteigenschaften. Ein N -Teilchensystem wird dann im Tensorprodukt der Einteilchen-Hilberträume

$$\mathcal{H}_N = \mathcal{H}^{(1)} \otimes \dots \otimes \mathcal{H}^{(N)} \quad (6.1.1)$$

beschrieben. Diese quantenmechanische Beschreibung eines aus mehreren Objekten zusammengesetzten Systems ist der entscheidende Bruch mit der klassischen Physik und stellt eine der grössten Errungenschaften der Physik des 20. Jahrhunderts dar (\rightsquigarrow Konzept der Verschränkung). Eine Basis von \mathcal{H}_N sind Tensoren $|\alpha_1\rangle \otimes \dots \otimes |\alpha_N\rangle$, die z.B. im Ortsraum Produkt-Wellenfunktionen $\Psi_{\alpha_1}(x_1) \dots \Psi_{\alpha_N}(x_N)$ entsprechen können.

Zwei Teilchen mit identischen Fundamenteigenschaften heissen ununterscheidbar. Die Ununterscheidbarkeit führt zu einer Symmetrieeigenschaft der Wellenfunktion $\Psi(\xi_1, \xi_2)$ des 2-Teilchensystems ($\xi_i = (x_i, \sigma_i)$ Multiindex für Ort und Spin des Teilchens i) bei Teilchenvertauschung,

$$\hat{\Pi}_{12}\Psi(\xi_1, \xi_2) = \Psi(\xi_1, \xi_2), \quad \hat{\Pi}_{12} \text{ Transpositionsoperator,} \quad (6.1.2)$$

es gibt nämlich nur zwei Möglichkeiten,

$$\hat{\Pi}_{12}|\Psi\rangle = |\Psi\rangle, \quad \text{symmetrisch: bosonischer Zustand} \quad (6.1.3)$$

$$\hat{\Pi}_{12}|\Psi\rangle = -|\Psi\rangle, \quad \text{anti-symmetrisch: fermionischer Zustand.} \quad (6.1.4)$$

Für Systeme aus N ununterscheidbaren Teilchen gilt entsprechendes; entweder die Zustände sind symmetrisch (Bosonen) oder anti-symmetrisch (Fermionen) bei Vertauschung zweier Teilchen, d.h. Vertauschen zweier Koordinaten $\xi_i, \xi_j, j \neq i$. Fermionen haben halbzahligen Spin, Bosonen haben ganzzahligen Spin (W. Pauli 1925, Beweis aus relativistischer QFT 1940). Mit Hilfe von

$$\hat{S} \equiv \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{p \in S_N} \hat{\Pi}_p, \quad \text{Symmetrisierungsoperator} \quad (6.1.5)$$

$$\hat{A} \equiv \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{p \in S_N} \text{sgn}(p) \hat{\Pi}_p, \quad \text{Anti-Symmetrisierungsoperator} \quad (6.1.6)$$

(mit der Gruppe S_N aller Permutationen p mit Signum $p = (-1)^{n(p)}$, $n(p) =$ Anzahl der Transpositionen, um p darzustellen) lässt sich eine N -Teilchen-Basis von bosonischen bzw. Fermionischen Wellenfunktionen folgendermassen aufstellen: Für Bosonen

$$\begin{aligned}
 & |\nu_1, \dots, \nu_1, \nu_2, \dots, \nu_2, \dots, \nu_r, \dots, \nu_r\rangle_S, \quad \text{Bosonen} & (6.1.7) \\
 \Leftrightarrow & \langle \xi_1, \dots, \xi_1, \xi_2, \dots, \xi_2, \dots, \xi_r, \dots, \xi_r | \nu_1, \dots, \nu_1, \nu_2, \dots, \nu_2, \dots, \nu_r, \dots, \nu_r \rangle_S \equiv \\
 \equiv & \frac{1}{\sqrt{N!} \sqrt{N_1!} \sqrt{N_2!} \dots \sqrt{N_r!}} \times \\
 & \sum_p \hat{\Pi}_p \psi_{\nu_1}(\xi_1) \dots \psi_{\nu_1}(\xi_{N_1}) \psi_{\nu_2}(\xi_{N_1+1}) \dots \psi_{\nu_2}(\xi_{N_2}) \dots \psi_{\nu_r}(\xi_{N-N_r+1}) \dots \psi_{\nu_r}(\xi_N).
 \end{aligned}$$

mit N_1 Teilchen im Zustand mit der Quantenzahl ν_1 etc.

Für Fermionen mit **Slater-Determinanten**

$$\begin{aligned}
 & |\nu_1, \dots, \nu_N\rangle_A = \hat{A}|\nu_1, \dots, \nu_N\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_p \hat{\Pi}_p \text{sign}(p) |\nu_1, \dots, \nu_N\rangle \\
 \Leftrightarrow & \langle \xi_1, \dots, \xi_N | \nu_1, \dots, \nu_N \rangle_A \equiv \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_p \hat{\Pi}_p \text{sign}(p) \psi_{\nu_1}(\xi_1) \dots \psi_{\nu_N}(\xi_N) \\
 = & \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{\nu_1}(\xi_1) & \psi_{\nu_1}(\xi_2) & \dots & \psi_{\nu_1}(\xi_N) \\ \psi_{\nu_2}(\xi_1) & \psi_{\nu_2}(\xi_2) & \dots & \psi_{\nu_2}(\xi_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_{\nu_N}(\xi_1) & \psi_{\nu_N}(\xi_2) & \dots & \psi_{\nu_N}(\xi_N) \end{vmatrix}, & (6.1.8)
 \end{aligned}$$

aus denen sofort das **Pauli-Prinzip** folgt: Zwei oder mehr Fermionen können sich nicht (im Gegensatz zu Bosonen) im selben Quantenzustand befinden.

LITERATUR zur Vertiefung bzw. Wiederholung: SCHERZ ('Quantenmechanik'), BRANDES (Skripte 'Quantum Mechanics of Atoms and Molecules' - web-page der Arbeitsgruppe, bzw. 'Quantenmechanik II, SS06', Physik-Bibliothek der TU).

6.2 Das Ideale Fermi-Gas

6.2.1 Grosskanonische Zustandssumme

Wir erhalten die Thermodynamik des idealen Fermigas am einfachsten aus der grosskanonischen Zustandssumme \mathcal{Z}_{gr} . Annahme: Einteilchenzustände mit Quantenzahlen $l = 1, \dots, D$, Einteilchenenergien ε_l . Mehr-Teilchenzustände $\alpha = (n_1, \dots, n_D)$ mit n_l Teilchen im Zustand zur Quantenzahl l , Energien und Gesamtteilchenzahlen

$$E_\alpha = \sum_{l=1}^D n_l \varepsilon_l, \quad N_\alpha = \sum_{l=1}^D n_l. \quad (6.2.1)$$

Deshalb ist

$$\mathcal{Z}_{\text{gr}} = \sum_{\alpha} e^{-\beta(E_{\alpha} - \mu N_{\alpha})} = \sum_{n_1, \dots, n_D=0}^1 e^{-\beta n_1(\varepsilon_1 - \mu)} \dots e^{-\beta n_D(\varepsilon_D - \mu)} \quad (6.2.2)$$

$$= \left[\sum_{n_1} e^{-\beta n_1(\varepsilon_1 - \mu)} \right] \dots \left[\sum_{n_D} e^{-\beta n_1(\varepsilon_D - \mu)} \right] \quad (6.2.3)$$

$$= \prod_{l=1}^D \left[1 + e^{-\beta(\varepsilon_l - \mu)} \right]. \quad (6.2.4)$$

Mit $\Omega = -pV = -k_B T \ln \mathcal{Z}_{\text{gr}}$ folgt daraus

$$\frac{pV}{k_B T} = \sum_{l=1}^D \ln \left[1 + e^{-\beta(\varepsilon_l - \mu)} \right]. \quad (6.2.5)$$

6.2.2 Die Fermi-Dirac-Verteilung

Die mittlere Gesamtteilchenzahl ist

$$N = \frac{1}{\mathcal{Z}_{\text{gk}}} \sum_{\alpha} N_{\alpha} e^{-\beta(E_{\alpha} - \mu N_{\alpha})} = \frac{\partial}{\partial \beta \mu} \ln \mathcal{Z}_{\text{gk}} \quad (6.2.6)$$

$$= \sum_{l=1}^D \frac{e^{-\beta(\varepsilon_l - \mu)}}{1 + e^{-\beta(\varepsilon_l - \mu)}} = \sum_{l=1}^D \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_l - \mu)} + 1}. \quad (6.2.7)$$

Wir können das als Mittelwert des Gesamtteilchenzahl-Operators, \hat{N} , schreiben:

$$N = \langle \hat{N} \rangle = \sum_{l=1}^D \langle \hat{n}_l \rangle, \quad \hat{n}_l \text{ Besetzungszahloperator für Zustand } l \quad (6.2.8)$$

$$\langle \hat{n}_l \rangle = f(\varepsilon_l), \quad f(\varepsilon) \equiv \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1}, \quad \text{Fermi-Funktion.} \quad (6.2.9)$$

DISKUSSION der Fermi-Funktion.

6.2.3 Einteilchenzustandsdichte

Die innere des idealen Fermi-Gases Energie lässt sich sehr einfach schreiben:

$$U = \frac{1}{\mathcal{Z}_{\text{gk}}} \sum_{\alpha} E_{\alpha} e^{-\beta(E_{\alpha} - \mu N_{\alpha})} = \left[-\frac{\partial}{\partial \beta} + \frac{\mu}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \right] \ln \mathcal{Z}_{\text{gk}} \quad (6.2.10)$$

$$= \sum_{l=1}^D \frac{\varepsilon_l - \mu + \mu}{e^{\beta(\varepsilon_l - \mu)} + 1} = \sum_{l=1}^D f(\varepsilon_l) \varepsilon_l. \quad (6.2.11)$$

Es ist häufig sehr nützlich, diese Art von Summen mit Hilfe der Einteilchenzustandsdichte

$$\nu_1(\varepsilon) \equiv \sum_{l=1}^D \delta(\varepsilon - \varepsilon_l), \quad \text{Einteilchenzustandsdichte} \quad (6.2.12)$$

umzuschreiben. Allgemein sieht man

$$\ln \mathcal{Z}_{\text{gk}} = \int d\varepsilon \nu_1(\varepsilon) \ln \left[1 + e^{-\beta(\varepsilon - \mu)} \right], \quad (6.2.13)$$

d.h. die Thermodynamik lässt sich aus der Einteilchenzustandsdichte bestimmen. Die interessanten Größen sind meist Ableitungen von $\ln \mathcal{Z}_{\text{gk}}$, z.B.

$$U(T, V, \mu) = \int d\varepsilon \nu_1(\varepsilon) \varepsilon f(\varepsilon), \quad \text{Innere Energie} \quad (6.2.14)$$

$$N = \frac{\partial}{\partial \beta \mu} \ln \mathcal{Z}_{\text{gk}} = \int d\varepsilon \nu_1(\varepsilon) f(\varepsilon), \quad \text{Teilchenzahl} \quad (6.2.15)$$

vgl. Gl. (6.3.9).

6.2.4 Tricks mit der Fermi-Funktion

Die Berechnung von Integralen wie $\int d\varepsilon \nu_1(\varepsilon) f(\varepsilon)$ ist häufig nicht ganz trivial. Sommerfeld hat eine gute Methode zur Tieftemperatur-Entwicklung solcher Integrale gefunden (**Sommerfeld-Entwicklung**, vgl. z.B. NOLTING). Wir geben hier eine andere Herleitung, bei der sich einige Tricks lernen lassen.

6.2.4.1 Fourier-Transformierte der Fermi-Funktion

Berechnet sich zu (AUFGABE)

$$\tilde{f}(t) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \frac{e^{i\omega t}}{e^{\beta(\omega - \mu)} + 1} = \frac{e^{i\mu t}}{2\pi i} \left[\pi i \delta(t) + \frac{1}{t} \frac{\pi t / \beta}{\sinh \pi t / \beta} \right]. \quad (6.2.16)$$

Für Temperatur $T \rightarrow 0$ hat man

$$\tilde{f}(t) = \frac{e^{i\mu t}}{2\pi i} \left[\pi i \delta(t) + \frac{1}{t} \right] = \frac{e^{i\mu t}}{2\pi i} \frac{1}{t - i\delta}, \quad T = 0. \quad (6.2.17)$$

wobei wir die **Dirac-Identität** (alias **Sochozki-Plemelj-Formel**)

$$\lim_{\delta \rightarrow 0^+} \frac{1}{x + i\delta} = \frac{1}{x} - i\pi \delta(x), \quad \text{Sochozki-Plemelj-Formel} \quad (6.2.18)$$

benutzen ($1/x$ bei Integration als Hauptwert-Integral). Als check berechnen wir die Rück-Trafo

$$f(\varepsilon) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dt}{2\pi i} \frac{e^{-i(\varepsilon - \mu)t}}{t - i\delta} \quad (6.2.19)$$

mittels Residuensatz in der komplexen t -Ebene, wo ein einfacher Pol wegen $\delta = 0^+$ in der oberen Hälfte liegt. Das Integral muss für $\varepsilon - \mu > 0$ in der unteren Halbebene geschlossen werden und gibt dann Null, für $\varepsilon - \mu < 0$ muss es in der oberen Halbebene geschlossen werden und gibt dann $2\pi i \frac{1}{2\pi i} = 1$, insgesamt also

$$f(\varepsilon) = \theta(\mu - \varepsilon), \quad T = 0, \quad (6.2.20)$$

wie es sein muss. Alternativ leiten wir das mit der Dirac-Identität her als

$$f(\varepsilon) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dt}{2\pi i} \frac{e^{-i(\varepsilon-\mu)t}}{t - i\delta} = \frac{1}{2} + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dt}{2\pi i} \frac{e^{-i(\varepsilon-\mu)t}}{t} \quad (6.2.21)$$

$$= \frac{1}{2} - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dt}{2\pi} \frac{\sin(\varepsilon - \mu)t}{t}. \quad (6.2.22)$$

6.2.4.2 Entwicklung nach kleinen Temperaturen

Das erfolgt jetzt durch Entwickeln des $1/\sinh$ -Terms in

$$\tilde{f}(t) \equiv \frac{e^{i\mu t}}{2\pi i} \left[\pi i \delta(t) + \frac{1}{t} \frac{\pi t/\beta}{\sinh \pi t/\beta} \right], \quad (6.2.23)$$

durch die Reihenentwicklung

$$\frac{x}{\sinh(x)} = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{2(2^{2n-1} - 1)B_{2n}}{(2n)!} x^{2n}, \quad |x| < \pi \quad (6.2.24)$$

$$= 1 - \frac{1}{6}x^2 + \frac{7}{360}x^4 \dots, \quad B_n \text{ Bernoulli-Zahlen} \quad (6.2.25)$$

$$\frac{t}{e^t - 1} = \sum_{n=0}^{\infty} B_n \frac{t^n}{n!} \quad (6.2.26)$$

Damit bekommt man die Sommerfeld-Entwicklung,

$$\int d\varepsilon g(\varepsilon) f(\varepsilon) = \int d\varepsilon g(\varepsilon) \int dt \tilde{f}(t) e^{-i\varepsilon t} \quad (6.2.27)$$

$$= \int \frac{d\varepsilon}{2\pi i} \int dt g(\varepsilon) e^{-i(\varepsilon-\mu)t} \left[\frac{1}{t - i\delta} - \frac{1}{6} \frac{\pi^2 t}{\beta^2} + \dots \right] \quad (6.2.28)$$

$$= \int d\varepsilon g(\varepsilon) \theta(\mu - \varepsilon) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g'(\mu) + O(T^4). \quad (6.2.29)$$

Die höheren Terme können alle durch höhere Ableitungen von g an der Stelle des chemischen Potentials μ mit Hilfe der Koeffizienten in Gl. (6.2.24) berechnet werden (AUFGABE).

6.2.5 Freie Fermionen, direkte Berechnung für $d = 3$

Für freie Fermionen hat man

$$l = (\mathbf{k}, \sigma), \quad \varepsilon_l = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad (6.2.30)$$

wobei σ eine Spinprojektion ist und die Einteilchenenergien der Einfachheit halber spin-unabhängig angenommen werden (kein Zeeman-Terme, keine Spin-Bahn-Kopplung etc.) Es gibt insgesamt $g_s \equiv 2s + 1$ Spinzustände, z.B. zwei (up and down) für $s = 1/2$.

Wir erhalten das grosskanonische Potential direkt aus der Zustandssumme,

$$\Omega(T, V, \mu) = -k_B T \ln \mathcal{Z}_{\text{gr}} = -k_B T \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \ln \left[1 + e^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)} \right] \quad (6.2.31)$$

$$= -k_B T g_s \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3 k \ln \left[1 + e^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)} \right] \quad (6.2.32)$$

$$= -k_B T g_s \frac{V}{\lambda^3} f_{5/2}(z) \quad (6.2.33)$$

$$f_{5/2}(z) \equiv \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx x^2 \ln(1 + z e^{-x^2}), \quad f_k(z) \equiv \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{z^n}{n^k} \quad (6.2.34)$$

$$z \equiv e^{\beta\mu}, \quad \text{Fugazität.} \quad (6.2.35)$$

Das chemische Potential bzw. die Fugazität lässt sich durch die Teilchendichte N/V ausdrücken,

$$N = \frac{\sum_n n z^n Z(\beta, n)}{\sum_n z^n Z(\beta, n)} = z \partial_z \ln \mathcal{Z}_{\text{gk}} \quad (6.2.36)$$

$$\rightsquigarrow n \equiv \frac{N}{V} = \frac{g_s}{\lambda^3} f_{3/2}(z) \quad (6.2.37)$$

Die thermische Zustandsgleichung folgt somit durch simultanes Lösen (Eliminieren von z) in

$$\frac{p}{k_B T} = \frac{g_s}{\lambda^3} f_{5/2}(z), \quad \frac{N}{V} = \frac{g_s}{\lambda^3} f_{3/2}(z). \quad (6.2.38)$$

6.2.6 Klassischer Limes

Wir schreiben die Fermi-Funktion als

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{z^{-1} e^{\beta\varepsilon} + 1}, \quad z \equiv e^{\beta\mu}, \quad \text{Fugazität} \quad (6.2.39)$$

und entwickeln für $z \ll 1$

$$f(\varepsilon) = z e^{-\beta\varepsilon} + O(z^2). \quad (6.2.40)$$

Für freie Fermionen $\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = p^2/2m$ entspricht das einer **Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung**,

$$f(\mathbf{p}) \propto e^{-\frac{p^2}{2mk_B T}}, \quad (6.2.41)$$

also dem klassischen Limes.

AUFGABE: Leiten sie die Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung aus der klassischen Verteilungsfunktion im Phasenraum ab.

Wir benutzen $f_n(z \rightarrow 0) = z$ und haben dann

$$\frac{p}{k_B T} = \frac{g_s}{\lambda^3} z + \dots, \quad \frac{N}{V} = \frac{g_s}{\lambda^3} z + \dots \quad (6.2.42)$$

$$\rightsquigarrow \frac{p}{k_B T} = \frac{N}{V} + \dots, \quad (6.2.43)$$

d.h. die klassischen Zustandsgleichung des idealen Gases im Limes

$$z \approx \frac{n\lambda^3}{g_s} \ll 1, \quad (6.2.44)$$

d.h. thermischen Wellenlängen, die sehr viel kleiner als der mittlere Teilchenabstand sind. Das entspricht wegen der Definition von λ natürlich hohen Temperaturen T .

AUFGABE: Berechnen Sie den nächsten Term in der Entwicklung für kleine Fugazitäten, d.h. um den klassischen Limes.

6.2.7 Freie Fermionen in d Dimensionen

Die Zustandsdichte ist

$$\nu_1(\varepsilon) \equiv \sum_{l=1}^{\infty} \delta(\varepsilon - \varepsilon_l) = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}}) \quad (6.2.45)$$

$$= g_s \sum_{\mathbf{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}}), \quad \varepsilon_{\mathbf{k}} \equiv \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad g_s = 2s + 1 \quad (6.2.46)$$

$$\nu_1(\varepsilon) = c_d V E^{d/2-1} \theta(E), \quad V \rightarrow \infty. \quad (6.2.47)$$

AUFGABE: bestimme die Konstante c_d . Hier stellt sich der thermodynamische Limes $V \rightarrow \infty$ als unproblematisch heraus (im Gegensatz zum Bosonen-Gas oder dem Gas aus unterscheidbaren Teilchen).

6.2.7.1 Druck und Energie

Es gilt ja

$$pV = \frac{1}{\beta} \ln \mathcal{Z}_{\text{gk}} = \frac{1}{\beta} \int d\varepsilon \nu_1(\varepsilon) \ln [1 + e^{-\beta(\varepsilon - \mu)}] \quad (6.2.48)$$

$$U = \int d\varepsilon \nu_1(\varepsilon) \varepsilon f(\varepsilon). \quad (6.2.49)$$

Durch eine einfache partielle Integration folgt (Randterme werden Null!)

$$pV = \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \left(\int_{-\infty}^{\varepsilon} dE \nu_1(E) \right) f(\varepsilon) \quad (6.2.50)$$

$$= \int d\varepsilon \frac{2}{d} \nu_1(\varepsilon) \varepsilon f(\varepsilon) = \frac{2}{d} U. \quad (6.2.51)$$

Dieses Resultat beruht nur auf der Form der Einteilchenzustandsdichte, Gl.(6.2.45).

6.2.7.2 Sommerfeld-Entwicklung

Es folgt für kleine Temperaturen

$$N/V = c_d \left[\int_0^{\mu} dE E^{d/2-1} + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 (d/2 - 1) \mu^{d/2-2} \right] + \dots \quad (6.2.52)$$

$$= c_d \left[\frac{1}{d/2} \mu^{d/2} + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 (d/2 - 1) \mu^{d/2-2} \right] + \dots \quad (6.2.53)$$

$$U/V = c_d \left[\int_0^{\mu} dE E^{d/2} + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 (d/2) \mu^{d/2-1} \right] + \dots \quad (6.2.54)$$

$$= c_d \left[\frac{1}{d/2 + 1} \mu^{d/2+1} + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 (d/2) \mu^{d/2-1} \right] + \dots \quad (6.2.55)$$

6.2.7.3 Chemisches Potential bei tiefen Temperaturen

Das chemische Potential kann in T entwickelt und dann durch die Teilchenzahldichte ausgedrückt werden: Dazu formen wir zunächst um,

$$\mu = \left[\frac{d}{2} \frac{n}{c_d} - \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 (d/2 - 1) d/2 \mu^{d/2-2} + O(T^4) \right]^{2/d} + \dots \quad (6.2.56)$$

$$= E_F \left[1 - \frac{\pi^2}{6} (k_B T/E_F)^2 (d/2 - 1) d/2 (\mu/E_F)^{d/2-2} + O(T^4) \right]^{2/d} \quad (6.2.57)$$

$$= E_F \left[1 - \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{d}{2} - 1 \right) \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 \left(\frac{\mu}{E_F} \right)^{\frac{d}{2}-2} + O(T^4) \right] \quad (6.2.58)$$

$$= E_F \left[1 - \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{d}{2} - 1 \right) \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 + O(T^4) \right], \quad (6.2.59)$$

wobei in der letzten Zeile der erste Schritt einer iterativen Lösung der ‘Fixpunkt’-Gleichung (Typ $x = f(x)$) durchgeführt wurde, was konsistent mit der Entwicklung zu niedrigster (d.h. zweiter) Ordnung in T ist. Das Bemerkenswerte an dieser Gleichung ist, dass die Entwicklung von μ gar nicht mehr explizit von c_d abhängt: alles ist in der Fermi-Energie enthalten,

$$E_F \equiv \mu(T = 0) = \left(\frac{d}{2} \frac{n}{c_d} \right)^{\frac{2}{d}}, \quad \text{Fermienergie und Dichte.} \quad (6.2.60)$$

Wir haben also

$$\frac{\mu}{E_F} = 1 - \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{d}{2} - 1 \right) \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 + O(T^4). \quad (6.2.61)$$

Interessant ist auch die Abhängigkeit von der Dimension d : Bei konstanter Dichte sinkt für $d > 2$ das chemische Potential mit der Temperatur, für $d = 2$ ändert es sich bis zur zweiten Ordnung nicht, für $d < 2$ wächst es mit der Temperatur. $d = 2$ ist also eine Art Scheidepunkt bezüglich des Temperaturverhaltens von μ .

6.2.7.4 Fermi-Energie und Dichte

Wir diskutieren explizit die Beziehung (6.2.60) zwischen Fermi-Energie und Dichte: in drei Dimensionen für Spin 1/2 hat man $g_s = 2$. Man hat

$$n = \frac{k_F^3}{3\pi^2}, \quad E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}, \quad \text{Dichte vs. Fermi-Wellenvektor} \quad (6.2.62)$$

$$n = \frac{(2mE_F/\hbar^2)^{3/2}}{3\pi^2}. \quad (6.2.63)$$

Beispiel: Werden die Elektronen in dreidimensionalen Metallen als Fermigas aufgefasst, so findet man (ASHCROFT/MERMIN) z.B. etwa $E_F \approx 3$ eV für Natrium. Viele elektronische und optische Eigenschaften von Metallen und anderen Festkörpern beruhen auf dem Modell des Fermigases bzw. dem der **Fermiflüssigkeit**, wenn man in einem weiteren Schritt Wechselwirkungen zwischen den Fermionen zu berücksichtigen versucht. Die korrekte Beschreibung solcher Wechselwirkungen bleibt bis heute ein schwieriges theoretisches Problem und ist einer der Hauptgegenstände der **Theorie der Kondensierten Materie** und der **Quantenstatistik**.

6.2.7.5 Kalorische Zustandsgleichung bei tiefen Temperaturen

Die innere Energie wird nun

$$U/V = E_F^{d/2+1} c_d \left[\frac{1}{d/2+1} \left(1 - (d/2+1) \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{d}{2} - 1 \right) \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 \right) \right] \quad (6.2.64)$$

$$+ \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 (d/2) \Big] + \dots \quad (6.2.65)$$

$$= E_F^{d/2+1} c_d \left[\frac{1}{d/2+1} + \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 + \dots \right] \quad (6.2.66)$$

$$= E_F^{\frac{d}{2}+1} \frac{c_d}{d/2+1} \left[1 + \left(\frac{d}{2} + 1 \right) \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 + \dots \right]. \quad (6.2.67)$$

Wir schreiben das noch etwas um mittels der Dichte $N/V = n = c_d \frac{2}{d} E_F^{d/2}$, die jetzt als fest vorgegeben angesehen wird,

$$U = \frac{d}{d+2} E_F N \left[1 + \left(\frac{d}{2} + 1 \right) \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 + \dots \right] \quad (6.2.68)$$

Die spezifische Wärme C_V ist bei tiefen Temperaturen also linear in T ,

$$C_V = d \frac{\pi^2}{6} k_B N \frac{k_B T}{E_F}, \quad \text{spezifische Wärme, } T \rightarrow 0. \quad (6.2.69)$$

Historisch gesehen war diese Herleitung der linearen T -Abhängigkeit von C_V ein wichtiger früher Erfolg der Quantenstatistik.

AUFGABE: Lesen Sie das Kap. 2, ‘The Sommerfeld Theory of Metals’, in ASHCROFT/MERMIN.

6.3 Das Ideale Bose-Gas

6.3.1 Grosskanonische Zustandssumme

Wir erhalten die Thermodynamik des idealen Bosegases am einfachsten aus der grosskanonischen Zustandssumme \mathcal{Z}_{gr} . Wie beim Fermigas Annahme: Einteilchenzustände mit Quantenzahlen $l = 1, \dots, D$, Einteilchenenergien ε_l . Mehr-Teilchenzustände $\alpha = (n_1, \dots, n_d)$ mit n_l Teilchen im Zustand zur Quantenzahl l , Energien und Gesamtteilchenzahlen

$$E_\alpha = \sum_{l=1}^D n_l \varepsilon_l, \quad N_\alpha = \sum_{l=1}^D n_l. \quad (6.3.1)$$

In der grosskanonischen Zustandssumme muss jetzt über alle Besetzungszahlen summiert werden, da die Einteilchenzustände mehrfach besetzt werden können,

$$\mathcal{Z}_{\text{gr}} = \sum_{\alpha} e^{-\beta(E_\alpha - \mu N_\alpha)} = \sum_{n_1, \dots, n_D=0}^{\infty} e^{-\beta n_1(\varepsilon_1 - \mu)} \dots e^{-\beta n_D(\varepsilon_D - \mu)} \quad (6.3.2)$$

$$= \left[\sum_{n_1=0}^{\infty} e^{-\beta n_1(\varepsilon_1 - \mu)} \right] \dots \left[\sum_{n_D=0}^{\infty} e^{-\beta n_1(\varepsilon_D - \mu)} \right] \quad (6.3.3)$$

$$= \prod_{l=1}^D \frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_l - \mu)}}. \quad (6.3.4)$$

Bedingung für Konvergenz der dafür aussummierten geometrischen Reihe ist

$$\varepsilon_l > \mu, \quad l = 1, \dots, D. \quad (6.3.5)$$

Mit $\Omega = -pV = -k_B T \ln \mathcal{Z}_{\text{gr}}$ folgt daraus wieder

$$\frac{pV}{k_B T} = - \sum_{l=1}^D \ln \left[1 - e^{-\beta(\varepsilon_l - \mu)} \right]. \quad (6.3.6)$$

6.3.2 Die Bose-Einstein-Verteilung

Die mittlere Gesamtteilchenzahl ist

$$N = \frac{1}{\mathcal{Z}_{\text{gk}}} \sum_{\alpha} N_{\alpha} e^{-\beta(E_{\alpha} - \mu N_{\alpha})} = \frac{\partial}{\partial \beta \mu} \ln \mathcal{Z}_{\text{gk}} \quad (6.3.7)$$

$$= \sum_{l=1}^D \frac{e^{-\beta(\varepsilon_l - \mu)}}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_l - \mu)}} = \sum_{l=1}^D \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_l - \mu)} - 1}. \quad (6.3.8)$$

Wir können das als Mittelwert des Gesamtteilchenzahl-Operators, \hat{N} , schreiben:

$$N = \langle \hat{N} \rangle = \sum_{l=1}^D \langle \hat{n}_l \rangle, \quad \hat{n}_l \text{ Besetzungszahloperator für Zustand } l \quad (6.3.9)$$

$$\langle \hat{n}_l \rangle = n_{\text{B}}(\varepsilon_l), \quad n_{\text{B}}(\varepsilon) \equiv \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} - 1}, \quad \text{Bose-Einstein-Verteilung.} \quad (6.3.10)$$

DISKUSSION.

6.3.3 Einteilchenzustandsdichte

Im Unterschied zu Fermionen können bosonische Zustände mit beliebig vielen Teilchen besetzt werden. Das macht Probleme bei tiefen Temperaturen. Wird der thermodynamischen Limes $V \rightarrow \infty$ vor dem bei Quantengasen besonders interessanten Limes $T \rightarrow 0$ ausgeführt, gibt es dann wieder Probleme, analog zu unterscheidbaren Teilchen.

In der Einteilchenzustandsdichte separieren wir deshalb den Grundzustand gesondert ab, da wir für $T \rightarrow 0$ bei Bosonen im thermodynamischen Limes seine makroskopische Besetzung (sehr hohe Besetzungszahlen) erwarten, und schreiben

$$\nu_1(\varepsilon) \equiv \delta(\varepsilon - \varepsilon_1) + \sum_{l \neq 1} \delta(\varepsilon - \varepsilon_l), \quad \text{Einteilchenzustandsdichte} \quad (6.3.11)$$

$$\equiv \delta(\varepsilon - \varepsilon_1) + \nu_{\text{smooth}}(\varepsilon). \quad (6.3.12)$$

6.3.4 Bose-Einstein-Kondensation

Wir betrachten Bosonen der Masse M in $d = 3$ Dimensionen mit Spin $s = 0$ und Einteilchenenergien $\varepsilon_{\mathbf{k}} = k^2/2M$. In unserer obigen Notation wird die Einteilchenzustandsdichte

$$\nu_1(\varepsilon) = \delta(\varepsilon) + \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}}). \quad (6.3.13)$$

Dann wird das grosskanonische Potential

$$\Omega = -\beta^{-1} \ln \mathcal{Z}_{\text{gk}} = \beta^{-1} \int d\varepsilon \nu_1(\varepsilon) \ln \left[1 - e^{-\beta(\varepsilon - \mu)} \right] \quad (6.3.14)$$

$$= \beta^{-1} \ln(1 - z) + \beta^{-1} \int d\varepsilon \nu_{\text{smooth}}(\varepsilon) \ln \left[1 - e^{-\beta(\varepsilon - \mu)} \right]. \quad (6.3.15)$$

Der Beitrag von den Einteilchen-Grundzuständen gibt jetzt explizit den Term $\beta^{-1} \ln(1 - z)$. Der glatte Anteil der Zustandsdichte kann jetzt wie immer im thermodynamischen Limes ausgerechnet werden,

$$\sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \ln [1 - ze^{-\beta \varepsilon_{\mathbf{k}}}] = \int d\varepsilon \nu_{\text{smooth}}(\varepsilon) \ln [1 - ze^{-\beta \varepsilon}] = -\frac{V}{\lambda^3} g_{5/2}(z) \quad (6.3.16)$$

$$-g_{5/2}(z) \equiv \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx x^2 \ln(1 - ze^{-x^2}). \quad (6.3.17)$$

(letzte Zeile als AUFGABE). Die g -Funktionen erfüllen

$$\frac{d}{dz} g_n(z) = \frac{1}{z} g_{n-1}(z), \quad (6.3.18)$$

und mit $\partial_\mu z = \beta z$ folgt

$$\Omega = k_B T \left\{ \ln(1 - z) - \frac{V}{\lambda^3} g_{5/2}(z) \right\} \quad (6.3.19)$$

$$N = -\frac{\partial}{\partial \mu} \Omega = \frac{z}{1 - z} + \frac{V}{\lambda^3} g_{5/2}(z). \quad (6.3.20)$$

DISKUSSION der g -Funktionen. Es gilt

$$g_n(1) = \zeta(n), \quad n > 1 \quad (6.3.21)$$

(Riemannsche Zeta-Funktion). Das grosskanonische Potential Ω hat bei $z = 1$, d.h. $\mu = 0$, eine Singularität, was auf die Existenz eines **Phasenübergangs** hindeutet. Nun ist z als Zustandsvariable unpraktisch, da man i.a. die mittlere Dichte n viel besser kontrollieren kann. Wir drücken μ deshalb wieder durch n aus, indem wir

$$x \equiv \frac{N\lambda^3}{V} = \frac{\lambda^3}{V} \frac{z}{1 - z} + g_{3/2}(z) \quad (6.3.22)$$

definieren. Jetzt thermodynamischen Limes $V \rightarrow \infty$, $N \rightarrow \infty$ mit $N/V = n = \text{const}$ durchführen. Zwei Fälle:

- Für $x < \zeta(3/2) = 2,612\dots$ wird z aus $x = g_{3/2}(z)$ bestimmt, weil $\frac{\lambda^3}{V} \rightarrow 0$
- Für $x \geq \zeta(3/2)$ hat man $z \rightarrow 1$ so dass

$$N_0 = \frac{z}{1 - z} \rightarrow \infty, \quad (6.3.23)$$

damit $x - \zeta(3/2) = \frac{\lambda^3}{V} N_0$ positiv bleibt.

Damit hat man für

$$\frac{N\lambda^3}{V} \geq \zeta(3/2), \quad \text{Bose-Einstein-Kondensation} \quad (6.3.24)$$

eine **makroskopische Besetzung des Grundzustandes**.

Als Funktion der Dichte n ist das chemische Potential μ bzw. die Fugazität z nicht-analytisch bei $x = \zeta(3/2)$. Das Erreichen der BE-Kondensation erfordert hohe Dichten bzw. tiefe Temperaturen, bzw.

$$\lambda \equiv \frac{h}{\sqrt{2\pi M k_B T}} > 2,612 \quad \text{mittlerer Teilchenabstand.} \quad (6.3.25)$$

Damit wird eine **kritische Temperatur** für das Eintreten des Phasentübergangs definiert,

$$n\lambda^3 = \zeta(3/2) \leftrightarrow k_B T_c \equiv n^{2/3} \frac{h^2}{2\pi M \zeta^{2/3}(3/2)}. \quad (6.3.26)$$

Für $T < T_c$ hat man $z \rightarrow 1$ im thermodynamischen Limes und dann makroskopische Besetzung des Grundzustandes, d.h. BE-Kondensation. Oberhalb von T_c , d.h. für $T > T_c$, hat man keine BE-Kondensation. Die Teilchenzahldichte des Grundzustands zeigt deshalb wegen

$$\frac{N}{V} = \frac{1}{V} \frac{z}{1-z} + \frac{g_{3/2}(z)}{\lambda^3} \quad (6.3.27)$$

folgendes Verhalten (SKIZZZE),

$$\lim_{N, V \rightarrow \infty} n_0 = \begin{cases} 0 & T > T_c \\ n - \frac{\zeta(3/2)}{\lambda^3} = n \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \right] & T < T_c \end{cases} \quad (6.3.28)$$

Bemerkungen

- Die BE-Kondensation ist ein Phasentübergang in einem nicht-wechselwirkendem System!
- Die spezifische Wärme, C_V hat einen Knick bei $T = T_c$ (SKIZZZE).
- Spektakulär ist die makroskopische Besetzung des GZ ($\mathbf{k} = \mathbf{0}$) unterhalb der Temperatur T_c , die *hoch* im Vergleich zur Einteilchen-Anregungslücke ΔE (durch die normale Quantisierung der kinetischen Energie in endlichen Volumina) ist, vgl. die Diskussion in NOLTING.

Experimentelle Realisierungen. Nobelpreis Ketterle etc.

6.4 Harmonische Oszillatoren

6.4.1 Thermodynamik eines Oszillators

Ein spinloses Teilchen der Masse M im harmonischen (quadratischen) Potential $\frac{1}{2}M\omega^2 x^2$ in einer Dimension hat ein Energiespektrum

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (6.4.1)$$

mit genau einem Zustand $|n\rangle$ zu jedem n .

Die Thermodynamik erschliesst sich z.B. aus der freien Energie mittels der kanonischen Zustandssumme,

$$F_{\text{osc}} = -\beta^{-1} \ln Z, \quad Z = \sum_n e^{-\beta \hbar \omega (n+1/2)} = \frac{e^{-\beta \hbar \omega / 2}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \quad (6.4.2)$$

$$F_{\text{osc}} = \frac{\hbar \omega}{2} + \beta^{-1} \ln \left(1 - e^{-\beta \hbar \omega} \right). \quad (6.4.3)$$

Hier gibt es nur die Temperatur als Variable, das ‘Volumen’ $V = L^1$ ist von vorneherein unendlich (man kann den Harmonischen Oszillator auch in einem endlichen Volumen berechnen, das ist allerdings etwas schwieriger). Insbesondere können wir aus der freien Energie Grössen wie die spezifische Wärme berechnen.

Ein interessanter Zusammenhang ergibt sich über die Einteilchenzustandsdichte

$$\nu_1(\varepsilon) = \delta(\varepsilon - \hbar \omega) \quad (6.4.4)$$

eines Bosonengases (Spin $s = 0$, sonst hätte man $g_s \delta(\varepsilon - \hbar \omega)$) mit nur einem Energieniveau, $\hbar \omega$, das natürlich mit Bosonen beliebig oft besetzt werden kann und deshalb zum grosskanonischen Potential

$$\Omega_{\text{bos}} \equiv \beta^{-1} \int d\varepsilon \nu_1(\varepsilon) \ln \left(1 - e^{-\beta(\varepsilon - \mu)} \right) = \beta^{-1} \ln \left(1 - e^{-\beta(\hbar \omega - \mu)} \right) \quad (6.4.5)$$

führt. Freie Energie und grosskanonisches Potential sind allgemein miteinander verknüpft über die Legendre-Transformation

$$\Omega = F - \mu N, \quad (6.4.6)$$

d.h. $F \equiv \Omega$ für $\mu = 0$. Für den Oszillator zeigt der Vergleich

$$\mu = 0 \rightsquigarrow F_{\text{osc}} = \Omega_{\text{bos}} + \frac{\hbar \omega}{2}. \quad (6.4.7)$$

Bis auf die konstante Nullpunktsenergie $\frac{\hbar \omega}{2}$ erhält man also in der Tat die Thermodynamik des Oszillators aus einem Gas von Bosonen bei chemischem Potential Null. Der $1d$ Oszillator der Masse M ist also thermodynamisch äquivalent zu einem Gas von Bosonen, die alle ein Energieniveau $\hbar \omega$ besetzen können. $n = 0$ Bosonen entsprechen dem Grundzustand, $n > 0$ Bosonen dem n -ten angeregtem Zustand des Oszillators. Diese Bosonen sind insofern hier noch abstrakte Objekte, als dass ihnen hier in diesem Fall noch keine Masse zugeordnet werden kann.

Eine weitere Abstraktion besteht in der Tatsache, dass in dieser Interpretation nun selbst im abgeschlossenen System (kanonische Gesamtheit) **keine Teilchenzahlerhaltung** für die Bosonen gilt: es können ja alle Oszillatorzustände $|n\rangle$ besetzt werden, insbesondere können also bei Übergängen zwischen verschiedenen Zuständen $|n\rangle$ Bosonen

erzeugt oder vernichtet werden, wie es in der Quantenmechanik durch die Leiteroperatoren a, a^\dagger beschrieben wird

$$a^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle, \quad a|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle. \quad (6.4.8)$$

Diese Operatoren heissen auch Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren und erfüllen **bosonische Vertauschungsrelationen**,

$$[a, a^\dagger] = 1. \quad (6.4.9)$$

AUFGABE: Wiederholung Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren beim harmonischen Oszillator (QM-Bücher, QM Skript BRANDES).

6.4.2 N Harmonische Oszillatoren

Ein System aus N Massen, die miteinander über ein Potential W wechselwirken, kann manchmal durch **kleine Schwingungen** um Ruhelagen beschrieben werden, was durch die Diagonalisierung einer quadratischen Form und die Einführung von **Normalkoordinaten** erfolgt, in denen die Hamilton-Funktion dann eine diagonale quadratische Form wird: Man beginnt mit einer Lagrange-Funktion

$$L = \frac{1}{2}\dot{\eta}^T T \dot{\eta} - \frac{1}{2}\eta^T V \eta, \quad \eta = (\eta_1, \dots, \eta_J) \quad (6.4.10)$$

für J verallgemeinerte Koordinaten (holonome Nebenbedingungen) und symmetrischen Matrizen T (kinetische Energie) und V (potentielle Energie). Da es sich um eine Entwicklung um ein stabiles Minimum von W handeln soll, gibt es keine linearen Terme in η . Im nächsten Schritt diagonalisiert man jetzt T und V **simultan**, d.h.

$$VA = TA\lambda, \quad A^T T A = 1, \quad \eta = Aq, \quad (6.4.11)$$

wobei A eine $J \times J$ -Matrix, λ eine Diagonal-Matrix,

$$\lambda = \text{diag}(\omega_1^2, \dots, \omega_J^2) \quad (6.4.12)$$

und q ein Vektor ist, so dass

$$L = \frac{1}{2}\dot{q}^T \dot{q} - \frac{1}{2}q^T \lambda q = \frac{1}{2} \sum_{l=1}^J (\dot{q}_l^2 - q_l^2 \omega_l^2). \quad (6.4.13)$$

Der zugehörige Hamiltonoperator

$$H = \frac{1}{2} \sum_{l=1}^J (p_l^2 + q_l^2 \omega_l^2), \quad p_l = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_l} \quad (6.4.14)$$

ist dann einfach ein System unabhängiger, harmonischer Oszillatoren mit Winkelfrequenzen ω_l , die aus den Eigenwerten der Diagonalisierung stammen und deshalb nichts

mehr direkt mit den ursprünglichen N Massen zu tun haben. Hier ist l ein Label für den Schwingungszustand (d.h. die zugehörige Normalmode) zur Winkelfrequenzen ω_l .

Der Fall von $N = 2$ Massen entspricht dem Modell des **zweiatomigen Moleküls**, hier hat man nur eine Schwingungsfrequenz für die Relativbewegung der zwei Massen zueinander. Alle anderen $N > 2$ hängen sehr stark von dem Potential W und der Geometrie des Systems, d.h. der Ruhelage, ab. Die Angabe der **Dispersionsrelation**

$$\omega = \omega_\alpha \quad (6.4.15)$$

mit den zugehörigen Normalmoden für alle l bestimmt im Rahmen kleiner Schwingungen dann die gesamte Physik des Systems.

AUFGABE: Wiederholung kleine Schwingungen, Normalkoordinaten aus der MECHANIK, z.B. GOLDSTEIN.

Die Thermodynamik erhält man jetzt in Analogie zum oben diskutierten Fall des einfachen harmonischen Oszillators. Da die Oszillatoren unabhängig sind, addieren sich einfach die freien Energien,

$$F = \sum_l \left[\frac{\hbar\omega_l}{2} + \beta^{-1} \ln \left(1 - e^{-\beta\hbar\omega_l} \right) \right] \quad (6.4.16)$$

$$= \int d\varepsilon \nu_{\text{osc}}(\varepsilon) \left[\frac{\varepsilon}{2} + \beta^{-1} \ln \left(1 - e^{-\beta\varepsilon} \right) \right] \quad (6.4.17)$$

$$\nu_{\text{osc}}(\varepsilon) \equiv \sum_l \delta(\varepsilon - \hbar\omega_l). \quad (6.4.18)$$

Hier hat man im letzten Schritt die **Oszillator-Zustandsdichte** $\nu_{\text{osc}}(\varepsilon)$ eingeführt.

Alternativ sind im Bosonenbild die Mikrozustände $\alpha = \{n_l\}$ durch die Angabe der Bosonenzahlen n_l gegeben. Der l -ten Oszillator hat die Einteilchenzustandsdichte $\nu_l(\varepsilon) = \delta(\varepsilon - \hbar\omega_l)$ und trägt zum grosskanonischen Potential bei,

$$\Omega = \beta^{-1} \sum_l \ln \left(1 - e^{-\beta\hbar\omega_l} \right) = \beta^{-1} \int d\varepsilon \nu_{\text{osc}}(\varepsilon) \ln \left(1 - e^{-\beta\varepsilon} \right) \quad (6.4.19)$$

Hier hat man wieder $\mu = 0$ zu setzen. Die Gl. (6.4.19) lässt im Bosonenbild zwei äquivalente Interpretationen zu: man hat (1. Möglichkeit) für jede Normal-Mode l eine Bosonensorte, deren Bosonen das eine Niveau $\hbar\omega_l$ besetzen; oder (2. Möglichkeit) man hat nur eine Sorte von Bosonen, die alle Niveaus $\hbar\omega_l$ besetzen können.¹ Die zweite Interpretation erweist sich als die günstigere, da sie in ausgedehnten Systemen dann näher an ein Teilchenbild für die Bosonen über deren Dispersionsrelation ω_l und Zustandsdichte $\nu(\varepsilon)$ führt.

¹ Für den Fockraum des Gesamtsystems werden diese zwei Alternativen durch

$$\mathcal{H} = \prod_l \left(\mathcal{H}_l^{(0)} + \mathcal{H}_l^{(1)} + \mathcal{H}_l^{(2)} + \dots \right) = \prod_l \sum_n \mathcal{H}_l^{(n)} \quad (6.4.20)$$

$$= \left(\prod_l \mathcal{H}_l \right)^{(0)} + \left(\prod_l \mathcal{H}_l \right)^{(1)} + \left(\prod_l \mathcal{H}_l \right)^{(2)} + \dots = \sum_n \left(\prod_l \mathcal{H}_l \right)^{(n)} \quad (6.4.21)$$

beschrieben.

Definition Die Bosonen harmonischer Oszillatoren (kleiner Schwingungen eines Systems von Massen) heissen **Phononen**.

6.4.3 Beispiele für Phononen-Dispersion

Für periodische Gitter erhält man Dispersionsrelationen

$$\omega = \omega_{\mathbf{k},r}, \mathbf{k} \in R^d, r = 1, 2, \dots, n_r \quad (6.4.22)$$

in der Form von n_r **Dispersionszweigen**, die z.B. in der Festkörpertheorie bestimmt werden. Ein einfaches Modell für einen solchen Zweig ist das Modell von Debye für akustische Phononen,

$$\omega_{\mathbf{k},r} = \hbar c_r |k| \theta(k_D - |k|) \quad (6.4.23)$$

mit einem Debye-Wellenvektor k_D , oberhalb dessen die Dispersion abgeschnitten wird. Die Oszillator-Zustandsdichte in $d = 3$ Dimensionen wird damit

$$\nu_{\text{osc}}(\varepsilon) \equiv \sum_{\mathbf{k},r} \delta(\varepsilon - \hbar c_r |k|) \theta(k_D - |k|) \quad (6.4.24)$$

$$= \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi \sum_r \int dk k^2 \delta(\varepsilon - \hbar c_r k) \theta(k_D - k) \quad (6.4.25)$$

$$= \frac{V}{2\pi^2} \sum_r \frac{\varepsilon^2}{\hbar^3 c_r^3} \theta(\hbar \omega_D - \varepsilon) \quad (6.4.26)$$

6.4.4 Spezifische Wärme

Wir gehen z.B. von der freien Energie aus, berechnen

$$F = \int d\varepsilon \nu_{\text{osc}}(\varepsilon) \left[\frac{\varepsilon}{2} + \beta^{-1} \ln(1 - e^{-\beta\varepsilon}) \right] \quad (6.4.27)$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = - \frac{\partial F}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T} = \int d\varepsilon \nu_{\text{osc}}(\varepsilon) \left[-\ln(1 - e^{-\beta\varepsilon}) + \frac{\beta\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon} - 1} \right]$$

$$U = F + TS = U_0 + \int d\varepsilon \nu_{\text{osc}}(\varepsilon) \frac{\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon} - 1} \quad (6.4.28)$$

$$= U_0 + \int d\varepsilon \nu_{\text{osc}}(\varepsilon) \varepsilon n_B(\varepsilon), \quad U_0 \equiv \int d\varepsilon \nu_{\text{osc}}(\varepsilon) \frac{\varepsilon}{2}. \quad (6.4.29)$$

Der letzte Ausdruck für die innere Energie ist besonders anschaulich; hier steht natürlich die Boseverteilung $n_B(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta\varepsilon} - 1}$ mit chemischem Potential Null. Der Ausdruck für die innere Energie,

$$U = U_0 + \int_0^\infty d\varepsilon \nu_{\text{osc}}(\varepsilon) \frac{\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon} - 1} \quad (6.4.30)$$

ist ein guter Ausgangspunkt für Entwicklungen bei tiefen und hohen Temperaturen T . Insbesondere hat man ja $C_V = \frac{\partial U}{\partial T}$. Wir nehmen nun eine *generische* Oszillatorzustandsdichte $\nu_{\text{osc}}(\varepsilon)$, d.h. ein allgemeines Modell

$$\nu_{\text{osc}}(\varepsilon) = \frac{\alpha}{\varepsilon_c} \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_c} \right)^\gamma f_c \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_c} \right) \quad (6.4.31)$$

$$f_c(x) = e^{-x}, \quad \text{exponentieller cut-off} \quad (6.4.32)$$

$$f_c(x) = \theta(1-x), \quad \text{harter cut-off.} \quad (6.4.33)$$

AUFGABE: Überprüfe die Dimensionen (zeige, dass α dimensionslos ist).

Man hat natürlich nur ein einziges Integral zu berechnen, nämlich

$$U = U_0 + \alpha \varepsilon_c \int_0^\infty dx \frac{x^{\gamma+1} f_c(x)}{e^{\beta \varepsilon_c x} - 1}. \quad (6.4.34)$$

Für *tiefe Temperaturen* $\beta \varepsilon_c \gg 1$ bekommt man

$$U = [y = \beta \varepsilon_c x] = U_0 + \alpha \varepsilon_c \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_c} \right)^{\gamma+2} \int_0^\infty dy \frac{y^{\gamma+1} f_c(y/\beta \varepsilon_c)}{e^y - 1} \quad (6.4.35)$$

$$\rightarrow U_0 + \alpha \varepsilon_c \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_c} \right)^{\gamma+2} \int_0^\infty dy \frac{y^{\gamma+1}}{e^y - 1} \quad (6.4.36)$$

$$= U_0 + \alpha \varepsilon_c \Gamma(\gamma+2) \zeta(\gamma+2) \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_c} \right)^{\gamma+2}. \quad (6.4.37)$$

Hier benutzen wir

$$\int_0^\infty dx \frac{x^{\alpha-1}}{e^x - 1} = \Gamma(\alpha) \zeta(\alpha), \quad \Re \alpha > 1 \quad (6.4.38)$$

$$\Gamma(\alpha) \equiv \int_0^\infty dx e^{-x} x^{\alpha-1}, \quad \text{Gamma-Funktion} \quad (6.4.39)$$

$$\zeta(\alpha) \equiv \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^\alpha}, \quad \text{Riemannsches Zeta-Funktion,} \quad (6.4.40)$$

es sollte also ($\alpha = \gamma + 2$) gelten

$$\gamma > -1. \quad (6.4.41)$$

Die spezifische Wärme für tiefe Temperaturen bekommt man jetzt einfach durch Differentiation,

$$C_V \approx \alpha k_B \varepsilon_c (\gamma+2) \Gamma(\gamma+2) \zeta(\gamma+2) \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_c} \right)^{\gamma+1}, \quad k_B T \ll \varepsilon_c. \quad (6.4.42)$$

Für das Debye-Modell akustischer Phononen hat man

$$\gamma = 2, \quad \text{Debye-Modell akustischer Phononen in } d = 3, \quad (6.4.43)$$

und es folgt das berühmte T^3 -Gesetz der spezifischen Wärme des Festkörpers,

$$C_V \propto T^3, \quad \text{Spezifische Wärme (Phononen, tiefe } T). \quad (6.4.44)$$

6.4.5 Photonen

Photonen sind ebenfalls Bosonen. Im Gegensatz zu den oben diskutierten Phononen kann man sich jetzt nicht mehr auf ein zugrunde liegendes System aus ‘wirklichen’ schwingenden Massen zurückziehen (‘Äthertheorie’) - die moderne Physik begreift Photonen als diejenigen bosonischen Teilchen, die automatisch durch die Quantisierung des **Eichfeldes** (d.h., des elektromagnetischen Feldes) auftreten. Das Eichfeld erscheint zusammen mit den Maxwell-Gleichungen wegen der Forderung nach lokaler Eichinvarianz in der quantenmechanisch relativistisch konsistenten Beschreibung geladener Teilchen durch die Dirac-Gleichung. Die Photonen als Quanten des elektromagnetischen Feldes vermitteln dann in diesem Bild als Bosonen die Wechselwirkung zwischen den massiven Objekten, d.h. den Fermionen (Elektronen, Positronen). Insofern hat man doch wieder eine Analogie zu den Phononen, die ja gewissermassen durch die Wechselwirkung von N Massen ins Spiel gekommen sind.

Photonen haben die Masse Null, Spin $S = 1$, aber nur zwei transversale ‘Spin’-Komponenten, d.h. Polarisationsrichtungen. Im Vakuum hat man eine lineare Dispersionsrelation,

$$\omega_{\mathbf{k}} = c|\mathbf{k}|, \quad c \text{ Lichtgeschwindigkeit.} \quad (6.4.45)$$

Diesmal gibt es keinen cut-off, die Einteilchenzustandsdichte im bosonischen Bild ist deshalb

$$\nu_1(\varepsilon) = 2 \sum_{\mathbf{k}} \delta(\varepsilon - \hbar\omega_{\mathbf{k}}) = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi \int dk k^2 \delta(\varepsilon - \hbar ck) \quad (6.4.46)$$

$$= \frac{V}{(\hbar c)^3 \pi^2} \varepsilon^2, \quad \varepsilon > 0, \quad \text{Vakuum, drei Dimensionen.} \quad (6.4.47)$$

Wir betrachten jetzt Photonen im thermischen Gleichgewicht bei Temperatur T als Modell für die **Hohlraumstrahlung**, deren Untersuchung zur Entdeckung der Quantenmechanik durch Planck führte. Die innere Energie ist

$$U = \int_0^\infty d\varepsilon \nu_1(\varepsilon) \frac{\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon} - 1} = \frac{V}{(\hbar c)^3 \pi^2} (k_B T)^4 \int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1} \quad (6.4.48)$$

$$= \frac{V}{(\hbar c)^3 \pi^2} \Gamma(4) \zeta(4) (k_B T)^4, \quad \text{Stefan-Boltzmann-Gesetz.} \quad (6.4.49)$$

Die **spektrale Energiedichte** $u(\omega, T)$ der Hohlraumstrahlung ist i.W. der Integrand in U ,

$$U = V \int_0^\infty d\omega u(\omega, T), \quad u(\omega, T) = \frac{\hbar\omega^3}{c^3 \pi^2} \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}. \quad (6.4.50)$$

Für kleine ω , $\hbar\omega \ll k_B T$ erhält man den klassischen Grenzfall (das Rayleigh-Jeans-Gesetz), im umgekehrten Fall die Wiensche Strahlungsformel. Der *klassische Grenzfall* (langwellige Strahlung bei hohen Temperaturen) führte mit den Präzisionsexperimenten

an der PTR um 1900 zur Entdeckung der Quantenmechanik (vgl. QM-Skript BRANDES) !

Der Zusammenhang zwischen Druck und Energiedichte ist ebenfalls einfach:

$$pV = -\frac{1}{\beta} \int d\varepsilon \nu_1(\varepsilon) \ln [1 - e^{-\beta(\varepsilon)}] \quad (6.4.51)$$

$$= \int_0^\infty d\varepsilon \left(\int_0^\varepsilon dE \nu_1(E) \right) n_B(\varepsilon) \quad (6.4.52)$$

$$= \int d\varepsilon \frac{1}{3} \nu_1(\varepsilon) \varepsilon n_B(\varepsilon) = \frac{1}{3} U \quad (6.4.53)$$

$$\rightsquigarrow p = \frac{1}{3} \frac{U}{V}. \quad (6.4.54)$$