

Skript zur Vorlesung:
Thermodynamik und Statistik

von Prof. Dr. G. Mahler

übertragen in L^AT_EX von Andreas Brinner

Wintersemester 2001 / 2002
Version September 2005

Tippfehler oder auch sonstige Fehler lassen sich kaum vermeiden; Hinweise sind sehr willkommen!

Das Skript ist im wesentlichen nur stichwortartig verfasst; besonderes Gewicht wurde auf statistische und informationstheoretische Aspekte gelegt. Als Ergänzung bzw. Quelle zu dem hier behandelten Stoff wird empfohlen:

H. Römer, Th. Filk, Statistische Mechanik, VCH 1994

H. Stumpf, A. Riekers, Thermodynamik Bd. 1, Vieweg

F. Schwabl, Statistische Mechanik, Springer

B. Diu et al., Grundlagen der statistischen Physik, W. de Gruyter 1994

I. Müller, Grundzüge der Thermodynamik mit historischen Anmerkungen, Springer 2002

G. Kluge, G. Neugebauer, Grundlagen der Thermodynamik, Spektrum 1994

L. Tarassov, Wie der Zufall will, Spektrum Verlag 1998

H. R. Trebin, Thermodynamik und Statistik, Skript Stuttgart 1991

Inhaltsverzeichnis

I	Einleitung	7
I.1	Motivation	7
I.1.1	Die Welt der großen Zahlen	8
I.1.2	Grenzen der Mikro-Kontrolle	8
I.1.3	Makro-Kontrolle	9
I.1.4	Vergrößerte Beschreibungen	9
I.1.5	Ursache statistischen Verhaltens?	9
I.1.6	Physik und Information: "Dämonen"	10
I.2	Historischer Abriss	10
I.2.1	Elementare Mess-Instrumente	10
I.2.2	Theorie der Wärme	13
I.2.3	Statistische Mechanik	13
I.2.4	Informationstheorie	14
I.3	Notation	15
II	Thermostatik	17
II.1	Mathematische Hilfsmittel	17
II.1.1	Differentiale	17
II.1.2	Koordinatentransformationen	20
II.2	Grundbegriffe	24
II.3	Energie-Erhaltungssatz	25
II.4	Entropie-Sätze	29
II.5	Thermodynamische Potentiale	33
II.5.1	Energie-Grundfunktion $E(S, \underline{X})$	33
II.5.2	Legendre-Transformationen	34
II.5.3	Entropie-Grundfunktion $S = S(E, \underline{X})$	36
II.6	Modell-Szenarien:	
	Gleichgewicht und Stabilität	37
II.6.1	Abgeschlossenes System	38
II.6.2	System mit Umgebung	42
II.6.3	Am System geleistete Arbeit	47
II.7	Zustandsgleichungen	48
II.7.1	Definitionen	48

II.7.2	Konkrete Modelle	50
II.8	Antwortfunktionen	52
II.8.1	Isochore spezifische Wärme	52
II.8.2	Isobare spez. Wärme	54
II.8.3	Isotherme Kompressibilität	55
II.8.4	Isentropische Kompressibilität	56
II.8.5	Isobarer Ausdehnungskoeffizient	56
II.8.6	Isochorer Spannungskoeffizient	56
II.9	Thermodynamische Prozesse	58
II.9.1	Quasistationäre Prozessführung	59
Polytroper Prozess	60	
II.9.2	Reversible Ersatz-Prozesse	62
II.10	Thermodynamische Maschinen	63
II.10.1	Maximaler Wirkungsgrad	63
Definition Kreisprozess	63	
System und Umgebung	64	
Bilanz-Gleichungen (pro Zyklus)	65	
Wirkungsgrad	66	
II.10.2	Carnot-Zyklus	68
II.10.3	Escher-Wyss-Zyklus	71
II.11	Erzeugung tiefer Temperaturen	72
II.11.1	Gay-Lussac-Prozess	73
II.11.2	Joule-Thomson-Prozess	75
II.11.3	Adiabatische Entmagnetisierung	77
II.12	Veränderliche Teilchenzahlen	80
II.12.1	Mehrfach fluide Systeme	80
Chemische Reaktion in homogener Phase	81	
Gibbsche Phasenregel	83	
II.12.2	Koexistenzkurven	84
Koexistenzkurven im P-T-Diagramm	85	
II.12.3	VdW-Gas und Maxwell-Konstruktion	87
Kritischer Punkt	87	
Instabiles Gebiet	88	
Koexistenzgebiet	88	
II.13	Kontrollfragen	92
III Grundlagen der Statistischen Mechanik		95
III.1	Wahrscheinlichkeitstheorie	96
III.1.1	Axiomatische Grundlagen	96
III.1.2	Spezielle Ereignismengen	100
III.1.3	Binomial-Verteilung	102
III.1.4	Klassische Ergodentheorie	106
Fluktuationen	106	

	Zeitlicher Mittelwert	107
	Ensemble-Mittelwert	107
	Ergodenhypothese	108
III.2	Statistische Gesamtheiten	109
III.2.1	Quantenmechanische Formulierung	109
	Ensemble für einfach fluide Systeme	111
	Mikrokanonische Gesamtheit	111
	Kanonische Gesamtheit	111
	Großkanonische Gesamtheit	112
III.2.2	Klassischer Grenzfall	112
	1-Teilchen-Problem	113
	N-Teilchen-Problem	115
	Klassisch statistische Gesamtheiten	117
III.2.3	Spektraldichte des idealen Gases	117
	Energie-Darstellung	117
	Spektraldichte (kontinuierl. Spektrum)	118
	Modell ideales Gas	119
III.2.4	Zerlegung eines mikrokanonischen Gesamtsystems	121
III.3	Mittelwerte und Varianzen	123
III.3.1	Kanonische Gesamtheit	123
III.3.2	Großkanonische Gesamtheit	126
III.3.3	Vergleich und Zusammenfassung	127
	Berechnung von β_1 im mikrokanonischen Ensemble	127
	Berechnung von β_2 in der kanonischen Gesamtheit	128
	Berechnung von β_1 und β_2 in der mikrokanonischen Gesamtheit	129
	Zusammenfassung	129
III.4	Entropie	130
III.4.1	Shannon-Entropie	130
	Formaler Zugang	131
	Operationaler Zugang	132
III.4.2	Statistische Entropie	135
III.4.3	Statist. Deutung der Gibbsschen Fundamentalform	138
III.4.4	Extremalprinzip	140
III.4.5	Zur Begründung des Zweiten Hauptsatzes	142
	Satz von Liouville	142
	Kontinuitätsgleichung für w:	144
	Invarianz der von Neumann Entropie	145
	Trajektorien - Instabilität	145
	Master-Gleichung und Eta Theorem (H- Theorem)	147
	”Coarse Graining” (Mikro-/Makro-Zustände)	148
	Detailliertes Gleichgewicht	148
	Zur “Wärmetod-Debatte”	149

Quantenmechanische Verschränkung	150
Verschränkung zur Deutung thermodynamischer Systeme?	151
III.4.6 Maxwells Dämon und der zweite Hauptsatz	153
III.4.7 Dritter Hauptsatz	154
III.5 Kontrollfragen	155
IV Anwendungen der Statistischen Mechanik	157
IV.1 Klassisches ideales Gas	157
IV.1.1 Zustandssumme und Thermodynamik	157
Kanonisch (N=fest)	157
Großkanonisch	159
Mikrokanonisch	160
Marginal-Verteilungen	161
IV.1.2 Klassischer Magnetismus	162
Diamagnetismus	162
Paramagnetismus	163
IV.1.3 Gleichverteilungssatz	165
IV.1.4 Virialsatz	167
IV.2 Ideales Bose-Gas	169
IV.2.1 Bose Verteilung	169
IV.2.2 Thermische Strahlung	173
IV.2.3 Weiteren Anwendungen zur Bose-Statistik	176
IV.3 Ideales Fermi-Gas	177
IV.4 Schlussbemerkung	179

Kapitel I

Einleitung

Anmerkung: Da die Zeit in der Thermodynamik nicht explizit vorkommt, ist es eigentlich konsequenter, von Thermostatik zu sprechen. Hat sich leider in der Literatur bisher kaum durchgesetzt. Im folgenden werden beide Begriffe als synonym behandelt.

I.1 Motivation

- Typen von Theorien:
Klassische Mechanik ("Muster-Theorie" der Physik, fundamentale Prinzipien, trotz eingeschränktem Gültigkeitsbereich),
Elektrodynamik (Feldtheorie, Kopplung Feld und Materie, Musterbeispiel einer Vereinheitlichungs-Theorie),
Thermostatik (Phänomenologisch, Makro-Beschreibung von Gleichgewichtszuständen, Formulierung von Hauptsätzen)
Statistische Mechanik (Verbindung zwischen Makro- und Mikro-Ebene, Begründung der Thermostatik, statistische Methoden)
- Gegenstand der Thermostatik und Statistik:
Makroskopische Systeme, Definition von Makro-Variablen, Beziehung zwischen Mikro-Zuständen und Makro-Zuständen, Thermisches Gleichgewicht, Irreversibilität, qualitativ neuartige Gesetzmäßigkeiten, ("Emergenz").
- Historisch:
Thermostatik entstand lange bevor die atomistische Struktur der Materie verstanden war.
Atomistische Ideen setzten sich allmählich durch schon vor der Entwicklung der Quantentheorie.
Atomismus → große Zahlen → klassische statistische Mechanik als Grundlage der Thermostatik. Versuche einer mikroskopischen Begründung der Thermostatik entwickelten sich also vor der Quantentheorie (als korrekter

Mikro-Theorie).

Grundgerüst der modernen statistischen Theorie ist immer noch das von Gibbs (1902)!

I.1.1 Die Welt der großen Zahlen

Makro-System = Vielteilchen-System

Loschmidt-Zahl = Avogadro-Zahl = Anzahl von Molekülen/Mol = $6,022 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}$

Gas unter Normalbedingungen: Molvolumen 22,4 l

- Klassischer Phasenraum:
direkte Summe: N Teilchen, Dimension (dim) des Phasenraums = $6 N$
 Beispiel: 1 l Gas $\approx 10^{23}$ dimensionaler Zustandsraum
 (10^{23} unabhängige Koordinaten)
- Hilbertraum:
direktes Produkt: N Spins, $\text{dim} = 2^N$
 $N = 70 \rightarrow \text{dim} = 2^{70} \approx 10^{23}$!
- Liouville-Raum:
 (Dichte-Operator): $\text{dim} = 2^{2N}$ (für N Spins)
- Neuronale Netze:
 Gehirn: 10^{11} Nervenzellen (Gewicht 2300g)
 Hohe Konnektivität, Komplexität.

I.1.2 Grenzen der Mikro-Kontrolle

Durch Unbestimmtheiten hinsichtlich:

- System-Definition (H-Modell: klassisch bzw. quantenmechanisch)
- Umgebung (Makro-Systeme nie völlig abgeschlossen)
- Anfangszustand (Genauigkeit?)
- Dynamik (Gleichungen, Berechenbarkeit)

Dies scheint einen Zugang unter sehr eingeschränkter Kenntnis zu erzwingen.

I.1.3 Makro-Kontrolle

Statistische Gesetzmäßigkeiten: Zentraler Grenzwertsatz: Betrachte Makro-Variable (Mittelwert)

$$X = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i \quad x_i = \text{Zufallsvariable mit Varianz } \sigma$$

$$\Rightarrow \sigma_X \rightarrow \frac{1}{\sqrt{N}} \sigma$$

Varianz von X verschwindet für $N \rightarrow \infty$: Mittelwert scharf.

\Rightarrow Deterministische Aussagen denkbar, trotz extremem Kenntnismangel auf Mikro-Ebene! Thermostatik als Makro-Kontrolltheorie: Nur wenige relevante Parameter. Dimension des Markozustandsraums $m \ll$ Dimension des Mikrozustandsraums.

I.1.4 Vergrößerte Beschreibungen

- Beschränkung auf gewisse globale Parameter des Systems (deren Mittelwerte, Varianzen).
- "Coarse-Graining":
Einteilung des mikroskopischen Zustandsraumes in diskrete Zellen (zwischen Makro und Mikro).
 \rightarrow Unschärfe Zustandsbeschreibung. \rightarrow Dynamik hat nur noch Wahrscheinlichkeits-Charakter, zeigt Irreversibilität.
- Informationsmangel lässt sich quantisieren: Entropie-Maße.

I.1.5 Ursache statistischen Verhaltens?

Vergrößerung scheint subjektiv, Berechenbarkeitsgrenzen ebenfalls. Kann dieser Kontrollmangel Ursache sein für das Informations-Verlust-Maß Entropie (= fundamentale Größe der Thermostatik)?

- Klassischer Zugang:
Ergoden-Hypothese (vgl. Kap. III.1.4): Mikro-Zustand (= Punkt im Phasenraum) kommt jedem Punkt auf der Energie-Schale beliebig nahe. Jeder Mikro-Zustand gleich wahrscheinlich. (Energie einzige Erhaltungsgröße). \Rightarrow Zeitmittel = Scharmittel (= Mittelung über alle dem System zugänglichen Zustände).
Entropie = Maßfunktion zu diesem zugänglichen Phasenraum-Volumen.
Aber: Über welche Zeit ist zu mitteln? Kann das Einzelsystem in dieser

Zeit all diese möglichen Mikro-Zustände überhaupt durchlaufen haben? Anwachsen der Entropie unverständlich, da "momentan" Entropie immer = 0.

- Quantenmechanischer Zugang:
 "Die Welt ist ein Quantensystem", notwendigerweise betrachten wir nur einen Teil davon: System + Umgebung. Wechselwirkungen zwischen diesen führt zu quantenmechanischer "Verschränkung". Zu jedem Zustand $|\Psi\rangle$ des Gesamtsystems existiert dadurch im Subsystem ein nicht-reiner Zustand mit sogenannter "reduzierter Entropie" $S \geq 0$. Man findet: Fast alle $|\Psi\rangle$ im Gesamt-Hilbertraum haben $S \approx S_{max}$ (lokal).
 Subjektives Unwissen spielt keine Rolle. "Wir wissen fast nichts (wir kennen nicht $|\Psi\rangle$) - aber das macht fast nichts (denn praktisch immer ist der zugehörige lokale Zustand der gleiche)." Näheres dazu in Kap. (III.4.5).

I.1.6 Physik und Information: "Dämonen"

Information = "Daten" (Messwerte) als notwendiger Input in theoretischer Beschreibung problemlos. Problematisch dagegen Informations-Menge bzw. -Mangel als Bestandteil objektiver physikalischer Beschreibung. Führt leicht zu Überbewertung (Verabsolutierung) des Informationsbegriffs. Gerade heute sehr populär! "Am Anfang war die Information" (elementar wie Feld und Materie?)

Beispiele: Gedanken-Experimente zur Mikrokontrolle:

- Laplace-Dämon (1812):
 Berechnung der Zukunft (bzw. der Vergangenheit) des Universums aus "Kenntnis" des gegenwärtigen Mikrozustandes.
- Maxwell-Dämon (1867):
 Trennung von schnellen / langsamen Teilchen eines Gases. "Anti-Wärmeleitung". Perpetuum mobile 2. Art. (Vgl. Kap. III.4.6)
- Loschmidt-Dämon (1869):
 Umkehrung der Geschwindigkeit aller Moleküle: Anti-Diffusion.
- Bio-Tech-Dämon (≈ 1995):
 Berechnung des Phänotyps aus Kenntnis der Gen-Sequenz.

"Kenntnis" nicht gleichbedeutend mit Kontrolle:

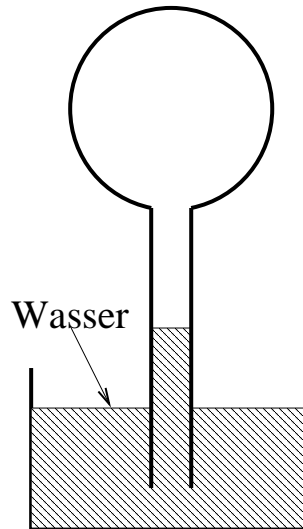
Kenntnis muss (mit physikalischen Mitteln) erlangt werden, muss sich (physikalisch) nutzen lassen (Kopplung). Am Anfang steht die Physik, Information nur eine Meta-Sprache. Dämon darf nicht außerhalb des physikalischen Geschehens stehen! (Vgl. Kap. III.4.6)

I.2 Historischer Abriss

I.2.1 Elementare Mess-Instrumente

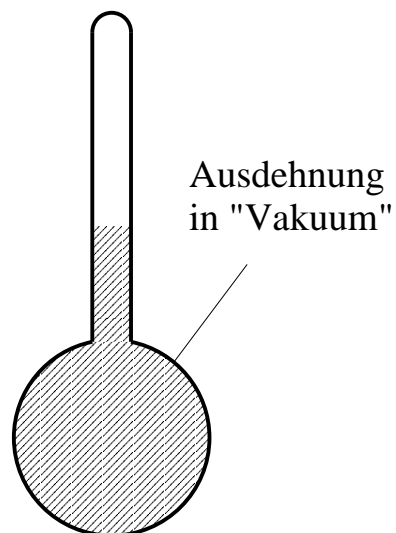
- Temperatur:

~ 1600 Galilei: (Offenes) Luft-Thermometer



Luft dehnt sich aus, drückt Wassersäule nach unten.
Geht zurück auf Philon von Byzantium (300 v.Ch.)
Nachteil: Gleichzeitig Barometer!

Florentiner Thermometer (geschlossen, mit "Weingeist" gefüllt.)



Temperatur-Skala zunächst willkürlich. Fixpunkte nützlich.
Vorschläge:
Gefrierpunkt von Wasser und Schmelzpunkt von Butter.

Temperatur einer Salz-Eis-Mischung und die eines tiefen Kellers.
 Gefrierpunkt von Wasser und menschliche Körpertemperatur (Newton, ~ 1700).

Danziger Kaufmann Fahrenheit (1714):

benutzte 3 Fixpunkte:

Temperatur Mischung Eis, Wasser, Seesalz	=	0°
Temperatur ohne Seesalz	=	32°
menschliche Körpertemperatur	=	96°
(später: Siedepunkt Wasser	=	212°)

Schwedischer Astronom Celsius (1742):

Siedepunkt Wasser	=	100°	(also rückwärts!)
Gefrierpunkt Wasser	=	0°	

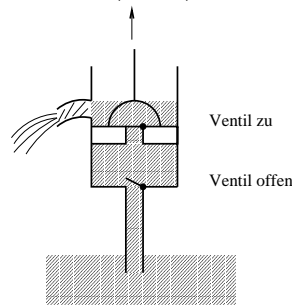
6 Jahre nach dem Tod von Celsius wird Zählrichtung umgekehrt.

Umrechnung: (F= Fahrenheit, C= Celsius-Skala)

$$C = \frac{5}{9} (F - 32)$$

- Druck

E. Torricelli, Mitarbeiter von Galilei (1644)



Wirkungsweise einer Wasserhebepumpe: Grenze erreicht, wenn Wasserdruck = Luftdruck: $h_{\max} \approx 10,3 \text{ m}$

Versuch mit Quecksilber: $h_{\max} = 760 \text{ mm}$

Druck von 1mm Quecksilber = 1 Torr

Druck von 760mm Quecksilber von 0°C :

(g = Erdbeschleunigung, ρ_{Hg} = Massendichte)

$$\begin{aligned} 1 \text{ atm} &= \rho_{Hg} g h_{Hg} &= 1,013 * 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \\ 1 \text{ Pascal (Pa)} & &= 1 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \\ 1 \text{ bar} & &= 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \end{aligned}$$

I.2.2 Theorie der Wärme

~ 1670	R. Boyle, E. Mariotte:	Ideales Gas-Gesetz
1774	A. Lavoisier:	Theorie der Verbrennung (gegen Phlogiston-Theorie) Trennung Wärme / Verbrennung
1801	J. Gay-Lussac, Dalton:	Gesetz der Wärme-Ausdehnung
1824	S. Carnot:	Wärmekraftmaschine
1842-47	Robert Mayer, James Joule, Hermann von Helmholtz	Energiesatz (1. Hauptsatz)
1850	W. Thomson (Lord Kelvin):	Absolute Definition der Temperatur
1850	T. Clausius:	2. Hauptsatz
1851	W. Thomson:	Formulierung des Perpetuum mobile 2. Art
1870	J. W. Gibbs:	Phasenregel
1906	W. Nernst:	3. Hauptsatz

I.2.3 Statistische Mechanik

→ Vereinheitlichte Theorie Wärme / Mechanik, basierend auf Atomismus.

1738	Bernoulli:	Kinetische Gastheorie
1798	W. Thomson:	Wärmebewegung
1811	Avogadro:	Postulat: Anzahl Moleküle in 1l Gas unter Normalbedingungen. immer gleich. (Beobachtung von Reaktionsvolumina)
1828	Brown:	Brownsche Bewegung (Suspension)
1860	J. C. Maxwell:	Geschwindigkeitsverteilung (Wahrscheinlichkeits-Theorie)
1865	Loschmidt:	Bestimmung der Molekülgröße über kinetische Theorie Avogadro-Loschmidt-Zahl
1877	L. Boltzmann:	$S = k \ln(\Omega)$ (verewigt auf seinem Grabstein)
1900	M. Planck:	Strahlungsgesetz
1902	J. W. Gibbs:	Ensemble-Konzept (Lehrbuch)
1905	A. Einstein:	Deutung der Brownschen Bewegung (Dissertation)
1912	Debye:	Spezifische Wärme fester Körper
1924	Bose, Einstein:	Bose-Statistik
1925	W. Pauli:	Ausschließungs-Prinzip
1926	E. Schrödinger:	Wellenfunktion
1926	Fermi, Dirac:	Fermi-Statistik
1927	W. Heisenberg:	Unbestimmtheits-Relation

I.2.4 Informationstheorie

1764	T. Bayes:	Spezielle Zufalls-Probleme
1933	A. N. Kolmogorov:	Axiomatische Wahrscheinlichkeitstheorie
1936	A. Turing:	Berechenbarkeitsmodelle, "Turing-Maschine"
1938	K. Zuse:	Erste, noch beschränkte Rechenautomaten
1939	R. von Mises:	Wahrscheinlichkeit und Statistik
1948		Erster Universalrechner Mark I (Manchester)
1940/49	C. E. Shannon:	Informationsübertragung, Informationsmaß
1966	G. Chaitin:	Algorithmische Komplexität

I.3 Notation

a	Fläche	A	Arbeit
\underline{A}	Vektorpotential	\underline{B}	Magnetfeld
b	Bestandteile (Anzahl)	$\beta = \beta_1$	$1/k_B T =$ reziproke Temperatur
c_j	Konzentration	$d = \dim$	Dimension
C_p, C_V	spezifische Wärmen	E	Innere Energie
\overline{E}	mittlere Energie	E_m	Maximalwert von E
\underline{E}	elektr. Feldstärke	η	Wirkungsgrad
F	Freie Energie	f	spezif. freie Energie
f_{therm}	thermodyn. Freiheitsgrade	\underline{F}	Kraft
\underline{g}	Erdbeschleunigung	g	Zustandsdichte (im Energieraum)
\overline{G}	Gibbs freie Enthalpie	h	spez. Enthalpie
H	Hamilton-Funktion	\hat{H}	Hamilton-Operator
H	Enthalpie	H_i	Hypothese i
I	Shannon Entropie	J	großkanonisches Potential
J	Jakobi-Determinante	\underline{J}	Drehimpuls
k_B	Boltzmann-Konstante	\underline{k}	Wellenvektor
K_S, K_T	Kompressibilität	λ	Lagrange-Parameter
L	Latente Wärme	λ_{th}	therm. de-Broglie- Wellenlänge
λ	Reaktionslaufzahl	m	Dimension thermod. Zust.-Raum
m	Masse	\underline{M}	Magnetisierung
$\underline{m_B}$	magnet. Moment	μ_B	Bohrsches Magneton
μ	chemisches Potential	\overline{N}	mittlere Teilchenzahl
N	Teilchenzahl	n	Besetzungszahl
N_L	Loschmidt-Zahl	ν	Frequenz
ν	Molzahl	ω	Kreisfrequenz
Ω	Phasenraumvolumen	\underline{P}	Impuls
Ω	Ereignismenge	$P(A/C)$	Bedingte Wahrscheinlichkeit
\underline{P}	Polarisationsfeld	π	Prozess, Permutation
p	Druck	$ \Psi\rangle$	Wellenfunktion
Ph	Anzahl Phasen	q_i	generalisierte Koordinate
q	Ladung	R	universelle Gaskonstante
Q	Wärme	ρ	Wahrscheinlichkeitsdichte
\underline{r}	Ortsvektor	S	(thermodyn.) Entropie
$\hat{\rho}$	Dichte-Operator	σ	von Neumann Entropie
s	spezif. Entropie	σ	Polarisationsindex
σ	Varianz	T	Temperatur
$Sp\{\dots\}$	(quantenmechan.) Spur von $\{\dots\}$	V	Volumen
t	Zeit	W	potentielle Energie
v	spezif. Volumen	\underline{x}	Teilchenort
w	Wahrscheinlichkeitsdichte	ξ_i	intensive Arbeitsvariable
X_i	extensive Arbeitsvariable	Z_α	Makro-Zustandsvariable
Z	Zustandssumme	ζ	Fugazität
\underline{z}	Punkt im Phasenraum		

Kapitel II

Thermostatik

Thermostatik ist eine phänomenologische Theorie. Grundlegend sind der Begriff des Makrozustandes und die darauf aufbauenden charakteristischen Funktionen von Makrozuständen. Als mathematische Hilfsmittel dienen Koordinatentransformationen.

Die Thermostatik enthält keine expliziten Bewegungsgleichungen. Dennoch beschäftigt sie sich mit Zustands-Änderungen und benötigt daher als Hilfsmittel Differentiale.

II.1 Mathematische Hilfsmittel

II.1.1 Differentiale

Sei

$$\eta = f(x, y, z) \quad (2.1)$$

$$d\eta = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy + \frac{\partial f}{\partial z} dz \equiv \underline{F} d\underline{x} \quad (2.2)$$

Schreibweise:

$$d\eta = \underline{\nabla} f d\underline{x} \quad (2.3)$$

Linienintegral

$$\int_{\underline{x}_0}^{\underline{x}_1} \underline{\nabla} f d\underline{x} = f(\underline{x}_1) - f(\underline{x}_0) \quad (2.4)$$

Satz:

Differential $\underline{F}(\underline{x}) d\underline{x}$ vollständig $\Leftrightarrow \underline{F}(\underline{x}) = \underline{\nabla} f$

 (2.5)

Test: \underline{F} hat Potential: \Leftrightarrow

$$\begin{aligned} \nabla \times \underline{F} &= \underline{0} \\ \Rightarrow \frac{\partial F_z}{\partial y} - \frac{\partial F_y}{\partial z} &= 0 \quad \text{etc.} \end{aligned} \quad (2.6)$$

Beispiele:

$$\begin{aligned} \underline{F} d\underline{x} &= y x dx + x^2 dy \\ \frac{\partial F_x}{\partial y} - \frac{\partial F_y}{\partial x} &= \frac{\partial(y x)}{\partial y} - \frac{\partial(x^2)}{\partial x} = -x \quad \text{also nicht vollst!} \end{aligned}$$

Dagegen:

$$\underline{F} d\underline{x} = y dx + x dy \quad \text{vollst.}$$

Schreibweise:

$$\begin{aligned} d\eta &= \underline{F}(x) d\underline{x} && \text{vollständig} \\ \bar{d}\eta &= \underline{F}(x) d\underline{x} && \text{unvollständig} \\ \delta\eta &= \underline{F}(x) d\underline{x} && \text{beliebig} \end{aligned} \quad \begin{array}{l} \text{beachte: bezgl. einzelndem} \\ dx_i \text{ nicht entscheidbar!} \end{array} \quad (2.7)$$

Integrierender Faktor $g(\underline{x})$
Sei

$$\bar{d}\eta = \underline{F}(\underline{x}) d\underline{x} \quad (2.8)$$

unvollständig. Fordere

$$d\eta' \equiv g(\underline{x}) \underline{F}(\underline{x}) d\underline{x} \quad (2.9)$$

vollständig. Dann muss gelten:

$$\frac{\partial}{\partial x_i} (g(\underline{x}) F_k(\underline{x})) = \frac{\partial}{\partial x_k} (g(\underline{x}) F_i(\underline{x})) \quad i, k = 1, 2, \dots \quad (2.10)$$

Beispiel:

$$\begin{aligned} \bar{d}\eta &= \underline{F}(\underline{x}) d\underline{x} = y x dx + x^2 dy \\ \frac{\partial}{\partial x} (g(x, y) x^2) &= \frac{\partial}{\partial y} (g(x, y) x y) \end{aligned}$$

Ansatz:

$$\begin{aligned} g &= g_1(x) g_2(y) \\ 2 x g_1(x) g_2(y) + x^2 g_2 \frac{dg_1}{dx} &= x g_1 g_2 + x y g_1 \frac{dg_2}{dy} \end{aligned}$$

Dividiere durch $x g_1 g_2 \neq 0 \Rightarrow$ (Variablen-Trennung)

$$1 + \underbrace{\frac{x}{g_1} \frac{dg_1}{dx}}_{\text{Funktion von x}} = \underbrace{\frac{y}{g_2} \frac{dg_2}{dy}}_{\text{Funktion von y}} \equiv C$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{g_1} \frac{dg_1}{dx} &= \frac{d \ln(g_1)}{dx} = \frac{C-1}{x} \\ \frac{d \ln(g_2)}{dy} &= \frac{C}{y} \\ \Rightarrow \ln(g_1) &= (C-1) \ln(x) + K_1 \\ \ln(g_2) &= C \ln(y) + K_2 \end{aligned}$$

$$g(x, y) = g_1 g_2 = x^{C-1} y^C K \quad K = e^{K_1+K_2}$$

Wähle: $C = 0, K_1 = -K_2 \Rightarrow g = \frac{1}{x}$

$$d\eta' \equiv g \underline{F} \underline{dx} = y dx + x dy$$

Eulersche Homogenitäts-Relation

$f(\underline{x})$ heißt homogen vom Grade α , wenn

$$f(\lambda \underline{x}) = \lambda^\alpha f(\underline{x}) \quad (2.11)$$

Es gilt:

$$\boxed{\underline{x} \nabla f = \alpha f(\underline{x})} \quad (2.12)$$

Beweis: Siehe z.B. Stumpf, Riekers, p. 407.

$\alpha = 1$: f extensive Funktion:

$$\Rightarrow f(x, y, z) = x \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) + y \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right) + z \left(\frac{\partial f}{\partial z} \right) \quad (2.13)$$

Gilt auch differentiell, d.h.:

$$\boxed{df = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right) dy + \left(\frac{\partial f}{\partial z} \right) dz} \quad (2.14)$$

\Rightarrow Extensive Funktion hat vollständiges Differential, aber Existenz vollst. Differential impliziert nicht extensive Funktion!

$\alpha = 0$: f intensive Funktion:

$$(2.12): \quad 0 = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) x + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right) y + \left(\frac{\partial f}{\partial z} \right) z \quad (2.15)$$

II.1.2 Koordinatentransformationen

Beziehung zwischen partiellen Ableitungen:

Sei

$$f = f(x, y) = z \quad (2.16)$$

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy \quad (\text{vollst. Differential}) \quad (2.17)$$

Sei ferner $f = \text{const.} \Rightarrow df = 0$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy = 0 \quad (2.18)$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_f = -\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x}{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y} \quad (2.19)$$

$$\text{sowie} \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_f = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_f} \quad (2.20)$$

Variablen-Wechsel

$$(x, y) \rightarrow (r, y) \quad (2.21)$$

$$\Rightarrow x = x(y, r) \quad (2.22)$$

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_r dy + \left(\frac{\partial x}{\partial r}\right)_y dr \quad \text{vollst.} \quad (2.23)$$

(2.23) in (2.17) und ordnen:

$$df = \left[\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_r + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \right] dy + \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial r}\right)_y dr \quad (2.24)$$

vgl. mit

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_r dy + \left(\frac{\partial f}{\partial r}\right)_y dr \quad (2.25)$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_r = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_r + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \quad (2.26)$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial r}\right)_y = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial r}\right)_y \quad (2.27)$$

Rechnen mit Jakobi-Determinanten

Allgemeine Trafo

$$(x_1, x_2, \dots, x_n) \rightarrow (u_1, u_2, \dots, u_n) \quad (2.28)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial(x_1 \dots x_n)}{\partial(u_1 \dots u_n)} &\equiv \frac{\partial(u_1 \dots u_n)}{\partial(x_1 \dots x_n)} \\ &\equiv \begin{vmatrix} \frac{\partial u_1}{\partial x_1} & \frac{\partial u_1}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial u_1}{\partial x_n} \\ \frac{\partial u_2}{\partial x_1} & \frac{\partial u_2}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial u_2}{\partial x_n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \frac{\partial u_n}{\partial x_1} & \frac{\partial u_n}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial u_n}{\partial x_n} \end{vmatrix} = \det(\underline{\underline{F}}) \end{aligned} \quad (2.29)$$

Rechenregeln:

Kettenregel:

$$\frac{\partial(u_1 \dots u_n)}{\partial(x_1 \dots x_n)} = \frac{\partial(u_1 \dots u_n)}{\partial(w_1 \dots w_n)} \frac{\partial(w_1 \dots w_n)}{\partial(x_1 \dots x_n)} \quad (2.30)$$

$$\left(\frac{\partial(u_1 \dots u_n)}{\partial(x_1 \dots x_n)} \right)^{-1} = \frac{\partial(x_1 \dots x_n)}{\partial(u_1 \dots u_n)} \quad (2.31)$$

$$\frac{\partial(u_1, u_2, \dots)}{\partial(x_1, x_2, \dots)} = -\frac{\partial(u_2, u_1, \dots)}{\partial(x_1, x_2, \dots)} = -\frac{\partial(u_1, u_2, \dots)}{\partial(x_2, x_1, \dots)} \quad (2.32)$$

Schreibweise:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial u}{\partial x_1} \right)_{x_2 x_3 \dots} &= \frac{\partial(u, x_2, \dots, x_n)}{\partial(x_1, x_2, \dots, x_n)} = \\ &= \begin{vmatrix} \frac{\partial u}{\partial x_1} & & & 0 \\ & 1 & & \\ & & 1 & \\ & & & \ddots \\ 0 & & & & 1 \end{vmatrix} = F_{11} \end{aligned} \quad (2.33)$$

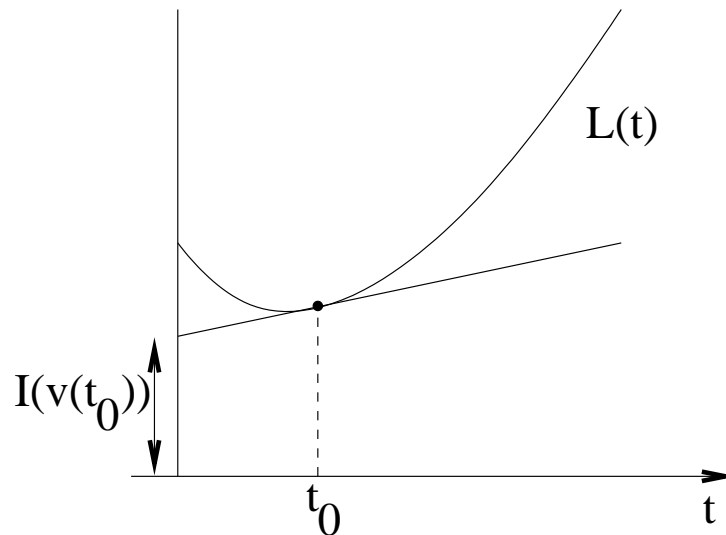
da $\frac{\partial x_2}{\partial x_2} = 1$, $\frac{\partial u}{\partial x_2} = 0$, etc.

Beispiele (Alternative Herleitung zu schon eingeführten Relationen):

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial x}{\partial y} f &= \frac{\partial(x, f)}{\partial(y, f)} \stackrel{(2.30)}{=} \frac{\partial(x, f)}{\partial(y, x)} \frac{\partial(y, x)}{\partial(y, f)} = \\
 &= -\frac{\partial(f, x)}{\partial(y, x)} \frac{\partial(y, x)}{\partial(y, f)} = -\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \frac{1}{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y} = \text{Gl. (2.19)} \\
 \left(\frac{\partial f}{\partial r}\right)_y &= \frac{\partial(f, y)}{\partial(r, y)} \stackrel{(2.30)}{=} \frac{\partial(f, y)}{\partial(x, y)} \frac{\partial(x, y)}{\partial(r, y)} = \\
 &= \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial r}\right)_y = \text{Gl. (2.27)} \\
 \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_r &= \frac{\partial(f, r)}{\partial(y, r)} \stackrel{(2.30)}{=} \frac{\partial(f, r)}{\partial(y, x)} \frac{\partial(y, x)}{\partial(y, r)} = \\
 &= \frac{\partial(f, r)}{\partial(y, x)} \left(\frac{\partial x}{\partial r}\right)_y \\
 (2.29): \quad \frac{\partial(f, r)}{\partial(y, x)} &= \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial r}{\partial y}\right)_y - \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial r}{\partial y}\right)_x \\
 \Rightarrow \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_r &= \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x - \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \underbrace{\left(\frac{\partial r}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial x}{\partial r}\right)_y}_{\frac{\partial(r, x)}{\partial(y, x)} \frac{\partial(x, y)}{\partial(r, y)}} \\
 \frac{\partial(r, x)}{\partial(y, x)} \frac{\partial(x, y)}{\partial(r, y)} &\stackrel{(2.32)}{=} -\frac{\partial(r, x)}{\partial(x, y)} \frac{\partial(x, y)}{\partial(r, y)} = \\
 &\stackrel{(2.30)}{=} \frac{\partial(r, x)}{\partial(r, y)} = -\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_r \\
 \Rightarrow \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_r &= \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x + \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_r = \text{Gl. (2.26)}
 \end{aligned}$$

Legendre-Transformation

Beispiel:



Gesucht: Variablentrafo - $L(t) \rightarrow L\left(\frac{dL}{dt}\right)$?

1-dim. Bewegung eines Massepunktes. Pfadlänge nach Zeit t sei L :

$$v = \frac{dL}{dt} \quad (\text{monoton}) \quad (2.34)$$

Wenn wir nur L kennen und v , können wir $L(t)$ nicht rekonstruieren:

Es ist unbekannt, wann die Bewegung begann (Info-Verlust).

Rekonstruktion gelingt aber aus ($I =$ Achsenabschnitt):

$$\begin{aligned} I(v) &= L(t) - v t = L(t) - \frac{dL}{dt} t & (2.35) \\ \Rightarrow \frac{dI}{dv} &= \frac{dL}{dt} \frac{dt}{dv} - v \frac{dt}{dv} - t \stackrel{(2.34)}{=} -t \\ (2.35) \Rightarrow L(t) &= I(v) + v t = I(v) - v \frac{dI}{dv} \\ &= \text{inverse Trafo zu (2.35)} \end{aligned}$$

Verallgemeinerung:

$$\begin{aligned} t &\rightarrow \lambda_\nu \\ L &= L(\lambda_\nu) \\ \frac{dL}{dt} &\rightarrow \frac{\partial L}{\partial \lambda_\nu} \equiv M_\nu & (2.36) \end{aligned}$$

Legendre-Trafo:

$$\boxed{I(M_\nu) = L(\lambda_\nu) - \lambda_\nu M_\nu} \quad (2.37)$$

Vgl. Mechanik:

$$\left. \begin{aligned} L(\dot{q}_\nu, q_\nu) \\ p_\nu = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_\nu} \end{aligned} \right\} \quad -H(p_\nu, q_\nu) = L - \dot{q}_\nu p_\nu$$

(hier also umgekehrtes Vorzeichen üblich)

II.2 Grundbegriffe

System: Gedanklich bzw. operativ abtrennbarer Teil der physikalischen Welt.

Definition: mikroskopisch: \hat{H} -Operator (klassisch: H-Funktion)
makroskopisch: Thermodynamische Potentiale

Makro-Zustand: Vollständiger und unabhängiger Satz von Zustandsvariablen

Z_α . Zustandsvektor \underline{Z} (Dimension m).

$m \ll$ Zahl der mikroskopischen Variablen.

Zusammengesetzte Systeme: Zustand = Kombination der Zustandsvariablen der Untersysteme (1), (2), ... (u.U. gleichartig).

$$\{Z_\alpha^{(1)}, Z_\beta^{(2)}\}$$

Umgebung: Es gibt kein isoliertes Makrosystem. Einfluss der Umgebung legt gewisse Zustandsvariable des Systems fest; (z.B. Volumen V , Temperatur T , Druck p , elektr. Feld.)

System-Klassifikation :

Abgeschlossen: kein Materie-, kein Energie-Austausch mit Umgebung
Geschlossen: kein Materie-Austausch
Offen: sonst

Zustandsgrößen :

Z_α extensiv: (verdoppelt sich bei System-Verdopplung)
 Z_α intensiv: (konstant bei System-Verdopplung)

Gleichgewicht (Glgw.): Erfahrungssatz: Abgeschlossenes Makrosystem geht nach Ablauf einer Relaxationszeit in einen Gleichgewichtszustand über, der sich spontan nicht mehr ändert.

Zahl m unabhängiger Zustandvariablen Z_α im Glgw. minimal.

(Beschreibung von Nicht-Glgw. erfordert also größere Zahl von Variablen.)

Phasen: Im Glgw. sind Systeme oft stückweise räumlich homogen. Diese Bereiche heißen Phasen. 1-phasige Systeme heißen homogen.

Thermodynamischer Prozess: Sequenz von Zustandsänderungen = Kurve im Zustandsraum (Makrovariablen) von System plus Umgebung (abgeschlossenes Gesamtsystem).

Reversibler Prozess: Umkehrbar. Es können nur Gleichgewichts-Zustände durchlaufen werden.

Das ist nur im Idealfall eines unendlich langsamen Ablaufs möglich (= "quasistatisch"). Bahnkurve im Zustandsraum des Systems. Relaxation von einem Nichtglgw.-Zustand in einen Glgw.-Zustand ist stets irreversibel.

Lokales Gleichgewicht: Zerlegung in makroskopische Teilbereiche, die näherungsweise im Glgw. sind, d.h. der lokale Zustand wäre zeitunabhängig, wenn vom Rest des Systems isoliert.

Thermodynamik: = Lehre von Systemen im lokalen Gleichgewicht.
Beschreibung im Zustandsraum von Makrovariablen. Zustandsänderungen ohne explizite zeitliche Dynamik.

Ergänzung: Ist das denn alles wahr?

Thermostatik als phänomenologische Theorie kann keine Aussagen über ihren eigenen Gültigkeitsbereich machen. Aussagen dazu nur über Hintergrund-Theorie, d.h. mikroskopische Theorie. Voraussetzungen thermodynamischer Behandlung sind:

1. Thermodynamischer Limes ($N, V \rightarrow \infty$; $\frac{N}{V} = \text{const.}$; Umgebung \gg System). Nur dann reichen thermodynamische Größen = statistische Mittelwerte zur vollständigen Beschreibung aus.
2. Schwache Kopplung zwischen Makro-Teilsystemen
 \Rightarrow Kurzreichweitige Kräfte, geringe Oberflächen-Effekte

$$H = H^{(1)} + H^{(2)} + H^{(12)}$$

$$|H^{(12)}| \ll |H^{(i)}|$$

Wechselwirkungs-Energie \ll Teilsystem-Energien $i = 1, 2, \dots$

Nur bei schwacher Kopplung ist Aufteilung in intensive / extensive Größen gerechtfertigt!

Die schwache Kopplung bewirkt, dass die Werte der intensiven Größen verschiedener Teilsysteme sich angleichen; extensive Größen werden in der Tat "additiv".

II.3 Energie-Erhaltungssatz

Bilanzierung für extensive Größen:

$$dZ_\alpha = \delta_{ex}Z_\alpha + \delta_{in}Z_\alpha \quad (2.38)$$

$\delta_{ex}Z_\alpha$ = externe Produktion, $\delta_{in}Z_\alpha$ = interne Produktion.

1. Hauptsatz:

Für jedes thermodynamisches System ist die Gesamtenergie E eine extensive Zustandsgröße. In einem abgeschlossenen System ist E zeitlich konstant (invariant).

1. Hauptsatz: $Z_\alpha = E$

$$\delta_{in}E = 0 \quad (\text{keine interne Produktion}) \quad (2.39)$$

Beispiele für externe Produktionen, $\delta_{ex}E$:

- Volumenänderung:

$$\delta_V E = -p dV \quad (2.40)$$

Begründung aus der Betrachtung der (klassischen) mechanischen Arbeit:

$$\delta E = \underline{F} d\underline{r} = \frac{|\underline{F}|}{a} dV = p dV \quad (2.41)$$

a = Fläche

p = Druck

\underline{F} = Kraft

Mechanische Arbeit wird dem System entzogen, daher Minuszeichen.

- Änderung der Magnetisierung:

$$\delta_M E = \underbrace{\underline{B}}_{\text{Magnetfeld}} dM \quad (2.42)$$

- Änderung der elektrischen Polarisation \underline{P} (\underline{E} = elektr. Feld):

$$\delta_P E = \underline{E} d\underline{P} \quad (2.43)$$

- Ladungsänderung q :

$$\delta_q E = \underbrace{\Phi}_{\text{elektrisches Potential}} dq \quad (2.44)$$

- Änderung der Teilchenzahl N :

$$\delta_N E = \mu dN \quad \mu = \text{chemisches Potential} \quad (2.45)$$

(Typisch: Mehrere Teilchensorten involviert; chemische Reaktionen.)

Allgemeiner Typ:

$$\boxed{dA = \sum_i \xi_i dX_i} \quad (2.46)$$

- $\bar{d}A$ = zugeführte Arbeit
 X_i = extensiv, Eigenschaft des thermodyn. Systems
 ξ_i = intensiv, kontrolliert durch Umgebung
 X_i, ξ_i heißen zueinander (Energie-) konjugiert.

Warum gerade diese Größen X_i , warum keine anderen?

Es existieren dafür Geräte, Umgebungen, über die man auf die X_i einwirken kann.

Hinzu kommt für thermodynamische Systeme:

$$\delta_Q E = \bar{d}Q = \text{''Wärme''}.$$

Damit ergibt sich also insgesamt:

$$\boxed{dE = \bar{d}Q + \bar{d}A = \bar{d}Q + \sum_i \xi_i dX_i} \quad (2.47)$$

Obwohl $\bar{d}Q$, $\bar{d}A$ für sich kein vollständiges Differential, ist deren Summe vollständig, d.h. für jeden geschlossenen Weg im Makro-Zustandsraum gilt:

$$\oint dE = 0 \quad (2.48)$$

aber

$$\begin{aligned} \oint \bar{d}Q &\neq 0 \\ \oint \xi_i dX_i &\neq 0 \end{aligned} \quad (2.49)$$

Wärme und Arbeit sind Energieformen, jedoch keine Zustandsgrößen.

Vorzeichen-Konvention: Energie Beiträge, die dem System zugeführt werden, sind positiv zu rechnen.

Alternative Formulierung des 1.Hauptsatzes:

Unmöglichkeit eines Perpetuum Mobile 1. Art = Maschine, welche mechanische Arbeit abgibt, ohne Wärme aufzunehmen.

Zur Entdeckung des Energie-Erhaltungssatzes:

1842 - 1847, gleichzeitig durch ~ 12 Forscher. "Lag in der Luft!"

Drei Faktoren waren dafür maßgeblich:

1. Romantische Naturphilosophie (Schelling):
 Organismus als Leitbild einer umfassenden Wissenschaft.
 Ein und dieselbe "Kraft".
 Einheit der Natur.
2. Verfügbarkeit von Umwandlungsprozessen:
 Chemische, thermische, elektrische, magnetische Vorgänge.
 Abstrakt formuliert:

Wechselwirkung von Systemen: Jedes System, indem es sich verändert, ruft jeweils auch am anderen System eine Veränderung hervor.

Kausale Abgeschlossenheit $de_i = -de_j$
 $\Rightarrow e_i + e_j = \text{Erhaltungsgröße.}$

Grundsatz "causa aequat effectum": Hat die Ursache c die Wirkung e , so ist $c = e \dots$ Kette von Ursachen und Wirkungen.

R. Mayer, E. Mach:

Kausalprinzip in den Naturwissenschaften hat die Form eines Erhaltungssatzes. ("Aus nichts wird nichts").

Helmholtz:

Alle Erscheinungen zurückführen auf die Bewegung nicht weiter zerlegbarer Elemente.

Energie-Erhaltungssatz folgt nicht aus experimentellen Befunden, sondern aus dem Forschungsprogramm einer erklärenden Wissenschaft.

3. Beschäftigung mit Maschinen:

Die meisten Pioniere waren Ingenieure.

(Mayer und Helmholtz waren Ärzte).

Begriff der Arbeit bzw. Nutzleistung war geklärt worden.

Wärme bei Lavoisier: *Stoff sui generis* ("caloricum"), wird nun umgedeutet als Energieform, z.B. Reibungswärme.

Dimension der Wärme = Dimension der kinetischen Energie = Dimension der mechanischen Arbeit. (Logische Konsequenz; läßt sich nicht empirisch beweisen.)

"Immunisierung": Energie-Erhaltungssatz immer zu "retten" durch Hinzunahme weiterer (vielleicht zunächst unbekannter?) Energieformen.

Nullter Hauptsatz:

Empirische Temperatur ϑ : 2 Systeme sind im thermodynamischem Gleichgewicht, wenn gilt $\vartheta_1 = \vartheta_2$.

Mit ϑ ist auch jede monotone Funktion $f(\vartheta)$ eine empirische Temperatur. (vgl. Thermometer)

II.4 Entropie-Sätze

2. Hauptsatz:

a. Für ein homogenes thermodynamisches System im Glgw. existiert eine extensive Zustandsgröße S (Entropie), sodass

$$\bar{d}Q = T dS \quad T = \text{absolute Temp.} \quad (2.50)$$

Hier sind T , dS Eigenschaften des Systems. (Vgl. aber Gl.(2.60.)

b. Für ein abgeschlossenes System gilt:

$$\delta_{in}S \geq 0 \quad (2.51)$$

Im Glgw. nimmt S ein Maximum an, welches durch Randbedingungen eingeschränkt wird.

Begriff Entropie von Clausius eingeführt: $\tau\rho\sigma\pi\eta =$ Verwandlung
Bilanzierung (vgl. Gl.(2.38)):

$$dS = \delta_{ex}S + \delta_{in}S \quad (2.52)$$

$\delta_{ex}S =$ externe Entropieproduktion, $\delta_{in}S =$ interne Entropieproduktion.

Adiabatisch abgeschlossen:

$$\delta_{ex}S = 0; \quad dS^{ad.} = \delta_{in}S \geq 0 \quad (2.53)$$

Reversibler Prozess:

$$dS^{\text{rev., ad.}} = dS = 0 \quad (2.54)$$

Nur dann kann Prozess auch rückwärts laufen, ohne Verletzung des 2. Hauptsatzes.

Konsequenzen (1. + 2. Hauptsatz):

$$\Rightarrow dE = T dS + \sum_{i=1}^{m-1} \xi_i dX_i \quad \text{Gibbssche Fundamentalform} \quad (2.55)$$

Zur Auftrennung der inneren Energie E in Wärme und Arbeit: Vgl. auch Kap. III.4.3.

Makrozustandsraum:

Extensive Variablen $\{S, \underline{X}\} = \{S, X_1, X_2, \dots, X_{m-1}\}$.

Makrozustand = Punkt im m -dimensionalen Zustandsraum. Minimale Dimension $m = 2$; typisch für sogenannte einfach (=nicht zusammengesetzte) fluide Systeme.

Eulersche Homogenitätsrelation (2.14):

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right) dS + \sum_i \left(\frac{\partial E}{\partial X_i}\right) dX_i \quad (2.56)$$

$$\boxed{T(S, \underline{X}) = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{\underline{X}}} \quad (2.57)$$

$$\boxed{\xi_i(S, \underline{X}) = \left(\frac{\partial E}{\partial X_i} \right)_{T, \underline{X} \neq X_i}} \quad (2.58)$$

Da S Zustandsgröße ist, ist dS ein vollständiges Differential:
Integrierender Faktor für dQ ist demnach $\frac{1}{T}$:

$$dS = \frac{\bar{d}Q}{T} \quad (2.59)$$

Messbarkeit von ΔS_1 eines Subsystems 1 mit Hilfe eines externen Systems:
Reversible Prozessführung, $\Delta S = 0$, d.h. $\Delta S_1 = -\Delta S_{ex}$.
Für festes $T_1 = T_{ex}$ (Umgebungssystem)

$$\boxed{\Delta S_1 = \int_a^b \frac{\bar{d}Q_1}{T_{ex}} \quad \text{Reversibler Wärme-Austausch}} \quad (2.60)$$

Im allgemeinen (bei nicht-reversible Führung) ist ΔS_1 grösser. Die absolute Temperatur T hat die Eigenschaft einer empirischen Temperatur ϑ :

- Kontakt-Gleichgewicht: (2 Systeme, $dE = dE_1 + dE_2$):

$$\begin{aligned} \text{Abgeschlossen} \quad dE_1 &= -dE_2 \\ dS &= \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dE_1 \geq 0 \end{aligned}$$

$$\text{Im Glgw.:} \quad dS = 0$$

$$\Rightarrow T_1 = T_2 \quad (\text{vgl. 0.ter Hauptsatz}) \quad (2.61)$$

$$\text{Im Nicht-Glgw.: Sei} \quad dE_1 > 0$$

$$\Rightarrow T_1 < T_2$$

Es strömt Energie vom wärmeren zum kälteren Bereich!

- Für "normale Systeme":

$$T \geq 0 \quad (2.62)$$

Beachte: Negative Temperaturen können entstehen in Systemen mit endlich vielen Energieniveaus (z.B. Spin-Systeme).

Energie strömt von Bereichen mit negativer Temperatur zu positiven: Negative Temperaturen sind also "wärmer" als positive!

Alternative Formulierung des 2. Hauptsatzes:

Perpetuum mobile 2. Art:

Es ist unmöglich, eine periodisch funktionierende Maschine zu bauen, die nichts weiter bewirkt, als Arbeit zu verrichten, nur unter Abkühlung eines Wärmereservoirs, ohne "sonstige Veränderungen".

Periodisch: Die Maschine ist nach einem Umlauf wieder im ursprünglichen Zustand.

Sonstige Veränderung: z.B. Wärme-Übertragung (ohne Nutzung) auf 2. Reservoir!

Anwendungsversuche auf "die Welt als Ganzes" (Clausius):

"Welt" = adiabatisches System: $dS \geq 0 \Rightarrow$ Glgw. = "Wärmetod".
(Keine weiteren thermodynamische Veränderung möglich; vgl. Kap. III.4.5.)

Proteste, da im Widerspruch zu idealistischen Vorstellungen vom Fortschritt.

Entropie eines abgeschlossenen Systems kann nur zunehmen. Bzgl. Welt als Ganzes bleibt aber unklar, wie ursprünglich Zustand kleiner Entropie entstanden sein kann.

3. Hauptsatz (Nernst):

Für $T \rightarrow 0$ (und für Systeme ohne eingefrorene Unordnung) gilt:

$$S \rightarrow 0 \quad (2.63)$$

unabhängig von \underline{X} bzw. $\underline{\xi}$.

Konsequenzen:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial X_i} \right)_{T, \underline{X} \neq X_i} = 0 \quad (2.64)$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial \xi_i} \right)_{T, \underline{X} \neq X_i} = 0$$

Sei speziell für Zustandsraum der Dimension $m = 2$

$$\bar{d}A = -p dV$$

$$\Rightarrow \boxed{X = V; \quad \xi = -p} \quad (2.65)$$

- Spezifische Wärme:

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V \stackrel{(2.50)}{=} T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad (2.66)$$

$$V = \text{const.} \quad \bar{d}Q = C_V dT \quad (2.67)$$

$$(2.60): \quad S(T, V) = \int_0^T \frac{C_V dT'}{T'} + \text{const.}$$

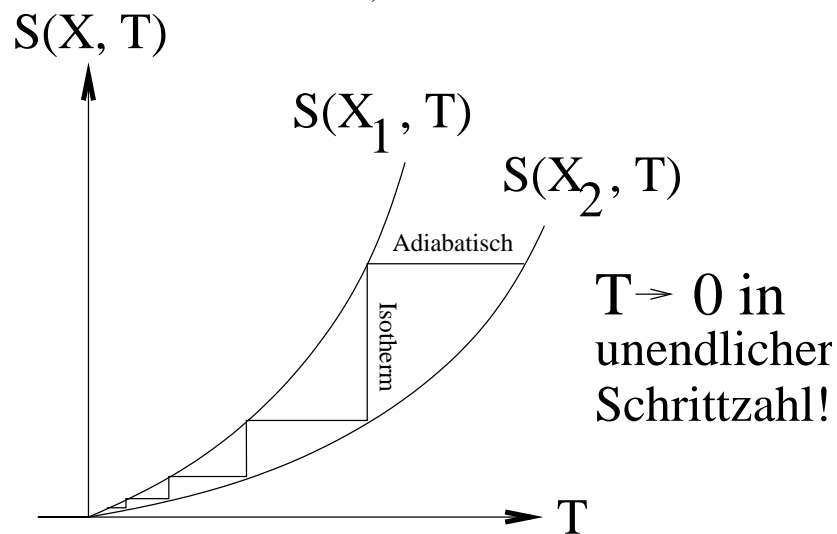
Integral muss existieren, d.h.:

$$\boxed{\lim_{T \rightarrow 0} C_V = 0} \quad (2.68)$$

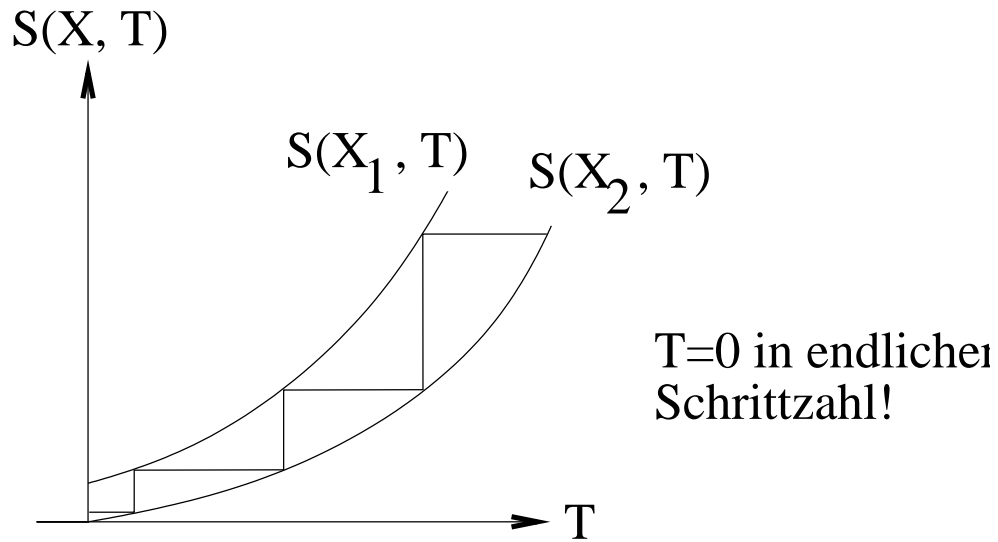
Gilt entsprechend für (vgl. (2.63)):

$$C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \quad (2.69)$$

- Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes (durch Kombination isothermer / adiabatischer Prozess-Schritte)



Hypothetische Funktion $S(X, T)$, welche 3. Hauptsatz verletzen würde:



II.5 Thermodynamische Potentiale

Motivation: Die thermodynamischen Potentiale sind Funktionen auf dem Raum makroskopischer (extensiver oder intensiver) Zustandsvariabler (Dimension m). Jedes dieser Potentiale definiert das thermodynamische System (im Gleichgewicht) vollständig; sie sind in dieser Hinsicht äquivalent. Da verschiedene Sätze von m unabhängigen Variablen herausgegriffen werden können, lassen sich verschiedene Potentialfunktionen einführen. Ausgangspunkt: Energie-Grundfunktion.

II.5.1 Energie-Grundfunktion $E(S, \underline{X})$

Extensive Funktion:

$$dE = TdS + \sum_{i=1}^{m-1} \xi_i dX_i \quad (2.70)$$

$$T(S, \underline{X}) = \frac{\partial E(S, \underline{X})}{\partial S}$$

$$\xi_i(S, \underline{X}) = \frac{\partial E(S, \underline{X})}{\partial X_i} \quad (2.71)$$

Maxwell-Relationen: (Bedingung (2.6): vollst. Differential)

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial X_i} &= \frac{\partial T}{\partial X_i} = \frac{\partial \xi_i}{\partial S} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial X_i \partial X_j} &= \frac{\partial \xi_i}{\partial X_j} = \frac{\partial \xi_j}{\partial X_i}\end{aligned}\quad (2.72)$$

$$(2.13): \quad E = TS + \sum_i \xi_i X_i \quad (2.73)$$

Totale Ableitung:

$$dE = TdS + \sum_i \xi_i dX_i + SdT + \sum_i X_i d\xi_i$$

Vergleich mit (2.70) ergibt (Gibbs-Duhem-Beziehung):

$$\boxed{0 = SdT + \sum_i X_i d\xi_i} \quad (2.74)$$

II.5.2 Legendre-Transformationen

- Freie Energie (oder auch: Helmholtzsche freie Energie):
Ersetze S durch $T = \frac{\partial E}{\partial S} \geq 0$, monoton als Funktion von S .

$$\begin{aligned}F(T, \underline{X}) &= E(S(T, \underline{X}), \underline{X}) - \frac{\partial E}{\partial S} S = E - TS \\ \Rightarrow \frac{\partial F}{\partial T} &= \frac{\partial E}{\partial S} \frac{\partial S}{\partial T} - S - T \frac{\partial S}{\partial T} = -S(T, \underline{X})\end{aligned}\quad (2.75)$$

Fundamentalform:

$$\begin{aligned}dF &= dE - d(TS) = TdS + \sum_i \xi_i dX_i - TdS - SdT \\ dF &= -SdT + \sum_i \xi_i dX_i\end{aligned}\quad (2.76)$$

Für einfach-fluide Systeme (Zustandsraumdimension $m = 2$) gilt:

$$\bar{d}A = -p dV \quad (2.77)$$

$$dE = T dS - p dV \quad (2.78)$$

Freie Energie:

$$\left. \begin{aligned} F(T, V) &= E - TS \\ dF &= -S dT - p dV \\ \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right) &= -S(T, V) \\ \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right) &= -p(T, V) \end{aligned} \right\} \quad (2.79)$$

Maxwell-Relation:

$$-\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = \frac{\partial S(T, V)}{\partial V} = \frac{\partial p(T, V)}{\partial T} \quad (2.80)$$

- Enthalpie:

Ersetze X_i durch ξ_i . Für einfach fluide Systeme eindeutig, d.h.: Ersetze V durch $p = -\frac{\partial E}{\partial V}$

$$H(S, p) = E + pV \quad (2.81)$$

$$\begin{aligned} dH &= dE + p dV + V dp = \\ &= T dS - p dV + p dV + V dp \\ dH &= T dS + V dp \end{aligned} \quad (2.82)$$

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p &= T(S, p) \\ \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_s &= V(S, p) \end{aligned} \right\} \quad (2.83)$$

Maxwell-Relation:

$$\frac{\partial T(S, p)}{\partial p} = \frac{\partial V(S, p)}{\partial S} \quad (2.84)$$

- Freie Enthalpie (oder auch: Gibbsche freie Energie):

Für einfach fluide Systeme: Ersetze S (wie in F) und V (wie in H)

$$G(T, p) = E - T S + p V \quad (2.85)$$

$$dG = -S dT + V dp \quad (2.86)$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial G}{\partial T} &= -S(T, p) \\ \frac{\partial G}{\partial p} &= V(T, p) \end{aligned} \right\}$$

Maxwell-Relation:

$$\frac{\partial S(T, p)}{\partial p} = -\frac{\partial V(T, p)}{\partial T} \quad (2.87)$$

Merk-Schema für einfach fluide Systeme:

In den Ecken finden sich die natürlichen Variablen zu den dazwischen stehenden Potentialen.

p	G	T
H		F
S	E	V

Anmerkung: Weitere extensive Arbeitsvariable kann man hierbei leicht mitberücksichtigen, z.B. $X_2 = N =$ Teilchenzahl. Alle Funktionen und partielle Ableitungen sind dann auch von N abhängig, alle Differentiale erhalten Zusatz-Term μdN .

II.5.3 Entropie-Grundfunktion $S = S(E, \underline{X})$

Wie $E(S, \underline{X})$ extensive Funktion:

$$dS = \frac{dE}{T} - \sum_{i=1}^{m-1} \frac{\xi_i}{T} dX_i \quad (2.88)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{\underline{X}} = \frac{1}{T}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial X_i}\right)_{E, \underline{X} \neq X_i} = -\frac{1}{T} \xi_i \quad (2.89)$$

d.h. speziell: $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E, N} = \frac{1}{T} p \quad (2.90)$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E, V} = -\frac{\mu}{T} \quad (2.91)$$

Konsistenz-Test für $m = 3$: $X_1 = V, X_2 = N$, (vgl. 2.19):

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,N} &= \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N}^{-1} = \\ &= T(E, V, N) = T(E(S, V, N), V, N) = \\ &= T(S, V, N) \end{aligned} \quad (2.92)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,N} &= -\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,N} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N} = \\ &= -T \frac{p}{T} = -p(E, V, N) \end{aligned} \quad (2.93)$$

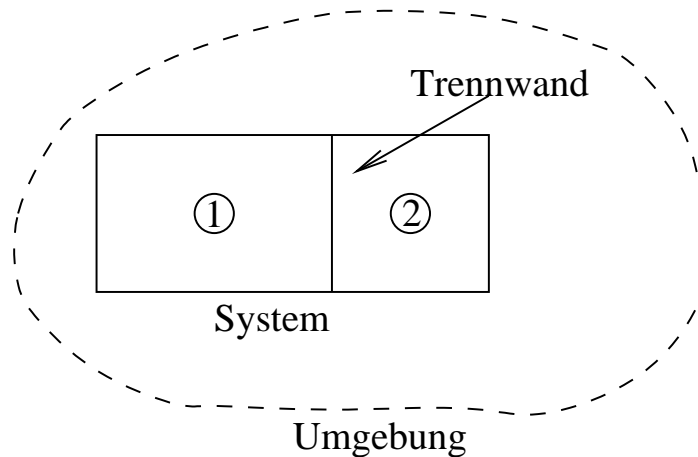
$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{V,S} &= -\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,N} \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V} = \\ &= -T \left(\frac{\mu}{T}\right) = \mu(E, V, N) \end{aligned} \quad (2.94)$$

Entsprechend für weitere extensive Arbeitsvariable X_i .
Auch zur Entropie-Grundfunktion könnte man Legendre-Transformierte einführen.
Diese sind allerdings weniger üblich.

II.6 Modell-Szenarien: Gleichgewicht und Stabilität

Charakterisierung 1. System-Zerlegung:

Grobstruktur: Wie ist das Gesamt-System gegliedert?
Zunächst Aufteilung in "betrachtetes System 0" plus "Umgebung".
System 0 und Umgebung können jeweils weiter unterteilt werden. Auf-
trennung von System 0 z.B. in zwei Untersysteme 1, 2 mit gleichartigen
Variablen.



In diesen Untersystemen lassen sich dann unterschiedliche Zustände und damit ein Ungleichgewicht als Anfangszustand einstellen. So ergibt sich eine größere Anzahl von Parametern, z.B. $(V_1, p_1, T_1; V_2, p_2, T_2)$

2. Trennwand-Modelle:

Die Trennwände definieren die Kopplung zwischen den Subsystemen, d.h. welche Wechselwirkungen (Austauschprozesse) erlaubt sind.

3. Subsystem-Klassen:

Klassifikation der Teilsysteme; z.B. einfach fluide Systeme, magnet. Systeme, nicht-thermische Systeme (nur Arbeitsvariable X_i) etc.

4. Konkretes Subsystem-Modell:

Thermodynamisches Potential explizit gegeben:

Damit Beschreibung des Systems durch detaillierte Gleichungen, z.B. ideale-Gas-Gleichung, Van-der-Waals Gesetz, ...

Ausgleichsvorgang:

Nicht-Glgw. als Ausgangszustand: Es sind verschiedene gleichartige Variable vorhanden. Nach Beseitigung der Hemmung findet ein Ausgleichsvorgang statt, der unter gewissen Zwangsbedingungen stattfinden wird. Solche Zwangsbedingungen sind z.B.:

Volumen konstant,

Temperatur konstant,

Entropie konstant.

Wie erhält man Aussagen über das sich einstellende Gleichgewicht?

Dazu benützt man Extremal-Aussagen, wie z.B. dass die Entropie im Glgw. maximal sein muss.

Es ergeben sich zwei Sätze von Bedingungen:

”Gleichgewichts-Bedingungen”: 1. Ableitung = 0

”Stabilitäts-Bedingungen”: 2. Ableitung > 0 (Min.) oder < 0 (Max.)

Verschiedene Typen von Modellszenarien:

Zunächst abgeschlossen (ohne Umgebung; Fall A), dann Modelle mit Einbettung in verschiedene Umgebungen. (Alle folgenden Modellszenarien beziehen sich auf einfach fluide Systeme.)

II.6.1 Abgeschlossenes System

Modell-Typ A

- "Keine Umgebung": $E_0 = \text{const.}$, $V_0 = \text{const.}$ (Eigentlich erfordert die zweite Randbedingung bereits eine Umgebung = Behälter, vgl. Modell-Typ B)
- Zerlegung:

$$\begin{aligned} S_0(E, V) &= S_1 + S_2 \\ S_\mu &= S_\mu(E_\mu, V_\mu) \quad \text{mit } \mu = 0, 1, 2 \end{aligned} \quad (2.95)$$

Nicht-Glgw. (durch Wand getrennte Untersysteme):

$$\left. \begin{aligned} E_0 &= E_1 + E_2 \\ V_0 &= V_1 + V_2 \end{aligned} \right\} \text{Extensive Grössen} \quad (2.96)$$

- Trennwand-Modell 1:
Nur Energie-Austausch (thermischer Kontakt),

$$dE_0 = dE_1 + dE_2 = 0 \quad (2.97)$$

$$\begin{aligned} S_0 &= S_0(E_1, E_2, V_1, V_2) \\ dS_0 &= \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right)_{V_1} dE_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right)_{V_2} dE_2 + \\ &+ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S_1}{\partial E_1^2} \right)_{V_1} dE_1^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S_2}{\partial E_2^2} \right)_{V_2} dE_2^2 + \\ &+ \dots \end{aligned} \quad (2.98)$$

S maximal im Glgw.: 1. Abl. = 0 und $dE_2 = -dE_1$ (wegen (2.97))

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S_\mu}{\partial E_\mu} \right)_{V_\mu} &= \frac{1}{T_\mu} \\ \Rightarrow \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dE_1 &\stackrel{!}{=} 0 \\ \Rightarrow T_1 &= T_2 \quad \text{Kontaktbedingung} \end{aligned} \quad (2.99)$$

2. Ableitung ≤ 0 :

$$\begin{aligned} dE_2^2 = dE_1^2 &\geq 0 \\ \left(\frac{\partial^2 S_1}{\partial E_1^2} \right)_{V_1} + \left(\frac{\partial^2 S_2}{\partial E_2^2} \right)_{V_2} &\leq 0 \end{aligned} \quad (2.100)$$

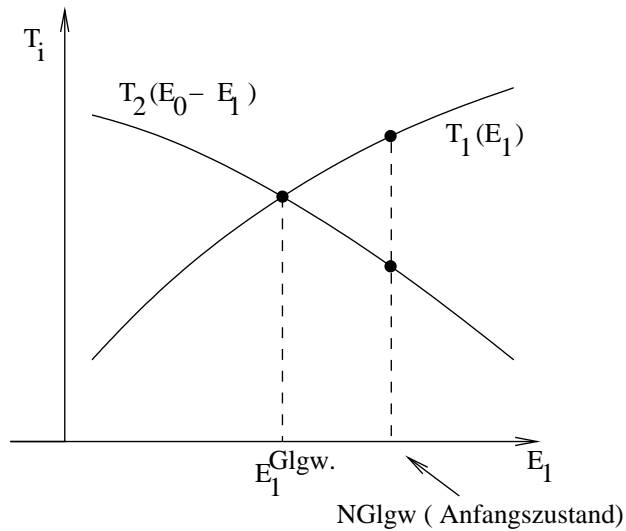
Gilt auch separat für jedes Teilsystem $\mu = 1, 2$. Denn man kann z.B. Teil 1 nochmals unterteilen, diesmal in 2 gleiche Teile:

Verwende (2.100):

$$\begin{aligned}
 S_1 &= 2\bar{S} \\
 E_1 &= 2\bar{E} \\
 \Rightarrow 2 \left(\frac{\partial^2 \bar{S}}{\partial \bar{E}^2} \right)_V &\leq 0 \quad (\text{notw. Stabilitätsbedingung für Teil 0}) \\
 \left(\frac{\partial^2 S_\mu}{\partial E_\mu^2} \right)_{V_\mu} &= \frac{\partial}{\partial E_\mu} \left(\frac{1}{T_\mu} \right)_{V_\mu} = \\
 &= -\frac{1}{T_\mu^2} \left(\frac{\partial T_\mu}{\partial E_\mu} \right)_{V_\mu} \leq 0
 \end{aligned} \tag{2.101}$$

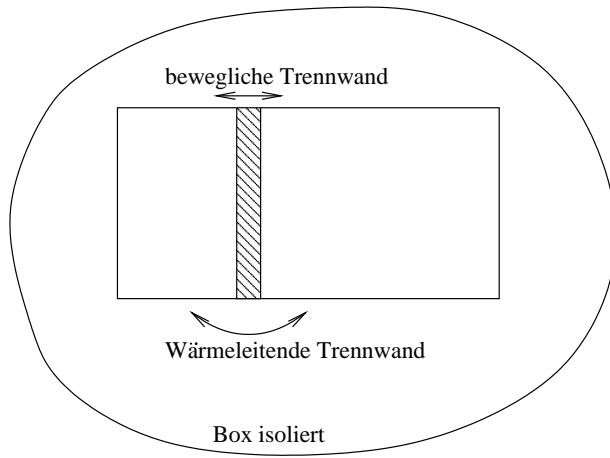
$$\boxed{\left(\frac{\partial T_\mu}{\partial E_\mu} \right)_{V_\mu} \geq 0 \quad \left(\frac{\partial E_\mu}{\partial T_\mu} \right)_{V_\mu} \geq 0 \quad \mu = 1, 2} \tag{2.102}$$

Beispiel: Einstellung des thermischen Gleichgewichts:



- Trennwand-Modell 2:
Energie- und Volumenaustausch,

$$\begin{aligned}
 dE_0 &= dE_1 + dE_2 \\
 dV_0 &= dV_1 + dV_2
 \end{aligned} \tag{2.103}$$



$$S_0 = S_1(E_1, V_1) + S_2(E_2, V_2) \quad (2.104)$$

$$\begin{aligned} dS_0 &= \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right)_{V_1} dE_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right)_{V_2} dE_2 + \\ &+ \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} \right)_{E_1} dV_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2} \right)_{E_2} dV_2 + \\ &+ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S_1}{\partial E_1^2} \right)_{V_1} dE_1^2 + \dots \end{aligned} \quad (2.105)$$

$$(2.106)$$

S maximal: 1. Abl. = 0,

$$\begin{aligned} \Rightarrow \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dE_1 + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) dV_1 &\stackrel{!}{=} 0 \\ \Rightarrow T_1 = T_2 \quad (\text{Wärmekontakt}) \\ p_1 = p_2 \quad (\text{Mechanischer Kontakt}) \end{aligned} \quad (2.107)$$

2. Abl. ≤ 0 (wieder separat für jedes Teilsystem behandelbar):

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 S_\mu}{\partial E_\mu^2} \right)_{V_\mu} dE_\mu^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 S_\mu}{\partial E_\mu \partial V_\mu} \right) dE_\mu dV_\mu + \\ + \left(\frac{\partial^2 S_\mu}{\partial V_\mu^2} \right) dV_\mu^2 \leq 0 \end{aligned} \quad (2.108)$$

Wir unterdrücken den Index μ : Obige Gleichung als Bilinearform geschrieben:

$$(dE, dV) \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \right)_V & \frac{\partial^2 S}{\partial E \partial V} \\ \frac{\partial^2 S}{\partial E \partial V} & \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right)_E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} dE \\ dV \end{pmatrix} = 0 \quad (2.109)$$

⇒ die Koeffizienten-Matrix muss negativ definit sein
 ⇒ negative Eigenwerte ϵ ,

$$\det \begin{pmatrix} a - \epsilon & b \\ b & c - \epsilon \end{pmatrix} = (a - \epsilon)(c - \epsilon) - b^2 = 0$$

$$\Rightarrow \epsilon = +\frac{a+c}{2} \pm \left(\left(\frac{a+c}{2} \right)^2 - (ac - b^2) \right)^{\frac{1}{2}}$$

ϵ negativ:

$$a, c \leq 0 \quad (2.110)$$

$$\frac{a+c^2}{4} - (ac - b^2) \leq \frac{(a+c)^2}{4}$$

$$\Rightarrow ac - b^2 \geq 0 \quad (2.111)$$

$$\left. \begin{array}{l} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \right)_V \leq 0 \\ \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right)_E \leq 0 \end{array} \right\} \quad (2.112)$$

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \right)_V \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right)_E - \frac{\partial^2 S}{\partial E \partial V} \geq 0 \quad (2.113)$$

Aus (2.112) folgt mit (2.90),

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

und mit (2.89),

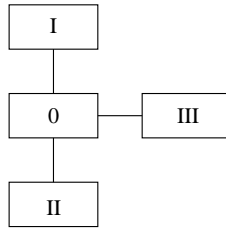
$$\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V = \frac{1}{T}$$

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{p}{T} \right)_E \leq 0 \quad (2.114)$$

$$\frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{1}{p} \right)_V \leq 0 \quad (2.115)$$

II.6.2 System mit Umgebung

Umgebung nun ebenfalls weiter zerlegt in "elementare" Anteile. Die drei Subsysteme I, II, III repräsentieren verschiedene Grundtypen mit ihrer jeweiligen Ankopplungsmöglichkeit an System 0:



I: Wärme-Reservoir:

$$dE_I = T_I dS_I \quad (2.116)$$

II: Volumen-Reservoir:

$$dE_{II} = -p_{II} dV_{II} \quad (2.117)$$

III: Weiteres Arbeits-Reservoir:

$$dE_{III} = dA_{III} \quad (2.118)$$

Das thermodynamische System 0 wird wieder beschrieben durch

$$dE_0 = T_0 dS_0 - p_0 dV_0 \quad (2.119)$$

Das gesamte System ist abgeschlossen; es gilt also:

$$\begin{aligned} dS \geq 0 &\Rightarrow \delta S_0 + \delta S_I \geq 0 \\ dV = 0 &\Rightarrow \delta V_0 + \delta V_{II} = 0 \\ dE = 0 &\Rightarrow \delta E_0 + \delta E_I + \delta E_{II} + \delta E_{III} = 0 \end{aligned} \quad (2.120)$$

$$\begin{aligned} &\Rightarrow \delta E_0 - T_I \delta S_0 + p_{II} \delta V_0 = \\ &= \delta (E_0 - T_I S_0 + p_{II} V_0) \leq -\delta A_{III} \end{aligned} \quad (2.121)$$

Modell-Typ B

- Modell-Umgebung:

Ankopplung von System 0 an I unter der Annahme:

Die im System 0 produzierte Entropie wird an I abgeführt; d.h.

$$\delta S_0 = 0 \Leftrightarrow \delta S_I \geq 0$$

Ankopplung an II: $\delta V_{II} = 0$ (Vgl. Modell-Typ A)

→ Zwangsbedingungen: $V_0 = \text{const.}, S_0 = \text{const.}$

(2.121) mit $\delta S_0 = \delta V_0 = 0$

$$\delta E_0 \leq -\delta A_{III} \quad (\leq 0) \quad (2.122)$$

Bei abgeschaltetem Arbeitsreservoir III: Energie nimmt spontan nicht zu. Im Glgw. ist E_0 minimal!

- Nicht-Glgw.-Zustand: Zusätzliche Aufteilung des Systems "0".
Trennwand-Modell: Entropie- und Volumen-Austausch:

$$\begin{aligned} dV_1 + dV_2 &= 0 \\ dS_1 + dS_2 &= 0 \end{aligned} \quad (2.123)$$

Additivität:

$$\begin{aligned} E_0 &= E_1 + E_2 \\ dE_\mu &= T_\mu dS_\mu - p_\mu dV_\mu \text{ mit } \mu = 1, 2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} dE_0 &= \left(\frac{\partial E_1}{\partial S_1} \right)_{V_1} dS_1 + \left(\frac{\partial E_2}{\partial S_2} \right)_{V_2} dS_2 + \\ &+ \left(\frac{\partial E_1}{\partial V_1} \right)_{S_1} dV_1 + \left(\frac{\partial E_2}{\partial V_2} \right)_{S_2} dV_2 + \\ &+ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E_2}{\partial S_1^2} \right)_{V_1} dS_1^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E_2}{\partial S_2^2} \right)_{V_2} dS_2^2 + \dots \end{aligned} \quad (2.124)$$

E_0 minimal: 1. Abl. = 0

$$\begin{aligned} T_1 &= T_2 \\ p_1 &= p_2 \end{aligned} \quad (2.125)$$

Für jedes Untersystem $\mu = 1, 2$ gilt:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_V &\geq 0 \\ \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V &\geq 0 \end{aligned} \quad (2.126)$$

Entsprechend:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_S &\geq 0 \\ \Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S &\geq 0 \end{aligned} \quad (2.127)$$

Dazu gehört auch noch die "gemischte" Bedingung analog (2.113).

Modell-Typ C

- Modell-Umgebung:
 Ankopplung an I: $\delta S_I \geq 0$, so dass $\delta S_0 = 0$
 Ankopplung an II: "Bad-Näherung":

$$\left(\frac{\partial E_{II}}{\partial V_{II}} \right)_{S_{II}=0} = -p_{II}(V_{II}) \quad (2.128)$$

$V_{II} \rightarrow \infty$ so, dass $p_{II} \approx \text{const.}$

→ Zwangsbedingungen: $S_0 = \text{const.}$, $p_0 = p_{II} = \text{const.}$
 in (2.121):

$$\boxed{\delta(E_0 + p_0 V_0) \equiv \delta H_0 \leq -\delta A_{III} \quad (\leq 0)} \quad (2.129)$$

Bei abgeschaltetem Arbeitsreservoir III: Enthalpie H_0 nimmt spontan nicht zu und hat im Glgw. ein Minimum.

- Nicht-Glgw.-Zustand:
 Zerlegung von System "0":
 Trennwand-Modell: Austausch von Entropie:

$$dS_1 + dS_2 = 0 \quad (2.130)$$

Enthalpie:

$$H_0 = H_1 + H_2 \quad dH_\mu = T_\mu dS_\mu \quad \mu = 1, 2$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow dH_0 &= \left(\frac{\partial H_1}{\partial S_1} \right)_{p_1} dS_1 + \left(\frac{\partial H_2}{\partial S_2} \right)_{p_2} dS_2 + \\ &+ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 H_1}{\partial S_1^2} \right)_{p_1} dS_1^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 H_2}{\partial S_2^2} \right)_{p_2} dS_2^2 + \\ &+ \dots \end{aligned} \quad (2.131)$$

- H_0 minimal: 1. Abl. = 0 $\left(\frac{\partial H_\mu}{\partial S_\mu} \right)_{p_\mu} = T_\mu \Rightarrow T_1 = T_2$
 2. Abl. ≥ 0 (für jedes Teilsystem getrennt)

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2} \right)_p \geq 0 \quad (2.132)$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_p \geq 0} \quad (2.133)$$

Modell-Typ D

- Modell-Umgebung:
Kopplung an II: $\delta V_{II} = 0$
Kopplung an I: "Bad-Näherung"

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial E_I}{\partial S_I} \right)_{V_I = \text{const.}} &= T_I(S_I) & (2.134) \\ S_I &\rightarrow \infty \\ T_I &\approx \text{const.} \end{aligned}$$

→ Zwangsbedingungen: $T_0 = T_I = \text{const.}$ (Thermostat.), $V_0 = \text{const.}$
(2.134)

in (2.121):

$$\boxed{\delta(E_0 - T_0 S_0) \equiv \delta F_0 \leq -\delta A_{III} \quad (\leq 0)} \quad (2.135)$$

Bei abgeschaltetem Arbeitsreservoir III: Freie Energie F_0 nimmt spontan nicht zu. Freie Energie F_0 hat im Glgw. ein Minimum!

- Nicht-Glgw.-Zustand:
Trennwand-Modell: Volumen-Austausch

$$\begin{aligned} dV_1 + dV_2 &= 0 & (2.136) \\ F_0 &= F_1 + F_2 \\ dF_\mu &= -p_\mu dV_\mu \quad \mu = 1, 2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} dF_0 &= \left(\frac{\partial F_1}{\partial V_1} \right)_{T_1} dV_1 + \left(\frac{\partial F_2}{\partial V_2} \right)_{T_2} dV_2 + \\ &+ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 F_1}{\partial V_1^2} \right)_{T_1} dV_1^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 F_2}{\partial V_2^2} \right)_{T_2} dV_2^2 \end{aligned} \quad (2.137)$$

F_0 minimal: 1. Abl. = 0 $\left(\frac{\partial F_\mu}{\partial V_\mu} \right)_{T_\mu} = -p_\mu \rightarrow p_1 = p_2$
2. Abl. ≥ 0 Für jedes Teilsystem gilt:

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T \geq 0 \Rightarrow \boxed{- \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \geq 0} \quad (2.138)$$

"Druck-Zunahme \leftrightarrow Volumen-Abnahme"

Modell-Typ E

- Modell-Umgebung:
Kopplung an I: (Bad-Limit)

Kopplung an II: (Bad-Limit)

→ Zwangsbedingungen: $T_0 = T_I = \text{const.}$, $p_0 = p_{II} = \text{const.}$
in (2.121)

$$\boxed{\delta(E_0 - T_0 S_0 + p_0 V_0) \equiv \delta G_0(T_0, p_0) \leq -\delta A_{III} \quad (\leq 0)} \quad (2.139)$$

Bei abgeschaltetem Arbeitsreservoir III: Freie Enthalpie G_0 hat im Glgw. ein Minimum!

- Nicht-Glgw.-Zustand:
Hier kein Trennwand-Modell. (G ist nur Funktion intensiver Variabler; es können aber nur extensive Größen ausgetauscht werden!)
- Modell-Erweiterung: Zusätzliche extensive Größen: Teilchen-Zahlen.

Anmerkungen:

Stabilitätsbedingungen unter verschiedenen Zwangsbedingungen hergeleitet, die sich operational gegenseitig ausschließen. Da Szenarien frei wählbar, müssen die Bedingungen aber alle gleichzeitig gültig sein.

Die "gemischten" Stabilitätsbedingungen wurden nicht weiter verfolgt. Lassen sich meist auf die anderen Stabilitätsbedingungen zurückführen.

II.6.3 Am System geleistete Arbeit

Literatur: Landau, Lifschitz, Statistische Physik; Jarzynski, Phys. Rev. Lett. 78, 2690 (1997); Liphardt, Science 296, 1832 (2002).

Nach Kap. II.6.2 gelten für die Arbeit A_{III} , welche am System 0 geleistet wird (positives Vorzeichen!), die Ungleichungen:

$$\boxed{\begin{array}{ll} \overline{A_{III}} \geq \Delta E_0 & \text{für } V_0, S_0 = \text{const.} \\ \overline{A_{III}} \geq \Delta H_0 & \text{für } p_0, S_0 = \text{const.} \\ \overline{A_{III}} \geq \Delta F_0 & \text{für } V_0, T_0 = \text{const.} \\ \overline{A_{III}} \geq \Delta G_0 & \text{für } p_0, T_0 = \text{const.} \end{array}}$$

Gleichheitszeichen für reversible Prozessführung. Die Mittelung der Arbeit bezieht sich auf die verschiedenen Wege, auf denen man den Arbeitsprozess vom Anfangs- zum Endzustand durchführen kann.

Die Differenzen, z.B. $\overline{A_{diss}} = \overline{A_{III}} - \Delta E_0$, ist die mittlere dissipierte Arbeit, verbunden mit Entropiezunahme. Die übrige Arbeit wird dazu benutzt, um gewisse Parameter außer den festgehaltenen Größen und damit die entsprechenden thermodynamischen Potentiale zu verändern.

Nahe Glgw. gilt ein Fluktuations-Dissipations-Theorem (Callen, Welton):

$$\overline{A_{diss}} = \beta \sigma_A^2 / 2$$

Dabei ist $\sigma_A^2 = \overline{A_{III}^2} - (\overline{A_{III}})^2$; die Varianz σ_A dient hier also als Maß für die Fluktuationen.

II.7 Zustandsgleichungen

II.7.1 Definitionen

Zustandsgleichungen entstehen aus 1. Ableitungen der Energie-Grundfunktion. Enthalten daher, für sich genommen, nicht mehr die volle Information über das thermodynamische System!

Für einfach fluide Systeme gilt:

$$E = E(S, V) \quad (2.140)$$

$$T(S, V) = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V \quad (2.141)$$

$$p(S, V) = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S \quad (2.142)$$

Aus (2.141) folgt:

$$S = S(T, V)$$

in (2.142) :

$$p(S(T, V), V) = p(T, V) \quad (2.143)$$

”Thermische Zustandsgleichung”

Aus (2.140) folgt:

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

in (2.141):

$$T = T(S(E, V), V) = T(E, V) \quad (2.144)$$

$$E = E(T, V) \quad (2.145)$$

”Kalorische Zustandsgleichung”

$E(T, V)$ ist kein Potential, im Gegensatz zu $E(S, V)$!
Behauptung: Die kalorische + thermische Zustandsgleichungen zusammen legen Grundfunktion $E(S, V)$ bis auf eine Konstante eindeutig fest:

Beweis: Gibbssche Fundamentalform (2.55):

$$TdS = dE(T, V) + p(T, V)dV \quad (2.146)$$

$$dE = \frac{\partial E}{\partial T} dT + \frac{\partial E}{\partial V} dV \quad (2.147)$$

in (2.146):

$$dS = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + p \right] dV \quad (2.148)$$

$$S(T, V) = \int_{T_0, V_0}^{T, V} dS$$

$S(T, V)$ ist also durch $E(T, V)$ und $p(T, V)$ darstellbar. Schließlich:

$$\begin{aligned} S(T, V) &\rightarrow T(S, V) \\ E(T, V) &\rightarrow E(T(S, V), E) = E(S, V) \end{aligned}$$

wie zu beweisen.

Behauptung: Thermische und kalorische Zustandsgleichung sind nicht unabhängig von einander!

Beweis:

$$dS(T, V) = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \quad (2.149)$$

vgl. mit (2.148):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \quad (2.150)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_V + p(T, V) \right] \quad (2.151)$$

Maxwell-Relation:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} &= \partial T \left[\frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + p \right] \right] \stackrel{!}{=} \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \\ &\stackrel{!}{=} \frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \right] \\ \frac{1}{T} \frac{\partial^2 E}{\partial T \partial V} &= -\frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + p \right] + \frac{1}{T} \frac{\partial^2 E}{\partial T \partial V} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \end{aligned}$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p(T, V)} \quad (2.152)$$

Linke Seite bestimmt sich aus kalorischer Zustandsgleichung, rechte Seite aus thermischer.

Für allgemeine thermodynamische Systeme lautet die Energie-Grundfunktion:

$$\begin{aligned} E &= E(S, \underline{X}) \\ T &= \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{\underline{X}} = T(S, \underline{X}) \\ \xi_j &= \left(\frac{\partial E}{\partial X_j}\right)_{\underline{X} \neq X_j} = \xi_j(S, \underline{X}) \quad j = 1, 2, \dots, m-1 \end{aligned}$$

$$\begin{array}{l} \text{Thermische Zustandsgl.:} \\ \text{Kalorische Zustandsgl.:} \end{array} \quad \boxed{\begin{array}{l} \xi_j = \xi_j(T, \underline{X}) \\ E = E(T, \underline{X}) \end{array}} \quad (2.153)$$

Es gibt so viele Zustandsgleichungen, wie die Grundfunktion Variable hat (= Makro-Dimension m). Sie sind zusammen äquivalent der Grundfunktion.

Die Zustandsgleichungen sind (für jedes j) eingeschränkt durch:

$$-\frac{\partial E(T, \underline{X})}{\partial X_j} = T \frac{\partial \xi_j(T, \underline{X})}{\partial T} - \xi_j(T, \underline{X}) \quad (2.154)$$

Beweis wie oben im Fall des einfach fluiden Systems, sowie durch die Maxwell-Bedingungen:

$$\frac{\partial \xi_k}{\partial X_j} = \frac{\partial \xi_j}{\partial X_k} \quad (2.155)$$

II.7.2 Konkrete Modelle

Ideales Gas:

Für genügend hohe Temperaturen und/oder genügend niedrige Dichten verhält sich Materie wie ein ideales Gas. Dafür findet man als thermische Zustandsgleichung (Boyle-Mariotte-Gesetz):

$$p V = f(T) = \text{“empirische Temperatur”} \quad (2.156)$$

bzw. als kalorische Zustandsgleichung

$$E = E(T) \quad (2.157)$$

Die innere Energie hängt also nicht vom Volumen V ab!

Mit (2.157) in Gleichung (2.152) eingesetzt:

$$T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p = 0$$

Mit (2.156) in Gleichung (2.152) (wobei $f' = 1$. Ableitung):

$$\begin{aligned} \frac{T f'(T)}{V} - \frac{f(T)}{V} &= 0 \\ \Rightarrow \frac{f'(T)}{f(T)} &= \frac{1}{T} \\ \Rightarrow f(T) &= \text{const. } T \end{aligned}$$

Man findet für $E(T)$:

$$\boxed{E(T) = \frac{r}{2} N k_B T} \quad (2.158)$$

N = Molekülzahl

k_B = 1.381×10^{-23} Joule / K (Boltzmann-Konst.)

r = 3 (1-atomiges Gas)

r = 5 (2-atomiges Gas)

$N k_B$ = $\mu L k_B = \nu R$

L = Loschmidtsche Zahl = 6×10^{23} Atome(Moleküle) / Mol

ν = Molzahl

R = Gaskonstante = 8,314 Joule/(K*Mol)

$$\boxed{p V = N k_B T = \nu R T} \quad (2.159)$$

Aus beiden Zustandsgleichungen zusammen lässt sich die Grundfunktion $E(S, V)$ rekonstruieren.

Van der Waals-Gas:

Thermische Zustandsgleichung (a, b Parameter):

$$\boxed{\left(p + \frac{a \nu^2}{V^2} \right) (V - \nu b) = \nu R T} \quad (2.160)$$

Zugehörige kalorische Zustandsgleichung:

$$E(T, V) = C_V T - \frac{a}{V} + \text{const.}$$

(C_V = spezifische Wärme.) Auch damit Rekonstruktion der Grundfunktion möglich!

Weitere Beispiele für thermische Zustandsgleichungen:

Isotropes thermoelastisches Material:

$$\sigma_{\alpha\beta} = 2 \mu_0 \epsilon_{\alpha\beta} + \lambda_0 \sum_{\gamma} \epsilon_{\gamma\gamma} \sigma_{\alpha\beta} - m_0 \sigma_{\alpha\beta} (T - T_0) \quad (2.161)$$

σ = Cauchy-Spannungstensor

ϵ = Verzerrungstensor

λ_0, μ_0 = elast. Konstanten

m_0, T_0 = Parameter

Hohlraum-Strahlung:

$$p = \frac{1}{3} b T^4 \quad (2.162)$$

b = Konstante

Paramagnetika: (C = Konstante, \underline{M} = Magnetisierung, \underline{B} = Magnetfeld)

$$\underline{M} = \frac{C}{T} \underline{B} \quad \text{Curie-Gesetz} \quad (2.163)$$

Ferromagnetika: (C, ϑ = Konstanten)

$$\underline{M} = \frac{C}{T - \vartheta} \underline{B} \quad \text{Curie-Weiss-Gesetz} \quad (2.164)$$

Ferroelektrika: (C', ϑ' = Konstanten, \underline{P} = Polarisierung, \underline{E} = elektr. Feld)

$$\underline{P} = C' (T - \vartheta')^{-1} \underline{E} \quad (2.165)$$

II.8 Antwortfunktionen

Antwortfunktionen darstellbar als 2. Ableitungen eines thermodynamischen Potentials.

Beschreiben Reaktion des Systems auf Zustandsänderungen. Diese Änderungen im (mehrdimensionalen!) Zustandsraum sind meist eingeschränkt durch gewisse Zwangsbedingungen. Hier sind typische Fälle für einfach fluide Systeme:

II.8.1 Isochore spezifische Wärme

Prozessführung unter $\delta V = 0$, betrachte

$$\delta Q = C_V \delta T \quad (2.166)$$

Unter Verwendung der freien Energie $F(T, V)$ mit

$$S(T, V) = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad (2.167)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right) dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right) dV$$

$$\bar{d}Q = T dS = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT \quad (2.168)$$

$$(2.169)$$

$$\boxed{C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V} \quad (2.170)$$

Andererseits (Gibbssche Fundamentalform):

$$\bar{d}Q = T dS = dE(S, V) + p dV$$

Variablensubstitution:

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

Mit $dV = 0$ also

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT$$

Somit ist

$$\bar{d}Q = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT$$

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \quad (2.171)$$

Aus (2.171) und mit kalorischer Zustandsgleichung für ideales Gas:

$$E = \frac{r}{2} N k_B T$$

$$C_V = \frac{r}{2} N k_B = \text{const.} \quad (2.172)$$

II.8.2 Isobare spez. Wärme

Prozessführung unter $\delta p = 0$, betrachte

$$\delta Q \equiv C_p \delta T \quad (2.173)$$

Freie Enthalpie, $G(T, p)$, mit

$$\begin{aligned} S(T, p) &= - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \\ V(T, p) &= \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \\ dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp \end{aligned}$$

Mit $\delta p = 0$ wird also

$$\bar{d}Q = T dS = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT \quad (2.174)$$

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p \quad (2.175)$$

Andererseits (Gibbssche Fundamentalbeziehung):

$$\bar{d}Q = T dS = dE(S, V) + p dV \quad (2.176)$$

Variablensubstitution:

$$\begin{aligned} E(S(T, p), V(T, p)) &= E(T, p) \\ dV &= \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT \\ C_p &= \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \end{aligned} \quad (2.177)$$

Der zweite Term beschreibt den Einfluss der Volumenarbeit (notwendig zur Druckerhaltung). Der gesamte Ausdruck lässt sich weiter umformen:

Variablen-Trafo: $(x, y) \rightarrow (r, y)$, Gl. (2.26)

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_r &= \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_r + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x \\ \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p &= \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \end{aligned} \quad (2.178)$$

$$C_p = C_V + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \underbrace{\left[p + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T\right]}_{\Rightarrow \text{Gl. (2.152)} = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}$$

$$\boxed{C_p = C_V + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p} \quad (2.179)$$

$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ aus thermischer Zustands-Gl., $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ aus $V(T, p)$ über $p(T, V)$.

Ideales Gas:

$$\begin{aligned} p(T, V) &= \frac{Nk_B T}{V} \\ \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V &= \frac{Nk_B}{T} \\ \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p &= \frac{Nk_B}{p} \end{aligned}$$

$$\boxed{C_p - C_V = Nk_B \equiv \nu R} \quad (2.180)$$

II.8.3 Isotherme Kompressibilität

Prozessführung unter $\delta T = 0$, betrachte:

$$\frac{\delta V}{V} \equiv -K_T \delta p \quad (2.181)$$

Freie Enthalpie $G(T, p)$ mit

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V(T, p)$$

$$\boxed{K_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T} \quad (2.182)$$

Ideales Gas:

$$\begin{aligned} \frac{\partial V}{\partial p} &= -\frac{k_B N T}{p^2} \\ K_T &= \frac{k_B N T}{V p^2} = \frac{1}{p} \end{aligned} \quad (2.183)$$

II.8.4 Isentropische Kompressibilität

Adiabatisch: Kein Wärmeaustausch, $\Delta Q = 0$, kein Teilchen-Austausch.

Reversibel: $\Delta S^{rev} = \Delta Q/T$.

Isentropisch: $\Delta S = 0$; heißt also adiabatisch + reversibel! Betrachte also, unter konstanter Entropie:

$$\frac{\delta V}{V} = -K_S \delta p \quad (2.184)$$

Enthalpie: $H(S, p)$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V(S, p)$$

$$K_s = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S$$

$$\boxed{K_s = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial p^2}\right)_S} \quad (2.185)$$

II.8.5 Isobarer Ausdehnungskoeffizient

Prozessführung unter $\delta p = 0$, betrachte:

$$\frac{\delta V}{V} = \alpha \delta T \quad (2.186)$$

Wieder unter Verwendung der freien Enthalpie,

$$\boxed{\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p}\right)} \quad (2.187)$$

Ideales Gas:

$$\frac{\partial V}{\partial T} = \frac{k_B N}{p}$$

$$\boxed{\alpha = \frac{k_B N}{pV} = \frac{1}{T}} \quad (2.188)$$

II.8.6 Isochorer Spannungskoeffizient

Prozessführung unter $\delta V = 0$:

$$\frac{\delta p}{p} = \kappa \delta T \quad (2.189)$$

$$\kappa = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (2.190)$$

Freie Energie $F(T, V)$:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -p(T, V)$$

$$\boxed{\kappa = -\frac{1}{p} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} \right)} \quad (2.191)$$

Stabilitätsbedingungen:

Die bisher abgeleiteten Stabilitätsbedingungen lassen sich auch über Antwortfunktionen formulieren:

$$\boxed{\begin{array}{l} (2.126) : \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V \geq 0 \quad \Rightarrow \quad C_V > 0 \quad (T \geq 0) \\ (2.133) : \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_p \geq 0 \quad \Rightarrow \quad C_p \geq 0 \quad (T \geq 0) \\ (2.138) : \quad - \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \geq 0 \quad \Rightarrow \quad K_T \geq 0 \\ (2.127) : \quad - \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S \geq 0 \quad \Rightarrow \quad K_S \geq 0 \end{array}} \quad (2.192)$$

Beispiel: Ideales Gas:

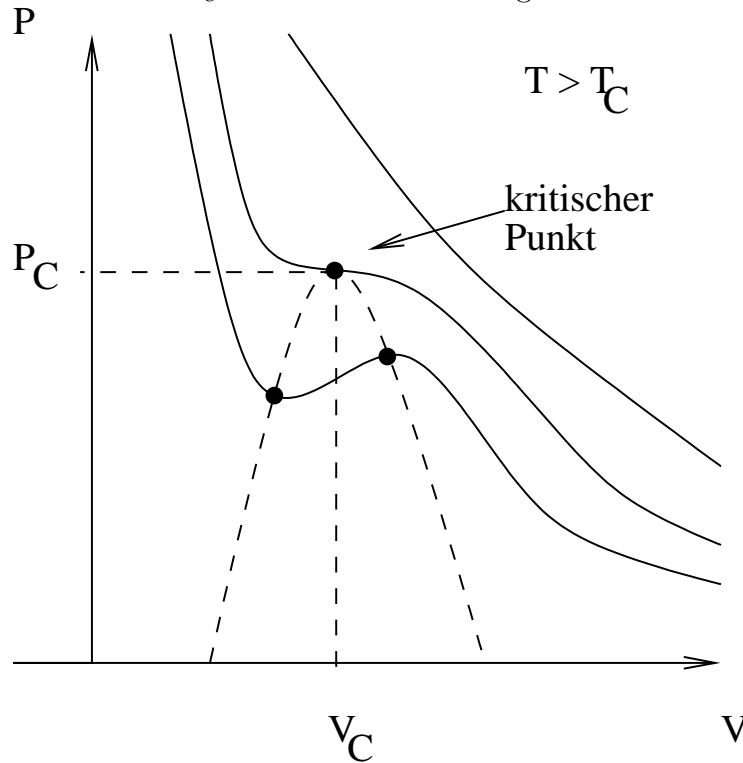
Sämtliche Bedingungen der Gl. (2.192) erfüllt! Modellsystem ist stabil.

Beispiel: Van der Waals - Gas:

Gl. (2.160)

$$p V^3 - p \nu b V^2 + a \nu^2 V - a \nu^3 b - \nu R T V^2 = 0 \quad (2.193)$$

Zu festem p und für $T < T_C$ existieren drei Lösungen für V :



\Rightarrow unterhalb T_C gibt es Bereiche im PV-Diagramm mit $K_T < 0$.
 \Rightarrow "Volumenartiger Phasenübergang"!

II.9 Thermodynamische Prozesse

Typen:

- Quasistationär: Folge von Glgw.-Zuständen; "unendlich langsame" Zustandsänderungen.
Bahnkurve im Zustandsraum des Systems.
- Reversibel: = Quasistationär + Glgw. auch zwischen System + Umgebung zu jedem Augenblick.
Geringes Ungleichgewicht definiert die Richtung des Prozesses. Umkehrbar.
Gesamtentropie System und Umgebung bleibt erhalten.
- Irreversibel: Gesamtentropie von System + Umgebung nimmt zu. Mit Methoden der Glgw.-Thermodynamik i.a. nicht behandelbar.

Wir beschränken uns auf einfach fluide Systeme: 2-dimensionaler Zustandsraum.

II.9.1 Quasistationäre Prozessführung

Bahnkurve im Zustandsraum (V, T) definiert durch $\pi(V, T) = \text{const.}$ Also, z.B.,

$$V = V(T) \quad (2.194)$$

$$S = S(T, V(T)) \quad (2.195)$$

Spezifische Wärme für Prozess π :

$$\text{(Analog)} \quad C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad (2.196)$$

$$C_\pi \equiv T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_\pi = T \frac{\partial}{\partial T} S(T, V(T)) \quad (2.197)$$

Umformung über die Entropie-Grundfunktion, $S = S(E, V)$:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_\pi = \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V}_{1/T} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_\pi + \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E}_{p/T} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_\pi \quad (2.198)$$

Wechsel der Variablen gemäß (2.26) mit $(T, \pi) \rightarrow (T, V)$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_\pi = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_\pi$$

$$\boxed{C_\pi = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_\pi} \quad (2.199)$$

Speziell:

$\pi = V = \text{const.}$

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \quad (2.200)$$

$\pi = p = \text{const.}$

$$C_p = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (2.201)$$

(2.201):

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + p = \frac{C_p - C_V}{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p} \quad (2.202)$$

$$C_\pi = C_V + \frac{C_p - C_V}{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_\pi} \quad (2.203)$$

Nochmaliger Variablen-Wechsel: $(V, \pi) \rightarrow (V, p)$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_\pi = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_\pi \quad (2.204)$$

Nenner von Gl. (2.203):

$$= 1 + \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V}_{(2.19) - \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_\pi$$

$$\boxed{C_\pi = C_V + \frac{C_p - C_V}{1 - \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_\pi}} \quad (2.205)$$

Polytroper Prozess

Ein Prozess π heißt polytrop, wenn die ihm zugeordnete Wärme C_π konstant ist. Leicht allgemein zu behandeln für ideales Gas: Hier ist $C_p = \text{const.}$, $C_V = \text{const.}$ und damit muss gelten

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_\pi \equiv \nu \stackrel{!}{=} \text{const.} \quad (2.206)$$

$$V = \frac{NkT}{p} \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{V}{p} \quad (2.207)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_\pi = -\nu \frac{p}{V} \quad (2.208)$$

Lösung der DGL durch Variablentrennung ($K = \text{Konstante}$):

$$\int \frac{dp}{p} = -\nu \int \frac{dV}{V}$$

$$\ln p = -\nu \ln V + \ln K$$

$$\boxed{p V^\nu = K} \quad (2.209)$$

(2.207) + (2.208) in (2.205):

$$\boxed{C_\pi = C_V + \frac{C_p - C_V}{1 - \nu}} \quad (2.210)$$

(a) Isobar:

$\nu = 0$:

$$C_\pi = C_p \quad (2.211)$$

(2.209):

$$p = \text{const.}$$

(b) Isotherm:

 $\nu = 1$:

$$C_\pi = \infty \quad (2.212)$$

$$p V = \text{const.}$$

$$dQ \neq 0$$

$$dT = 0$$

(2.213)

(c) Isochor:

 $\nu = \infty$:

$$C_\pi = C_V \quad (2.214)$$

(2.208):

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_\pi = 0$$

$$\Rightarrow V = \text{const.}$$

(d) Isentrop ("adiabatisch"):

$$\nu = \frac{C_p}{C_V} = \gamma$$

$$C_\pi = 0 \quad (2.215)$$

$$dQ = 0$$

$$\rightarrow dS = 0$$

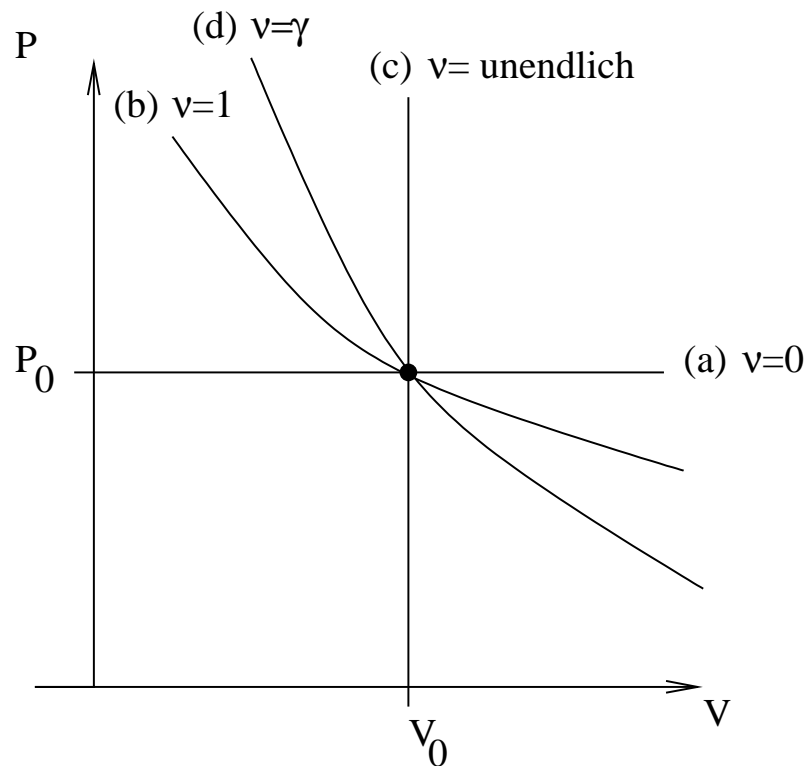
(2.209):

$$\boxed{p V^\gamma = \text{const.}} \quad (2.216)$$

Üblicherweise als Adiabatengleichung bezeichnet. Alternative Formulierungen:

$$\begin{aligned} p V &= N k T \\ T V^{(\gamma-1)} &= \text{const.} \end{aligned} \quad (2.217)$$

$$\begin{aligned} p^{\frac{1}{\gamma}} V &= \text{const.} \\ p^{\frac{1}{\gamma}-1} T &= \text{const.} \end{aligned} \quad (2.218)$$

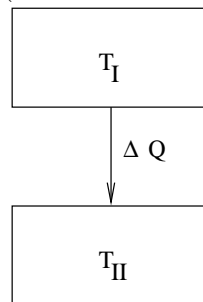


II.9.2 Reversible Ersatz-Prozesse

Kann man selbst für irreversible Prozesse ΔS berechnen?

Unter Umständen ja: Man nutzt aus, dass S Zustandsfunktion ist.

Beispiel: Direkter Bad-Kontakt (Wärme-Austausch ΔQ):

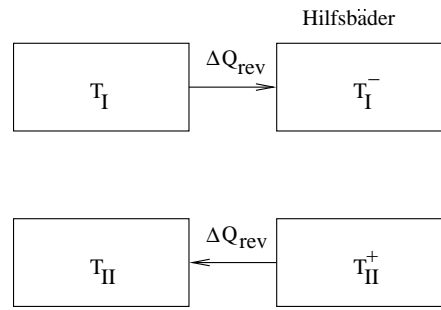


$$T_I > T_{II}$$

$$\Delta S = ?$$

Beachte: Es wird angenommen, dass die beiden Bäder annähernd ihre Ausgangstemperatur behalten.

Reversibler Ersatz-Prozess (Umweg über zwei Hilfsbäder mit jeweils geringem Ungleichgewicht, $T_I > T_I^-$ bzw. $T_{II} < T_{II}^+$):



$$S'_I = S_I - \frac{\Delta Q^{\text{rev.}}}{T_I}$$

$$S'_{II} = S_{II} + \frac{\Delta Q^{\text{rev.}}}{T_{II}}$$

$$\Rightarrow \Delta S = \Delta Q^{\text{rev.}} \left(\frac{1}{T_{II}} - \frac{1}{T_I} \right) > 0$$

Dabei wurde identifiziert: $\Delta Q = \Delta Q^{\text{rev.}}$.

Für System + Ersatz-Umgebung gilt dabei:

$$\Delta S_{\text{total}} = 0$$

Der Ersatz-Prozess ist äquivalent dem irreversiblen Prozess nur bezüglich der Endzustände, nach hinlänglichem Zuwarten. Vorübergehend führt der reale Prozess durch inhomogene Nicht-Glgw.-Zustände, die hier unbehandelbar bleiben müssen.

II.10 Thermodynamische Maschinen

II.10.1 Maximaler Wirkungsgrad

Definition Kreisprozess

Betrachte wieder 2-dimensionalen Zustandsraum $\{S, X_1\}$, $X_1 =$ Arbeitsvariable. Prozess definiert durch:

$$\begin{aligned} \pi(S, X_1) &= \text{const.} \\ \Rightarrow S(X_1) \text{ Bahn} & \\ E(S(X_1), X_1) & \end{aligned} \quad (2.219)$$

unter der Bedingung:

$$\left. \begin{aligned} \oint dE &= 0 \\ \oint dS &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (2.220)$$

Maschine:

Physikalisches System, in dem wiederholbare Vorgänge ohne Strukturänderungen

des Systems ablaufen können (“Zyklen”).

Thermodynamische Maschine:

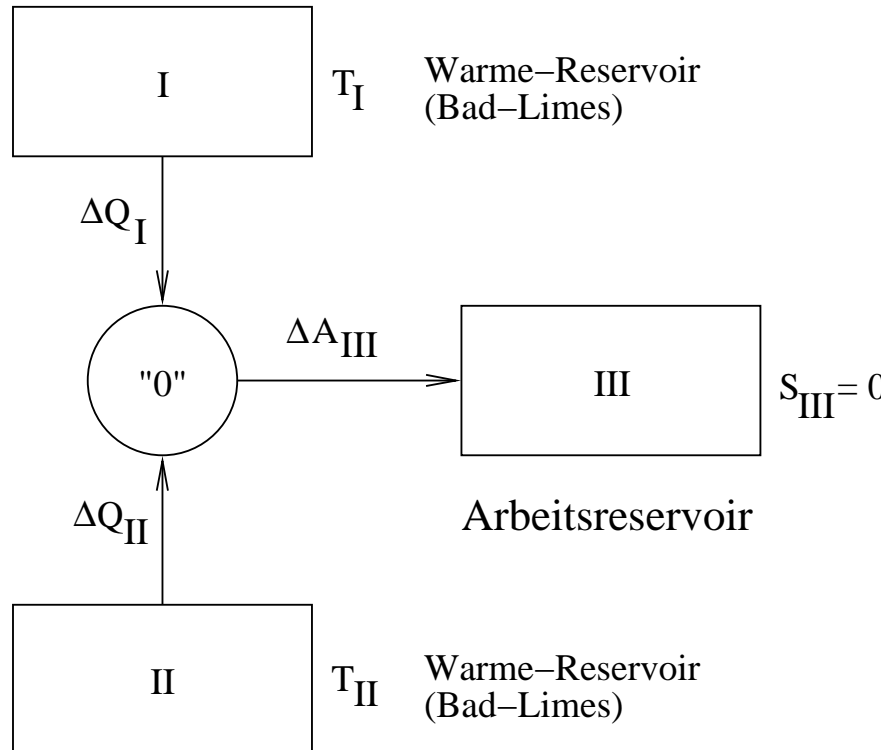
Thermodynamisches Objektsystem + Reservoir

Bewirkt periodische Umwandlungen von Wärme in (mechanische, magnetische,...)

Arbeit bzw. umgekehrt.

Maschine erfordert Nicht-Glgw. zwischen Untersystemen der Umgebung, sonst
”passiert” nichts! Am einfachsten realisierbar durch getrennte Bäder.

System und Umgebung



System “0” = zykl. arbeitende Maschine.

Umgebungsmodell: (2.116):

$$T_I > T_{II} \quad (2.221)$$

$$dE_I = T_I dS_I \equiv -dQ_I$$

$$dE_{II} = T_{II} dS_{II} = -dQ_{II} \quad (2.222)$$

(2.118):

$$dE_{III} = dA_{III} \quad (2.223)$$

(2.119):

$$dE_0 = \bar{d}Q_0 + \bar{d}A_0 \quad (2.224)$$

Zyklizität: (2.220)

$$\boxed{\Delta E_0 = \Delta S_0 = 0} \quad (2.225)$$

Bilanz-Gleichungen (pro Zyklus)

- Energie:

$$\Delta E_0 + \Delta E_I + \Delta E_{II} + \Delta A_{III} = 0 \quad (2.226)$$

(2.225), (2.222) in (2.226):

$$\boxed{\Delta Q_I + \Delta Q_{II} = \Delta A_{III}} \quad (2.227)$$

- Entropie:

$$\Delta S_0 + \Delta S_I + \Delta S_{II} \geq 0 \quad (2.228)$$

(2.225) in (2.228):

$$\Delta S_I + \Delta S_{II} \geq 0$$

(2.222):

$$\boxed{\frac{\Delta Q_I}{T_I} + \frac{\Delta Q_{II}}{T_{II}} \leq 0} \quad (2.229)$$

Daraus folgt:

$$\frac{\Delta Q_I}{T_I} - \frac{\Delta Q_I}{T_{II}} + \frac{\Delta Q_I}{T_{II}} + \frac{\Delta Q_{II}}{T_{II}} = \left(\frac{1}{T_I} - \frac{1}{T_{II}}\right)\Delta Q_I + \frac{\Delta A_{III}}{T_{II}} \leq 0$$

$$\boxed{\Delta A_{III} \leq \Delta Q_I \left(1 - \frac{T_{II}}{T_I}\right)} \quad (2.230)$$

- Darstellung von ΔA_{III} (pro Zyklus):

Es gilt (siehe obige Skizze),

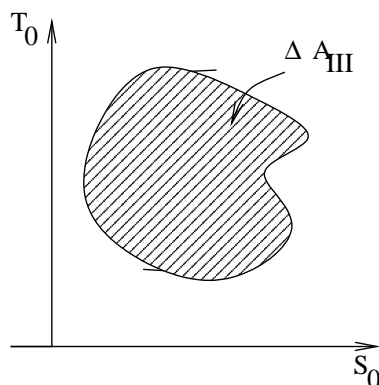
$$\Delta A_{III} = -\Delta A_0 \quad (2.231)$$

Wegen (2.225), (2.224):

$$\Delta Q_0 + \Delta A_0 = 0$$

und damit

$$\begin{aligned} \Delta A_{III} &= -\Delta A_0 = \\ &= -\sum_i \oint \underbrace{\xi_i^0}_{\Rightarrow \oint P_0 dV_0} dX_i^0 = \\ &= \oint T_0 dS_0 \end{aligned} \quad (2.232)$$



Anmerkung: Perpetuum mobile 3. Art (Landsberg, J. Phys. A 10, 1773 (1977)): Für $T_I < 0$ ist 2. Reservoir nicht nötig. Aus (2.229) folgt dann, dass $\frac{\Delta Q_I}{T_I} < 0$ und $\Delta Q_I = \Delta A_{III} > 0$.

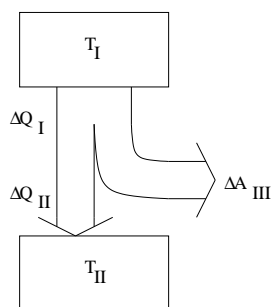
Wirkungsgrad

Definition abhängig von der Aufgabe der Maschine. "Gewinn" verglichen mit "Aufwand".

- Wärmekraftmaschine
Umwandlung von Wärme aus dem Reservoir der höheren Temperatur in Arbeit.

$$\Delta A_{III} > 0$$

$$\Delta Q_I > 0$$

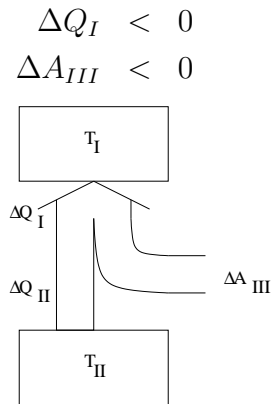


$$\eta = \frac{\Delta A_{III}}{\Delta Q_I} \leq \left(1 - \frac{T_{II}}{T_I}\right) \leq 1 \quad (2.233)$$

Gleichheitszeichen auch links für reversible Prozessführung. η heißt Carnot-Wirkungsgrad und ist universell. ΔA_{III} ist dagegen nicht universell.

Es ist unmöglich, Wärme vollständig in Arbeit umzuwandeln. Grund: Energie *und* Entropie-Bilanz zu erfüllen!

- Wärmepumpe
Umwandlung von Arbeit in Wärme der höheren Temperatur (I).

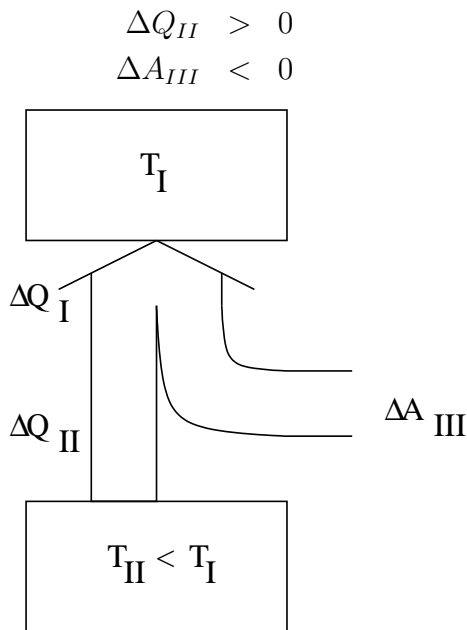


$$\eta' = \frac{\Delta Q_I}{\Delta A_{III}} \tag{2.234}$$

$$\eta' \leq \frac{1}{1 - \frac{T_{II}}{T_I}} = \frac{T_I}{T_I - T_{II}} \geq 1 \tag{2.235}$$

Links gilt Gleichheitszeichen für reversible Prozessführung.

- Kältemaschine
Umwandlung von Arbeit zum Entzug von Wärme aus dem kalten Reservoir II.



$$\eta'' = -\frac{\Delta Q_{II}}{\Delta A_{III}} = -\frac{1}{1 + \frac{\Delta Q_I}{\Delta Q_{II}}} \tag{2.236}$$

$\Delta Q_I < 0$ und Gl. (2.228):

$$\frac{\Delta Q_I}{\Delta Q_{II}} \leq -\frac{T_I}{T_{II}} \quad (2.237)$$

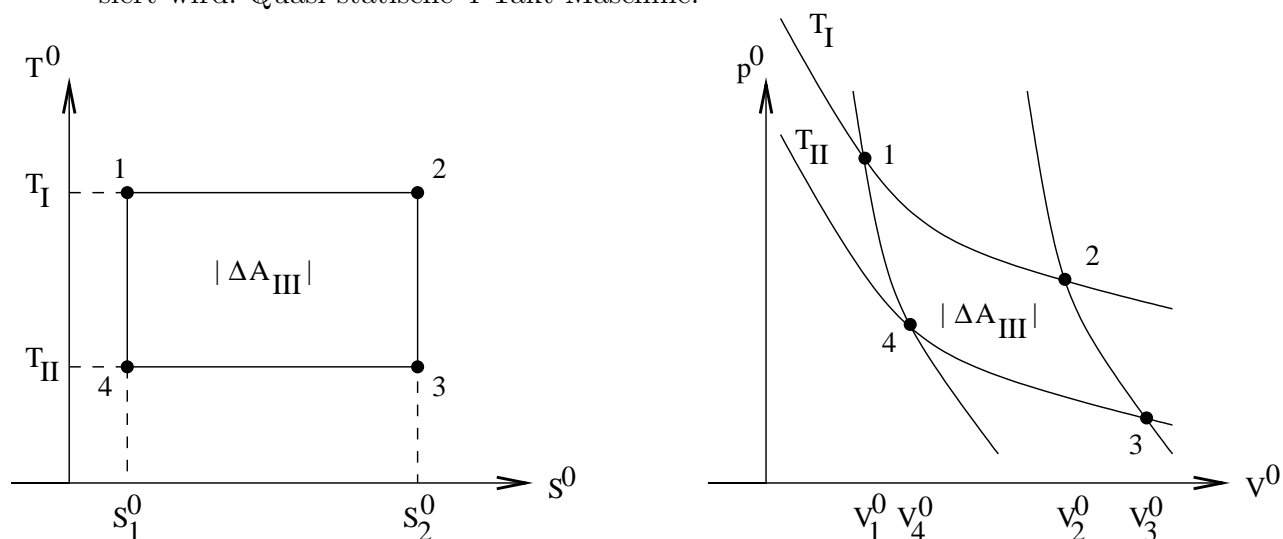
$$\boxed{\eta'' \leq \frac{T_{II}}{T_I - T_{II}} > 0} \quad (2.238)$$

Anmerkung:

- $T_I \rightarrow T_{II}$: η'' kann sehr groß werden!
- Die Carnot-Wirkungsgrade gelten nur für Umwandlungen zwischen Wärme und Arbeit. Zum Beispiel nicht für Brennstoffzelle (chem. Arbeit \leftrightarrow elektr. Arbeit) oder mechan. \leftrightarrow mechan. Energie-Umwandlungen.

II.10.2 Carnot-Zyklus

Spezielle Prozess-Führung, welche durch den Carnot-Wirkungsgrad charakterisiert wird. Quasi-statische 4-Takt-Maschine.



Reversible Prozessführung (Wärmekraftmaschine):

- 1 \rightarrow 2 Isotherme (Kontakt mit Reservoir I)
- 2 \rightarrow 3 Adiabate (Abkühlung bis auf $T_0 = T_{II}$)
- 3 \rightarrow 4 Isotherme (Kontakt mit Reservoir II)
- 4 \rightarrow 1 Adiabate (Erwärmung bis auf $T_0 = T_I$)

Anmerkung: Erste beide Schritte = Expansion, letzte beide Schritte = Kompression.

Die Adiabaten-Stücke müssen genau eingestellt werden (durch Festlegung der Anfangs- bzw. Endvolumina) damit die erreichte Temperatur mit der im nächsten

Schritt angekoppelten Bad-Temperatur übereinstimmt. Sprünge in der Temperatur führen sonst notwendig zu Irreversibilitäten!

Explizite Rechnung für ideales Gas als Arbeitssubstanz (1 Mol):

(Vgl. G. Kluge, G. Neugebauer, Grundl. der Thermodynamik, p. 82 ff.)

Ideales Gas: E hängt nur von T ab; auf Isothermen ist daher $\Delta E = 0$. Wir betrachten jeden der 4 Takte einzeln. Daraus ergibt sich dann die Gesamtbilanz für einen Zyklus.

Schritt 1-2:

$$E_{12}^0 = \int_1^2 dE^0 = Q_{12}^0 + A_{12}^0 = 0 \quad (2.239)$$

$$A_{12}^0 = \int_1^2 p^0 dV^0 = -RT_1 \int_1^2 \frac{dV^0}{V_0} = -RT_I \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (2.240)$$

Schritt 2-3:

$$E_{23}^0 = A_{23}^0 = - \int_{V_2^0}^{V_3^0} p_0 dV^0 \quad (2.241)$$

Adiabaten-Gl. (2.216):

$$p_2^0 (V_2^0)^\gamma = p_3^0 (V_3^0)^\gamma \equiv K = \text{const.} \quad (2.242)$$

$$A_{23}^0 = -\frac{R}{1-\gamma} (T_{II} - T_I) = -c_v (T_I - T_{II}) \quad (2.243)$$

Schritt 3-4 (analog 1 - 2):

$$E_{34}^0 = Q_{34}^0 + A_{34}^0 = 0 \quad (2.244)$$

$$A_{34}^0 = RT_{II} \ln \frac{V_3^0}{V_4^0} \quad (2.245)$$

Schritt 4-1 (analog 2 - 3):

$$A_{41}^0 = c_v (T_I - T_{II}) \quad (2.246)$$

Pro Zyklus ist also die Arbeit:

$$A^0 = A_{12}^0 + A_{23}^0 + A_{34}^0 + A_{41}^0$$

Beiträge der Adiabaten (2 - 3, 4 - 1) heben sich weg:

$$A^0 = -RT_I \ln \frac{V_2^0}{V_1^0} + RT_{II} \ln \frac{V_3^0}{V_4^0} \quad (2.247)$$

Mit (2.242):

$$\begin{aligned} T_I (V_2^0)^{\gamma-1} &= T_{II} (V_3^0)^{\gamma-1} \\ T_I (V_1^0)^{\gamma-1} &= T_{II} (V_4^0)^{\gamma-1} \\ \Rightarrow \frac{V_2^0}{V_1^0} &= \frac{V_3^0}{V_4^0} \end{aligned} \quad (2.248)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow A^0 &= -R(T_I - T_{II}) \ln \frac{V_2^0}{V_1^0} \\ \eta &= \frac{|A^0|}{Q_{12}} = 1 - \frac{T_{II}}{T_I} \end{aligned} \quad (2.249)$$

Die Arbeit A^0 lässt sich auch als Fläche im T/S -Diagramm darstellen (vgl. obige Skizze): Da

$$A^0 = A_{34}^0 + A_{12}^0 = -Q_{34}^0 - Q_{12}^0$$

folgt

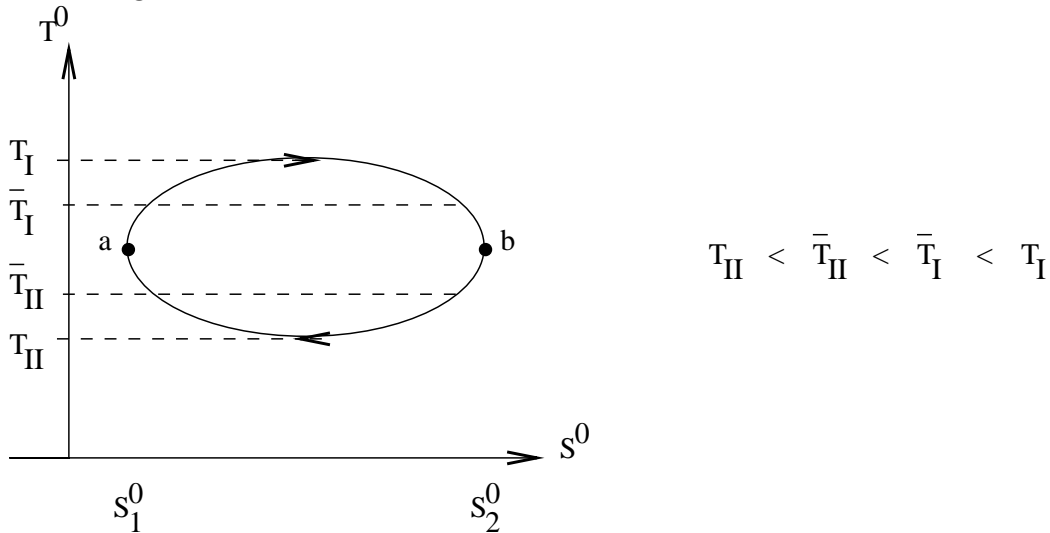
$$A^0 = -T_{II} \Delta S_{12}^0 + T_I \Delta S_{12}^0 = (T_I - T_{II}) \Delta S_{12}$$

Mit $\Delta S_{12} < 0$ ist also $\Delta A_{III} = -A^0 > 0$.

Wärmepumpe bzw. Kältemaschine: Umgekehrte Laufrichtung (4 - 3 - 2 - 1).

Ergänzung: Beliebiger Kreisprozess (einfach fluide Systeme)

T - S - Diagramm:



$$\Delta Q_{ab}^0 = \int_a^b T dS = (\text{Mittelwertsatz}) (S_2^0 - S_1^0) \times \bar{T}_I$$

$$\Delta Q_{ba}^0 = \int_b^a T dS = (\text{Mittelwertsatz}) (S_1^0 - S_2^0) \times \bar{T}_{II}$$

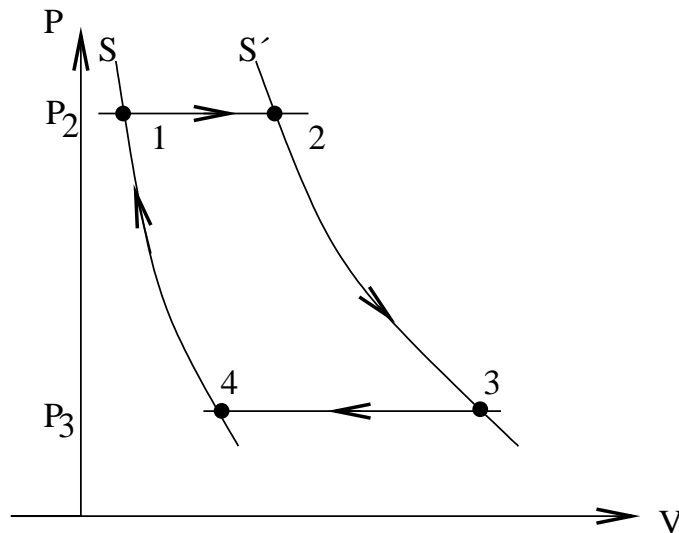
$$\tilde{\eta} = \frac{\Delta A_{III}}{\Delta Q_{ab}^0} = \frac{\Delta Q_{ab}^0 + \Delta Q_{ba}^0}{\Delta Q_{ab}^0} = \left(1 - \frac{\bar{T}_{II}}{\bar{T}_I}\right) \leq \left(1 - \frac{T_{II}}{T_I}\right)$$

Selbst wenn reversibel, sind diese Prozesse nicht "optimal": Optimum, wenn genau 2 Isotherme beteiligt; nur dann wird minimale bzw. maximale Temperatur im Carnot-Wirkungsgrad voll ausnutzbar.

Anmerkung: Hier nur Physik der Arbeitssubstanz (Gas) behandelt. Reale Maschine enthält (neben den Reservoirs) noch eine Art Selbststeuerung in Form von Pleuelstangen, Ventilen, Schiebern etc.

II.10.3 Escher-Wyss-Zyklus

Gasturbinen-Prozess (Vgl. Stumpf, Riekers).



Prozessführung:

- 1-2: Isobare (Entspannung) Wärmezufuhr
- 2-3: Adiabate (Entspannung)
- 3-4: Isobare (Verdichtung) Wärmeabfuhr
- 4-1: Adiabate (Verdichtung)

Anmerkung: Obiges Bild repräsentiert den quasistationären Ersatzprozess (Kontakt mit Reihe von Reservoirs). Real: Schritt 1-2 = irreversibler Verbrennung, daher muss Arbeitssubstanz ausgetauscht werden (offener Prozess).

Analog zum Carnot-Zyklus (für ideales Gas):

$$A^0 = -Q_{12} - Q_{34} \quad (2.250)$$

$$Q_{12} = C_p (T_2 - T_1)$$

$$Q_{34} = C_p (T_4 - T_3)$$

$$\eta = -\frac{A^0}{Q_{12}} = 1 + \frac{Q_{34}}{Q_{12}} \quad (2.251)$$

$$\eta = 1 - \frac{T_4 \left(1 - \frac{T_3}{T_4}\right)}{T_1 \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right)} \quad (2.252)$$

Benutze wieder Adiabaten Gleichung:

$$\begin{aligned} T_2 p_2^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} &= T_3 p_3^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \\ \frac{T_2}{T_3} &= \frac{T_1}{T_4} \\ \frac{T_3}{T_4} &= \frac{T_2}{T_1} > 1 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \eta = 1 - \frac{T_4}{T_1} = 1 - \left(\frac{p_4}{p_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \quad (2.253)$$

η kleiner als beim Carnot-Prozess, da T_1 nicht höchste verfügbare Temperatur.
Anwendung: z.B. beim Flugzeugantrieb.

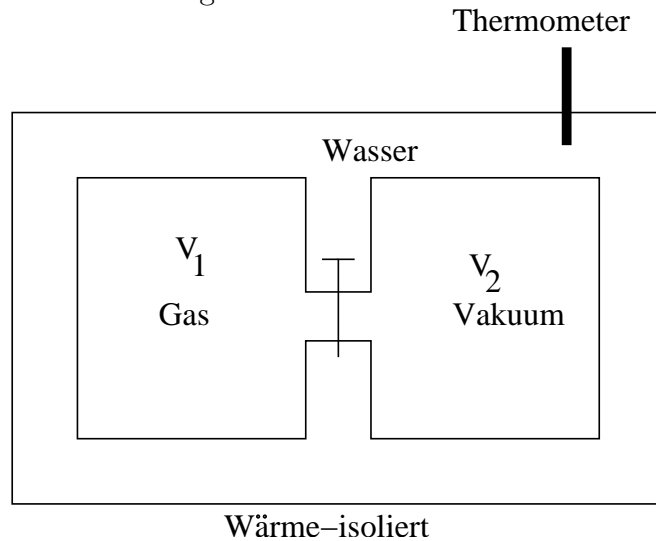
II.11 Erzeugung tiefer Temperaturen

Anmerkungen: Hier handelt es sich nicht um zyklische Wärmekraftmaschinen, keine universellen Resultate!

Literatur: Stumpf, Riekers.

II.11.1 Gay-Lussac-Prozess

Historische Versuchsanordnung:



Kein Teilchen-Austausch, kein Wärme-Austausch mit der Umgebung; Wasser nur Teil der Thermometersubstanz, nicht wesentlich.

Präpariere internes Nicht-Glgw. durch interne Hemmung (Wand Gas/Vakuum).

Dann "adiabatische Expansion" nach Öffnen des Ventils im Durchlass.

Anfangszustand Druck-Ungleichgewicht:

$$\begin{aligned} p_1 &\neq 0 \\ p_2 &= 0 \end{aligned}$$

Da kein Wärmekontakt:

$$\bar{d}Q = 0 \quad (2.254)$$

Da kein Arbeitskontakt:

$$\bar{d}A = 0 \quad (2.255)$$

$$dE = \bar{d}Q + \bar{d}A = 0 \quad (2.256)$$

Gesucht:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_E = \text{Gay-Lussac-Koeffizient}$$

Einfach fluides System:

$$T = T(E, V)$$

(2.19):

$$\begin{aligned} \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_E &= - \frac{\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T}{\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V} \\ C_V &= \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \end{aligned} \quad (2.257)$$

 $E = E(S, V)$; Variablenwechsel $(S, V) \rightarrow (T, V)$: (2.26):

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T &= \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S \\ &= T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p \end{aligned} \quad (2.258)$$

(2.79):

$$S(T, V) = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad (2.259)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = - \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = - \frac{\partial}{\partial T} \underbrace{\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)}_{=-p} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (2.260)$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_E = \frac{T}{C_V} \left[\frac{p}{T} - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \right]} \quad (2.261)$$

Anwendung auf ideales Gas:

$$\begin{aligned} p &= \frac{N k_B T}{V} \\ \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_E &= 0 \end{aligned} \quad (2.262)$$

Anwendung auf Van-der-Waals-Gas ($\nu = \text{Molzahl}$):

$$v = V/\mu$$

(2.160):

$$\begin{aligned} \frac{\partial p}{\partial T} &= \frac{R}{v-b} \\ \frac{p}{T} - \frac{\partial p}{\partial T} &= - \frac{a}{T v^2} < 0 \end{aligned} \quad (2.263)$$

 \Rightarrow Gay-Lussac-Koeffizient immer negativ !

Anmerkungen:

- Bei realen Gasen gibt es Inversionstemperatur T_{inv}
 $T < T_{inv}$ Abkühlung
 $T > T_{inv}$ Erwärmung
- Technisch spielt Gay-Lussac für die Kühlung kaum eine Rolle, da der Effekt zu klein ist.
- Entropie nimmt zu trotz Wärme-Isolierung! Adiabatisch heißt nicht notwendig isentrop:

$$dS = \underbrace{\delta_{ex} S}_{=0} + \underbrace{\delta_{in} S}_{\geq 0}$$

da keine Wärme
ausgetauscht

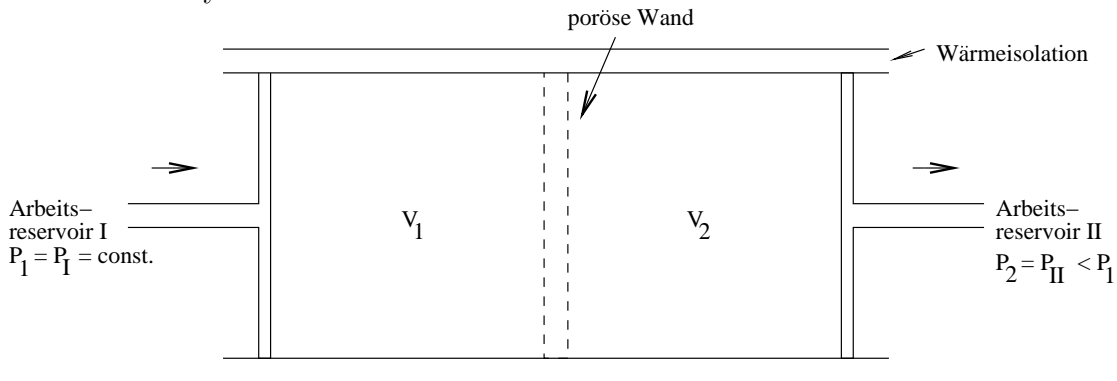
$$S(E, V_1 + V_2) - S(E, V_1) = \int_{V_1}^{V_1+V_2} dS$$

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_1+V_2} \left(\frac{p}{T}\right) dV' > 0 \quad (2.264)$$

II.11.2 Joule-Thomson-Prozess

“Drossel-Versuch”:

Umgebung besteht aus 2 Arbeitsreservoir, die unter einander nicht im Gleichgewicht sind. Dadurch auch internes Nicht-Glgw. innerhalb des durch poröse Wand unterteilten Zylinders.



Anfangszustand: $E_a = E_1$ (Gas links, $V_2 = 0$). Poröse Wand außer Funktion, da durch rechten Stempel geschlossen.

Prozess: Bewegung beider Stempel von links nach rechts so, dass das Druck-Ungleichgewicht bestehen bleibt, trotz Teilchen-Austausch durch poröse Wand. V_1 wird also kleiner, V_2 wird größer.

Endzustand: $E_e = E_2$ (Gas rechts, $V_1 = 0$); poröse Wand wieder außer Funktion, da durch linken Stempel geschlossen.

Kein Wärmekontakt:

$$\bar{d}Q = 0 \quad (2.265)$$

$$dE = \bar{d}A = -p_1 dV_1 - p_2 dV_2$$

$$E_e - E_a = \Delta E = -p_1 \int_{V_1}^0 dV_1 - p_2 \int_0^{V_2} dV_2 = p_1 V_1 - p_2 V_2 \quad (2.266)$$

$$E_e + p_2 V_2 = E_a + p_1 V_1 \quad (2.267)$$

$$H_i = E_i + p_i V_i \quad (\text{Enthalpie, } i = 1, 2)$$

$$\Delta H = 0 \quad (2.268)$$

Also Enthalpie = Erhaltungsgröße.

Gesucht: $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \text{“Joule-Thomson-Koeffizient”}$

$$\begin{aligned} T &= T(p, H) \\ \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H &= -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p} \end{aligned} \quad (2.269)$$

$H = H(S, p)$ Variablenwechsel $(S, p) \rightarrow (T, p)$ (2.26):

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S \quad (2.270)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \quad (2.271)$$

$$\begin{aligned} S(P, T) &= -\frac{\partial G}{\partial T} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T &= -\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \end{aligned} \quad (2.272)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T} \quad (2.273)$$

(2.270):

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V \quad (2.274)$$

(2.271):

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = T \frac{C_p}{T} = C_p \quad (2.275)$$

(2.274) und (2.275) in (2.269):

$$\boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{T}{C_p} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - \frac{V}{T} \right]} \quad (2.276)$$

Anwendung ideales Gas:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = 0 \quad (2.277)$$

Anwendung Van-der-Waals-Gas:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \neq 0 \quad (2.278)$$

Inversions-Temperatur für Joule-Thomson-Effekt:

$$T_{JT} = \frac{2a}{Rb} \quad (2.279)$$

z.B für Wasserstoff-Gas:

$$T_{JT} \approx -80^{\circ}C$$

Anmerkungen:

- Abkühlung nur für $T < T_{JT}$
- Verfahren hat große technische Bedeutung.
Kammerlingh-Onnes 1908: He-Verflüssigung.
Durch gedrosselte Entspannung kann man alle Gase verflüssigen.
- Ergänzende Verfahren: Verdampfungskühlung (Abpumpen von gasförmigem He).
He3/He4-Mischung: Ausnützung negativer Lösungswärme.

II.11.3 Adiabatische Entmagnetisierung

Arbeitssubstanz: Paramagnetisches Salz.

Neue Arbeitsvariable: Magnetisierung M (als Skalar behandelt, extensiv). Richtung von M definiert durch äußeres Magnetfeld B .

M ergänzt Volumen V der bisherigen mechanischen Arbeitsform. Hier sei

$V = \text{const.}$

$N = \text{const.}$

Innere Energie: $E = E(S, V, M, N) = E(S, M)$:

Alle bzgl. V entwickelten Konzepte lassen sich damit direkt übertragen.

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_M dS + \left(\frac{\partial E}{\partial M} \right)_S dM \quad (2.280)$$

$$B(S, M) = \left(\frac{\partial E}{\partial M} \right)_S \quad (2.281)$$

$$T(S, M) = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_M \quad (2.282)$$

Magnetische freie Enthalpie:

$$G_M(T, B) = E - T S - B M \quad (2.283)$$

$$dG_M = -S dT - M dB \quad (2.284)$$

$$S(T, B) = - \left(\frac{\partial G_M}{\partial T} \right)_B \quad (2.285)$$

$$M(T, B) = - \left(\frac{\partial G_M}{\partial B} \right)_T \quad (2.286)$$

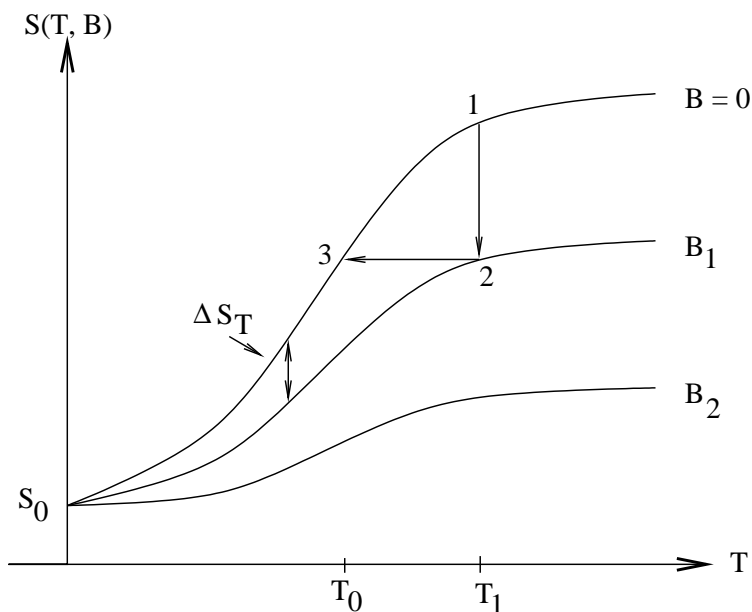
Maxwell-Relation:

$$- \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial B} = \left(\frac{\partial S}{\partial B} \right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_B \quad (2.287)$$

Spezifische Wärme:

$$C_B = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_B \quad (2.288)$$

$$C_M = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_M \quad (2.289)$$



1 \rightarrow 2: Isotherme: Kontakt mit Wärmebad $T_I = T_1$
Anschalten von $B = 0 \rightarrow B = B_1$

2 \rightarrow 3 Adiabate: Magnetfeld zurück auf $B = 0$.

Gesucht: $\left(\frac{\partial T}{\partial B}\right)_S$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial B}\right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_B} = -\frac{T}{C_B} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B \quad (2.290)$$

Zustandsgleichung = Curie-Gesetz (2.163):

$$\begin{aligned} M &= \frac{C}{T} B \\ \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B &= -\frac{C}{T^2} B \end{aligned} \quad (2.291)$$

in (2.290):

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial B}\right)_S &= \frac{C}{C_B} \frac{B}{T} \\ T dT &= \frac{C}{C_B} B dB \\ \int_{T_0}^{T_1} T dT &= \frac{C}{C_B} \int_0^B B' dB' \\ \Rightarrow (T_1^2 - T_0^2) &= \frac{C}{C_B} B^2 \\ T_0 &= T_1 \left(1 - \frac{C}{C_B} \frac{B^2}{T_1^2}\right)^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (2.292)$$

Anmerkungen:

- $T_0 < T_1$ (für Curie-Gesetz)
- Curie-Gesetz erfüllt allerdings nicht 3. Hauptsatz:
(2.287):

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T &= \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B \\ \Delta S_T &= \int_{B_1}^{B_2} \frac{\partial M}{\partial T} dB = -\frac{C}{T^2} \int_{B_1}^{B_2} B dB = \\ &= -\frac{C}{2T^2} (B_2^2 - B_1^2) < 0 \end{aligned} \quad (2.293)$$

Für $T \rightarrow 0$ folgt $|\Delta S_T| \rightarrow \infty$, d.h. Kurven zu jeweils festem B -Feld fächern auf mit abnehmender Temperatur (gerade anders als in obiger Skizze)!

- Adiabatische Entmagnetisierung techn. bedeutend (mit Hilfe paramagnet. Salze erreichbar: $T_0 \approx 10^{-3}K$). Vorteil: keine mechanischen Bestandteile.
- Ausnützung des Kern-Magnetismus: Mit Kernspins erreicht man $T_0 \approx 10^{-6}K$. Anmerkung: Wechselwirkung zwischen Kernspins so gering, dass erst bei Temperaturen von $10^{-5}K$ eine Orientierung der Momente erfolgt. Allgemein gilt: Solange ein System bei tiefen Temp. noch eine nennenswerte Entropie besitzt, ist es im Prinzip möglich, diesen Temperaturbereich experimentell zu erschließen (vgl. obige Skizze).

II.12 Veränderliche Teilchenzahlen

II.12.1 Mehrfach fluide Systeme

Wir führen nun zur Beschreibung einen Doppelindex ein:

$$\begin{aligned} i &= \text{Bestandteil (Teilchensorte, Komponente)} \\ \alpha &= \text{Phase (im "Phasen-Gleichgewicht")} \end{aligned}$$

Extensive Variable:

$$N_i^\alpha \quad \begin{aligned} i &= 1, 2, \dots, b \\ \alpha &= 1, 2, \dots, Ph \end{aligned} \quad (2.294)$$

b = Zahl der Bestandteile, Ph = Zahl der Phasen.

Prozesse:

- Austausch von Teilchen einer Sorte i mit anderer Sorte j in gleicher Phase (chem. Prozesse).
- Austausch von Teilchen einer Sorte zwischen verschiedenen Phasen.
- Kombination von beiden Prozessen.

Beschreibung:

$$E = E(S, V, N_i^\alpha)$$

(2.85):

$$G(T, p, N_i^\alpha) = E - T S + p V \quad (2.295)$$

Freie Enthalpie

$$dG = -S dT + V dp + \sum_{i=1}^b \sum_{\alpha=1}^{Ph} \mu_i^\alpha dN_i^\alpha \quad (2.296)$$

Konjugierte Größen:

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, \underline{N}^\alpha} \quad (2.297)$$

Chemische Potentiale:

$$\mu_i^\alpha = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i^\alpha} \right)_{T, p, \underline{N}^\alpha \neq N_i^\alpha} \quad (2.298)$$

Glgw.-Zustände: (2.139)

$\begin{aligned} T &= \text{const.} \\ p &= \text{const.} \\ \Delta G &\leq 0 \quad \text{Minimum!} \end{aligned}$	(2.299)
--	---------

$$G = \sum_{\alpha} G^\alpha(T, p, \underline{N}^\alpha) \quad \text{Additivität}$$

Keine weitere Aufteilung von G^α in G_i^α , da Komponenten i.a. nicht räumlich getrennt.

Nicht-Glgw.: Trennwände zwischen Phasen, Unterdrückung der chemischen Reaktionen. Also formale Auftrennung in $B \times Ph$ Subsysteme.

$$dG = \sum_{i, \alpha} \left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial N_i^\alpha} \right) dN_i^\alpha + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, i, j} \left(\frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial N_i^\alpha \partial N_j^\alpha} \right) dN_i^\alpha dN_j^\alpha + \dots \quad (2.300)$$

Glgw.: 1. Abl. = 0

$\sum_{\alpha, i} \mu_i^\alpha dN_i^\alpha = 0$	(2.301)
---	---------

Stabilitätsbedingungen:

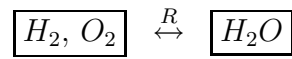
$\left(\frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial N_i^\alpha \partial N_j^\alpha} \right) = \left(\frac{\partial \mu_i^\alpha}{\partial N_j^\alpha} \right) \geq 0$	(2.302)
--	---------

Chemische Reaktion in homogener Phase

($Ph = 1$) :

$$G = G(T, p, \underline{N})$$

Beispiel: Reaktion $2 H_2 + O_2 \leftrightarrow 2 H_2O$



$$\begin{aligned} dN_1 &= dN_{H_2} = 2 d\lambda & dN_2 &= u_i d\lambda \\ dN_2 &= dN_{O_2} = d\lambda & u_i &= \text{stöchiometrische} \\ dN_3 &= dN_{H_2O} = -2 d\lambda & & \text{Koeffizienten (ganzzahlig)} \\ & & \underline{u} &= \{2, 1, -2\} \text{ (im Beispiel)} \end{aligned}$$

λ = Reaktionslaufzahl; anfänglich $\lambda = 0$. Mehrere Reaktionen $a, a = 1, 2, \dots, R$:

$$dN_i = \sum_{a=1}^R u_i^a d\lambda^a \quad i = 1, 2, \dots, b \quad (2.303)$$

Glgw.-Bedingung: (2.303) in (2.301)

$$\sum_{i_a} \mu_i u_i^a d\lambda^a = 0 \quad (2.304)$$

$d\lambda^a$ unabh.:

$$\boxed{\sum_{i=1}^b \mu_i u_i^a = 0 \quad a = 1, 2, \dots, R} \quad (2.305)$$

Spezielle Reaktion:

Teilchen-Erzeugung / -Vernichtung (z.B. Phononen, Photonen)

$$dN_1 = \pm q d\lambda \quad (2.306)$$

$$u_i = \pm q \delta_{i1} \quad (2.307)$$

in (2.305)

$$\mu_1 = 0 \quad (2.308)$$

Modell ideale Mischungen

Ohne Beweis:

$$\begin{aligned} \mu_i(T, p, \underline{N}) &\rightarrow \mu_i(T, p, c_i) \\ &= g_i(T, p) - k_B T \ln c_i \end{aligned} \quad (2.309)$$

c_i = Konzentration = intensive Größe

$$c_i = \frac{N_i}{\sum_i N_i} \quad (2.310)$$

(2.309) in (2.305):

$$\sum_i \nu_i g_i - k T \sum_i \nu_i \ln c_i = 0$$

$$\sum_i \nu_i \ln c_i = \frac{1}{k_B T} \sum_i \nu_i g_i \equiv \ln K(T, p)$$

$$\boxed{\prod_i c_i^{\nu_i} = K(T, p)} \quad (2.311)$$

MWG (Massen-Wirkungs-Gesetz) nach Guldberg und Waage.

Gibbsche Phasenregel

Betrachte mehr-Phasen-System ohne chemische Reaktionen.

$$\sum_{\alpha=1}^{Ph} N_i^\alpha = N_i = \text{const.} \quad (2.312)$$

Zahl der Teilchen von Sorte i für sich erhalten (da keine Umwandlung).

$$\Rightarrow dN_i = 0 \quad i = 1, 2, \dots, b \quad (2.313)$$

Glgw.-Bedingung (2.301) lautet:

$$\sum_{\alpha, i} \mu_i^\alpha dN_i^\alpha = 0$$

Diese Glgw.-Bedingung unter der obigen Nebenbedingung wird gelöst mit der Methode der Lagrange-Multiplikatoren λ :

$$\sum_i \sum_\alpha (\mu_i^\alpha - \lambda_i) dN_i^\alpha = 0 \quad (2.314)$$

Nun sind die dN_i^α wieder frei wählbar und daher

$$\begin{aligned} \mu_i^\alpha - \lambda_i &= 0 \\ \alpha &= 1, 2, \dots, Ph \\ i &= 1, 2, \dots, b \end{aligned}$$

$$\boxed{\begin{array}{l} \mu_1^1 = \mu_1^2 = \dots = \mu_1^{Ph} \\ \mu_2^1 = \mu_2^2 = \dots = \mu_2^{Ph} \\ \vdots \\ \mu_b^1 = \mu_b^2 = \dots = \mu_b^{Ph} \end{array}} \quad (2.315)$$

Koexistenzbedingungen

Für jedes $i = 1, 2, \dots, b$ gibt es $(Ph - 1)$ Gleichungen
 $\Rightarrow b(Ph - 1)$ Nebenbedingungen

Nun ist

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\alpha(T, p, \underline{N}^\alpha) = \text{intensiv}$$

und kann daher nicht direkt von den extensiven Größen N_j^α abhängen, höchstens in Form von Verhältnissen, den Konzentrationen pro Phase. Diese sind, analog zu Gl. (2.310),

$$c_j^\alpha = N_j^\alpha / N^\alpha \quad (2.316)$$

$$N^\alpha = \sum_i N_i^\alpha \quad (2.317)$$

$$\Rightarrow \sum_j c_j^\alpha = 1$$

\Rightarrow Es gibt zu jedem α also nur $(b - 1)$ unabhängige c_i^α ,

$$\mu_i^\alpha(T, p, \underline{c}^\alpha) \quad (2.318)$$

Insgesamt $Ph(b - 1) + 2 =$ Zahl der Variablen (Dimension m des thermodynamischen Zustandsraums).

Die Zahl der thermodynamische Freiheitsgrade, f_{therm} , ergibt sich, wenn man davon die Zahl der Nebenbedingungen abzieht:

$$\boxed{f_{therm} = Ph(b - 1) + 2 - b(Ph - 1) = 2 + b - Ph} \quad (2.319)$$

Bei einem Mehr-Phasensystem mit R unabhängigen chemischen Reaktionen:

$$\boxed{f_{therm} = 2 + b - Ph - R} \quad (2.320)$$

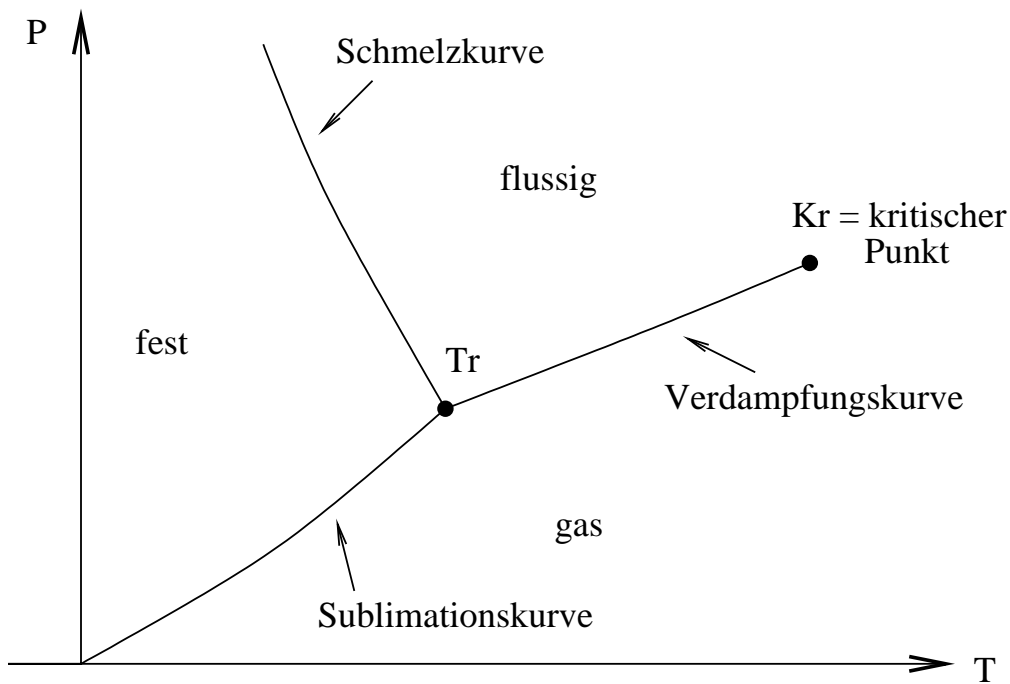
(Verallgemeinerte Gibbsche Phasenregel)

II.12.2 Koexistenzkurven

Beispiel Wasser

Hier ergibt die Gibbssche Phasenregel:

$$\begin{array}{lll} b = 1 & Ph = 1 & f_{therm} = 2 \quad (1 \text{ Phase}) \\ & Ph = 2 & f_{therm} = 1 \quad (\text{Koexistenz von 2 Phasen}) \\ & Ph = 3 & f_{therm} = 0 \quad (\text{Tr} = \text{Tripelpunkt, 3 Phasen}) \end{array}$$



Anmerkung: Wodurch entstehen verschiedene Phasen? → Nicht-analytisches Verhalten eines thermodynamischen Potentials wie $G(T, p, N_i^\alpha)$.

Nicht-analytisches Verhalten erst möglich im thermodynamischen Limes ("Satz von Lee und Young").

Klassifikation (Ehrenfest)

Phasenübergang n-ter Ordnung: Mindestens eine Ableitung n-ter Ordnung eines thermodyn. Potentials macht Sprung (an Koexistenzkurve).

- Phasenübergang 1. Ordn.: G stetig, 1. Ableitung unstetig, zweite Abl. zeigt Divergenz.
- Phasenübergang 2. Ordn.: G und 1. Abl. stetig, 2. Abl. unstetig; ("kontinuierlicher Phasenübergang").

Koexistenzkurven im P-T-Diagramm

Phasenübergang 1. Ordnung. Betrachte den Fall:

$$b = 1$$

$$Ph = 2$$

$$G(T, p, N^{(1)}, N^{(2)}) = G^{(1)}(T, p, N^{(1)}) + G^{(2)}(T, p, N^{(2)}) \quad (2.321)$$

$$\mu^{(\alpha)}(T, p) = \frac{G^{(\alpha)}(T, p, N^{(\alpha)})}{N^{(\alpha)}} \quad \alpha = 1, 2 \quad (2.322)$$

Für die letzte Gl. wurde wieder ausgenutzt, dass das chemische Potential $\mu^{(\alpha)}$ als intensive Größe nicht unmittelbar von dem extensiven $N^{(\alpha)}$ abhängen kann. Es gibt hier aber keine weitere extensive Größe, mit der man eine intensive Verhältnissgröße bilden könnte. Also ist $\mu^{(\alpha)}$ unabhängig von $N^{(\alpha)}$, entsteht aber aus $G^{(\alpha)}(T, p, N^{(\alpha)})$ durch Ableitung nach $N^{(\alpha)}$. Damit muss $G^{(\alpha)}$ lineare Funktion sein von $N^{(\alpha)}$, wie oben angegeben.

(2.315), Glgw.:

$$\mu^{(1)}(T, p) = \mu^{(2)}(T, p) \quad (2.323)$$

$$\Rightarrow T = T(p) \quad \text{Kurve} \quad (Fr = 1)$$

$$\Delta\mu \equiv \mu^{(1)} - \mu^{(2)} \quad (2.324)$$

(2.323):

$$\begin{aligned} \Delta\mu(T, p(T)) &= 0 \quad \text{auf Koexistenzkurve} \\ \frac{\partial\Delta\mu}{\partial T} + \frac{\partial\Delta\mu}{\partial p} \frac{dp}{dT} &= 0 \end{aligned}$$

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = -\frac{\frac{\partial\Delta\mu}{\partial T}}{\frac{\partial\Delta\mu}{\partial p}}} \quad (2.325)$$

$\alpha = 1, 2$

$$\frac{\partial^2 G^{(\alpha)}}{\partial T \partial N} = \left(\frac{\partial\mu^{(\alpha)}}{\partial T} \right)_{p, N^{(\alpha)}} = - \left(\frac{\partial S^{(\alpha)}}{\partial N^{(\alpha)}} \right)_{T, p} \quad (2.326)$$

$$S^{(\alpha)} = N^{(\alpha)} \left(\frac{\partial S^{(\alpha)}}{\partial N^{(\alpha)}} \right)_{T, p} \quad (2.327)$$

$$\left(\frac{\partial S^{(\alpha)}}{\partial N^{(\alpha)}} \right) = \frac{S^{(\alpha)}}{N^{(\alpha)}} = s^{(\alpha)} = \text{spez. Entropie} \quad (2.328)$$

$$(2.326) \stackrel{+}{\Rightarrow} (2.328) \left(\frac{\partial\mu^{(\alpha)}}{\partial T} \right) = -s^{(\alpha)}(T, p)$$

Wieder wurde hier benutzt, dass $\mu^{(\alpha)}$ unabhängig von $N^{(\alpha)}$, und daher (rechte Seite) $S^{(\alpha)}$ lineare Funktion von $N^{(\alpha)}$ sein muss. Entsprechend:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 G^{(\alpha)}}{\partial p \partial N^{(\alpha)}} &= \left(\frac{\partial\mu^{(\alpha)}}{\partial p} \right) = \left(\frac{\partial V^{(\alpha)}}{\partial N^{(\alpha)}} \right) \\ \frac{V^{(\alpha)}}{N^{(\alpha)}} &= v^{(\alpha)} = \text{spez. Volumen} \end{aligned} \quad (2.329)$$

Da $\mu^{(\alpha)}$ unabhängig von $N^{(\alpha)}$, muss dies auch für die rechte Seite, $\frac{\partial V^{(\alpha)}}{\partial N^{(\alpha)}}$, gelten. $V^{(\alpha)}$ ist also eine lineare Funktion von $N^{(\alpha)}$.

$$\boxed{\left(\frac{\partial\mu^{(\alpha)}}{\partial p} \right) = v^{(\alpha)}(T, p)} \quad (2.330)$$

in Gl. (2.325):

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s^{(1)} - s^{(2)}}{v^{(1)} - v^{(2)}} \quad (2.331)$$

Latente Wärme L :

$$\Delta Q = T \Delta S$$

$$\boxed{L = T(s^{(1)} - s^{(2)})} \quad (2.332)$$

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{1}{T} \frac{L}{v^{(1)} - v^{(2)}}} \quad (2.333)$$

Clausius-Clapeyron-Gleichung

Sei $L > 0$, d.h. (1) = Phase mit höherem $S^{(1)}$ ("geringere Ordnung"):

$$S_{\text{gas}} > S_{\text{fl.}} > S_{\text{fest}} \quad (2.334)$$

$$v_{\text{gas}} \gg v_{\text{fl.}}, v_{\text{fest}} \quad (2.335)$$

In der Nähe des Tripelpunktes gilt:

$$\begin{aligned} \left. \frac{dp}{dT} \right|_{\text{Verdampf.}} &\approx \frac{S_{\text{gas}} - S_{\text{fl.}}}{v_{\text{gas}}} \\ \left. \frac{dp}{dT} \right|_{\text{Sublimation}} &\approx \frac{S_{\text{gas}} - S_{\text{fest}}}{v_{\text{gas}}} \\ \left. \frac{dp}{dT} \right|_{\text{Subl.}} &> \left. \frac{dp}{dT} \right|_{\text{Verdampf.}} \end{aligned}$$

II.12.3 VdW-Gas und Maxwell-Konstruktion

Kritischer Punkt

Gemäß Gl. (2.160):

$$v = \frac{V}{\nu} = \text{molares Volumen}$$

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (2.336)$$

$$p(v, T) = -\frac{a}{v^2} + \frac{RT}{v - b} \quad (2.337)$$

Kritischer Punkt = Wendepunkt für kritische Isotherme $p(v, T)$ mit $T = T_C$.
Bedingung:

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T=T_C} &= 0 \\ \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{T=T_C} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (2.338)$$

Man kann dadurch die kritischen Größen aus den Parametern des VdW-Gases bestimmen:

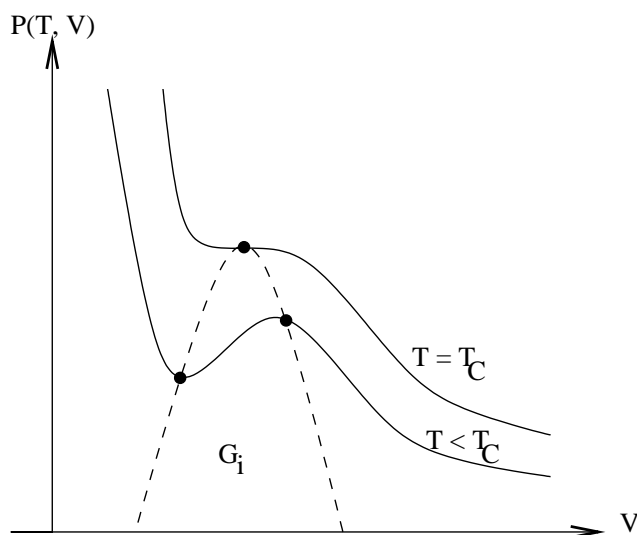
$$\boxed{\begin{aligned} v_C &= 3b \\ T_C &= \frac{8a}{27bR} \\ p_C &= \frac{a}{27b^2} \end{aligned}} \quad (2.339)$$

Instabiles Gebiet

(Vgl. Kap (II.8)):

Für $p < p_C$ existiert ein instabiler Bereich G_i mit

$$K_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \leq 0 \quad (2.340)$$



Auf der Stabilitätsgrenze ist $\frac{\partial V}{\partial p} = 0$.

Koexistenzgebiet

Glgw.-Bedingung:

$$\mu^{(1)}(T, p) = \mu^{(2)}(T, p) \quad (2.341)$$

Dadurch ist p Funktion von T . Wähle feste Temperatur $\bar{T} < T_C$:

$$p(\bar{T}) = \bar{p} \quad (2.342)$$

Für homogene Phase α gilt dann

$$\begin{aligned} \mu^{(\alpha)}(\bar{T}, \bar{p}) &= \frac{G^{(\alpha)}}{N^{(\alpha)}} = \frac{1}{N^{(\alpha)}} (F^{(\alpha)} + \bar{p}V^{(\alpha)}) = \\ &= f^{(\alpha)}(\bar{T}, v^{(\alpha)}) + \bar{p}v^{(\alpha)} \end{aligned} \quad (2.343)$$

f = freie Energie pro Teilchen, v = Volumen pro Teilchen. Nun (2.343) in (2.341)

$$\Delta f \equiv f^{(2)} - f^{(1)} = \tilde{p} (v^{(1)} - v^{(2)}) \quad (2.344)$$

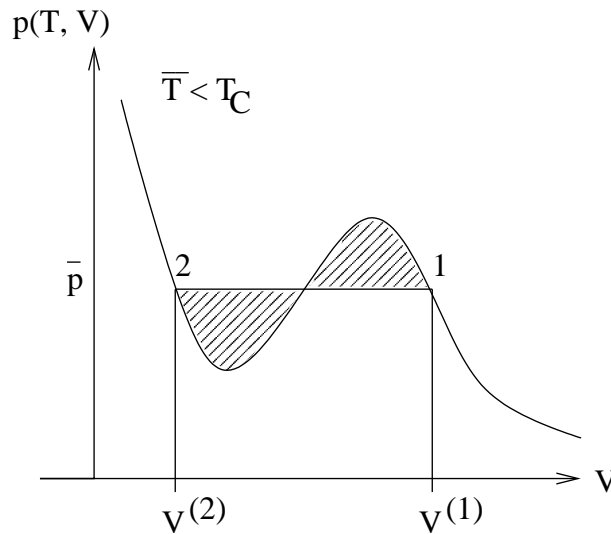
Da f Zustandsgröße, darf Δf alternativ auch längs der VdW-Isothermen \bar{T} berechnet werden (obwohl diese physikalisch gar nicht überall realisiert werden kann).

$$df = -s dT - p dv \quad (2.345)$$

$$\Delta f = \int_1^2 df = \int_1^2 p(\bar{T}, v) dv \quad (2.346)$$

Beide Resultate müssen übereinstimmen:

(2.344) = (2.345):

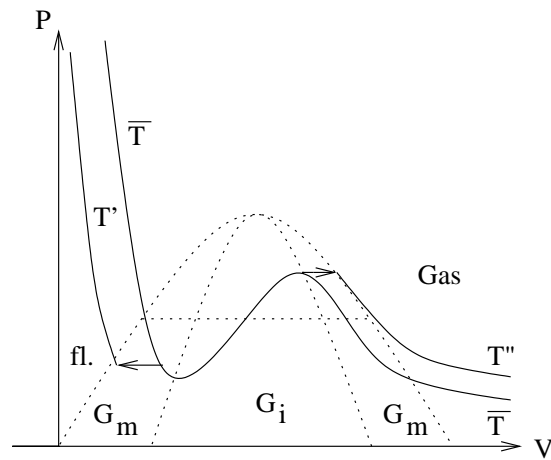


$$\underbrace{\left| \int p(\bar{T}, v) dv \right|}_{\text{Fläche 1}} = \underbrace{|\bar{p} (v^{(1)} - v^{(2)})|}_{\text{Fläche 2}}$$

Fläche 1 = Fläche unter der VdW-Isothermen, Fläche 2 = Rechteck 1 - 2 - $v^{(2)} - v^{(1)}$. Da gleich, müssen auch die beiden schraffierten Flächen gleich sein = Maxwell-Konstruktion. Diese legt also zu gewähltem \bar{T} die koexistierenden $v^{(2)}$, $v^{(1)}$ fest.

Die stabilen Punkte der VdW-Isothermen sind $v \geq v^{(1)}$ sowie $v \leq v^{(2)}$.

Phasendiagramm



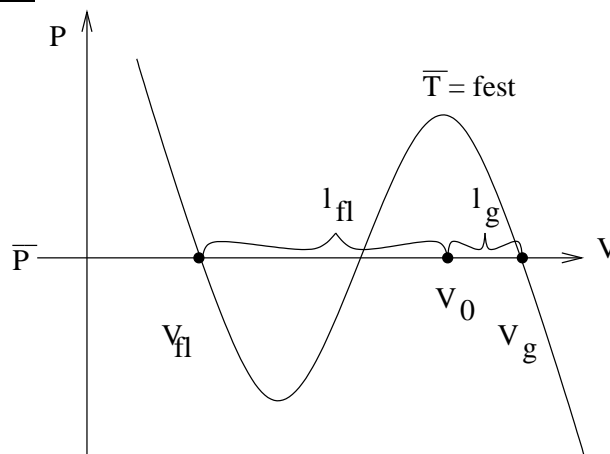
G_i = instabiler Bereich (Stabilitätsbedingungen verletzt), G_m = metastabiler Bereich (Rand zum stabilen Bereich definiert durch Maxwell-Konstruktion), $G_i + G_m$ = Koexistenzbereich. Metastabile Zustände auf der VdW-Isothermen im Prinzip erreichbar.

Überhitzung, Unterkühlung.

Überhitzung: realisierter Zustand hat höhere Temperatur, \bar{T} , als stabiler Glgw.-Zustand auf der Koexistenzkurve mit gleichem Druck p : (Skizze: Pfeil nach links zur Isothermen mit Temperatur T');

Unterkühlung: realisierter Zustand hat niedrigere Temperatur als stabiler Glgw.-Zustand zu gleichem p (Skizze: Pfeil nach rechts zur Isothermen mit Temp. T'').

Phasentrennung



Sei ein VdW-System bei Temperatur \bar{T} gegeben mit dem molaren Volumen $v_0 = V_0/N_0$ (siehe Skizze). Der Punkt liegt im Koexistenzgebiet; System spaltet dann auf in die koexistierenden Phasen fl = flüssig und g = Gas. Deren Molvolumina

v_{fl} und v_{gas} lassen sich berechnen:

$\nu_{\text{fl.}}, \nu_{\text{gas}}$ = Molbrüche der
koexistierenden Phase

$$\nu_{\text{fl.}} + \nu_{\text{gas}} = \nu_0 \quad (2.347)$$

$$V_0 = \nu_{\text{fl.}} v_{\text{fl.}} + \nu_{\text{gas}} v_{\text{gas}} = \nu_0 v_0 \quad (2.348)$$

(2.347) in (2.348):

$$\begin{aligned} \frac{\nu_{\text{fl.}}}{\nu_0} &= \frac{v_0 - v_{\text{gas}}}{v_{\text{fl.}} - v_{\text{gas}}} \\ \frac{\nu_{\text{fl.}}}{\nu_{\text{gas}}} &= \frac{v_{\text{gas}} - v_0}{v_0 - v_{\text{fl.}}} = \frac{l_{\text{gas}}}{l_{\text{fl.}}} \end{aligned} \quad (2.349)$$

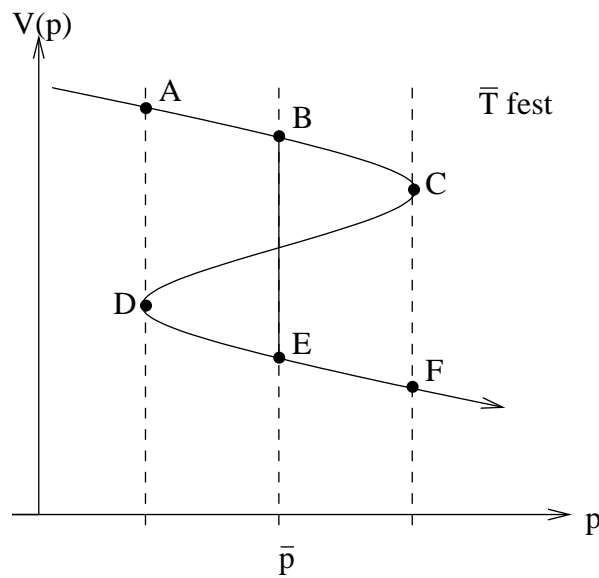
“Hebelgesetz”

Verhalten von $\mu(\bar{T} = \text{fest}, p)$:

$$\begin{aligned} \mu(T, p) &= \frac{G}{N} \\ d\mu &= \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right) dT + \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right) dp \\ &= - \underbrace{s}_{(2.328)} dT + \underbrace{v}_{(2.330)} dp \end{aligned}$$

Integration längs Isotherme $\bar{T} < T_C$:

$$\begin{aligned} \mu(\bar{T} = \text{const.}, p) &= \int_{p_0}^p v dp' \\ &= \text{Fläche unter der Kurve } v(p) \end{aligned}$$



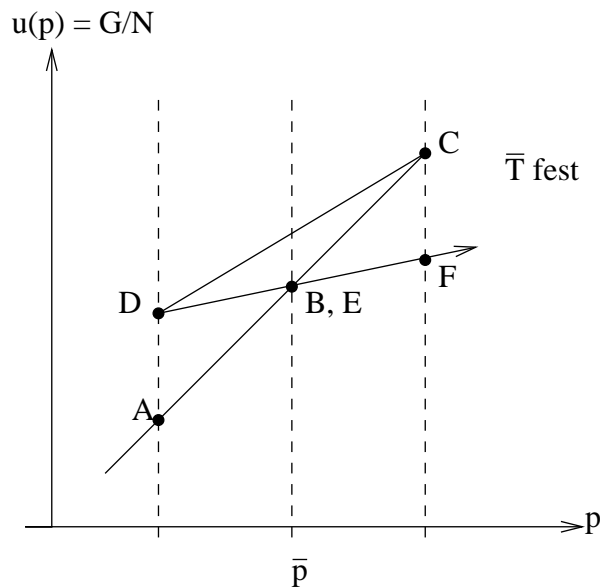
\overline{BE} = Maxwell-Konstruktion

\overline{CD} = instabil

\overline{BC} = 'Unterkühlung'

\overline{DE} = 'Überhitzung'

\overline{ABEF} = korrigierte
VdW - Isotherme



\overline{CD} = instabil

$B = E$ = Maxwell-Konstruktion

II.13 Kontrollfragen

Richtig oder falsch?

1. $P = P(V, T)$ ist eine intensive Funktion.
2. Zur vollständigen Definition eines thermodynamischen Systems benötigt man sämtliche thermodynamische Potentiale.
3. Jedes thermodynamische System besitzt genau 1 kalorische und 1 thermische Zustandsgleichung.

4. Das Modell des idealen Gases widerspricht dem 3. Hauptsatz.
5. Jeder adiabatische Prozess ist auch reversibel.
6. Austauschprozesse beziehen sich immer auf extensive Größen.
7. Isobare und isochore Prozesse sind Beispiele für polytrope Prozesse.
8. Jede reversibel arbeitende Wärmekraftmaschine hat den Carnot-Wirkungsgrad η .
9. Der Carnot-Wirkungsgrad gilt nicht für die Wirkungsweise eines elektrischen Tauchsieders.
10. Alle chemischen Reaktionen werden durch das Massenwirkungsgesetz beschrieben.
11. Bzgl. einer gegebenen chemischen Reaktion unterscheiden sich die stöchiometrischen Koeffizienten der Ausgangsprodukte von denen der Endprodukte unter anderem durch ihr Vorzeichen.
12. Bei Phasenübergängen 1. Ordn. müssen nicht alle 1. Ableitungen von thermodynamischen Potentialen unstetig sein.
13. Alle Zustände innerhalb des Koexistenzgebietes (eines Phasendiagramms) sind instabil.
14. Die Gibbssche Phasenregel gilt nur für ideale Gase.
15. Aus Stabilitätsgründen muss auf der Koexistenzkurve eines fluiden Systems $dP/dT > 0$ gelten.
16. Zur Erreichung möglichst tiefer Temperaturen über die adiabatische Entmagnetisierung ist eine *möglichst geringe* Wechselwirkung der magnetischen Momente notwendig.
17. Jeder mögliche Übergang aus der Flüssigkeits- in die Gas-Phase ist mit einem Dichte-Sprung verbunden.

Kapitel III

Grundlagen der Statistischen Mechanik

Zielsetzungen

Die Thermostatik ist zunächst eine reine phänomenologische Theorie mit unpräzise definiertem Anwendungsbereich (nur Makrosysteme nahe dem Gleichgewicht?). Erfordert sie irreduzible Prinzipien jenseits der übrigen Physik, oder lässt sie sich systematisch auf mikroskopische Beschreibungsebenen zurückführen? Die statistische Mechanik versucht, darauf Antworten zu geben.

- Reduzierte Beschreibung:
Zahl der mikroskopischen Freiheitsgrade (klassisch) = $6N$ (Phasenraum)
 $\rightarrow f_{therm}$ (=thermodynamische Freiheitsgrade) $\ll 6N$
- Universalität:
Glgw. = "typisches System-Verhalten"
- Natur von S (Entropie):
Interpretationen?
Wie berechenbar?
- Irreversibilität:
Auflösung des Paradoxons: Mikroskopische Reversibilität \leftrightarrow makroskopische Irreversibilität.
- Deutung des zweiten und dritten Hauptsatzes.
- Grenzen der Thermodynamik:
Fluktuationen, thermodynamischer Limes, Abweichung vom Gleichgewicht.
- Natur der Kontroll-Parameter (thermodynamische Variablen)

- Modell-Aspekte:
Mikroskopische Hamilton-Modelle (klassisch/ quantenmechanisch)
- Dynamische Aspekte
Stabilität, Relaxation, Zeitskalen.

III.1 Wahrscheinlichkeitstheorie

III.1.1 Axiomatische Grundlagen

→ Kolmogorov (1933)

Lit: L. Ballentine, Quantum Mechanics

Aspekte einer Wahrscheinlichkeitstheorie:

1. Modell-Szenarien:
Ereignis-Mengen, Durchführung (Bedingungen),
2. Regeln,
3. Interpretation.

Wir beginnen mit Punkt 2. Dazu betrachten wir Ereignisse aus einer Menge Ω . Seien $A, B \in \Omega$ elementare Ereignisse.

Dann lassen sich daraus die folgenden "zusammengesetzten" Ereignisse konstruieren:

$$\begin{aligned}\sim A &= \text{nicht } A \quad (\text{Negation}) \\ A \cap B &= A \text{ und } B \quad (\text{Konjunktion}) \\ A \cup B &= A \text{ oder } B \quad (\text{Disjunktion})\end{aligned}$$

Konvention (Schreibweise):

$$\sim A \cap B = (\sim A) \cap B$$

Definition: $P(A|B)$ heißt Wahrscheinlichkeit von A unter der Bedingung B, falls gilt:

$$0 \leq P(A|B) \leq 1 \quad (3.1)$$

$$P(A|A) = 1 \quad (3.2)$$

$$P(\sim A|B) = 1 - P(A|B) \quad (3.3)$$

$$P(A \cap B|C) = P(A|C) P(B|A \cap C) \quad (3.4)$$

Konsequenzen (3.1) + (3.3):

$$\begin{aligned} P(X \cap Y) &= P(X) P(Y|X) \\ + P(X \cap \sim Y) &= P(X) P(\sim Y|X) \\ P(X \cup Y|C) + P(X \cup \sim Y|C) &= P(X|C) \end{aligned} \quad (3.5)$$

Schlussfolgerung (o. Beweis):

$$A \cup B = \sim(\sim A \cap \sim B) \quad (3.6)$$

(3.3)

$$P(A \cup B|C) = 1 - P(\sim A \cap \sim B|C) \quad (3.7)$$

(3.5) mit $X = \sim A$ und $Y = \sim B$

$$P(\sim A \cap \sim B|C) = \underbrace{P(\sim A|C)}_{(3.3) \ 1 - P(A|C)} - P(\sim A \cap B|C) \quad (3.8)$$

(3.8) in (3.7):

$$P(A \cup B|C) = P(A|C) + \underbrace{P(\sim A \cap B|C)}_{(3.5): P(B|C) - P(B \cap A|C)} \quad (3.9)$$

$$\Rightarrow P(A \cup B|C) = P(A|C) + P(B|C) - P(B \cap A|C) \quad (3.10)$$

Def. "Exklusivität"

A und B schließen sich gegenseitig aus unter der Bedingung C, falls:

$$P(A \cap B|C) = 0 \quad (3.11)$$

Additionsgesetz:

(3.10) unter der Annahme (3.11):

$$\boxed{P(A \cup B|C) = P(A|C) + P(B|C)} \quad (3.12)$$

Axiome (3.1, 3.2, 3.3, 3.4) und (3.1, 3.2, 3.12, 3.4) sind äquivalent.

A und $\sim A$ schließen sich gegenseitig aus:

$$(3.3): \quad 1 = P(A|B) + P(\sim A|B) \stackrel{(3.12)}{=} P(A \cup \sim A|B) \quad (3.13)$$

$$A \cup \sim A = \Omega = \text{sicheres Ereignis unter } B$$

$$P(\Omega|B) = 1 \quad (3.14)$$

$$\begin{aligned} (3.4): \quad P(A|C) P(B|A \cup C) &= P(A \cap B|C) \\ &= P(B \cap A|C) = P(B|C) P(A|B \cap C) \end{aligned} \quad (3.15)$$

Bayes-Theorem:

$$(3.15): P(B|A \cap C) = \frac{P(A|B \cap C) P(B|C)}{P(A|C)} \quad (3.16)$$

Dadurch $P(B|A)$ rückföhrbar auf $P(A|B)$! "Prinzip der inversen Wahrscheinlichkeit."

Def. Unabhängigkeit:

B unabhängig von A, falls:

$$P(B|A \cap C) = P(B|C) \quad (3.17)$$

Unabhängigkeit gilt wechselseitig: (3.17) in (3.4)

$$1 = \frac{P(A|B \cap C)}{P(A|C)} \quad (3.18)$$

Multiplikationsgesetz:

(3.17) in (3.4)

$$\boxed{P(A \cap B|C) = P(A|C) P(B|C)} \quad (3.19)$$

"Alles, was diese Axiome erföllt, stellt eine Art von Wahrscheinlichkeits-Struktur dar." Aber wo findet man eine solche Struktur realisiert?

Interpretationen

1. Relative Häufigkeit

P bezieht sich auf tatsächliche Beobachtungs-Sequenzen.

Bedingung C gegeben, Ereignis A oder $\sim A$ (binäre Entscheidung), n Wiederholungen, A wird n_A mal beobachtet

$$P(A|C) = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(\frac{n_A}{n} \right) \quad (3.20)$$

Problem: Existenz des Grenzwertes nicht garantiert. Genauigkeit unklar.

2. "Propensity Interpretation" - "Neigung", Tendenz

Neigung von Bedingung C , Ergebnis A zu produzieren. (Daher immer $P(A|C)$, nicht $P(A)$ allein zu schreiben!).

P ist hier nicht Eigenschaft einer aktuellen Sequenz, sondern verbunden mit Bedingung C . (Recht populär in der Quantenmechanik (Popper).)

3. Geometrische Deutung

Beispiel:

Alice, A , und Bob, B , verabreden sich für die Zeit zwischen 9.00 Uhr und 10.00 Uhr. Jeder wartet auf den anderen 15 Minuten. (Dadurch Bedingung C definiert.) Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit $P(+|C)$, dass das Treffen stattfindet?

Zeitpunkt des Eintreffens von A: x

Zeitpunkt des Eintreffens von B: y

Erfolgsbedingung:

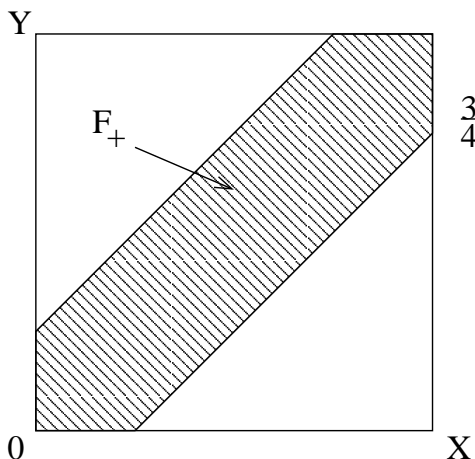
$$|x - y| \leq \frac{1}{4}$$

$$\Rightarrow \text{Fläche } F_+$$

$$P(+|C) = \frac{F_+}{a_{ges}}$$

$$\text{Gesamtfläche } a_{ges} \equiv 1$$

$$F_+ = 1 - \left(\frac{3}{4}\right)^2 = \frac{7}{16} = P(+|C)$$



→ Analoge Anwendungen in der Physik, z.B., auf den Phasenraum: Annahme, jeder Punkt sei gleich wahrscheinlich (kontinuierliche Ereignismenge).

4. Grundlage zum "induktiven Schließen"

P bezieht sich nicht auf Ereignisse, sondern auf Hypothesen H_i .

Beispiel: Hypothese H_1 :

"Ladung zwischen 1,6 und 1,61". Mit welcher Wahrscheinlichkeit ist diese Annahme wahr unter bestimmten Bedingungen / Daten?

Bayes-Theorem:

$$\underbrace{P(H_i|D)}_{\text{posterior}} = \frac{P(D|H_i) \overbrace{p(H_i)}^{\text{prior}}}{P(D)}$$

Argumentationsprozess: "vorher" (= prior) \rightarrow "Neue Daten D " \rightarrow "nachher" (= posterior).

Wahrscheinlichkeit, dass H_i wahr, ist proportional ursprünglicher Meinung über die Wahrscheinlichkeit von H_i ,

multipliziert mit bedingter Wahrscheinlichkeit für das Auftreten der Daten D unter der Hypothese H_i .

Dabei muss man annehmen, dass $P(D|H_i)$ berechenbar ist. Dann erlaubt Bayes-Theorem eine Abschätzung von Wahrscheinlichkeiten (s.u.).

III.1.2 Spezielle Ereignismengen

Realisierung von Ω (jeweils unter gegebenen Bedingungen C):

1. Diskreter Fall $\Omega = \mathbb{N}$ (= natürliche Zahlen)

$$P(i) = P_i \quad i \in \mathbb{N} \quad (3.21)$$

$$P(\Omega) = \sum_i w_i = 1 \quad (3.22)$$

$$P(E) = \sum_{i \in E} w_i \quad (3.23)$$

Speziell: Endliche Menge Ω . Jedes Elementarereignis i gleich wahrscheinlich:
Laplace'sche Formel:

$$P(E) = \frac{|E|}{|\Omega|} \quad (3.24)$$

$$|E| \equiv \text{Anzahl der Elemente von E} \quad (3.25)$$

2. Kontinuierlicher Fall $\Omega = \mathbb{R}$ (= reelle Zahlen)

$$P(E) = \int_E dx w(x) \quad (3.26)$$

$w(x) =$ Wahrscheinlichkeitsdichte [Dimension $\frac{1}{x}$]

$$P(\Omega) = \int_{\mathbb{R}} w(x) dx = 1 \quad (3.27)$$

r-tes Moment:

$$\langle x^r \rangle = \int dx x^r w(x) = \overline{x^r} \quad (3.28)$$

$$(3.29)$$

r=1: Mittelwert:

$$\overline{f+g} = \overline{f} + \overline{g} \quad (3.30)$$

$$\sigma_x^2 \equiv \int dx (x - \bar{x})^2 w(x) \quad (3.31)$$

= mittlere quadratische Abweichung, $\sigma_x =$ Varianz

Charakteristische Funktion $\varphi(k)$

$$\varphi(k) \equiv \langle e^{ikx} \rangle = \int dx e^{ikx} w(x) \quad (3.32)$$

$$\Rightarrow \langle x^r \rangle = (-i)^r \left. \frac{d^r}{dk^r} \varphi(k) \right|_{k=0} \quad (3.33)$$

Beispiel Gauß-Verteilung $\sigma =$ Varianz, $\bar{x} =$ Mittelwert.

$$w(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(x-\bar{x})^2}{2\sigma^2}} \quad (3.34)$$

$$\varphi(k) = e^{-ik\bar{x} - \frac{\sigma^2}{2} k^2} \quad (3.35)$$

Unabhängigkeit

$$w(a, b) = w(a) w(b) \quad (3.36)$$

$$\begin{aligned} \overline{a b} &= \int \int da db a b w(a, b) \\ &= \int da a w(a) \int db b w(b) = \bar{a} \bar{b} \end{aligned} \quad (3.37)$$

Kovarianz

$$\begin{aligned} cov(a, b) &\equiv \overline{(a - \bar{a})(b - \bar{b})} \\ &= \langle ab - a\bar{b} - \bar{a}b + \bar{a}\bar{b} \rangle \\ &= \overline{ab} - 2\bar{a}\bar{b} + \bar{a}\bar{b} = \overline{ab} - \bar{a}\bar{b} \end{aligned} \quad (3.38)$$

Korrelation

$$cor(a, b) \equiv \frac{cov(a, b)}{\sigma_a \sigma_b} \quad (3.39)$$

$\sigma_a, \sigma_b =$ Varianzen der kontinuierlichen Variablen a bzw. b .

III.1.3 Binomial-Verteilung

Definition der Bedingung C : Exptl. Ergebnis $A \cap \sim A = \Omega$

(A und Nicht- A schöpfen die gesamte Ereignismenge aus.) Gegeben $P(A|C) \equiv p$

$$P(\sim A|C) = 1 - p \equiv q \quad (3.40)$$

N Wiederholungen wobei $r \leq N$ mal A beobachtet wird.

”Multiplikationsgesetz” (unabhängige Versuche):

Wahrscheinlichkeit für N -Sequenz mit r mal A und $(N - r)$ mal Nicht- A :

$$P = p^r (1 - p)^{N-r} \quad (3.41)$$

”Additionsgesetz” (die Sequenzen schließen sich gegenseitig aus):

Kombinatorik: Zahl der Kombinationen von r aus N Elemente (ohne Wiederholung gleicher Elemente, ohne Berücksichtigung der Anordnung):

$$\binom{N}{r} = \frac{N!}{r! (N - r)!} \quad (3.42)$$

$$\boxed{P(r|C) = \binom{N}{r} p^r (1 - p)^{N-r}} \quad (3.43)$$

$$q = 1 - p \quad (3.44)$$

Beachte:

$$1 = (p + q)^N = \sum_{r=0}^N \binom{N}{r} p^r q^{N-r} \quad (3.45)$$

Mittelwert:

$$\langle r \rangle = \bar{r} = \sum_{r=0}^N r P(r|C) = \sum_{r=0}^N \binom{N}{r} r p^r q^{N-r} \quad (3.46)$$

$$\frac{\partial}{\partial p} \sum_{r=0}^N \binom{N}{r} p^r q^{N-r} = \sum_{r=0}^N \binom{N}{r} r p^{r-1} q^{N-r}$$

$$\bar{r} = p \frac{\partial}{\partial p} [\dots] = p \frac{\partial}{\partial p} (p + q)^N$$

$$\boxed{\bar{r} = p N (p + q)^{N-1} = p N} \quad (3.47)$$

Entsprechend:

$$\begin{aligned} \bar{r}^2 &= \left(p \frac{\partial}{\partial p} \right)^2 (p+q)^N \\ &= N p + N(N-1) p^2 \end{aligned}$$

Varianz:

$$\boxed{(\Delta r)^2 = \bar{r}^2 - (\bar{r})^2 = N p (1-p)} \quad (3.48)$$

Beispiel: $N = 5$, $p = 0.6$

$$\begin{aligned} P(r|C) &= \frac{5!}{r!(5-r)!} 0.6^r 0.4^{5-r} \\ \bar{r} &= 3 \\ (\Delta r)^2 &\simeq 1.2 \end{aligned}$$

r	0	1	2	3	4	5
p	0.010	0.077	0.230	0.396	0.260	0.078

Abschätzung von Wahrscheinlichkeiten

$P(A|C) = q$ unbekannt (= "Hypothese").

C: N Versuche. Beobachtet wird r -mal Ergebnis A, $(N - r)$ mal das Ergebnis Nicht-A.

Bayes-Theorem:

$$\underbrace{P(q|D \cap C)}_{\text{Posterior}} = \frac{P(D|q, C) \overbrace{P(q|C)}^{\text{Prior}}}{P(D|C)}$$

$$\begin{aligned} P(D|q, C) &= \text{Binomial-Verteilung} \\ P(q|D \cap C) &\sim q^r (1-q)^{N-r} P(q|C) \end{aligned}$$

($P(D|C)$ hängt nicht von q ab.)

Annahme: Prior unabhängig von q : Gleichwahrscheinlichkeit.

Maximiere P bzgl. q

$$\begin{aligned} \frac{\partial P}{\partial q} &\sim r q^{r-1} (1-q)^{N-r} + q^r (N-r) (1-q)^{N-r-1} (-1) \stackrel{!}{=} 0 \\ \Rightarrow r(1-q) - q(N-r) &= 0 \end{aligned}$$

$$\boxed{q = \frac{r}{N} = \text{relative Häufigkeit}} \quad (3.49)$$

= wahrscheinlichster Wert für q .

Grenzfall Gauß-Funktion

Binomialverteilung für $N \rightarrow \infty$

$$P(r|N) = \frac{N!}{r!(N-r)!} p^r q^{N-r} \quad (3.50)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \ln(P) &= \ln(N!) - \ln(r!) - \ln((N-r)!) + \\ &\quad + r \ln(p) + (N-r) \ln(q) \end{aligned} \quad (3.51)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dr} \ln(r!) &\approx \ln[(r+1)!] - \ln(r!) = \\ &= \ln\left(\frac{(r+1)!}{r!}\right) \approx \ln(r) \end{aligned} \quad (3.52)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \frac{\partial}{\partial r} \ln(P) &\approx -\ln(r) + \ln(N-r) + \ln(p) - \ln(q) = \\ &= \ln\left(\frac{N-r}{r}\right) + \ln\left(\frac{p}{q}\right) \end{aligned} \quad (3.53)$$

Wahrscheinlichsten Wert r_m findet man für $\frac{\partial}{\partial r} \ln(P) = 0$, also:

$$\begin{aligned} \ln\left(\frac{r_m}{N-r_m}\right) &\approx \ln\left(\frac{p}{1-p}\right) \\ \Rightarrow r_m(1-p) &= p(N-r_m) \end{aligned}$$

$$\boxed{r_m = pN} \quad (3.54)$$

Für große N gilt daher wegen (3.47):

$$r_m \rightarrow \langle r \rangle \quad (3.55)$$

Schließlich entwickeln wir $\ln(P)$ um r_m :

$$\begin{aligned} \ln(P(r|N)) &= \ln(P(r_m|N)) + A_1(r-r_m) + \frac{1}{2} A_2(r-r_m)^2 + \dots \\ A_j &= \left. \frac{\partial^j}{\partial r^j} \ln(P) \right|_{r=r_m} \end{aligned} \quad (3.56)$$

$$A_1 = 0 \quad (3.57)$$

(3.53):

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial r}(\dots) &= -\frac{1}{r} - \frac{1}{N-r} \quad \text{mit } r = r_m = p N \\ \Rightarrow A_2 &= -\frac{1}{q N} - \frac{1}{q N} = -\frac{1}{N p q} \end{aligned} \quad (3.58)$$

$$\begin{aligned} \ln(P(r|N)) &\approx \ln(P(r_m|N)) - \frac{1}{2\sigma^2} (r - r_m)^2 \\ \sigma^2 &= N p q \stackrel{(3.48)}{=} (\Delta r)^2 \end{aligned} \quad (3.59)$$

$$P(r|N) \approx C_N \exp \left[-\frac{(r - \langle r \rangle)^2}{2\sigma^2} \right] \quad (3.60)$$

$$C_N = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \quad (3.61)$$

Für große Zahlen N stimmt die Binomialverteilung mit einer Gaußverteilung überein zu gleichem Mittelwert und gleicher Standard-Abweichung.

Gesetz der großen Zahlen

Seien $x^{(i)}$, $i = 1, 2, \dots, N$ beliebige Zufallsvariablen.

Sei

$$X \equiv \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x^{(i)}$$

X ist eine "Kollektiv-Variable". Dann ist

$$\langle X \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle x^{(i)} \rangle \quad (3.62)$$

$$\begin{aligned} \sigma_x^2 &= \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2 = \\ &= \frac{1}{N^2} \sum_{i,j} \langle x^{(i)} x^{(j)} \rangle - \frac{1}{N^2} \sum_{i,j} \langle x^{(i)} \rangle \langle x^{(j)} \rangle \end{aligned} \quad (3.63)$$

Statistische Unabhängigkeit ($i \neq j$):

$$\langle X^{(i)} X^{(j)} \rangle = \langle X^{(i)} \rangle \langle X^{(j)} \rangle \quad (3.64)$$

$$\begin{aligned} \sigma_X^2 &= \frac{1}{N^2} \sum_i \left(\langle (x^{(i)})^2 \rangle - \langle x^{(i)} \rangle^2 \right) = \\ &= \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N (\sigma^{(i)})^2 \end{aligned} \quad (3.65)$$

Gilt:

$$\begin{aligned}\sigma^{(i)} &\equiv \sigma \\ \langle x^{(i)} \rangle &= \bar{x}\end{aligned}\quad (3.66)$$

$$\sigma_X = \frac{1}{\sqrt{N}}\sigma \quad \text{Schwankung} \quad (3.67)$$

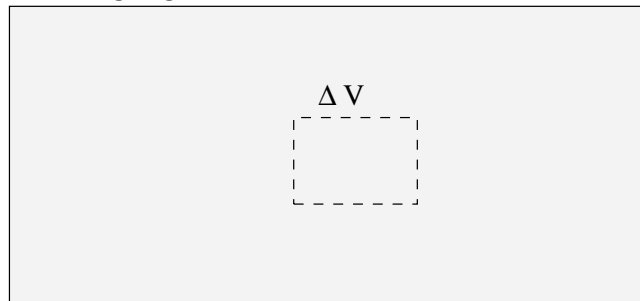
$$\frac{\sigma_x}{\langle X \rangle} = \frac{1}{\sqrt{N}} \left(\frac{\sigma}{\bar{x}} \right) \quad \text{relative Schwankung} \quad (3.68)$$

$N \rightarrow \infty$: Verteilung von X scharf zentriert um Mittelwert $\langle X \rangle = \langle x \rangle$!

III.1.4 Klassische Ergodentheorie

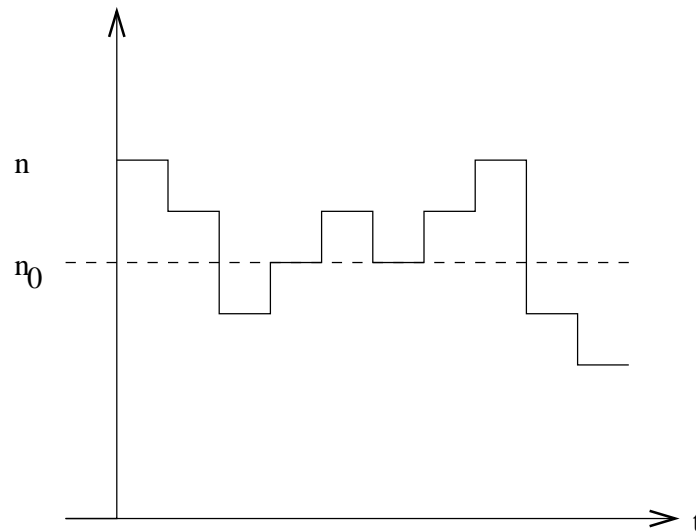
Fluktuationen

Sei Gas in einer festen Box in makroskopischer Sicht im Glgw.: Stationarität. Dahinter verbirgt sich aber auf mikroskopischer Sicht eine ständige Bewegung. Diese "thermische Bewegung" ist von zeitlichen Fluktuationen begleitet.



N =fest, V =fest (ohne Fluktuationen).

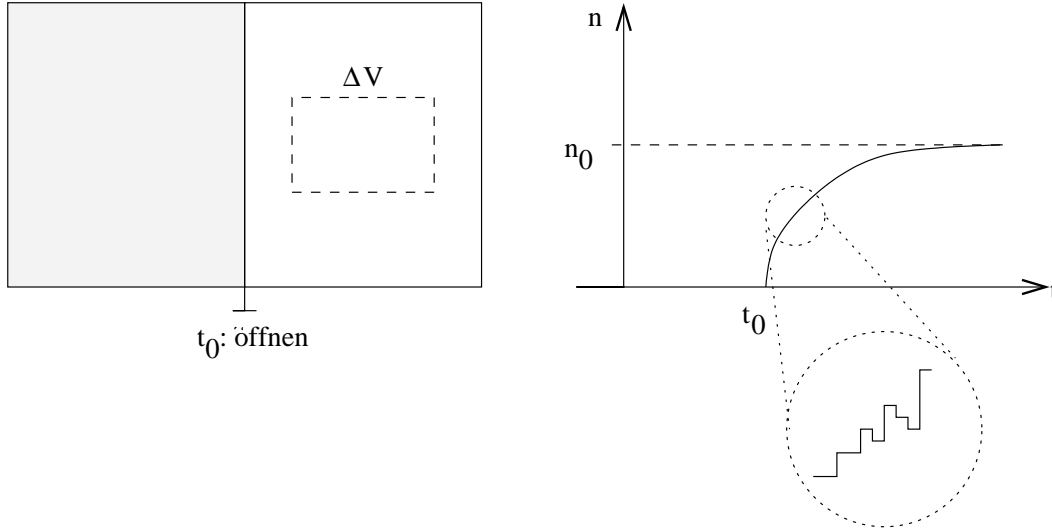
Nun sei $n(t)$ = Anzahl von Molekülen, die sich zur Zeit t im willkürlich herausgegriffenen Volumenelement ΔV befinden.



Momentanwert n schwankt (zeitliche Fluktuationen)!

Zeitlicher Mittelwert

Fluktuationen begleiten auch Makro-Dynamik:



Zeitskalen-Hierarchie:

$$\langle f(t_0) \rangle \equiv \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_{t_0}^{t_0 + \tau} f(t) dt \quad (3.69)$$

$\tau \ll \tau_M$ Zeitskala, auf der sich der Makrozustand ändert.
 $\tau \gg \tau_m$ Zeitskala, auf der sich die Mikrozustände ändern

Nur solche zeitlichen Mittelwerte sind im Prinzip messbar ($\tau =$ Messzeit). Deren Berechnung scheint die Kenntnis der vollen Dynamik zu erfordern. Ausweg über Ensemble-Konzept.

Ensemble-Mittelwert

Definition Gibbs-Ensemble: "Unendlich große" hypothetische Menge von Systemen, alle mit der gleichen H -Funktion, aber in verschiedenen Mikrozuständen \underline{z} . ($\underline{z} = 6N$ -dimensionaler Vektor im klassischen Phasenraum.)

Sei die Wahrscheinlichkeit für den Zustand \underline{z} gegeben durch $w(\underline{z}, t)$. Dann ist der Ensemble-Mittelwert der Observablen $A(\underline{z})$ zum Zeitpunkt t :

$$\langle A \rangle_t = \int d^{6N} z A(\underline{z}) w(\underline{z}, t) \quad (3.70)$$

Im Glgw.:

$$\frac{dw(\underline{z}, t)}{dt} = 0 \quad (\text{Stationarität}) \quad (3.71)$$

Ergodenhypothese

Ergodenhypothese geht zurück auf Boltzmann (1871).

Was ist $w(\underline{z})$? "Universelle Beziehung" für gewisse Systemklasse.

Annahme: Es gibt, außer der Energie, keine weiteren Erhaltungsgrößen.

(Wegen Einschluß in Kasten: Der gesamte Impuls sowie der Dreh-Impuls gehen verloren als Erhaltungsgrößen!)

Solche Systeme heißen "nicht-integrabel". → Energiefläche im $(6N-1)$ -dimensionalen Γ -Raum (klassischer Fall).

Ergodensatz

1. Der Systempunkt \underline{z} im Phasenraum kommt im Laufe seiner (aus einer DGL der Mechanik zu bestimmenden) Bewegung jedem Punkt seiner Energie-Hyperfläche beliebig nahe.
2. Die Zeit, die \underline{z} in irgendeinem Gebiet dieser Energie-Hyperfläche im Mittel langer Zeiten verbringt, ist dem Inhalt dieses Gebiets proportional. ⇒ Gleiche Wahrscheinlichkeit für gleiches Phasenraumvolumen! (Geometrische Interpretation von $w(\underline{z})$.)

Konsequenzen:

$$\langle A \rangle = \int dz^{6N} A(\underline{z}) w(\underline{z}) = \lim_{\Delta t \rightarrow \infty} \frac{1}{\Delta t} \int_0^{\Delta t} dt A(\underline{z}(t)) \equiv \langle A \rangle_{\Delta t} \quad (3.72)$$

"Ensemble-Mittel = Zeitmittel"

Es lassen sich damit auch statistische Schwankungen beschreiben (vgl. Kap. III.3):

$$\sigma_A^2 = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 \quad (3.73)$$

Beispiele und Anmerkungen:

1. 3-Körper-Problem ist im allgemeinen nicht vollständig integrabel.
2. 1-dim. harmonischer Oszillator ist ergodisch.

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2m} p_x^2 + \frac{1}{2} m \omega_0^2 x^2 \\ x(t) &= x_0 \cos(\omega t + \phi) \end{aligned}$$

Gibbs-Ensemble: H gegeben, Energie fest $\Rightarrow x_0$ fest

$$\begin{aligned} \langle x \rangle &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} x_0 \cos(\omega t + \phi) d\phi = 0 \\ \langle x \rangle_{\Delta t} &= \frac{1}{\Delta t} \int_0^{\Delta t} x_0 \cos(\omega t + \phi) dt = 0 \quad \Delta t = \frac{2\pi}{\omega} \\ \langle x^2 \rangle &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} x_0^2 \cos^2(\omega t + \phi) d\phi = \frac{1}{2} x_0^2 \\ \langle x^2 \rangle_{\Delta t} &= \frac{1}{\Delta t} \int_0^{\Delta t} x_0^2 \cos^2(\omega t + \phi) dt = \frac{1}{2} x_0^2 \end{aligned}$$

3. System unabhängiger Oszillatoren ist nicht-ergodisch.
4. Im allgemeinen ist Ergodizität für gegebenes System H sehr schwer nachweisbar! (Bisher nur in wenigen Fällen gelungen.)
5. Ergoden-Hierarchie:
Bernoulli-System \rightarrow K-System \rightarrow mischendes System \rightarrow ergodisches-System.
Ein mischendes System ist also ergodisch, ein ergodisches System aber nicht notwendig mischend etc.

Poincaré-Wiederkehr-Theorem

Folgerung aus der Ergodizität:

Zu jedem Punkt \underline{z} (=Mikrozustand) auf der Energie-Hyperfläche und einer Umgebung U um \underline{z} gibt es eine Zeit t_W , nach der der Mikrozustand \underline{z} wieder innerhalb U anzutreffen ist.

Solche Wiederkehrzeiten werden für makroskopische Systeme astronomisch lang: Beispiel nach Boltzmann: Für 100cm^3 Gas: $t_W \approx 10^{10^{10}}$ Jahre. Irreversibilität ist dadurch praktisch nicht mehr in "Gefahr".

III.2 Statistische Gesamtheiten

III.2.1 Quantenmechanische Formulierung

Zustand beschrieben durch Dichte-Operator $\hat{\rho}$.

Eigendarstellung $|\psi_j\rangle =$ vollständiges Funktionensystem, definiert Hilbertraum.

Hier gleichzeitig Eigenfunktionen zu $\hat{\rho}$, also:

$$\begin{aligned} \hat{\rho} &= \sum_j w_j |\psi_j\rangle \langle \psi_j| & (3.74) \\ Sp\{\hat{\rho}\} &= \hat{1} \end{aligned}$$

Definition

$$Sp \{ \dots \} = \sum_j \langle \psi_j | \dots | \psi_j \rangle \quad (3.75)$$

$$\text{mit } \sum_j |\psi_j \rangle \langle \psi_j| = \hat{1}$$

$$\Rightarrow \sum_j w_j = 1 \quad w_j \geq 0$$

Die Eigenwerte w_j erfüllen die Eigenschaften einer Wahrscheinlichkeit im diskreten Ereignisraum j . (Verallgemeinerbar auf kontinuierlichen Index j).

Damit ergibt sich die Möglichkeit, $\hat{\rho}$ als Beschreibung eines Ensembles von Quantensystemen zu interpretieren: Die Ensemble-Mitglieder wären dabei mit der relativen Häufigkeit w_j auf die (orthogonalen) Zustände $|\psi_j \rangle$ verteilt \rightarrow Gibbssches Ensemble.

(Eine solche Interpretation ist allerdings nicht zwingend, vgl. Kap. III.4.5.)

Dynamik im Schrödinger-Bild definiert durch die Liouville-Gleichung:

$$\frac{d\hat{\rho}}{dt} = -\frac{1}{i\hbar} [\hat{\rho}, \hat{H}] \quad (3.76)$$

Stationarität:

$$\frac{d\hat{\rho}}{dt} = 0 \quad (3.77)$$

$$\Rightarrow \hat{\rho} = \hat{\rho}(\hat{H}) \quad (3.78)$$

Annahmen:

- Glgw.-Zustand ist stationär.
- Quantenmechanische Ergodenhypothese: Es gibt außer Energie, \hat{H} (+ Teilchenzahl \hat{N}) keine weiteren Erhaltungsgrößen. \rightarrow Eigenzustände von \hat{H} ohne (zufällige) Entartungen. Denn sonst gäbe es weitere nicht-triviale Operatoren, die mit \hat{H} kommutieren = Erhaltungsgrößen. \hat{H} = "vollständiger Operator" (idealisiert).
- Schwache Kopplung (zwischen den Subsystemen):

$$\hat{\rho}_{12} = \hat{\rho}_1 \otimes \hat{\rho}_2$$

$$\Rightarrow \ln(\hat{\rho}_{12}) = \ln(\hat{\rho}_1) + \ln(\hat{\rho}_2)$$

$$\ln(\hat{\rho}) = \text{lineare Funktion der additiven Erhaltungsgrößen}$$

Ensemble für einfach fluide Systeme

Ensemble = statistische Gesamtheit.

Typ definiert durch einschränkende Bedingungen. Diese untergliedern sich in Mikro-Nebenbedingungen: gelten für jedes einzelne Ensemble-Mitglied.

Makro-Nebenbedingungen: nur formulierbar für das Ensemble als Ganzes.

Hier beschränken wir uns auf einfach fluide Systeme (Makro-Zustandsraum $\{E, V, N\}$).

Mikrokanonische Gesamtheit

Nur Mikro-Nebenbedingungen, und zwar:

Energie fest im Intervall $[E - \Delta, E]$.

N = Teilchenzahl = const. (Eigenwert von \hat{N}).

V = Volumen = const.

$$\boxed{\begin{aligned}\hat{\rho} &= \frac{1}{\Omega(E)} \hat{\rho}_\Delta(\hat{H} - E) \\ \Omega(E) &= Sp \left\{ \hat{\rho}_\Delta(\hat{H} - E) \right\}\end{aligned}} \quad (3.79)$$

$$\hat{\rho}_\Delta(\hat{H} - E) = \sum_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i| \rho_\Delta(E - E_i) \quad (3.80)$$

$$w_j = \frac{1}{\Omega(E)} \quad \text{falls } j \text{ auf Energieschale}$$

$$w_j = 0 \quad \text{sonst}$$

$$\begin{aligned}\Omega(E) &= \sum_{i,j} \underbrace{\langle \psi_j | \psi_i \rangle}_{\delta_{ij}} \langle \psi_i | \psi_j \rangle \delta_\Delta(E - E_i) \\ &= \sum_i \delta_\Delta(E - E_i) \\ &= \text{Anzahl der Zustände auf der Energieschale}\end{aligned} \quad (3.81)$$

$$\Omega(E) \equiv \text{“mikrokanonische Zustandssumme”} = Z_{MK}$$

Kanonische Gesamtheit

Makro-Nebenbedingung:

$$\langle \hat{H} \rangle = \bar{E} = Sp \left\{ \hat{\rho} \hat{H} \right\} = \text{vorgegeben}$$

Mikronebenbedingungen: $N = \text{const.}$, $V = \text{const.}$

Schlußfolgerung aus (3.78):

$$\ln(\hat{\rho}) \sim \hat{H}$$

$$\boxed{\begin{aligned}\hat{\rho}_K &= \frac{1}{Z_K} \exp[-\beta \hat{H}] \\ Z_K &= Sp \left\{ \exp[-\beta \hat{H}] \right\}\end{aligned}} \quad (3.82)$$

β festgelegt durch die Forderung:

$$E = \frac{1}{Z_K} Sp \left\{ \hat{H} \exp[-\beta \hat{H}] \right\} \quad (3.83)$$

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad \text{wird später begründet}$$

$$\beta \geq 0 \quad \text{falls Spektrum von } \hat{H} \text{ nach oben unbeschränkt}$$

$$Z_K = \text{kanonische Zustandssumme}$$

Großkanonische Gesamtheit

Makro-Nebenbedingung:

$$\langle \hat{H} \rangle, \quad \langle \hat{N} \rangle \quad \text{vorgegeben}$$

Mikro-Nebenbedingung:

$$V = \text{const.}$$

Damit ergibt sich:

$$\hat{\rho}_G = \frac{1}{Z_G} \exp[-\beta_1 \hat{H} - \beta_2 \hat{N}] \quad (3.84)$$

$$Z_G = Sp \left\{ \exp[-\beta_1 \hat{H} - \beta_2 \hat{N}] \right\} \quad (3.85)$$

$$\begin{aligned}\bar{E} &= Sp \left\{ \hat{\rho} \hat{H} \right\} \\ &= \frac{1}{Z_G} Sp \left\{ \hat{H} \exp[-\beta_1 \hat{H} - \beta_2 \hat{N}] \right\}\end{aligned} \quad (3.86)$$

$$\bar{N} = Sp \left\{ \hat{\rho} \hat{N} \right\} = \frac{1}{Z_G} Sp \left\{ \hat{N} \dots \right\} \quad (3.87)$$

$$Z_G = \text{großkanonische Zustandssumme}$$

$\beta_1 = \beta$ und β_2 sind wieder durch die Makro-Nebenbedingungen festgelegt. Die Bedeutung von β_2 wird später behandelt.

III.2.2 Klassischer Grenzfall

Die quantenmechanische Formulierung hat für jeden Ensemble-Typ einen bestimmten Ausdruck für die Zustandssumme ergeben. Alle diese Ausdrücke sind vom Typ $Sp\{\hat{f}\}$. Ziel: Spur über den Hilbertraum wird zum Integral über den

entsprechenden (klassischen) Phasenraum. Setzt voraus, dass zum quantenmechanischen Modell ein klassisches Gegenstück existiert. Hier Beschränkung auf N-Teilchen-System = "Gas". Zusätzliche Schwierigkeit: Ununterscheidbare Teilchen, ein typisches Quantenphänomen. Im ersten Schritt wird diese Problematik ausgeklammert (1-Teilchen-Modell); erst im zweiten Schritt volles N-Teilchen-Problem.

1-Teilchen-Problem

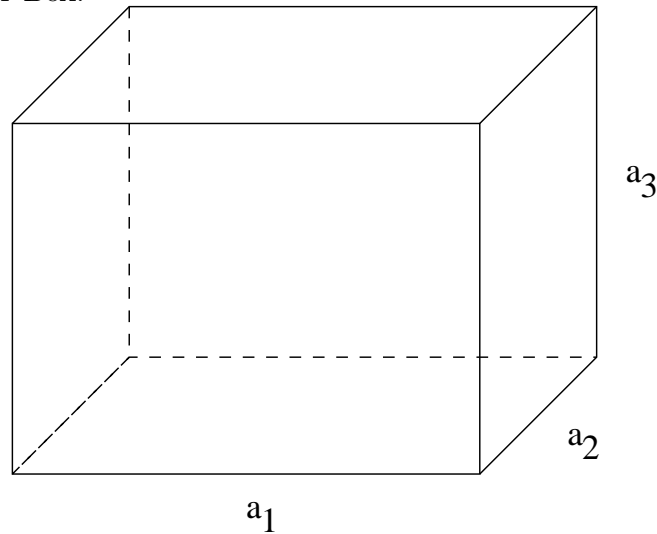
Ortsdarstellung (Ort x_j = klassischer Parameter, $j = 1,2,3$ bzw. x, y, z):

$$\hat{x}_j |x_j\rangle = x_j |x_j\rangle \quad (3.88)$$

$$\hat{1} = \int d^3x |x\rangle \langle x| \quad (3.89)$$

$|x_j\rangle$ = Orts-Eigenfunktion, vollständiges Funktionensystem, x_j = Eigenwert, kontinuierliches Spektrum.

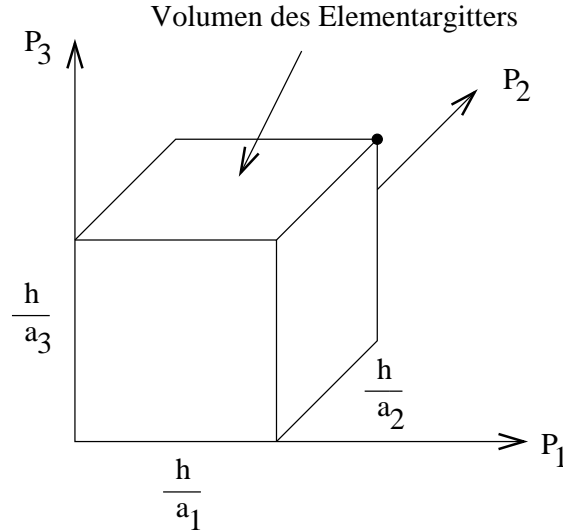
Teilchen in einer Box:



$$\begin{aligned} V &= a_1 a_2 a_3 \\ \hat{H} &= \frac{\hat{p}^2}{2m} \\ \hat{P}_j |P_j\rangle &= P_j |P_j\rangle \\ \langle \underline{x} | \underline{P} \rangle &= \frac{1}{\sqrt{V}} e^{\frac{i}{\hbar} \underline{P} \underline{x}} \end{aligned} \quad (3.90)$$

$$\underline{P} = \hbar \underline{k} = 2\pi \hbar \left(\frac{n_1}{a_1}, \frac{n_2}{a_2}, \frac{n_3}{a_3} \right) \quad (3.91)$$

Impuls-Raum:



In jedem Quader mit dem Volumen

$$V_1 \equiv \frac{(2\pi\hbar)^3}{a_1 a_2 a_3} = \frac{h^3}{V} \quad (3.92)$$

befindet sich genau 1 Zustand aus dem Impulsraum.
Zustandsdichte:

$$\rho_p = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} = \text{const.} \quad (3.93)$$

Betrachte $\hat{f}(\hat{x}, \hat{P})$:

$$S_p \{ \hat{f} \} = \sum_{\underline{P}} \langle \underline{P} | \hat{f}(\hat{x}, \hat{P}) | \underline{P} \rangle$$

Annahme: In \hat{f} stehen alle \hat{P}_j rechts von \hat{x}_j :

$$\begin{aligned} S_p \{ \hat{f} \} &\stackrel{(3.88)}{=} \sum_{\underline{P}} \int d^3x \langle \underline{P} | \underline{x} \rangle \langle \underline{x} | \hat{f}(\hat{x}, \hat{P}) | \underline{P} \rangle \\ &= \sum_{\underline{P}} \int d^3x \langle \underline{P} | \underline{x} \rangle f(\underline{x}, \underline{P}) \langle \underline{x} | \underline{P} \rangle \end{aligned}$$

$$\boxed{S_p \{ \hat{f} \} = \frac{1}{V} \sum_{\underline{P}} \int d^3x f(\underline{x}, \underline{P})} \quad (3.94)$$

Falls \hat{f} nicht so geordnet:

$$\hat{P}_i \hat{x}_j = \hat{x}_j \hat{P}_i + \frac{\hbar}{i} \hat{1} \delta_{ij} \quad (3.95)$$

Annahme: Funktion f variiert nicht wesentlich über das Volumen (3.92):

$$\sum_P \stackrel{(3.93)}{\rightarrow} \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3P \quad (3.96)$$

$$\boxed{Sp\{\hat{f}\} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3x d^3P f(\underline{x}, \underline{P}) (1 + O(\hbar))} \quad (3.97)$$

Diese Gleichung erlaubt den gewünschten Übergang aus der quantenmechanischen Formulierung (links) in die klassische Formulierung (rechts). $O(\hbar)$ ist dabei ein Korrekturterm proportional \hbar ; dieser sollte im klassischen Limes verschwinden.

N-Teilchen-Problem

- Unterscheidbare Teilchen:
Produkt-Funktionen in Ortsdarstellung (vgl. (3.90))

$$\begin{aligned} P &\equiv \{\underline{P}^{(1)}, \underline{P}^{(2)}, \dots, \underline{P}^{(N)}\} \\ x &\equiv \{\underline{x}^{(1)}, \underline{x}^{(2)}, \dots, \underline{x}^{(N)}\} \\ \langle x|P \rangle &= \frac{1}{\sqrt{V^N}} \exp\left\{\frac{i}{\hbar} \left(\underline{P}^{(1)}\underline{x}^{(1)} + \dots + \underline{P}^{(N)}\underline{x}^{(N)}\right)\right\} \end{aligned} \quad (3.98)$$

Alle $\underline{P}^{(i)}$ seien verschieden. x und P sind im folgenden hochdimensionale Vektoren.

- Ununterscheidbare Teilchen:
Definiere den oben eingeführten Satz der N Impulswerte als (willkürliche) "Standard-Ordnung". Andere Werte bedeuten auch jetzt noch einen anderen Zustand, nicht jedoch bloße Permutationen der gleichen Werte (über die gegebenen Ortspositionen). Von solchen Permutationen, im folgenden mit $\pi(P)$ bezeichnet, gibt es $N!$ Stück:

$$\begin{aligned} \pi\{P\} &= \{\underline{P}^{\pi(1)}, \underline{P}^{\pi(2)}, \dots, \underline{P}^{\pi(N)}\} \\ \langle x|\pi\{P\} \rangle &= \frac{1}{\sqrt{V^N}} \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\pi\{P\}} \epsilon_\pi R_\pi(x, P) \end{aligned} \quad (3.99)$$

$$R_\pi(x, P) \equiv \exp\left\{\frac{i}{\hbar} \left(\underline{P}^{\pi(1)}\underline{x}^{(1)} + \underline{P}^{\pi(2)}\underline{x}^{(2)} + \dots + \underline{P}^{\pi(N)}\underline{x}^{(N)}\right)\right\}$$

Jede Permutation darstellbar aus der Standard-Anordnung mittels einer gewissen Anzahl von elementaren Vertauschungen. Diese Anzahl ist zwar für eine herausgegriffene Permutation nicht eindeutig, wohl aber ist diese

Zahl eindeutig gerade oder ungerade. Daher lässt sich jede Permutation π nach "gerade" oder "ungerade" klassifizieren.

Diese Unterscheidungsmöglichkeit ist wesentlich für die Einteilung in Bosonen und Fermionen:

$$\epsilon_\pi = 1 \quad (\text{Bosonen}) \quad (3.100)$$

$$\epsilon_\pi = \begin{cases} 1 & \text{für gerade Permut.} \\ -1 & \text{für ungerade Permut.} \end{cases} \quad (\text{Fermionen}) \quad (3.101)$$

$$\begin{aligned} Sp\{\hat{f}\} &= \sum_{\pi\{P\}} \langle \pi\{P\} | \hat{f} | \pi\{p\} \rangle \\ &= \sum_{\pi\{P\}} \int d^{3N}x \langle \pi\{P\} | x \rangle f(x, P) \langle x | \pi\{P\} \rangle \end{aligned}$$

Annahme: \hat{f} höchstens schwach von \hat{x} abhängig: $g(x) = | \langle \pi\{P\} | x \rangle |^2 = 1/V^N$, also

$$\boxed{Sp\{\hat{f}(\hat{x}, \hat{P})\} \stackrel{(3.99)}{=} \frac{1}{V^N} \sum_{\pi\{P\}} \int d^{3N}x f(x, P) (1 + O(\hbar))} \quad (3.102)$$

$$\sum_{\pi\{P\}} \rightarrow \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \right)^N \int \dots d^{3N}p \quad (3.103)$$

$$\boxed{Sp\{\hat{f}(\hat{x}, \hat{p})\} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N} N!} \int d^{3N}x d^{3N}p f(x, P)} \quad (3.104)$$

Phasenraum-Maß:

$$d\Omega = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N} \underbrace{N!}} d^{3N}x d^{3N}P \quad (3.105)$$

Korrigierte Boltzmann-Abzählung

Anmerkungen:

- Für mehrere Teilchensorten (unterscheidbar):

$$\begin{aligned} N &= \sum_j N_j \\ \frac{1}{N!} &\rightarrow \frac{1}{N_1! N_2! \dots N_B!} \end{aligned}$$

(Falls alle Teilchen unterscheidbar, $N_j = 1$ für alle j , $1/N! \rightarrow 1$, Boltzmann-Korrektur verschwindet.)

- $x_j P_j$ hat Dimension einer Wirkung.

Klassisch statistische Gesamtheiten

$|\psi_j\rangle$ Eigenfunktion zu $\hat{\rho}$, \hat{H}

$$\begin{aligned}\hat{\rho} &= \sum_j |\psi_j\rangle\langle\psi_j| \rho_{jj} \\ |\psi_j\rangle &\rightarrow |\{P\}\rangle \\ \rho_{jj} &= \rho_{PP} \equiv \rho(P)\end{aligned}$$

Mikrokanonisch:

$$\begin{aligned}\rho(x, P) &= \frac{1}{\Omega(E)} \delta_{\Delta}(E - H(x, P)) \\ \delta_{\Delta}(z) &= \begin{cases} 1 & z \in [0, \Delta] \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}\end{aligned}\quad (3.106)$$

$$\Omega(E) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d^{3N}x d^{3N}P \delta_{\Delta}(E - H(x, P)) \quad (3.107)$$

Kanonisch:

$$\begin{aligned}\rho_K(x, P) &= \frac{1}{Z_K} e^{-\beta H(x, P)} \\ Z_K &= \frac{1}{h^{3N} N!} \int d^{3N}x d^{3N}P e^{-\beta H(x, P)}\end{aligned}\quad (3.108)$$

Großkanonisch (3.84):

$$\begin{aligned}\rho_G(x, P) &= \frac{1}{Z_G} e^{-\beta_1 H(x, P) - \beta_2 N} \\ Z_G &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N} N!} \int d^{3N}x d^{3N}P e^{-\beta_1 H(x, P) - \beta_2 N}\end{aligned}\quad (3.109)$$

III.2.3 Spektraldichte des idealen Gases**Energie-Darstellung**

$$\hat{H}|E_j\rangle = E_j|E_j\rangle \quad (3.110)$$

System räumlich begrenzt: Spektrum diskret. Wegen Stationarität:

$$[\hat{H}, \hat{\rho}] = 0$$

$$\hat{\rho} = \sum_i w(E_i) |E_i\rangle\langle E_j| \quad (3.111)$$

$$w(E_i) = \langle E_i | \hat{\rho} | E_j \rangle \quad (3.112)$$

Mikrokanonische Gesamtheit:

$$\hat{\rho} = \frac{1}{\Omega(E)} \sum_i |E_i\rangle \langle E_i| \delta_{\Delta}(E - E_i) \quad (3.113)$$

(3.113) in (3.112):

$$\boxed{w(E_1) = \frac{1}{\Omega(E)} \delta_{\Delta}(E - E_i)}$$

$$\boxed{\Omega(E) = \sum_i \delta_{\Delta}(E - E_i)} \quad (3.114)$$

Kanonische Gesamtheit:

$$\boxed{w(E_i) = \frac{1}{Z_K} \exp(-\beta E_i)} \quad (3.115)$$

$$\boxed{Z_K = Sp\{\exp(-\beta \hat{H})\} = \sum_i e^{-\beta E_i}} \quad (3.116)$$

$e^{-\beta E_i} \equiv$ "Boltzmann-Faktor"

Spektraldichte (kontinuierl. Spektrum)

$$n(E) = Sp\{\hat{\Theta}(E - \hat{H})\} = \text{Anzahl der Zustände } \leq E \quad (3.117)$$

$$\hat{\Theta}(E - \hat{H}) = \text{Projektionsoperator auf diesen Unterraum}$$

Zustandsdichte im Energieraum:

$$g(E) = \frac{d}{dE} n(E) \quad (3.118)$$

Mikrokanonische Zustandssumme (3.114):

$$\Omega(E) = \int_{E-\Delta}^E dE' g(E') \approx g(E) \Delta E \quad (3.119)$$

(Mittelwertsatz der Integralrechnung).

Kanonisch (3.117):

$$\boxed{Z_K = \int_0^{\infty} dE' g(E') e^{-\beta E'}} \quad (3.120)$$

Klassischer Grenzfall (Phasenraum) (3.104)

$$n_{\text{klass.}}(E) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d^{3N} x d^{3N} P \Theta(E - H(x, P)) \quad (3.121)$$

$$g_{\text{klass.}}(E) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d^{3N} x d^{3N} P \delta(E - H(x, P)) \quad (3.122)$$

Modell ideales Gas

Für einzelnes freies Teilchen, $N = 1$, gilt:

$$\frac{P^2}{2m} = E \quad (3.123)$$

Zur Berechnung der Spektraldichte betrachte Volumen V einer $d = 3$ - dimensionalen Kugel mit Radius

$$\begin{aligned} |\underline{P}| &= \sqrt{2mE} \\ V(E) &= \frac{4\pi}{3} (2mE)^{\frac{3}{2}} \end{aligned} \quad (3.124)$$

Anzahl der Zustände $\leq E$

$$\begin{aligned} n(E) &= \frac{V(E)}{V_1} \\ V_1 &= \frac{h^3}{V} \end{aligned} \quad (3.92)$$

$$\boxed{n(E) = \frac{4\pi V}{3 h^3} (2mE)^{\frac{3}{2}}} \quad (3.125)$$

Verallgemeinerung:
d-dimensionale Kugel
Radius:

$$x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_d^2 = r^2 \quad (3.126)$$

Für das Volumen setzen wir an:

$$V_d = \alpha_d r^d \quad (3.127)$$

Oberfläche:

$$S_d = \frac{dV_d}{dr} = d \alpha_d r^{d-1} \quad (3.128)$$

Um nun α_d zu bestimmen, benutzen wir einen Trick: Wir berechnen das Integral zunächst direkt:

$$\begin{aligned} I_d &\equiv \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} dx_1 \dots dx_d e^{-(x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_d^2)} \\ &= \text{Produkt von 1-dim. Integralen (d Stück)} \\ I_1 &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-x^2} = \sqrt{\pi} \\ \Rightarrow I_d &= (\pi)^{\frac{d}{2}} \end{aligned} \quad (3.129) \quad (3.130)$$

2. Methode zur Berechnung von I_d : Zerlege Raum in konzentrische Kugelschalen. Elementarvolumen zwischen 2 Schichten $r \dots r + dr$ gegeben durch:

$$(3.128) \quad dV_d = S_d(r) dV$$

$$I_d = \int_0^\infty dr d \alpha_d r^{d-1} e^{-r^2}$$

Variablen-Substitution: $u = r^2$

$$I_d = \frac{1}{2} \int_0^\infty du d \alpha_d u^{\frac{d}{2}-1} e^{-u} \quad (3.131)$$

Gammafunktion:

$$\Gamma(x) \equiv \int_0^\infty e^{-t} t^{x-1} dt \quad (3.132)$$

Eigenschaften:

$$\left. \begin{aligned} \Gamma(x+1) &= x \Gamma(x) \\ \Gamma(1) &= 1 \\ \Gamma(n+1) &= n! \end{aligned} \right\} \quad (3.133)$$

$$I_d = \alpha_d \Gamma\left(\frac{d}{2} + 1\right) \quad (3.134)$$

Aus der Forderung (3.130) = (3.134):

$$\alpha_d = \frac{\pi^{\frac{d}{2}}}{\Gamma\left(\frac{d}{2} + 1\right)} \quad (3.135)$$

Volumen einer 3N-dim.-Kugel mit $r = (2 m E)^{\frac{1}{2}}$

$$V_{3N} = \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right)} (2 m E)^{\frac{3N}{2}} \quad (3.136)$$

$$n(E) = \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right)} \left(\frac{V}{h^3}\right)^N \frac{1}{N!} (2 m E)^{\frac{3N}{2}} \quad (3.137)$$

$$g(E) = \frac{3N}{2} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3N}{2}} \frac{V^N}{\Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right)} \frac{1}{N!} E^{\frac{3N}{2}-1} \quad (3.138)$$

Zustandsdichte des idealen Gases

Für $N = 1$ (einzelnes Atom) gilt also:

$$g_1(E) = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} V E^{\frac{1}{2}}$$

$$w_1(E) = \frac{1}{Z_{K(1)}} e^{-\beta E} \approx E^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{E}{kT}}$$

Die Zustandsdichte wächst sehr langsam mit der Wurzel von E .

Für $N \gg 1$ und $E/N \ll \alpha$ lässt sich die Zustandsdichte $g(E)$ des idealen Gases dagegen durch eine Exponentialfunktion approximieren:

Dazu vereinfache

$$g_N(E) = \gamma \frac{1}{N!} \left(\frac{E}{\alpha}\right)^N$$

$$\approx \gamma \left(\frac{E}{N\alpha}\right)^N e^N$$

Hierbei wurde die Stirlingsche Formel verwendet,

$$N! \approx N^N e^{-N} \sqrt{2\pi N}$$

Damit folgt

$$\ln g_N(E) \approx N \ln \left(\frac{E}{N\alpha}\right) + \ln \gamma + N$$

$$\ln \left(\frac{E}{N\alpha}\right) \approx \frac{E}{N\alpha} - 1$$

$$g_N(E) \approx \gamma e^{E/\alpha}$$

III.2.4 Zerlegung eines mikrokanonischen Gesamtsystems

Behauptung:

Kleines Teilsystem (1) eines mikrokanonischen Gesamt-Systems hat eine kanonische Verteilung (zwischen beiden Teilen Energie-Austausch zugelassen).

Beweis:

Gesamtsystem mikrokanonisch: "Jeder Zustand des Gesamtsystems ist gleich wahrscheinlich".

Gesamt-Energie $E = \bar{E}$ sei scharf.

Nun teile Gesamtsystem in zwei Teile (1) und (2). Schwache Kopplung:

$$E = E^{(1)} + E^{(2)} \quad (3.139)$$

Gegeben seien die Zustandsdichten $g^{(1)}(E^{(1)})$, $g^{(2)}(E^{(2)})$.

Wir fordern:

$$g^{(2)}(E^{(2)}) \gg g^{(1)}(E^{(1)}) \quad (3.140)$$

$$E^{(2)} = E - E^{(1)}$$

Nun betrachte $E_a^{(1)}$ als fest vorgegeben. Als Anzahl möglicher Zustände im Gesamtsystem wird postuliert:

$$g^{(2)}(E - E_a^{(1)}) \times (\text{Entartung von } E_a^{(1)})$$

(also unkorreliert!) Entsprechendes gelte für weiteren Energiewert $E_b^{(1)}$. Entartung in (1) sei etwa konstant.

Definiere nun $w^{(1)}(E^{(1)})$ als Wahrscheinlichkeit für Zustand $E^{(1)}$ in System (1), ohne Rücksicht darauf, in welchem Zustand sich (2) befindet. Dann gilt:

$$\begin{aligned} \frac{w^{(1)}(E_a^{(1)})}{w^{(1)}(E_b^{(1)})} &\approx \frac{g^{(2)}(E - E_a^{(1)})}{g^{(2)}(E - E_b^{(1)})} \\ &= \exp\left(\ln g^{(2)}(E - E_a^{(1)}) - \ln g^{(2)}(E - E_b^{(1)})\right) \end{aligned} \quad (3.141)$$

Unter mikrokanonischen Bedingungen gilt (vgl. (3.211), (3.119)):

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln \Omega \\ \Omega &\approx g(E) \Delta E \end{aligned}$$

Dies bedeutet hier:

$$\begin{aligned} S^{(2)}(E^{(2)}) &= k_B (\ln g^{(2)}(E^{(2)}) + \ln \Delta E) \\ S^{(2)}(E - \epsilon) &\approx S^{(2)}(E) - \frac{\epsilon}{T} \end{aligned}$$

wobei

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S^{(2)}}{\partial E} = k_B \frac{\partial \ln g^{(2)}}{\partial E} \quad (3.142)$$

Der Term $\ln \Delta E$ wurde gegenüber $\ln g^{(2)}$ vernachlässigt. Damit folgt:

$$\boxed{\frac{w^{(1)}(E_a^{(1)})}{w^{(1)}(E_b^{(1)})} = e^{-\beta(E_a^{(1)} - E_b^{(1)})}} \quad (3.143)$$

→ Verteilung $w^{(1)}$ kanonisch, wie zu beweisen!

Dasselbe Resultat erhält man auch direkt unter Verwendung von (3.138):

$$g^{(2)}(E) \sim E^{\frac{3N}{2}}.$$

Denn damit läßt sich schreiben (vgl. Römer, p. 73 f):

$$\frac{g^{(2)}(E - E_a^{(1)})}{g^{(2)}(E - E_b^{(1)})} = e^{\frac{3N}{2} \ln \frac{E - E_a^{(1)}}{E - E_b^{(1)}}} \quad (3.144)$$

$$\begin{aligned} \ln \left(\frac{E - E_a^{(1)}}{E - E_b^{(1)}} \right) &= \ln \left(\frac{1 - \frac{E_a^{(1)}}{E}}{1 - \frac{E_b^{(1)}}{E}} \right) \\ &= \ln \left(1 - \frac{E_a^{(1)}}{E} \right) - \ln(\dots) \\ \ln(1 \pm x) &\approx \pm x \quad x \ll 1 \\ \ln(\dots) &= -\frac{1}{E} (E_a^{(1)} - E_b^{(1)}) \end{aligned} \quad (3.145)$$

Also mit (3.145) in (3.144):

$$\begin{aligned} \frac{g^{(2)}(E - E_a^{(1)})}{g^{(2)}(E - E_b^{(1)})} &\approx e^{-\frac{3N}{2} \frac{E_a^{(1)} - E_b^{(1)}}{E}} \\ \beta &\equiv \frac{3N}{2E} \end{aligned} \quad (3.146)$$

Dies ist wiederum die kanonische Verteilung.

III.3 Mittelwerte und Varianzen

III.3.1 Kanonische Gesamtheit

Wir fassen zusammen (QM = quantenmechanisch, KM = klassisch):

$$\bar{E} = \langle \hat{H} \rangle = \begin{cases} \frac{1}{Z_K} Sp\{\hat{H} e^{-\beta \hat{H}}\} = Sp\{\hat{\rho} \hat{H}\} & \text{QM} \\ \frac{1}{Z_K} \int d\mu H(x, P) e^{-\beta H(x, P)} & \text{KM} \end{cases} \quad (3.147)$$

$$Z_K = Sp\{e^{-\beta \hat{H}}\} \quad (3.148)$$

$$\begin{aligned} -\frac{1}{Z_K} \frac{\partial Z_K}{\partial \beta} &= \frac{1}{Z_K} Sp\{\hat{H} e^{-\beta \hat{H}}\} = \langle \hat{H} \rangle = E \\ \frac{1}{Z_K} \frac{\partial Z_K}{\partial \beta} &= \frac{\partial \ln(Z_K)}{\partial \beta} \end{aligned} \quad (3.149)$$

$$\boxed{\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln(Z_K)} \quad (3.150)$$

$$\frac{1}{Z_K} \frac{\partial^2 Z_K}{\partial \beta^2} = \frac{1}{Z_K} Sp\{\hat{H}^2 e^{-\beta \hat{H}}\} = \langle \hat{H}^2 \rangle \quad (3.151)$$

$$\frac{1}{Z_K} \frac{\partial^2 Z_K}{\partial \beta^2} - \frac{1}{Z_K^2} \left(\frac{\partial Z_K}{\partial \beta} \right)^2 = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Z_K} \frac{\partial Z_K}{\partial \beta} \right) \quad (3.152)$$

$$\sigma^2 = \langle \hat{H}^2 \rangle - \langle \hat{H} \rangle^2 = \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln(Z_K) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \bar{E}(\beta) \geq 0 \quad (3.153)$$

Varianz der mittleren Energie.

Anwendung Ideales Gas:

$$Z_K(N) = \int dE \underbrace{g(E, N) e^{-\beta E}}_{\underbrace{g(E, N) w(E)}_{\tilde{w}(E)} \underbrace{Z_K}_{\text{konst.}}} \quad (3.154)$$

$$\int dE \tilde{w}(E) = 1$$

$$\tilde{w}(E) = \frac{1}{Z_K} g(E) e^{-\beta E} \quad (3.155)$$

$\tilde{w}(E)$ ist die thermische Wahrscheinlichkeitsdichte für die Besetzung des Energiezustandes E . Diese ist auf den gesamten Energieraum normiert.

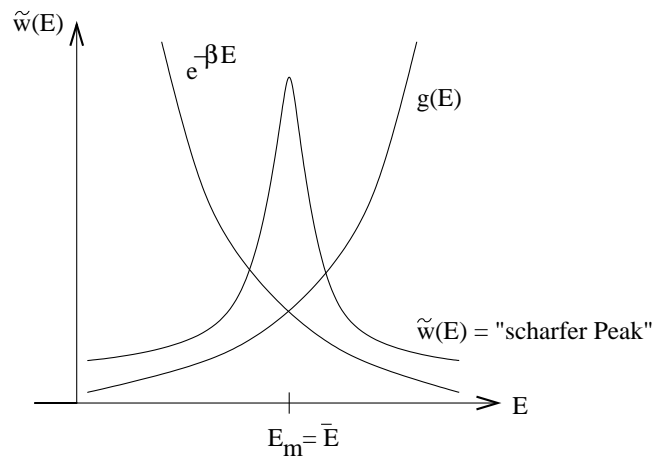
$$g(E) \approx E^{\frac{3N}{2}}$$

$$\tilde{w}(E) \approx C_N \left(\frac{E}{N} \right)^{\frac{3N}{2}} e^{-\beta E} \equiv C_N (h(\epsilon))^N \quad (3.156)$$

$$\epsilon \equiv \frac{E}{N}$$

$$h(\epsilon) \equiv \epsilon^{\frac{3}{2}} e^{-\beta \epsilon} \quad (3.157)$$

Hier ist C_N ein Parameter, welcher nur von N abhängt. Durch die N -te Potenz von $h(\epsilon)$ wird Maximum extrem verstärkt!



$$\begin{aligned}
\frac{\partial h(\epsilon)}{\partial \epsilon} &\stackrel{!}{=} 0 = \frac{3}{2} \epsilon^{\frac{1}{2}} e^{-\beta \epsilon} - \beta \epsilon^{\frac{3}{2}} e^{-\beta \epsilon} \quad \text{für } \epsilon = \epsilon_m \\
\Rightarrow \frac{3}{2} &= \beta \epsilon_m \\
\epsilon_m &= \frac{3}{2\beta} \\
E_m &\stackrel{(3.157)}{=} N \epsilon_m = \frac{3N}{2\beta} \stackrel{!}{=} \frac{3}{2} N k_B T
\end{aligned} \tag{3.158}$$

Durch diese Identifikation wird erzwungen (wie bisher schon angenommen):

$$\boxed{\Rightarrow \beta = \frac{1}{kT}} \tag{3.159}$$

Gauß-Näherung: Entwicklung um ϵ_m

$$\ln(h(\epsilon)) = \ln(h(\epsilon_m)) + \frac{1}{2} A_2 (\epsilon - \epsilon_m)^2 + \dots \tag{3.160}$$

$$A_2 = \frac{\partial^2}{\partial \epsilon^2} \ln(h) \Big|_{\epsilon=\epsilon_m}$$

$$\ln(h) = \frac{3}{2} \ln(\epsilon) - \beta \epsilon$$

$$\frac{\partial^2 \ln(h)}{\partial \epsilon^2} = -\frac{2}{3} \beta^2 \tag{3.161}$$

$$\ln(\tilde{w}(E)) = \ln(\tilde{w}(E_m)) - \frac{1}{3} \beta^2 \frac{(E - E_m)^2}{N}$$

$$\tilde{w}(E) \sim \exp\left(-\frac{(E - E_m)^2}{2\sigma_E^2}\right)$$

$$\sigma_E^2 = \frac{3N}{2\beta^2} \tag{3.162}$$

$$\boxed{\frac{\sigma_E}{E_m} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}} \tag{3.163}$$

Im thermodynamischen Limes, $N \rightarrow \infty$, verschwindet also die relative Schwankung! E_m stimmt mit \bar{E} überein.

III.3.2 Großkanonische Gesamtheit

Systeme mit variabler Teilchenzahl:

$$\hat{H} = \sum_N \oplus \hat{H}^N \quad (\text{direkte Summe})$$

$$|\Psi_i\rangle \rightarrow |\Psi_{i_N}^N\rangle \quad (\text{Fock-Raum}) \quad (3.164)$$

$$Sp\{\dots\} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{i_N} \langle \Psi_{i_N}^N | \dots | \Psi_{i_N}^N \rangle \quad (3.165)$$

$$\hat{\rho} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{i_N} w(i_N, N) |E_{i_N}, N\rangle \langle E_{i_N}, N| \quad (3.166)$$

Wahrscheinlichkeit, $w(i_N, N)$,

= Diagonal-Matrixelement von $\underline{\underline{\rho}}$

$$[\hat{H}, \hat{N}] = 0$$

$$\hat{H}|E_{i_N}, N\rangle = E_{i_N}|E_{i_N}, N\rangle$$

$$\hat{N}|E_{i_N}, N\rangle = N|\dots\rangle$$

$$\hat{\rho}|\dots\rangle = w(i_N, N)|\dots\rangle \quad (3.167)$$

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z_G} \exp\{-\beta_1 \hat{H} - \beta_2 \hat{N}\} \quad (3.168)$$

$$Z_G = Sp\left\{e^{-\beta_1 \hat{H} - \beta_2 \hat{N}}\right\} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{-\beta_2 N} Z_K(N) \quad (3.169)$$

$$w(i_N, N) = \langle E_{i_N}, N | \hat{\rho} | E_{i_N}, N \rangle = \frac{1}{Z_G} \exp\{-\beta_1 E_{i_N} - \beta_2 N\} \quad (3.170)$$

$$\begin{aligned} \beta_1 &= \frac{1}{kT} \\ \beta_2 &= -\frac{\mu}{k_B T} \end{aligned} \quad (3.171)$$

Allgemeine Struktur (analog (Kap. III.3.1))

$$\left. \begin{aligned} \hat{\rho} &= \frac{1}{Z} \exp \left\{ - \sum_{\mu} \beta_{\mu} \hat{G}_{\mu} \right\} \\ Z &= Sp \left\{ \exp \left[- \sum_{\mu} \beta_{\mu} \hat{G}_{\mu} \right] \right\} \end{aligned} \right\} \quad (3.172)$$

$$\begin{aligned} \hat{G}_{\mu} &= \text{“Beobachtungsebene” (makroskopisch)} \\ &\rightarrow \text{Makro-Nebenbedingung} \end{aligned}$$

$$\left[\hat{H}, \hat{\rho} \right] = 0$$

$$\left. \begin{aligned} \bar{G}_{\nu} &= - \frac{\partial}{\partial \beta_{\nu}} \ln(Z) \\ \sigma_{\nu}^2 &= \frac{\partial^2}{\partial \beta_{\nu}^2} \ln(Z) = - \frac{\partial}{\partial \beta_{\nu}} \bar{G}_{\nu} \end{aligned} \right\} \quad (3.173)$$

$$\begin{aligned} \bar{E} &= - \frac{\partial}{\partial \beta_1} \ln(Z_G) \\ \bar{N} &= - \frac{\partial}{\partial \beta_2} \ln(Z_G) \end{aligned} \quad (3.174)$$

$$\begin{aligned} \sigma_E^2 &= \frac{\partial^2}{\partial \beta_1^2} \ln(Z_G) = - \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta_1} \right)_{\beta_2} \\ &= k_B T^2 \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_{\mu} \geq 0 \end{aligned} \quad (3.175)$$

$$\begin{aligned} \sigma_N^2 &= \frac{\partial^2}{\partial \beta_2^2} \ln(Z_G) = - \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \beta_2} \right)_{\beta_1} = \\ &= k_B T \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_T^{-1} \geq 0 \end{aligned} \quad (3.176)$$

$$(3.177)$$

Auch hier gilt, dass die relativen Schwankungen im thermodynamischen Limes (und außerhalb von Instabilitäten) verschwinden.

III.3.3 Vergleich und Zusammenfassung

Berechnung von β_1 im mikrokanonischen Ensemble

Kanonische Zustandssumme:

(3.122):

$$Z_K(N) = \int dE g(E, N) e^{-\beta_1 E} \quad (3.178)$$

(3.155):

$$\tilde{w}(E, N) \approx g(E, N) e^{\beta_1 E} \frac{1}{Z_K} \quad (3.179)$$

Wesentlicher Beitrag zur Zustandssumme durch kleinen Energiebereich um $E_m = \bar{E}$. Dieser Bereich ist bestimmt durch die Stationarität von $\ln(\tilde{w})$:

Aus (3.179):

$$\begin{aligned} \ln(\tilde{w}) &= \ln(g(E, N)) - \beta_1 E \\ \frac{\partial \ln(\tilde{w})}{\partial E} \Big|_{E=E_m} &= \frac{\partial \ln(g)}{\partial E} \Big|_{E=E_m} - \beta_1 = 0 \\ \beta_1 &= \frac{\partial}{\partial E} \ln(g(E, N)) \Big|_{E=E_m} \end{aligned} \quad (3.180)$$

Andererseits:

$$\begin{aligned} \Omega &= \sum_{E_i \in (E, E+\Delta E)} 1 \\ \rightarrow \int_E^{E+\Delta E} g(E') dE' &\approx g(E) \Delta E \end{aligned} \quad (3.181)$$

$$\begin{aligned} \ln(\Omega) &\approx \ln(g(E, N)) + \ln(\Delta E) \approx \\ &\approx \ln(g(E, N)) \end{aligned} \quad (3.182)$$

$$\boxed{\beta_1 \approx \frac{\partial}{\partial E} \ln(\Omega(E, N))} \quad (3.183)$$

β_1 und damit die Temperatur lässt sich auch im mikrokanonischen Ensemble definieren!

Berechnung von β_2 in der kanonischen Gesamtheit

Großkanonische Zustandssumme:

$$Z_G = \sum_N Z_K(N) e^{-\beta_2 N} \equiv \sum_N l(N)$$

Wieder trägt nur ein kleiner Bereich um \bar{N} zu Z_G bei. Dieser Bereich wird bestimmt durch Stationarität von $l(N)$ bzgl. N :

$$\begin{aligned} \ln(l(N)) &= \ln(Z_K) - \beta_2 N \\ \frac{\partial \ln(l)}{\partial N} &= \frac{\partial \ln(Z_K)}{\partial N} - \beta_2 \stackrel{!}{=} 0 \quad \text{für } N = N_m = \bar{N} \end{aligned}$$

$$\boxed{\beta_2 \approx \frac{\partial \ln(Z_K)}{\partial N} \Big|_{N=\bar{N}}} \quad (3.184)$$

Berechnung von β_1 und β_2 in der mikrokanonischen Gesamtheit

$$Z_G = \sum_N \int_0^\infty dE \underbrace{g(E, N) e^{-\beta_1 E_1 - \beta_2 N_2}}_{\approx \tilde{w}_G(E, N)} \quad (3.185)$$

$$\begin{aligned} \ln(\tilde{w}_G) &= \ln(g) - \beta_1 E - \beta_2 N \\ \frac{\partial \ln(\tilde{w}_G)}{\partial N} &= \frac{\partial \ln(g)}{\partial N} - \beta_2 \stackrel{!}{=} 0 \quad \text{für } N = N_m \end{aligned}$$

$$\boxed{\beta_2 = \frac{\partial \ln(g)}{\partial N} = \frac{\partial \ln(\Omega)}{\partial N} \Big|_{N=N_m}} \quad (3.186)$$

$$\boxed{\beta_1 = \frac{\partial \ln(\Omega)}{\partial E} \Big|_{E=E_m}} \quad (3.187)$$

Im thermodynamischen Limes sind die verschiedenen Ensemble alle äquivalent!

Zusammenfassung

$V = \text{fest} =$ Mikro-Nebenbedingung für alle Ensemble; geht letztlich ein als Parameter in den \hat{H} -Operator.

Realisierung der Mikro-Nebenbedingung erfordert allerdings Umgebungssystem = Box!

- Mikrokanonisch: Gegeben: E, N

$$\begin{aligned} \beta_1(E, N) &= \frac{\partial}{\partial E} \ln(\Omega(E, N)) \\ \beta_2(E, N) &= \frac{\partial}{\partial N} \ln(\Omega) \end{aligned} \quad (3.188)$$

- Kanonisch: Gegeben: β_1, N

$$\begin{aligned} \bar{E}(\beta_1, N) &= -\frac{\partial}{\partial \beta_1} \ln(Z_N) \\ \beta_2(E, N) &= \frac{\partial}{\partial N} \ln(Z_N) \end{aligned} \quad (3.189)$$

- Großkanonisch: Gegeben: β_1, β_2

$$\begin{aligned} \bar{E} &= -\frac{\partial}{\partial \beta_1} \ln(Z_G) \\ \bar{N} &= -\frac{\partial}{\partial \beta_2} \ln(Z_G) \end{aligned} \quad (3.190)$$

Die statistischen Mittelwerte werden mit den entsprechenden Größen der Thermodynamik identifiziert.

Im thermodynamischen Limes $N \rightarrow \infty$ und $\frac{N}{V} = \text{const.}$ stimmen die verschiedenen Ensemble miteinander überein. Bzgl. globaler Größen wie E, N verschwinden dann die relativen Schwankungen, d.h. die Mittelwerte reichen zur vollständigen Beschreibung aus. Das Verschwinden der Schwankungen bedeutet, dass praktisch alle erreichbaren Mikrozustände die gleichen Eigenschaften haben. (Dies gilt allerdings nicht für beliebige Observable.)

Die Entropie fällt aus diesem Rahmen heraus, da sie keine Funktion des momentanen Mikrozustandes ist! (Vgl. aber Kap. III.4.5: quantenmechanische Formulierung.)

III.4 Entropie

Thermodynamische Entropie S :

Zentraler Begriff der Thermodynamik. Physikalische Observable, extensive Zustandsgröße.

Zugang von der Statistik erlaubt neue (anschauliche, aber auch zum Teil widersprüchliche) Deutungen der Entropie.

- Shannon-Entropie I :
Interpretation als “Unkenntnis”, d.h. Entropie = Maß für (subjektiven) Informations-Mangel. Ausgangspunkt Informationstheorie \rightarrow beschreibend.
- Statistische Entropie σ :
Interpretation als “Unordnung”; dem Makrozustand werden alle diejenigen Mikrozustände zugeordnet, welche mit dem Makrozustand verträglich (und dem System zugänglich) sind. Menge dieser Mikrozustände = Ensemble = statistische Gesamtheit.
Rechnerischer Zugang zur Thermodynamik über Zustandssumme.
- Statistische Deutung der Gibbsschen Fundamentalform.
Mikroskopische Unterscheidung von Arbeit und Wärme.

III.4.1 Shannon-Entropie

Jaynes: Wahrscheinlichkeitstheorie = Erweiterung der Booleschen Logik auf Situationen mit unvollständiger Information.

Ereignisse: $e_i, \quad i = 1, \dots, n$

$$w(e_i) = \begin{cases} 1 & i = i_0 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (3.191)$$

Kein Informations-Mangel:

$$\text{Ma\ss-Funktion: } I[w_j] = 0$$

Im allgemeinen sei:

$$I[w_j] \geq 0 \quad (3.192)$$

Formaler Zugang

Betrachte Ma\ssfunktion $b(w_i)$;

für zusammengesetzte Ereignisse (unkorrelirt) soll gelten:

$$\begin{aligned} w(e_i^{(1)}, e_j^{(2)}) &= w^{(1)}(e_i^{(1)}) w^{(2)}(e_j^{(2)}) \\ \ln(w) &= \ln(w^{(1)}) + \ln(w^{(2)}) \end{aligned} \quad (3.193)$$

$$\ln(w) \equiv \eta \quad (3.194)$$

$$b \equiv f(\eta) \quad (3.195)$$

Postulat: Additivität

$$f(\eta^{(1)} + \eta^{(2)}) = f^{(1)}(\eta^{(1)}) + f^{(2)}(\eta^{(2)}) \quad (3.196)$$

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

$$\frac{df^{(1)}}{d\eta^{(1)}} = \frac{df^{(2)}}{d\eta^{(2)}} \equiv \text{const.} \equiv -\kappa$$

$$\Rightarrow \frac{db}{d\ln(w)} = -\kappa$$

$$\Rightarrow b = -\kappa \ln(w) + C \quad (3.197)$$

Speziell

$$\text{Für } w = 1$$

$$\text{sei } b \stackrel{!}{=} 0$$

$$\Rightarrow C \equiv 0$$

Mittelwert:

$$\bar{b} = \sum_i w_i b(w_i)$$

$$\boxed{I[w_i] = -\kappa \sum_i w_i \ln(w_i)} \quad (3.198)$$

1948 Shannon: Kommunikationstheorie (Info-Übertragung).
Begriff des Bit:

$$b\left(\frac{1}{2}\right) = \ln(2) \quad \text{Informations-Einheit} \quad (3.199)$$

$$\frac{\ln(x)}{\ln(2)} = \log_2(x) \quad (3.200)$$

$$I[w_i] = - \sum_i w_i \log_2(w_i) \quad \text{in Bit} \quad (3.201)$$

Hier wurde also $\kappa = 1/\ln(2)$ gesetzt.

Operationaler Zugang

“Zufalls-Spiele”

Szenario: $\Omega = \{e_j\}$ = mögliche Ereignismenge, Wahrscheinlichkeiten $\{w_j\}$ gegeben.

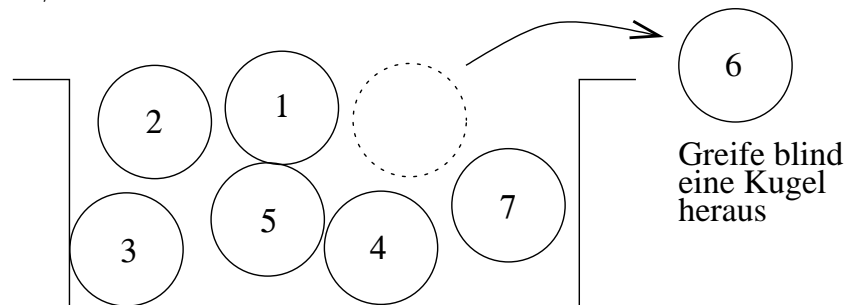
- Stochastisches Modell (objektiv):

Ω : {n Kugeln mit Ziffern $j = 1, 2, \dots$ }

Sei $w_j = \frac{1}{n}$

Realisierung: Behälter mit n nummerierten Kugeln (vgl. Lotto).

Einfachster Fall: Jede (betrachtete) Nummer (von n Stück) kommt genau einmal vor: Dann ist jede dieser Nummern beim Ziehen gleich wahrscheinlich, $w_j = 1/n$.



Beispiel mit allgemeinerer Verteilung:

$w_1 = 0,3, w_2 = 0,5, w_3 = 0,2$

n = 10 Kugeln: 3 Kugeln mit Ziffer 1
5 Kugeln mit Ziffer 2
2 Kugeln mit Ziffer 3

Allgemein:

$$w_i = \frac{Q_i}{Q} \quad Q, Q_i = \text{ganz} \quad (3.202)$$

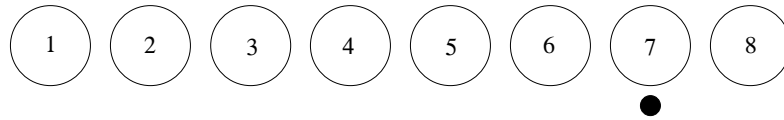
$$\sum_{i=1}^n w_i = 1$$

$$Q = \sum_{i=1}^n Q_i \quad (3.203)$$

- "Ignoranz-Modell":

1 Objekt vorhanden, in bestimmtem Zustand (einer aus der Menge Ω von n Möglichkeiten), ist uns aber unbekannt: Such-Spiel.

Beispiel: $n = 8$, markierter Zustand sei die Nr. 7.



1. Unstrukturierte Suche:

Fragespiel:

Ist Zustand 1 markiert? Ja/Nein

Ist Zustand 2 markiert? Ja/Nein

.

.

.

Ist Zustand n markiert? Ja/Nein

Im Mittel ist der Aufwand = Zahl der Nachfragen $\sim \frac{n}{2}$

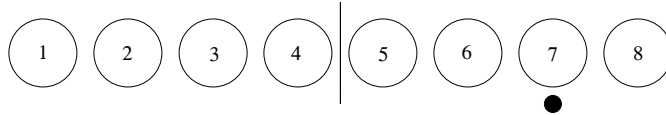
2. Strukturierte Suche:

Beispiel: $n = 2^m = 8$, $w_j = \frac{1}{n}$

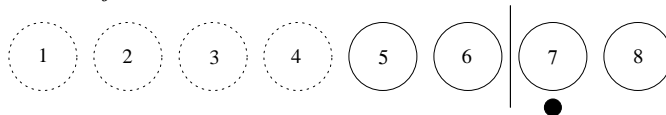
Teile Ω in 2 gleiche Teile, Links (L), Rechts, (R). Ist markierter Zustand in R oder in L ?

1. $\{w_j\}$, $j = 1, 2, \dots, 8$: Befund R , verwerfe Möglichkeiten L .

Da jetzt nur noch die Hälfte der Möglichkeiten mitspielt, verdoppeln sich deren ursprüngliche Wahrscheinlichkeiten.



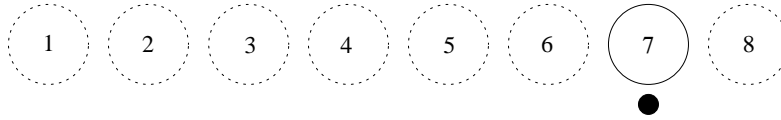
2. $\{2w_j\}$, $j = 5, 6, 7, 8$. Befund R , verwerfe L :



3. $\{2^2 w_j\}$, $j = 7, 8$. Befund L , verwerfe R :



4. $\{2^3 w_j = 1\}$, $j = 7$. Endresultat:



Schrittzahl Z :

$$\begin{aligned} 2^Z w_j &= 1 \\ \Rightarrow Z + \log_2(w_j) &= 0 \end{aligned}$$

$$\boxed{Z = -\log_2(w_j) = \log_2(n) = m} \quad (3.204)$$

Diese Strategie ist optimal.

Geht die optimale Strategie immer?

– Sortieren von Münzen:

8 Münzen, eine sei schwerer als die anderen (= Markierung).

Strukturierte Suche funktioniert mit zwei-armiger Waage (Gewichtvergleich L, R).

– Telefonbuch

Das Suchen einer Telefonnummer in einem nur nach Namen sortierten Telefonbuch funktioniert dagegen nicht mit strukturierter Suche.

Durchführbarkeit der strukturierten Suche nicht allgemein gegeben!

Strukturierte Suche bei verallgemeinerter Verteilung: Sei nun

$$w_j = \frac{1}{2^{m_j}}$$

Teile Ω wieder in 2 Teile L, R mit

$$\sum_{i \in \Omega_L} w_i = \sum_{i \in \Omega_R} w_i = \frac{1}{2} \quad (3.205)$$

(Hier immer möglich, geht auf.)

Ist Zustand L oder R?

Nach Antwort reduziere wie vorher.

Zahl der Schritte bis zum End-Resultat $i = j$

$$Z_j = -\log_2(w_j) = \log_2(m_j) \quad (3.206)$$

Schrittzahl hängt hier also vom markierten Zustand ab. Mittlere Schrittzahl

$$\bar{Z} = - \sum_{i=1}^n w_i \log_2(w_i) \quad (3.207)$$

Nochmalige Verallgemeinerung auf beliebige w_j : Gleiche Formel wie oben (ohne Beweis). Shannon-Entropie I :

$$I = \bar{Z}$$

\equiv Mittlere Schrittzahl (Anzahl von Ja/Nein Antworten), um bei vorgegebener Verteilung w_j den "markierten" Zustand zu finden.

"Makro-Bit":

Einheiten-Vergleich ($J = \text{Joule}$, $K = \text{Kelvin}$):

Beispiel: $\Delta Q = \text{latente Wärme beim gasförmig-flüssig-Übergang von 1 mol Wasser}$: $\Delta Q/T = \Delta S = 80 \text{ J/K}$.

Diese Entropie-Zunahme läßt sich als weiterer Informationsverlust deuten:

$$S = -k_B \sum_j w_j \ln(w_j)$$

$$S[\text{J/K}] = I[\text{bit}] k_B \ln(2)$$

$$0,956 \text{ J/K} = 10^{23} \text{ bit}$$

$10^{23} \text{ Bit} \approx$ mittlere Anzahl von ja/nein - Entscheidungen, welche notwendig wären, um im Makro-Zustand mit der absoluten Entropie $S \approx 1 \text{ J/K}$ den "tatsächlichen" Mikro-Zustand eindeutig zu identifizieren.

Anmerkung: Dies setzt nicht notwendig einen "subjektiven" Informationsmangel voraus. Nach quantenmechanischen Überlegungen (Kap. III.4.5) hat selbst ein Einzel-System im Glgw. mit Umgebung ("objektiv") keinen wohldefinierten ("reinen") Mikro-Zustand!

III.4.2 Statistische Entropie

Klassische Ensemble-Interpretation:

Klassische Zustandsbeschreibung:

Jedes einzelne Makrosystem = Punkt im Phasenraum (= wohl-definierter Mikro-zustand).

Der momentane Mikrozustand wird umgedeutet als Ensemble-Mitglied: Ensemble aller Mikrozustände, welche mit dem Makrozustand verträglich sind. Statistische Entropie = Ensemble-Eigenschaft (nicht definierbar für einzelnes Ensemble-Mitglied). Notwendige Annahme: Zeitmittel (am Einzelsystem) = Ensemble-Mittel.

Problem: Jede Mess-Zeit ist offensichtlich sehr klein gegen $t_W =$ Wiederkehrzeit (Zeitskala, auf der das Einzelsystem "alle" seine Zustände auf der Energie-Schale besucht haben kann, vgl. Kap. III.1.4). Es muss hier also ungeklärt bleiben, wie-so dem Mikro-Zustand eines einzelnen Systems eine Entropie zugeordnet werden kann, welche letztlich ein Maß über die gesamte Energie-Schale darstellt.

Bei quantenmechanischer Zustandsbeschreibung:

$$\hat{\rho} = \sum_i w_i |i\rangle\langle i| \quad w_i = \rho_{ii} \quad (3.208)$$

Von Neumann Entropie:

$$\sigma(\hat{\rho}) \equiv - \sum_i w_i \ln(w_i) = -Sp \{ \hat{\rho} \ln(\hat{\rho}) \} \quad (3.209)$$

Hierbei wurde benutzt:

$$\begin{aligned} Sp\{\dots\} &= \sum_i \langle i | \dots | i \rangle \\ |i\rangle &= \text{Eigenfunktion zu } \hat{\rho} \\ Sp\{\hat{\rho} \ln(\hat{\rho})\} &= \sum_{i,j} \langle i | \hat{\rho} | j \rangle \langle j | \ln(\hat{\rho}) | i \rangle = \\ &= \sum_i \rho_{ii} \langle i | \ln(\hat{\rho}) | i \rangle = \sum_i w_i \ln(w_i) \\ \sum_j |j\rangle\langle j| &= 1 \end{aligned}$$

Interpretationen von ρ :

- "Quasi-klassisches Ensemble": Zerlegung des Dichte-Operators in orthogonale reine Zustände $|i\rangle\langle i| =$ Mikro-Zustände. Diese Zerlegung ist eindeutig, falls die Eigenwerte des Dichte-Operators, $w_i \neq 0$, nicht entartet sind. Von Neumann- Entropie = statistische Entropie.
- Alternative Zerlegungen: Ohne die Beschränkung auf orthogonale Zustände gibt es unendlich viele verschiedene Zerlegungen in reine Zustände.
- Einbettung: Jeder nicht-reine Zustand $\hat{\rho}$ kann auch als reduzierter Dichte-Operator eines reinen Zustandes in einem größeren Hilbertraum aufgefasst werden. In diesem Fall wäre jede Ensemble-Interpretation unangemessen und willkürlich. Sie ist aber auch nicht notwendig!

Hier halten wir zunächst an der klassischen Ensemble-Interpretation fest. Für die einzelnen Ensemble-Typen folgt dann:

Mikrokanonisch:

$$\begin{aligned}
 \hat{\rho} &= \frac{1}{\Omega(E)} \hat{\sigma}_{\Delta}(\hat{H} - E) \\
 \sigma &= - \sum_{E_j} \langle j | \hat{\rho} | j \rangle \langle j | \ln(\hat{\rho}) | j \rangle \\
 E_j &\in [E, E + \Delta E] \\
 \Omega &= \text{Anzahl zugänglicher Zustände} \\
 \sigma &= \ln(\Omega(E))
 \end{aligned} \tag{3.210}$$

Der letzte Schritt folgt wegen:

$$\begin{aligned}
 \langle j | \hat{\rho} | j \rangle &= 1/\Omega \\
 \langle j | \ln \hat{\rho} | j \rangle &= \ln(1/\Omega)
 \end{aligned}$$

Zusammenhang mit thermodynamischer Entropie:

$$\sigma \equiv \frac{S}{k_B}$$

$$\boxed{S = k_B \ln(\Omega)} \tag{3.211}$$

Kanonisch:

$$\begin{aligned}
 \hat{\rho}_K &= \frac{1}{Z_K} e^{-\beta \hat{H}} \\
 \sigma_K &= Sp(\hat{\rho}_K \ln(\hat{\rho}_K)) = \\
 &= - \sum_j \frac{1}{Z_K} \langle j | e^{-\beta \hat{H}} | j \rangle \langle j | \ln\left(\frac{1}{Z_K} e^{-\beta \hat{H}}\right) | j \rangle \\
 \Rightarrow \sigma_K &= - \sum_j w_j (-\ln(Z_K) - \beta E_j) = \ln(Z_K) + \beta \bar{E} \tag{3.212} \\
 -\frac{1}{\beta} \ln(Z_K) &= -\frac{1}{\beta} \sigma_K + \bar{E} = \\
 &\stackrel{!}{=} -T S + E = F \quad \text{freie Energie}
 \end{aligned}$$

$$\boxed{F = -k_B T \ln(Z_K)} \tag{3.213}$$

Dabei wurde identifiziert: $E = \bar{E}$, $S = k_B \sigma_K$.

Großkanonisch

$$\begin{aligned}
 \hat{\rho}_G &= \frac{1}{Z_G} e^{-\beta_1 \hat{H} - \beta_2 \hat{N}} \\
 \Rightarrow \sigma_G &= \sum_j w_j (\ln(Z_G) + \beta_1 E_j + \beta_2 N_j)
 \end{aligned}$$

Identifiziere $E = \overline{E}$, $N = \overline{N}$.

$$\boxed{\sigma_G = \ln(Z_G) + \beta_1 E + \beta_2 N} \quad (3.214)$$

$$\begin{aligned} \beta_1 &= \frac{1}{k_B T} \\ \beta_2 &= -\beta_1 \mu \quad \mu = \text{chem. Potential} \\ -\frac{1}{\beta_1} \ln(Z_G) &= -\frac{1}{\beta_1} \sigma_G + E - \mu N \equiv J \end{aligned} \quad (3.215)$$

$$\boxed{J = -k_B T \ln(Z_G)} \quad (3.216)$$

”Großkanonisches Potential” J

Identifiziere thermodynamische Entropie: $S = k_B \sigma_G$.

Dann lässt sich $J(T, V, \mu)$ als 2-fach Legendre-Transformierte der Energie-Grundfunktion $E(S, V, N)$ auffassen:

$$J = -T S + E - \mu N \quad (3.217)$$

Für einfach-fluides System:

$$E = T S - p V + \mu N \quad (3.218)$$

$$J = -p V = J(T, \mu, V) \quad (3.219)$$

Klassischer Limes

Normierung:

$$\int \rho(x, p) d\mu = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \rho(x, p) d^{3N}x d^{3N}p = 1 \quad (3.220)$$

Kanonisch:

$$(3.209): \quad \sigma_K[\rho] \equiv \frac{1}{N! h^{3N}} \int \rho(x, p) \ln(\rho(x, p)) d^{3N}x d^{3N}p \quad (3.221)$$

Mikrokanonisch:

$$(3.107): \quad \sigma[\rho] = \ln(\Omega) = \ln\left(\frac{1}{h^{3N} N!} \int d^{3N}x d^{3N}p\right) \quad (3.222)$$

III.4.3 Statist. Deutung der Gibbsschen Fundamentalform

Ausgangspunkt Gl. (2.55):

$$\boxed{dE = T dS + \sum_j \xi_j dX_j} \quad (3.223)$$

Aus der statistischen Mechanik (Interpretation der thermodyn. Größen als Mittelwerte, vgl. Kap. III.4.3):

$$\bar{E} = \sum_i w_i E_i \quad (3.224)$$

$$\Rightarrow d\bar{E} = \sum_i dw_i E_i + \sum_i w_i dE_i \quad (3.225)$$

Der zweite Term beschreibt mögliche Änderungen des Spektrums. Annahme: Beschreibbar durch Abhängigkeit von (klassischen) Parametern X_j :

$$E_i = E_i(\underline{X}) \quad (3.226)$$

$$\Rightarrow dE_i = \sum_j \frac{\partial E_i}{\partial X_j} dX_j \quad (3.227)$$

in (3.225):

$$d\bar{E} = \sum_i dw_i E_i + \sum_j \xi_j dX_j \quad (3.228)$$

$$\text{mit } \xi_j \equiv \sum_i w_i \frac{\partial E_i}{\partial X_j} \quad (3.229)$$

Andererseits gilt mit

$$S \equiv k_B \sigma = -k \sum_i w_i \ln(w_i) \quad (3.230)$$

$$\frac{1}{k_B} dS = -\sum_i dw_i \ln(w_i) - \sum_i w_i d \ln(w_i)$$

$$d \ln(w_i) = \frac{1}{w_i} dw_i$$

$$\left(\sum_i w_i = 1 \Rightarrow \right) \sum_i dw_i = 0 \quad (3.231)$$

$$\boxed{\Rightarrow \frac{1}{k_B} dS = -\sum_i dw_i \ln(w_i)} \quad (3.232)$$

Schließlich, unter Beachtung von

$$\begin{aligned} w_i &= \frac{1}{Z_K} e^{-\beta E_i} \\ \ln(w_i) &= -\beta E_i + \ln(Z_K) \\ \Rightarrow \frac{1}{k_B} dS &= \beta \sum_i dw_i E_i \\ d\bar{E} &= \frac{1}{k_B \beta} dS + \sum_\alpha \xi_\alpha dX_\alpha \end{aligned} \quad (3.233)$$

Vgl. mit (3.223), identifiziere Mittelwert \bar{E} mit thermodynamischer Größe E . Dann folgt wieder:

$$\frac{1}{k_B \beta} = T \quad (3.234)$$

Damit ist die Gibbssche Fundamentalform statistisch interpretiert! Mittlere Energie kann sich also auf zwei verschiedene Weisen ändern: Entropie-Beitrag durch Änderung der Besetzungszahlen, "Arbeits-Beitrag" durch parameterabhängige Veränderung des Spektrums.

Anmerkung:

So ist mechanische Arbeit mit der Veränderung des Parameters "Volumen V " verknüpft. Dass sich dadurch das Energie-Spektrum ändert, ist eine quantenmechanische Vorstellung (Einfluss von Randbedingungen). Klassisch spricht man von Kräften, vgl. Kap. II.3.

III.4.4 Extremalprinzip

Extremalprinzip für Funktional $S[w_\nu]$:

Jedem thermodynamischen Gleichgewichtszustand ist eine solche Wahrscheinlichkeitsverteilung w_ν zugeordnet, welche unter den gegebenen Nebenbedingungen die Unbestimmtheit S als Funktional der Verteilungsfunktion w_ν maximal macht:

$$S[w_\nu] = -k_B \sum_{\nu} w_\nu \ln(w_\nu) \geq 0 \quad (3.235)$$

$$\delta S[w_\nu] = 0 \quad (3.236)$$

Nebenbedingungen für einfach-fluide System:

Ensemble	Mikro-N.B.	Makro-N.B.
Mikrokanonisch	V, N, E	$1 = \sum_{\nu} w_{\nu}$
Kanonisch	V, N	$1 = \sum_{\nu} w_{\nu}$ $\bar{E} = \sum_{\nu} H_{\nu} w_{\nu}$
Großkanonisch	V	$1 = \sum_{\nu} w_{\nu}$ $\bar{E} = \sum_{\nu} H_{\nu} w_{\nu}$ $\bar{N} = \sum_{\nu} N_{\nu} w_{\nu}$

Allgemeine Makro-Nebenbedingung:

$$\bar{G}^{(i)} = \sum_{\nu} w_{\nu} G_{\nu}^{(i)} \quad (3.237)$$

Es lassen sich so beliebige weitere Ensemble-Typen definieren:

z.B. Druck-Ensemble, Translations-Ensemble, Rotations-Ensemble. Diese spielen praktisch keine Rolle ("Extremalprinzip zu allgemein", sagt nichts über die

tatsächlich relevanten Kontrollbedingungen).

Beweis: Variation unter Nebenbedingungen:

(Lagrange-Multiplikatoren: α, β_j)

Statt $S[w_\nu]$ betrachte:

$$\begin{aligned} \tilde{S}[w_\nu] \equiv & S[w_\nu] - k_B \alpha \left(\sum_\nu w_\nu - 1 \right) - \\ & k_B \sum_j^m \beta_j \left(\sum_\nu w_\nu G_\nu^{(j)} - \bar{G}^{(j)} \right) \end{aligned} \quad (3.238)$$

Variation ohne Nebenbedingungen bzgl. \tilde{S} . Rechenregeln für Variation wie die für Differentiale. Dazu fasse w_ν als abhängig von dem kontinuierlichen Parameter ϵ auf:

$$\delta w_\nu = d_\epsilon w_\nu(\epsilon) \quad (3.239)$$

$$\delta \tilde{S}[w_\nu] = \delta S[w_\nu] - k_B \alpha \sum_\nu dw_\nu - k_B \sum_j^m \beta_j \sum_\nu G_\nu^{(j)} dw_\nu \stackrel{!}{=} 0$$

$$\frac{1}{k_B} \delta S[w_\nu] = - \sum_\nu dw_\nu \ln(w_\nu) - \sum_\nu w_\nu d \ln(w_\nu)$$

$$d \ln(w_\nu) = \frac{1}{w_\nu} dw_\nu$$

$$\Rightarrow \delta S[w_\nu] = -k_B \sum_\nu (\ln(w_\nu) + 1) dw_\nu$$

$$\Rightarrow 0 = k_B \sum_\nu dw_\nu \left[-\ln(w_\nu) - 1 - \alpha - \sum_j^m \beta_j G_\nu^{(j)} \right] \quad (3.240)$$

Da dw_ν beliebig, müssen Klammer-Ausdrücke einzeln verschwinden:

$$\ln(w_\nu) = -(1 + \alpha) - \sum_j^m \beta_j G_\nu^{(j)}$$

$$\boxed{w_\nu = \frac{1}{Z} \exp \left\{ - \sum_j^m \beta_j G_\nu^{(j)} \right\}} \quad (3.241)$$

wobei $Z \equiv e^{(\alpha+1)}$.

Aus Normierungsbedingung läßt sich sofort Z bestimmen:

$$\sum_\nu w_\nu = \frac{1}{Z} \sum_\nu \exp \left\{ - \sum_j^m \beta_j G_\nu^{(j)} \right\} \stackrel{!}{=} 1 \quad (3.242)$$

$$\boxed{Z = \sum_{\nu} \exp \left\{ - \sum_j^m \beta_j G_{\nu}^{(j)} \right\}} \quad (3.243)$$

Die Lagrange-Multiplikatoren sind durch die Nebenbedingungen (3.237) festgelegt:

$$\bar{G}^i = \sum_{\nu} w_{\nu} G_{\nu}^i = \frac{1}{Z} \sum_{\nu} \underbrace{\exp \left\{ - \sum_j^m \beta_j G_{\nu}^j \right\}}_{-\left(\frac{\partial Z}{\partial \beta_i}\right)_{\beta_j} \quad j \neq i} G_{\nu}^i$$

$$\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta_i} = \frac{\partial \ln(Z)}{\partial \beta_i}$$

$$\boxed{\bar{G}^i = - \left(\frac{\partial \ln(Z)}{\partial \beta_i} \right)_{\beta_j}, \quad j \neq i} \quad (3.244)$$

Die zu w_{ν} gemäß (3.241) gehörende Entropie ist schließlich:

$$(3.235): \quad S = -k_B \sum_{\nu} \frac{1}{Z} \exp \left\{ - \sum_j^m \beta_j G_{\nu}^j \right\} \left[-\ln(Z) - \sum_j^m \beta_j G_{\nu}^j \right]$$

$$= k_B \ln(Z) \underbrace{\sum_{\nu} \frac{1}{Z} \exp\{\dots\}}_1 + k_B \sum_j^m \beta_j \underbrace{\sum_{\nu} w_{\nu} G_{\nu}^j}_{\bar{G}^j}$$

$$\boxed{S = k_B \ln(Z) + k_B \sum_i^m \beta_i \bar{G}^i} \quad (3.245)$$

oder (3.244):

$$S = k_B \left[\ln(Z) - \sum_i \beta_i \left(\frac{\partial \ln(Z)}{\partial \beta_i} \right) \right] \quad (3.246)$$

(3.245) = allgemeiner Fall zu den bisher behandelten Gesamtheiten!

Anmerkung: Neben den Makrobedingungen gibt es auch Mirko-Nebenbedingungen. Diese müssen aber bei der Variation nicht berücksichtigt werden, da jeder Mikro-Zustand Bedingung bereits automatisch erfüllt.

III.4.5 Zur Begründung des Zweiten Hauptsatzes

Satz von Liouville

Das Phasenraum Volumen bleibt bei einer Hamiltonschen Dynamik erhalten!

Beweis:

Dimension des Phasenraums: $2n$. Generalisierte Koordinaten $\{q_i, p_i\}$.
Betrachte infinitesimalen Bereich D :

$$\begin{aligned} d\tau &\equiv dq_1 dq_2 \dots dq_n dp_1 \dots dp_n \\ &= \prod_{i=1}^n dq_i dp_i \end{aligned} \quad (3.247)$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Zur Zeit } t: \quad \text{System-Punkt innerhalb } D: \\ \quad \quad \quad q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n \\ \text{Zur Zeit } t + \delta t: \text{ System-Punkt innerhalb } D': \\ \quad \quad \quad q'_1, \dots, q'_n, p'_1, \dots, p'_n \end{array} \right\} \quad (3.248)$$

$$\left. \begin{array}{l} q'_i = q_i + \dot{q}_i dt \\ \dot{p}_i = p_i + \dot{p}_i dt \end{array} \right\} \quad (3.249)$$

Abbildung D auf D' :

$$d\tau' = J d\tau \quad (3.250)$$

J = Jakobi-Determinante gemäß

$$J = \det(\underline{F}) \quad (3.251)$$

wobei $(i, j = 1, 2, \dots, n)$

$$\begin{aligned} F_{i,j} &= \frac{\partial q'_i}{\partial q_j} & F_{i,j+n} &= \frac{\partial q'_i}{\partial p_j} \\ F_{i+n,j} &= \frac{\partial p'_i}{\partial q_j} & F_{i+n,j+n} &= \frac{\partial p'_i}{\partial p_j} \end{aligned} \quad (3.252)$$

Mit (3.248):

$$F_{i,j} = 1 + \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_j} dt$$

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}$$

$$\boxed{F_{i,i} = 1 + \frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} dt} \quad (3.253)$$

$$F_{i+n,i+n} = 1 + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i}$$

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}$$

$$\boxed{F_{i+n, i+n} = 1 - \frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial q_i}} \quad (3.254)$$

Nicht Diagonalelemente von \underline{F} sind Null (vgl. (3.249)).
Man findet also in 1. Ordnung in δt :

$$\det(\underline{F}) = 1 + \delta t \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} - \frac{\partial^2 H}{\partial q_1 \partial p_i} \right) + \dots = 1 \quad (3.255)$$

(= Produkt der Diagonalelemente von $F_{i,j}$, sortiert nach Ordnungen in δt)
 $\Rightarrow d\tau' = d\tau$ (3.256)

Kontinuitätsgleichung für w :

Behauptung:

$$\boxed{\frac{dw}{dt} \equiv \frac{\partial w}{\partial t} + \text{div}(w \underline{v}) = 0} \quad (3.257)$$

wobei

$$\underline{v} = \{\dot{q}_i, \dots, \dot{q}_n, \dot{p}_1, \dots, \dot{p}_n\} \quad (3.258)$$

= 2n-dimensionaler Vektor, wie auch div (siehe unten). Verhalten einer inkompressiblen Flüssigkeit!

Beweis:

Es gilt (für bestimmte Anzahl von Zuständen $D \rightarrow D'$):

$$w(\underline{q}', \underline{p}', t + \delta t) d\tau' = w(\underline{q}, \underline{p}, t) d\tau$$

Mit (3.256):

$$w(\underline{q} + \underline{\dot{q}} dt, \underline{p} + \underline{\dot{p}} dt, t + dt) \stackrel{!}{=} w(\underline{q}, \underline{p}, t) \quad (3.259)$$

Entwickle linke Seite bis 1. Ordnung in dt :

$$\begin{aligned} w(\underline{q} + \underline{\dot{q}} dt, \dots) &= w(\underline{q}, \underline{p}, t) + \\ &+ \underbrace{\left[\sum_{i=1}^n \left(\dot{q}_i \frac{\partial w}{\partial q_i} + \dot{p}_i \frac{\partial w}{\partial p_i} \right) + \frac{\partial w}{\partial t} \right]}_{\text{wegen (3.259): } \stackrel{!}{=} 0} dt + \dots \end{aligned} \quad (3.260)$$

Gl. (3.257) lautet explizit:

$$\begin{aligned} \frac{\partial w}{\partial t} + \sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial}{\partial q_i} (w \dot{q}_i) + \frac{\partial}{\partial p_i} (w \dot{p}_i) \right] &= 0 \\ \Rightarrow \frac{\partial w}{\partial t} + \sum_{i=1}^n \left[\dot{q}_i \frac{\partial w}{\partial q_i} + \dot{p}_i \frac{\partial w}{\partial p_i} \right] + w \underbrace{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right)}_{=0} &= 0 \end{aligned} \quad (3.261)$$

(3.260) = (3.257), damit Beweis erbracht.

Invarianz der von Neumann Entropie

$$\begin{aligned}\sigma(t) &= -Sp(\hat{\rho}(t) \ln(\hat{\rho}(t))) \\ -\frac{d\sigma}{dt} &= \underbrace{+Sp\left(\frac{d\hat{\rho}}{dt} \ln(\hat{\rho})\right)}_{(a)} + \underbrace{Sp\left(\hat{\rho} \frac{d}{dt} \ln(\hat{\rho})\right)}_{(b)}\end{aligned}\quad (3.262)$$

(3.76): Liouville - von Neumann - Gl.

$$\begin{aligned}\frac{d\hat{\rho}}{dt} &= \frac{i}{\hbar} [\hat{\rho}, \hat{H}] \\ (a) &= \frac{i}{\hbar} Sp\left([\hat{\rho}, \hat{H}] \ln(\hat{\rho})\right) = \\ &= -\frac{i}{\hbar} Sp\left([\ln(\hat{\rho}), \hat{H}] \hat{\rho}\right)\end{aligned}$$

Mit

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t} \ln(\hat{\rho}) &= \frac{i}{\hbar} [\ln(\hat{\rho}), \hat{H}] \\ (b) &= -Sp\left(\left(\frac{\partial}{\partial t} \ln(\hat{\rho})\right) \hat{\rho}\right) = -(a) \\ \Rightarrow \frac{d\sigma}{dt} &= 0\end{aligned}\quad (3.263)$$

Abgeschlossene Hamiltonische Systeme zeigen nicht das erwartete Verhalten gemäß 2. Hauptsatz!

Wege aus dem Dilemma?

Versuch 1:
" Kontroll-Verlust" (Grenzen der Vorhersagbarkeit)

Grundthese:

Fundamentalgleichungen sind deterministisch (+ reversibel).

Makroskopische Entwicklungen sind stochastisch (+ irreversibel).

Mögliche Gründe: H - für große Systeme nicht bekannt

Extreme Empfindlichkeit bzgl. kleinen Störungen

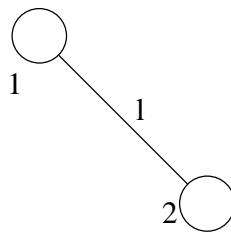
Extreme Empfindlichkeit bzgl. Variation der Anfangsbedingungen.

Zunahme der "Unkenntnis": Kontrolle / Information kann nicht spontan zunehmen. (Entropie kann höchstens anwachsen \rightarrow 2. Hauptsatz)

Hierzu einige Beispiele:

Trajektorien - Instabilität

Einfluss eines äußeren Kraftfeldes \underline{F} auf Relativbewegung zweier Teilchen (klassisch).



$$\Delta K = \underline{F}(1) - \underline{F}(2)$$

Relativ-Koordinate $\Delta \ddot{x} = \frac{\Delta F}{m}$ (3.264)

$$\Rightarrow \Delta x \approx \frac{\Delta F}{m} t^2$$
 (3.265)

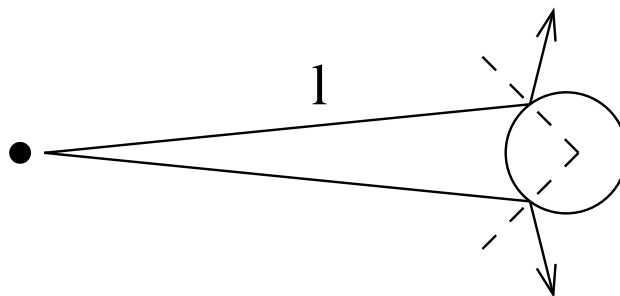
$$t = \frac{l}{v}$$

$$|v| = \text{Geschw.} = \text{const.}$$
 (3.266)

Winkeländerung der Trajektorie auf Strecke l:

$$\Delta \vartheta_0 \approx \frac{|\Delta x|}{l} \approx \frac{|\Delta K|}{m} \frac{l}{v^2}$$
 (3.267)

Änderung des Ablenkungswinkels beim Stoß:



$$\Delta \vartheta_1 = \frac{l}{r_c} \Delta \vartheta_0$$

Nach k Stößen (mittlere freie Weglänge l):

$$\Delta \vartheta_k \approx \left(\frac{l}{r_c}\right)^k \Delta \vartheta_0 \quad (\text{Abschätzung})$$
 (3.268)

Trajektorie durch Störung völlig unbestimmt, wenn:

$$\Delta \vartheta_k \approx 2\pi$$

Dies ist der Fall nach k_∞ Stößen,

$$k_\infty \approx \frac{\log\left(\frac{2\pi}{\Delta \vartheta_0}\right)}{\log\left(\frac{l}{r_c}\right)}$$
 (3.269)

Beispiel: Gravitationswechselwirkung eines Experimentators (Masse $M = 80$ kg) im Abstand $d = 1\text{m}$ von einem He-Gas-Behälter.

Daten: Freie Weglänge $l = 140$ nm.

Streulänge $r_c = 0.1$ nm.

Man schätzt ab: $\Delta\vartheta_0 = 10^{-28}$, aber $k_\infty \approx 10$!

Master-Gleichung und Eta Theorem (H- Theorem)

“Entwicklungs-Postulat” (Ratengleichungen):

w_l = Wahrscheinlichkeit für Mikro-Zustand l .

$$\begin{aligned} \frac{dw_l}{dt} &= \sum (a_{lm} w_m(t) - a_{ml} w_l(t)) \\ a_{lm} &= a_{ml} \end{aligned} \quad (3.270)$$

Master-Gleichung beschreibt Ensemble-Dynamik (relevante Größen w'_l nicht definiert für Einzelsystem).

$$\eta = - \sum_l w_l \ln(w_l)$$

Theorem (Boltzmann): ” η kann nicht abnehmen”.

$$\text{Beweis: } \frac{d\eta}{dt} = - \sum_l \frac{dw_l}{dt} \ln(w_l) - \sum_l w_l \frac{d \ln(w_l)}{dt} \quad (3.271)$$

$$\frac{d\eta}{dt} = - \sum_{l,m} (a_{lm} w_m - a_{ml} w_l) \ln(w_l) \quad (3.272)$$

$$= - \sum_{l,m} a_{m,l} (w_m - w_l) \ln(w_l)$$

$$= - \sum_{l,m} a_{m,l} (w_l - w_m) \ln(w_m)$$

$$\frac{d\eta}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{l,m} a_{m,l} (w_l - w_m) (\ln(w_l) - \ln(w_m))$$

$$w_l \geq w_m$$

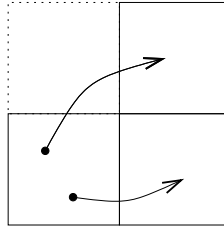
$$\Rightarrow \ln(w_l) \geq \ln(w_m)$$

$$\frac{d\eta}{dt} \geq 0$$

ABER: Woher kommt der Zufall? Steckt bereits im Ansatz; neue Gesetzmäßigkeit, unabhängig von Mikro-Dynamik?

”Coarse Graining” (Mikro-/Makro-Zustände)

Versuch einer Begründung des statistischen Verhaltens (obwohl mikroskopisch determiniert):



Zerlege Mikro-Zustandsraum Γ (= Phasenraum) in diskrete Zellen, entsprechend dem unterstellten begrenzten Auflösungsvermögen. Unbestimmtheit nimmt dadurch im Lauf der Zeit zu. Führt auch zur Irreversibilität. Problem: Coarse-graining willkürlich.

Historisches Beispiel: Ehrenfest'sches Urnen-Modell.

Versuch 2:

”Folgerung aus der Ergodizität”

Grundthese: Alle thermodynamischen Systeme sind ergodisch.

Detailliertes Gleichgewicht

(Vgl. Römer, p.95)

1. Bisher gezeigt:
Glgw.-Zustände haben maximale Entropie.
2. Dynamischer Aspekt:
Makro-Zustände mit größerer Entropie sind wahrscheinlicher, als solche mit kleinerer Entropie.

Zum Beweis von Punkt 2: Aufteilung der Energieschale (Mikro-Zustandsraum mit Gesamtvolumen Ω) in Teilgebiete (B_1, B_2). Zugehörige Volumina seien $Vol(B_j)$. Zeitentwicklung:

$$\Phi_t(B_j) = B_j(t) \quad (3.273)$$

Für hinreichend große Zeiten t sollte gelten (Wahrscheinlichkeit gleich für $B_1 \rightarrow B_2, B_2 \rightarrow B_1$):

$$\begin{aligned} w(\Phi_t(B_1) \cap B_2) &\stackrel{!}{=} w(\Phi_t(B_2) \cap B_1) \\ &= \frac{Vol(B_1) Vol(B_2)}{Vol(\Omega)} \end{aligned} \quad (3.274)$$

Andererseits ist wegen der Erhaltung des Phasenraumvolumens

$$w(\Phi_t(B_j)) = w(B_j)$$

und damit

$$\begin{aligned}
 w(\Phi_t(B_1) \cap B_2) &= w(B_2|\Phi_t(B_1))w(\Phi_t(B_1)) & (3.275) \\
 \frac{w(B_2|\Phi_t(B_1))}{w(B_1|\Phi_t(B_2))} &= \frac{w(B_2)}{w(B_1)} = \frac{Vol(B_2)}{Vol(B_1)} \\
 &\text{“Detailed Balance”}
 \end{aligned}$$

$w(B_2|\Phi_t(B_1)) = w(B_1 \rightarrow B_2)$ ist die bedingte Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von B_2 , wenn B_1 zur Zeit t vorliegt. Im Glgw. stehen also die Übergangswahrscheinlichkeiten im gleichen Verhältnis wie die zugehörigen Phasenraum-Volumina. Mikrokanonische Entropie:

$$\begin{aligned}
 \sigma_{MK} &= \ln(\Omega) \\
 \sigma_{MK}^{(j)} &= \ln(Vol(B_j)) \\
 \frac{w(1 \rightarrow 2)}{w(2 \rightarrow 1)} &= e^{\sigma_{MK}^{(2)} - \sigma_{MK}^{(1)}}
 \end{aligned}$$

Ein thermodynamisches System entwickelt sich mit großer Wahrscheinlichkeit aus einem unwahrscheinlichen in einen wahrscheinlicheren Zustand.

Übergang von geringerer zu höherer Entropie wahrscheinlicher, als umgekehrt. Asymmetrie durch Aufspaltung B_1/B_2 : Bedingte Wahrscheinlichkeit ist gefragt für einen Prozess, dessen Anfangszustand vorliegt.

ABER: Ergodizitätsannahme problematisch: nur in wenigen Fällen nachweisbar. Ensemble-Interpretation bzgl. der Entropie (für Einzelsystem) problematisch.

Zur “Wärmetod-Debatte”

Clausius 1865: Energie des Universums ist konstant, Entropie des Universums wächst an.

Heutige Kosmologie (Vgl. Schwabel, p.8):

- Frühzeit: Temperatur $T \gg 3000$ K. Ionisierte Suppe von Materie und Strahlung. Universum war also damals im thermischen Glgw.
- 300 000 Jahre nach Urknall: $T \approx 3000$ K. Entstehung von Atomen, Materie für Licht durchlässig. (Heute noch Hintergrundstrahlung von 2,7 K.) Entkopplung von Strahlung und Materie.
- Instabilität: Wegen Gravitation ziehen sich Gaswolken zusammen, potentielle Energie nimmt ab, damit steigt kinetische Energie, Temperatur nimmt also zu, damit Abstrahlung von Energie, Kontraktion setzt sich fort, \rightarrow heiße Cluster, Nicht-Glgw.!

- Temperaturdifferenzen ermöglichen Entstehung von Strukturen, Leben. Entropie-Bilanz bleibt dabei immer positiv.
- Langfristige Weiter-Entwicklung des Universums: Schwarze Löcher.

Konsequenzen?

Woher kommt der ursprüngliche Zustand geringer Entropie?

Endzustand = Thermisches Glgw. = stationär = "Wärmetod"?

Versuch 3:
"Emergenz aus der Quantenmechanik"

Grundthese: Thermodynamische Systeme sind quantenmechanische Subeinheiten eingebettet in sehr viel größere quantenmechanische Umgebungen. Annahme: Einbettung gekennzeichnet durch schwache Wechselwirkung. Wechselwirkung führt zu Verschränkung.

Quantenmechanische Verschränkung

- Reine Zustände $|\Psi\rangle$ haben die von Neumann-Entropie (vgl. Kap. III.4.2)

$$\sigma = 0$$

- Hilbertraum von zusammengesetzten Systemen (hier: 2 Untersysteme) wird aufgespannt durch $(i, j = 1, 2, \dots)$

$$|\Psi\rangle \rightarrow |ij\rangle = |i(1)\rangle \otimes |j(2)\rangle$$

(Tensor-Produkt). Für alle diese Produkt-Zustände gilt:

$$\sigma(1) = \sigma(2) = 0$$

wobei $\sigma(j)$ = lokale Entropie = reduzierte von Neumann-Entropie.

- Definition reduzierte von Neumann-Entropie:

$$\begin{aligned} \hat{\rho} &= |\Psi\rangle\langle\Psi| \\ \hat{\rho}(1) &= Sp_2\{|\Psi\rangle\langle\Psi|\} \\ &= \sum_i w_i |i(1)\rangle\langle i(1)| \\ \sigma(1) &= -\sum_i w_i \log(w_i) \end{aligned}$$

Hier bedeutet $Sp_\mu\{\dots\}$ Spur nur über Subsystem μ . Das Ergebnis ist ein (Zustands-) Operator, welcher außerhalb von μ wirkt.

- Definition verschränkte Zustände: Nicht als Produkt darstellbar.
Beispiel (reiner Gesamtzustand von zwei Spins):

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|12\rangle + |21\rangle] \quad \text{„EPR-Zustand“}$$

EPR = Einstein-Podolski-Rosen-Zustand

„Antikorrelation“: Die beiden Spinzustände sind ungleich.

Lokale Entropien maximal: $\sigma(1) = \sigma(2) = 1 \text{ Bit} = \sigma^{\max}$.

Alle lokalen Eigenschaften maximal unscharf!

Verschränkung zur Deutung thermodynamischer Systeme?

- „Welt“ = betrachtetes System + Umgebung, wobei Umgebung \gg System.
Eine solche Aufteilung ist praktisch unvermeidlich.
- Satz: Wechselwirkung zwischen zwei Quanten-Subsystemen führt typischerweise zu Verschränkung.
- Isoliertes Gesamtsystem: Reiner Gesamtzustand $|\Psi\rangle$ (Hypothese).
Teile beschrieben durch $\hat{\rho}(1)$, $\hat{\rho}(2) \Rightarrow$ Lokale Entropien $\sigma(1), \sigma(2) =$ Funktionen von $(|\Psi\rangle)$.
Der Gesamt-Hilbertraum ist also hier die Einbettung, in welchem die lokalen Dichte-Operatoren (= nicht-reine Zustände) zu einem reinen Zustand ergänzt werden.
Beachte: Die reduzierte von Neumann Entropie eines einzelnen Subsystems ist zu jedem Zustand $|\Psi\rangle$ und zu jedem Zeitpunkt definierbar!
- Behauptung: „Fast alle“ Zustände $|\Psi\rangle$ im zugänglichen Gesamt-Hilbertraum haben maximale lokale Entropie $\sigma(1) \approx \sigma^{\max}$!
Im Gegensatz zur klassischen Mechanik tritt die Entropie in der Quantenmechanik als wesentliches Konzept in der Charakterisierung von Zuständen zusammengesetzter Systeme auf! In der klassischen Mechanik fehlt die Verschränkung und daher auch die Entropie.
- Mikrokanonisch / Kanonisch:
Ursprünglich definiert über Nebenbedingungen. Hier über verschiedene \hat{H} -Operator-Klassen des Gesamtsystems:
Wechselwirkung ohne Energie-Austausch: Mikrokanonisch.
Mit Energie-Austausch: Kanonisch.

Vorteile des quantenmechanischen Zugangs:

Wesentliche Aspekte der Thermodynamik wie 3. Hauptsatz, korrigierte Boltzmann-Abzählung, Tief-Temperatur-Eigenschaften, statistische Interpretation der Gibbschen Fundamentalform (Kap. III.4.3) erfordern sowieso die Quantenmechanik!

Ergodizität keine notwendige Voraussetzung.

Für Einzelsystem (in Kontakt mit Umgebung) ist immer momentane Entropie definiert, nämlich als reduzierte von Neumann-Entropie, σ . Diese Entropie ist also Funktion des momentanen Gesamtzustandes.

Allerdings spielt diese Entropie die Rolle der thermodynamischen Entropie nur im Gleichgewicht, den das eingebettete System typischerweise nach einer gewissen Relaxationszeit erreicht.

Als echtes Zustandsmaß erfüllt nur σ das Grund-Postulat der Thermodynamik! σ lässt sich klassisch im Ensemble-Bild interpretieren oder auch informationstheoretisch. Oberflächlich gesehen wird so die bisherige Praxis bestätigt.

Der Quanten-Ansatz zeigt aber, dass man in beiden Interpretationen nur so tut, "als ob": Als ob man unendlich viele Kopien hätte, als ob man durch ein gewaltiges Mess-Programm einen Mikro-Zustand abfragen = präparieren wollte.

Subsystem-Entropien *innerhalb* des Systems im Glgw. mit (großer) Umgebung sind in der Tat additiv (da die *wechselseitige* Verschränkung durch die Verschränkung mit der Umgebung unterdrückt wird). Subjektives Unwissen spielt für die Entropie keine Rolle. (Wir wissen nur nicht, auf welchem Weg wir die "typischen" Subsystem-Zustände erreichen.)

Damit erscheint auch das sogenannte "Brillouin Negentropie-Prinzip" in neuem Licht: Nach diesem Prinzip sollte (im Sinne eine naiven Informationsbilanz) zusätzliche Information als "Negentropie" die Entropie und damit den thermodynamischen Zustand ändern. Die Rolle der (subjektiven) Information bzgl. der thermischen Zustände ist aber leicht zu klären: Im Glgw. sind lokale Eigenschaften weitgehend unscharf (durch Verschränkung mit der Umgebung). Kenntnis, erlangt durch Messung = Präparation, verändert den gemessenen Zustand \rightarrow Nicht-Glgw. (geringere von Neumann-Entropie!). Danach relaxiert der Zustand aber wieder ins Glgw., gewonnene Information (= zusätzliche Info über den Anfangszustand) geht wieder verloren.

Paradoxon Mikro-Reversibilität /Makro-Irreversibilität beseitigt, aber in "umgekehrter Richtung": Reversibilität auf der Ebene des isolierten Ganzen, dagegen Irreversibilität auf der Ebene der Teile (wegen Unbeobachtbarkeit der Korrelationen zwischen Teil und Umgebung).

Trotzdem reversibles Verhalten beobachtbar primär im Kleinen, da solche Subsysteme am ehesten zu isolieren.

Falls Kosmos insgesamt beschreibbar durch Wellenfunktion, wäre also dessen Entropie immer = Null! Aber Realität, wie wir sie sehen, ist notwendig lokaler Ausschnitt, damit Entropie > 0 unvermeidlich.

Literatur: J. Gemmer, M. Michel, G. Mahler, Quantum Thermodynamics, Springer Lecture Notes in Physics 657, Springer 2004.

III.4.6 Maxwells Dämon und der zweite Hauptsatz

Information in der Physik:

- Trivialer Aspekt: Messung \rightarrow Information = Daten
- Information als "Meta-Beschreibungsebene".
Beispiel Technik: Fernsteuerung des Garagentors: "Sendung eines Codes, der Tor öffnet" (kompakte Beschreibung). Darunter aber die physikalische Realität: Signal-Übertragung, Verstärkung, Stellmotor.
Beispiel Biologie: "Information der DNA wird durch die Makromoleküle abgelesen und umgesetzt."
- QM: Deutung der Wellenfunktion, Messprozess.
- Thermodynamik: Informationstheoretische Deutung der Entropie.

"Wir leben im Zeitalter der Information". Trotzdem Informationsbegriff problematisch: subjektiv, objektiv, Bezug zur Physik?

Maxwells Dämon = Beispiel für Fehlinterpretation der Information in der Physik.

- N. Wiener (1948): "Information ist Information, weder Stoff noch Materie."
Also unabhängiges Drittes?
J. A. Wheeler: "It from bit". Also Information primär?
- Maxwells Dämon (1867): Erzeugung eines Temperatur-Ungleichgewichts in einer zweigeteilten Box (mit Tür): Dämon lässt schnelle Moleküle nur in der einen Richtung passieren, langsame nur in der anderen. Dadurch Verletzung des 2. Hauptsatzes.
- Smoluchowski (1912): Dämon = physikalisches Gebilde, in Wechselwirkung mit Gas. $\Delta S > 0$ des Dämons muss $\Delta S < 0$ des Gases mindestens kompensieren. Wodurch, bleibt eher unklar.
- L. Szilard (1929): Ein-molekulares Modell-Gas in Box. System in Kontakt mit einem Wärmebad (legt kinetische Energie des Moleküls fest. Wenn man weiß, ob sich das Molekül in der linken oder rechten Hälfte der Box befindet, kann man über geeignete bewegliche Stempel (rechts bzw. links) unbegrenzt mechanische Arbeit herausziehen: Widerspruch zum 2. Hauptsatz.
Es wird hier nur ein Bad benötigt!
- Brillouin: Negentropie-Prinzip:
Jeder Informationsgewinn von irreversiblen Verstärkungsprozessen begleitet, Gesamtentropiebilanz soll dadurch positiv bleiben.

- Landauer, Bennett: "Information is physics". Aber wodurch? Information ist physikalisch darzustellen. Gilt auch für den Dämon. Damit zyklische Operation möglich, muss er Information auch wieder löschen \rightarrow Dissipation, diese erhöht wieder die Gesamt-Entropie ("erasure cost").

Kritik:

W. Brenig (in: "Statistical Theory of Heat", p. 82): Wende die Gesetze der Thermodynamik auch auf Dämon an:

a.) Im Glgw. mit Gas: thermische Fluktuationen, "dem Dämon zittern die Hände". (Denn gewünscht ist eigentlich Gleichrichter-Effekt: schnelle Teilchen öffnen die Tür, langsame nicht. Masse der Tür muss vergleichbar sein mit der der Gasmoleküle \rightarrow im Gleichgewicht Zufallsbewegung.

b.) Noch nicht im Glgw.: Möglicherweise kann der Dämon die Entropie des Gases für einige Zeit erniedrigen, aber seine eigene Entropie wächst dabei an, Gesamtentropie-Änderung nicht-negativ.

H.D. Zeh (in: "Die Physik der Zeitrichtung"): Die informationstheoretische Begründung der Thermodynamik benutzt ein Informations-und Relevanz-Konzept a priori. Was aber ist Information? Welche Observable sind relevant was unwichtig? Information muss stets in physikalischer Form realisiert sein: Dokumente, Computer, Hirnzellen...

Dämon-Aktion als *kompletter* Kreisprozess zu erfassen. So sollte z.B. bei der Szilard-Maschine auch die Kopplung des jeweiligen Mess-Ergebnisses mit der Auswahl der Stempel physikalisch eingebaut sein. Diese Korrelation ist herzustellen und auch wieder zu löschen. (Nicht trivial, erfordert eine Art "Gestänge" = Teil des Kreisprozesses.) Ohne solche *physikalisch realisierte* Korrelation bliebe die Mess-Information sonst buchstäblich folgenlos!

Quantenmechanik: Dämon erlangt nicht Information über etwas, was schon vorher da war, sondern er erzeugt durch Messung anderen Zustand = Nicht-Glgw. Für allgemeine Nicht-Glgw.-Zustände gilt aber die Thermodynamik nicht! Bedingungen des Zweiten Hauptsatzes nicht gegeben! Nach der Messung wieder Relaxation ins Glgw., "Info ist keine bleibende Resource".

Physikalische Frage: Wie sind Zustände reduzierter Entropie erreichbar? Bezug zum Problem des quantenmechanischen Mess-Prozesses!

III.4.7 Dritter Hauptsatz

Ein typisches Quanten-Phänomen: Mit abnehmender Temperatur sinkt die effektive Dimension des zugänglichen Hilbertraumes. Vergleiche das "Ausfrieren" von Freiheitsgraden bei der Behandlung der spezifischen Wärme!

Der Grundzustand von typischen Hamilton-Systemen ist nicht-entartet. Für $T \rightarrow 0$ ist dann nur noch dieser Zustand besetzt:

$$\hat{\rho}(T \rightarrow 0) = |\Psi_0\rangle\langle\Psi_0|$$

Die zugehörige von Neumann Entropie ist also $\sigma = 0$. Bei Entartung: $\sigma = \ln g_0$ für $T \rightarrow 0$, wobei g_0 der Entartungsgrad des Grundzustandes bedeutet. Identifiziert man damit die thermodynamische Entropie, muss auch diese Null werden, wie von Nernst postuliert, bereits vor der Entwicklung der Quantenmechanik.

Entropie $S = 0$ ist ein objektiver Sachverhalt! In der Regel ist uns der Grundzustand eines echten Vielteilchensystems nicht (genau) bekannt. Diese Unkenntnis ist aber für die Thermodynamik irrelevant.

Die Beschreibung der Welt darf man nicht mit der Welt selbst verwechseln!

III.5 Kontrollfragen

Richtig oder Falsch?

1. Gauß- und Poisson-Verteilung lassen sich als Grenzfälle der Binomial-Verteilung auffassen.
2. Ergodische Systeme sind integrabel.
3. Ein System von $N > 1$ unabhängigen linearen harmonischen Oszillatoren ist ergodisch.
4. Die Annahme schwacher Kopplung (zwischen System und Umgebung) ist eine Grund-Voraussetzung thermodynamischen Verhaltens.
5. Für ein ideales Gas von N Teilchen wächst die Zustandsdichte im Energie-raum E exponentiell mit N .
6. Neben der mikrokanonischen, kanonischen und großkanonischen Gesamtheiten kann es aus Symmetriegründen keine weiteren Gesamtheiten geben.
7. Zur Berechnung beliebiger thermodynamischer Größen aus einer statistischen Theorie benötigt man nur die Zustandssumme.
8. In der mikrokanonischen Gesamtheit lässt sich Temperatur und chemisches Potential nicht definieren.
9. Im thermodynamischen Limes (und fern von Instabilitäten) verschwinden die relativen Schwankungen extensiver thermodynamischer Größen.
10. Eine Shannon-Entropie von 4 Bit (bzgl. einer beliebigen Verteilung w_j) bedeutet, dass die anfängliche Unbestimmtheit durch *genau* 4 Ja/Nein-Fragen beseitigt werden könnte.
11. Die von Neumann Entropie für Dichte-Operatoren ist nur im thermodynamischen Gleichgewicht definiert.

12. Im thermodynamischen Gleichgewicht macht die Verteilung w_j die Entropie maximal unter gewissen Nebenbedingungen.
13. Die von Neumann-Entropie ist unter unitärer Dynamik (d.h. unter der von Neumann-Liouville-Gleichung für $\hat{\rho}$) invariant.
14. Es gibt dynamische Gleichungen (z.B. sog. Master-Gleichungen), unter denen die Entropie nur zunehmen kann.
15. Ohne Berücksichtigung der quantenmechanischen Ununterscheidbarkeit wäre z.B. die freie Energie eines klassischen idealen Gases nicht extensiv.
16. Die Existenz des Maxwell'schen Dämons widerspricht dem 2. Hauptsatz.

Kapitel IV

Anwendungen der Statistischen Mechanik

Wir beschränken uns auf Vielteilchen-Systeme ohne innere Wechselwirkungen. Dazu gehören insbesondere ideale Gase (klassisch, quantenmechanisch).

IV.1 Klassisches ideales Gas

IV.1.1 Zustandssumme und Thermodynamik

Modell:

$$\begin{aligned} P &\equiv \{P(1) \dots P(N)\} \\ x &\equiv \{x(1) \dots x(N)\} \\ H &= H(P, x) = \sum_{\nu=1}^N \frac{P(\nu)^2}{2m} + W(x) \end{aligned} \quad (4.1)$$

$W(x)$ = potentielle Energie.

Kanonisch (N=fest)

(3.108):

$$Z_K(N) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int d^{3N} P e^{-\beta \sum_{\nu} \frac{P(\nu)^2}{2m}} \int_{V^N} d^{3N} x e^{-\beta W(x)} \quad (4.2)$$

$$\int d^3 P e^{-\frac{\beta P^2}{2m}} = \left(\frac{2 \pi m}{\beta} \right)^2 \equiv \left(\frac{h}{\lambda_{th}} \right)^3 \equiv Q_N \quad (4.3)$$

Hierbei wurden Eigenschaften der Gauß-Funktion ausgenützt.

Definition:

$$\lambda_{th} \equiv h \left(\frac{\beta}{2 \pi m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.4)$$

“Thermische de Broglie-Wellenlänge”

Kanonische Zustandssumme:

$$Z_K = \frac{1}{N! \lambda_{th}^{3N}} Q_N \quad (4.5)$$

Speziell: Ideales Gas:

$$W = 0 \quad Q_N = V^N \quad (4.6)$$

$$Z_K = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda_{th}^3} \right)^N \quad (4.7)$$

$$\Rightarrow Z_K = \frac{1}{N!} V^N \frac{1}{h^{3N}} (2 \pi m)^{\frac{3N}{2}} \beta^{-\frac{3N}{2}} \quad (4.8)$$

$$\ln(Z_K) = -\frac{3N}{2} \ln(\beta) + N \ln(V) + const. \quad (4.9)$$

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln(Z_K) = \frac{3N}{2} \frac{1}{\beta} = \frac{3}{2} N k_B T \quad (4.10)$$

Hier wurde wieder E mit \bar{E} identifiziert. Gemäß (3.213):

$$F = -k_B T \ln(Z_K)$$

$$\frac{1}{k_B T} \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -\frac{\partial}{\partial V} \ln(Z_K) \stackrel{(4.9)}{=} -\frac{N}{V} \quad (4.11)$$

Druck:

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad (4.12)$$

$$p V = N k_B T \quad (4.13)$$

Anmerkung: Extensivität von F wäre verletzt ohne die korrigierte Boltzmann-Abzählung: Dazu betrachte

$$\text{statt (4.7) } \tilde{Z}_K = \left(\frac{V}{\lambda_{th}^3} \right)^N$$

$$(4.9) \quad \ln(\tilde{Z}_K) = N \left[-\frac{3}{2} \ln(\beta) + \ln\left(\frac{V}{N}\right) + \ln(N) \right]$$

$$\frac{F}{N} = k_B T \left[\frac{3}{2} \ln(\beta) - \ln\left(\frac{V}{N}\right) - \underbrace{\ln(N)}_{\text{geht mit } N \rightarrow \infty} \right] \quad (4.14)$$

Dieses F/N wäre also nicht intensiv! Dagegen mit Boltzmann-Korrektur und unter Verwendung der Stirling-Formel:

$$\ln(N!) \approx N \ln(N) - N \quad (4.15)$$

$$\ln(Z_K) \approx \ln(\tilde{Z}_K) - N \ln(N) + N = N \left[\ln\left(\frac{V}{N}\right) - \frac{3}{2} \ln(\beta) + 1 \right] \quad (4.16)$$

Nun ist F/N intensiv, wie es sein soll.

Großkanonisch

(3.169):

$$\begin{aligned} Z_G &= \sum_N \zeta^N Z_K(N) & (4.17) \\ \zeta &\equiv e^{-\beta_2} \quad \text{“Fugazität”} \\ \beta_2 &= -\frac{\mu}{k_B T} \end{aligned}$$

Ideales Gas:

$$(4.7) \quad Z_G = \sum_N \frac{1}{N!} \left(\zeta \frac{V}{\lambda^3} \right)^N = e^{\zeta \frac{V}{\lambda^3}} \quad (4.18)$$

$$(3.174) \quad \bar{N} = -\frac{\partial}{\partial \beta_2} \ln(Z_G)$$

$$\frac{\partial}{\partial \beta_2} f = \left(\frac{\partial}{\partial \zeta} f \right) \frac{\partial \zeta}{\partial \beta_2} = -\zeta \frac{\partial}{\partial \zeta} f \quad (4.19)$$

$$\bar{N} = \zeta \frac{\partial}{\partial \zeta} \ln(Z_G) \quad (4.20)$$

$$\ln(Z_G) = \zeta \frac{V}{\lambda_{th}^3} \quad (4.21)$$

$$\boxed{\bar{N} = \ln(Z_G) = \zeta \frac{V}{\lambda_{th}^3}} \quad (4.22)$$

$$\begin{aligned} \bar{E} &= -\frac{\partial}{\partial \beta_1} \ln(Z_G) \stackrel{(4.21, 4.4)}{=} -\zeta V \frac{\partial}{\partial \beta_1} \left(\frac{(2\pi m)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \beta_1^{-\frac{3}{2}} \right) \\ &= \frac{3}{2} \zeta V \frac{1}{\lambda_{th}^3} k_B T \end{aligned}$$

$$\boxed{\bar{E} = \frac{3}{2} \bar{N} k_B T} \quad (4.23)$$

Großkanonisches Potential

$$(3.216) \quad -J = p V = k_B T \ln(Z_G)$$

$$(4.22) \quad p V = \bar{N} k_B T \quad (4.24)$$

Entropie:

$$(3.214) \quad \frac{1}{k_B} S = \sigma_G = \ln(Z_G) + \beta_1 \hat{E} + \beta_2 \hat{N}$$

$$\beta_2 = -\ln(Z) \stackrel{(4.27)}{=} -\ln\left(\frac{\lambda_{th}^3 N}{V}\right) \quad (4.25)$$

$$\frac{1}{k_B} S = N + \frac{3}{2} N + N \ln\left(\frac{V}{N \lambda_{th}^3}\right)$$

$$\boxed{S(E, V) = k_B N \left[\frac{5}{2} + \ln\left(\frac{V}{N \lambda_{th}^3}\right) \right]} \quad (4.26)$$

“Sackur-Tetrode-Gleichung”

 S ist also in der Tat extensiv!**Mikrokanonisch**Benutze (3.138): Klammer enthält nur intensive Größen; C_N fasst die übrigen Abhängigkeiten von N zusammen.

$$(3.138) \quad g(E) = \left[\frac{V}{N} \left(\frac{2 m E}{N h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right]^N C_N \quad (4.27)$$

$$(3.181) \quad \frac{1}{k_B} S = \ln(\Omega) \approx \ln(g) \quad (4.28)$$

$$\frac{1}{N k_B} S = \ln\left(\frac{V}{N} \left(\frac{2 m E}{N h^2} \right)^{\frac{3}{2}} + const.\right) \quad (4.29)$$

$$\left(\frac{V}{N}\right) \left(\frac{2 m E}{N h^2}\right)^{\frac{3}{2}} = e^{\frac{1}{k_B N} S} - const. \equiv e^{\frac{1}{k_B N} (S - const.)}$$

$$\boxed{E(S, V) = \left[\left(\frac{N}{V}\right)^{\frac{2}{3}} \frac{N h^2}{2 m} \right] e^{\frac{2}{3 k_B N} (S - const.)}} \quad (4.30)$$

Aus der Energie-Grundfunktion lassen sich sofort die Zustandsgleichungen gewinnen:

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right) = \frac{2}{3 k_B N} E$$

$$\Rightarrow E = \frac{3}{2} N k_B T \quad (4.31)$$

$$p = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right) = \frac{2}{3} \frac{1}{V} E$$

$$\Rightarrow p V = \frac{2}{3} E = N k_B T \quad (4.32)$$

Marginal-Verteilungen

- Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung:
Im kanonischen Ensemble, klassischer Limes:

$$\rho(x, P) = \frac{1}{Z_K} e^{-\beta H(x, P)} \quad (4.33)$$

$$(4.1) \quad H(x, P) = \sum_{\nu=1}^N \frac{P(\nu)^2}{2 m} + W(x)$$

$$(4.33) \Rightarrow \rho(x, P) \stackrel{(4.5)}{=} (N! \lambda^{3N}) e^{-\beta H(P)} \frac{1}{Q_N} e^{-\beta W(x)} \quad (4.34)$$

Integriere über alle Ortskoordinaten:

$$\rho(P) = (N! \lambda_{th}^{3N}) e^{-\beta H(P)} \quad (4.35)$$

Integriere über $3(N-1)$ Impulskoordinaten (bis auf $\underline{P(1)}$)

$$\rho(\underline{P(1)}) = \lambda_{th}^3 e^{-\beta \frac{P(1)^2}{2m}} \quad (4.36)$$

$$\boxed{\rho(\underline{P}) = \frac{1}{(2 \pi m k_B T)^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{P^2}{2 m k_B T}}} \quad (4.37)$$

Diese Maxwell-Geschwindigkeitsverteilung gilt also nicht nur für ideales Gas! W darf auch äußere Potentiale enthalten. Gültigkeits-Grenze: Quantenkorrekturen.

- Barometrische Höhenformel

$$W(x) = - \sum_{\nu=1}^N m \underline{g} \underline{x}(\nu) + \frac{1}{2} \sum_{\nu \neq \mu} W_{\mu\nu} [\underline{x}(\mu) - \underline{x}(\nu)] \quad (4.38)$$

(\underline{g} = Erdbeschleunigung.) Nach Integration über alle Impulse:

$$\rho(x) = \frac{1}{Q_N} e^{-\frac{1}{2} \sum_{\nu \neq \mu} W_{\mu\nu}(\dots)} e^{m \underline{g} x(1)} e^{m \underline{g} x(2)} \dots$$

Integriere über $3(N-1)$ Ortskoordinaten.

$W_{\mu\nu}$ -Terme fallen heraus wegen Translationsymmetrie. Diese sind dann vom Typ:

$$\int f(x(2) - x(1)) dx(2) \equiv F(x(1))$$

$$\underline{x}(\nu) \rightarrow \underline{x}(\nu) + \underline{d}$$

Linke Seite bereits invariant, also auch rechte Seite, d.h. $F = \text{const.}$

$$\boxed{\rho(\underline{x}) = \text{const.} \rho^m(\underline{g} \underline{x})/k_B T} \quad (4.39)$$

Gilt also auch für wechselwirkendes Gas!

- Boltzmann Entropie

(Vgl. Jaynes, Am. J. Phys. 33, 391 (1965))

Entropie definiert über die Ein-Teilchen-Marginalverteilung. Betrachte willkürlich Teilchen 1:

$$\eta_B \equiv N \int \rho(\underline{x}(1), \underline{P}(1)) \ln\{\rho(\underline{x}(1), \underline{P}(1))\} d^3x(1) d^3P(1)$$

Es gilt für nicht-wechselwirkende Teilchen (ideales Gas):

$\eta_B = -\sigma$, wobei $\sigma =$ die Entropie über den vollen Phasenraum des N-Teilchen-Problems bedeutet.

IV.1.2 Klassischer Magnetismus

Diamagnetismus

Von Leeuwensches Theorem (“No-Go-Theorem”)

”Diamagnetismus existiert klassisch nicht.”

Beweis:

Ankopplung eines äußeren Magnetfeldes \underline{B} an das geladene Teilchen Nr. ν ($\underline{A} =$ Vektorpotential) über den konjugierten Impuls:

$$P_i(\nu) \rightarrow P_i(\nu) - \frac{e}{c} A_i \quad (4.40)$$

$$\underline{A} = \text{Vektorpotential}$$

$$\underline{B} = \text{rot}(\underline{A}) \quad (4.41)$$

Klassische Zustandssumme (mit Feld):

$$Z'_N = \frac{1}{N! h^{3N}} \int_{-\infty}^{+\infty} d^{3N} p \exp \left\{ \sum_{\nu} \frac{(p(\nu) - \frac{e}{c} \underline{A})^2}{2m} \right\} Q_N \rightarrow Z_N \quad (4.42)$$

Z_N = Zustandssumme ohne Feld. Im letzten Schritt wurde berücksichtigt, dass man im Integral die Trafo (4.40) ohne Auswirkungen rückwärts ausführen kann. Feld ohne Effekt! Kein klassischer Diamagnetismus.

Paramagnetismus

Teilchen ν ($\nu = 1, 2, \dots, N$) mit gegebenem magnetischen Moment $\{\underline{m}_B(\nu)\}$. Diese definieren weitere Freiheitsgrade. Annahme: Keine inneren Wechselwirkungen. Teilchen lokalisiert \rightarrow unterscheidbar, daher keine Boltzmann-Korrektur. Die Teilchen befinden sich in einem homogenen Magnetfeld \underline{B} .

$$\left. \begin{aligned} H &= H_0 + H_B \\ H_B &= - \sum_{\nu=1}^N \underline{m}_B(\nu) \underline{B} \end{aligned} \right\} \quad (4.43)$$

$$Z_N = Z_N^{(0)} Z_N^{(B)}$$

$$\begin{aligned} Z_N^{(B)} &= \int d^{3N} m_B \exp \left\{ \beta \sum_{\nu=1}^N \underline{m}_B(\nu) \underline{B} \right\} \\ &= \left(\int d^3 m_B \exp \left\{ \frac{\underline{m}_B \underline{B}}{k_B T} \right\} \right)^N \end{aligned} \quad (4.44)$$

$$\begin{aligned} |\underline{m}_B| &= \mu_B = \text{const.} \\ d^3 m_B &= d\phi \sin(\theta) d\theta = -d\phi d \cos(\theta) \end{aligned} \quad (4.45)$$

$$\underline{m}_B \underline{B} = \mu_B B \cos(\theta) \quad (4.46)$$

$$Z_N^{(B)} = \left(\int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^{+1} d \cos(\theta) \exp \left\{ \frac{\mu_B B \cos(\theta)}{k_B T} \right\} \right)^N$$

$$\boxed{Z_N^{(B)} = \left(\frac{2\pi k_B T}{\mu_B B} \right)^N \sinh^N \left(\frac{\mu_B B}{k_B T} \right)} \quad (4.47)$$

Der Beitrag von $Z_N^{(0)}$ wird nicht weiter betrachtet, da dieser unabhängig vom Magnetfeld. Die folgende Rechnung wird zunächst für $N = 1$ durchgeführt. Wir

beachten dann, dass $\ln\{Z_N^{(B)}\} = N\ln\{Z_1^{(B)}\}$.

$$\begin{aligned} \frac{\underline{B}}{B} &= \text{Einheitsvektor} \\ \left\langle \frac{m_B \underline{B}}{B} \right\rangle &= \frac{1}{Z_1^{(B)}} \int d^3 m_B \frac{m_B \underline{B}}{B} \exp\left\{ \frac{1}{k_B T} \frac{m_B \underline{B}}{B} B \right\} \end{aligned} \quad (4.48)$$

$$\begin{aligned} w(\underline{m}_B(1)) &= \frac{1}{Z_1^{(B)}} \exp\{\dots\} \\ \langle \dots \rangle &= \int \dots w(\underline{m}_B(1)) d^3 m_B \\ \frac{1}{Z_1^{(B)}} \frac{\partial Z_1^{(B)}}{\partial B} &= \frac{1}{Z_1^{(B)}} \int d^3 m_B \frac{\mu_B \underline{B}}{B} \exp\{\dots\} \\ \overline{m}_B &\equiv \left\langle \frac{m_B \underline{B}}{B} \right\rangle = k_B T \frac{\partial}{\partial B} \ln(Z_1^{(B)}) = \\ &= \frac{k_B T}{N} \frac{\partial}{\partial B} \ln(Z_N^{(B)}) \end{aligned} \quad (4.49)$$

$$\boxed{\overline{m}_B = \mu_B \left(\coth\left(\frac{m_B \underline{B}}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{\mu_B B} \right) \equiv \mu_B L\left(\frac{\mu_B \underline{B}}{k_B T}\right)} \quad (4.50)$$

L heißt Langevin - Funktion, \overline{m}_B = mittleres magnetisches Moment in Richtung des angelegten Magnetfeldes \underline{B} . Da keine Wechselwirkung, ist das Gesamtmoment einfach $N\overline{m}_B$.

Für die Suszeptibilität gilt:

$$\chi = \frac{\partial \overline{m}_B}{\partial B} = \frac{k_B T}{N} \frac{\partial^2 \ln(Z_N^{(B)})}{\partial B^2} \quad (4.51)$$

$$\chi = \frac{\mu_B^2}{k_B T} \left[\left(\frac{k_B T}{\mu_B B} \right)^2 - \frac{1}{\sinh^2\left(\frac{\mu_B \underline{B}}{k_B T}\right)} \right] \quad (4.52)$$

$$\begin{aligned} \frac{\mu_B \underline{B}}{k_B T} &\rightarrow \infty \\ \overline{m}_B &\rightarrow \mu_B \\ \chi &\rightarrow 0 \end{aligned} \quad (4.53)$$

$$\begin{aligned} \frac{\mu_B \underline{B}}{k_B T} &\rightarrow 0 \\ \overline{m}_B &\rightarrow \frac{1}{3} \frac{\mu_B^2 \underline{B}}{k_B T} \\ \chi &\rightarrow \frac{1}{3} \frac{\mu_B^2}{k_B T} \quad \text{Curie-Gesetz} \end{aligned} \quad (4.54)$$

IV.1.3 Gleichverteilungssatz

Gültigkeit des Gleichverteilungssatzes begrenzt auf Boltzmann-Statistik. Modell klassisches Vielteilchen-System (N Teilchen); generalisierte Koordinaten $\underline{z} = \{q_i, p_j\}; i, j = 1, 2, \dots, 3N$:

$$H(\underline{z}) = E_{kin}(\underline{p}) + W(\underline{q}) \quad (4.55)$$

Sei z_j eine dieser Koordinaten.

Wir setzen Stabilität des Systems voraus, d.h. $a_i \leq z_i \leq b_i$ mit "Rand" $H(a_i) = H(b_i) = \infty$.

Dann gilt:

$$\overline{z_i \frac{\partial H}{\partial z_j}} = \delta_{ij} k_B T \quad (4.56)$$

für alle i, j

Gleichverteilungssatz

Beweis:

$$\begin{aligned} w(\underline{z}) &= \frac{1}{Z_K} \exp \left\{ \frac{H(\underline{z})}{k_B T} \right\} \\ \overline{z_i \frac{\partial H}{\partial z_j}} &= \frac{1}{Z_K} \int z_i \frac{\partial H}{\partial z_j} \exp \left\{ \frac{-H(\underline{z})}{k_B T} \right\} d^{6N} z \end{aligned} \quad (4.57)$$

für beliebiges herausgegriffenes i, j . Nun beachte:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial z_j} \exp \left\{ \frac{H}{k_B T} \right\} &= -\frac{1}{k_B T} \exp \left\{ -\frac{H}{k_B T} \right\} \frac{\partial H}{\partial z_j} \\ \overline{z_j \frac{\partial H}{\partial z_j}} &= -\frac{k_B T}{Z_K} \int z_j \frac{\partial}{\partial z_j} \exp \left\{ -\frac{H}{k_B T} \right\} d^{6N} z \\ \text{partielle Integration} &= \underbrace{-\frac{k_B T}{Z_K} z_i \exp \left\{ -\frac{H(x)}{k_B T} \right\} \Big|_{a_i}^{b_i}}_{=0} + \underbrace{\frac{k_B T}{Z_K} \int \exp \left\{ -\frac{H}{k_B T} \right\} d^{6N} z}_{Z_K} \delta_{ij} \\ &= k_B T \delta_{ij} \end{aligned} \quad (4.58)$$

Das Kronecker-delta im zweiten Term entstand durch "Überwälzen": $(-z_i \frac{\partial}{\partial z_j}) \rightarrow$

$(\frac{\partial}{\partial z_j} z_i) = \delta_{ij}$.

Anwendungen

Kinetische Energie: $z_i = p_i$

$$\begin{aligned} E_{Kin.}^{(i)} &= \frac{p_i^2}{2m} = H(p_i) \\ \frac{\partial H}{\partial p_i} &= \dot{q}_i = \frac{p_i}{m} \end{aligned}$$

$$\boxed{E_{Kin}^{(i)} = \frac{1}{2} p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \Rightarrow \overline{E_{Kin}^{(i)}} = \frac{1}{2} k_B T} \quad (4.59)$$

$$E_{Kin} = \sum_{i=1}^{3N} E_{Kin}^{(i)}$$

$$\boxed{\Rightarrow \overline{E_{Kin}} = \frac{3N}{2} k_B T} \quad (4.60)$$

Wärmekapazität:

$$C_V = \left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial T} \right)_{V, N} \quad (4.61)$$

Spezifische Wärme (Molwärme): Setze $N = N_L$. Behauptung:

Jeder mikroskopische Freiheitsgrad z_j , der quadratisch in die Hamiltonfunktion eines Teilchens (von N gleichartigen) eingeht, trägt $N \frac{k_B T}{2}$ zur inneren Energie \overline{E} bei:

$$\boxed{\overline{E} = N \frac{k_B T}{2}}$$

$$\boxed{\Rightarrow C_V = \frac{1}{2} N k_B} \quad (4.62)$$

$$\boxed{C_V = \frac{1}{2} R \quad \text{mit } R = N_L k_B} \quad (4.63)$$

$C_V = R/2 =$ molare spezifische Wärme.

Beweis: folgt aus Gleichverteilungssatz.

Beispiele: Translationsenergie pro Teilchen (1-dim.):

$$H = \frac{p_x^2}{2m} = \frac{1}{2} p_x \frac{\partial H}{\partial p_x}$$

$$\Rightarrow \overline{E} = \frac{1}{2} N k_B T$$

Rotationsenergie pro Teilchen (feste Achse x):

$$H_R = \frac{J_x^2}{2 \theta_{xx}}$$

$$\frac{\partial H}{\partial J_x} = \dot{\varphi} = \omega = \frac{J_x}{\theta_{xx}}$$

$$H_R = \frac{1}{2} J_x \frac{\partial H}{\partial J_x}$$

$$\Rightarrow \overline{E}_R = \frac{1}{2} N k_B T$$

Potentielle Energie pro Teilchen (1-dim.):

$$\begin{aligned}
 W(q) &= \frac{1}{2} k q^2 \\
 \frac{\partial W}{\partial q} &= kq \\
 W &= \frac{1}{2} q \frac{\partial W}{\partial q} \\
 \Rightarrow \overline{E_{Pot}} &= \frac{1}{2} N k_B T
 \end{aligned}$$

Zusammenfassung (f_q quadratische Beiträge):

System	Hamilton-Funktion	f_q	C_V
1-atomig. Gas	$H_\nu^0 = \frac{1}{2m} (p_x^2(\nu) + p_y^2(\nu) + p_z^2(\nu))$	3	$\frac{3}{2} R$
2-atomig.	$H_\nu^0 = H_\nu^0 + \frac{J^2(\nu)}{2\theta_\alpha} + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\theta_\gamma} - \frac{1}{\theta_\alpha} \right) J_\gamma^2(\nu)$ (symmetrischer Kreisel)	5	$\frac{5}{2} R$
3-atomig	$H_\nu = H_\nu^0 + \frac{J_\alpha^2}{2\theta_\alpha} + \frac{J_\beta^2}{2\theta_\beta} + \frac{J_\gamma^2}{2\theta_\gamma}$	6	3 R
Festkörper	$H_\nu = H_\nu^0 + \frac{m\omega^2}{2} (x_\nu^2 + y_\nu^2 + z_\nu^2)$ (Oszillator - Modell)	6	3 R

IV.1.4 Virialsatz

Definition Virial:

$$\boxed{\tilde{V} \equiv \overline{\sum_i \dot{p}_i q_i}} \quad (4.64)$$

Innere Kräfte ($W =$ potentielle Energie):

$$\begin{aligned}
 \dot{p}_i &= -\frac{\partial H}{\partial q_i} = -\frac{\partial W}{\partial q_i} = F_i = \text{Kraftkomponente} \\
 \tilde{V} &= -\sum_{i=1}^{3N} q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} = -3 N k_B T
 \end{aligned} \quad (4.65)$$

$$\boxed{\tilde{V} = \sum_{i=1}^{3N} 3N \overline{F_i q_i} = -3 N k_B T} \quad (4.66)$$

$$\Rightarrow 2\overline{E_{kin}} + \tilde{V} = 0 \quad (4.67)$$

Virial der äußeren Kräfte:

$d\mathbf{a}$ = Flächenelement.

$$\begin{aligned} F_i &= F_i^{(a)} \quad (\text{Wandkräfte}) \\ d\overline{F}_{tot}(\underline{r}) &= -p d\mathbf{a} \delta(\underline{r} - \underline{r}_{oberfl.}) \end{aligned} \quad (4.68)$$

$$\begin{aligned} \tilde{V}_0 &= \sum_{i=1}^{3N} \overline{q_i F_i} = \int_V \underline{r} d\overline{F}_{tot} \\ &= -p \oint_{(V)} \underline{r} d\mathbf{a} \stackrel{\text{Gau\ss}}{=} -p \int_V \underbrace{div(\underline{r})}_3 dV = -3pV \\ \tilde{V}_0 &= -3pV \quad (\text{"\u00e4u\sseres Virial"}) \end{aligned} \quad (4.69)$$

(4.67):

$$\boxed{p V = N k_B T \quad \text{Ideales Gas-Gesetz}} \quad (4.70)$$

Virial f\u00fcr reales Gas:

$$H = H_0 + W(\underline{q})$$

Sei Potential $W(\underline{q})$ eine homogene Funktion vom Grade α_W

$$W(\lambda \underline{q}) = \lambda^{\alpha_W} W(\underline{q})$$

Eulersche Homogenit\u00e4tsrelation:

$$\begin{aligned} W(\underline{q}) \alpha_W &= \underline{q} \nabla W(\underline{q}) = \\ &= \sum_{i=1}^{3N} q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} = \sum_i q_i \frac{\partial W}{\partial q_i} = - \sum_{i=1}^{3N} q_i \dot{P}_i = \\ &= - \sum_{i=1}^{3N} q_i F_i = \text{"inneres Virial"} \end{aligned} \quad (4.71)$$

$$\tilde{V} = \underbrace{\sum_{i=1}^{3N} \overline{q_i F_i}}_{-\alpha_W \bar{W}(q)} + \underbrace{\sum_{i=1}^{3N} q_i F_i^{(a)}}_{\tilde{V}_0} \quad (4.72)$$

(4.72) in (4.67):

$$\boxed{2 \bar{E}_{kin} = \alpha_W \bar{W}(q) + 3 P V} \quad (4.73)$$

Beispiel Coulomb-Gesetz:

$$\begin{aligned} W(\underline{q}) &\sim \sum_{\substack{i, j = 1 \\ i \neq j}}^{3N} \frac{1}{|q_i - q_j|} \\ W(\lambda \underline{q}) &\rightarrow \lambda^{-1} W(\underline{q}) \\ \Rightarrow \alpha_W &= -1 \end{aligned}$$

(4.73):

$$pV = N k_B T + \overline{W}(q)/3$$

⇒ Druck größer als beim idealen Gas wegen Coulomb-Abstoßung.

IV.2 Ideales Bose-Gas

IV.2.1 Bose Verteilung

Quantenmechanisch lässt sich der Zustandsraum nicht durch $\{\underline{P}, \underline{x}\}$ aufbauen, da diese Größen nicht zusammen messbar.

Ein Mikrozustand ν kann hier durch einen vollständigen Satz von Eigenwerten kommutierbarer Operatoren gekennzeichnet werden.

$$\hat{H} = \sum_{\alpha=1}^N \hat{H}(\alpha)$$

$\hat{H}(\alpha) \rightarrow$ 1-Teilchen-Spektrum (unabh. von α)

$$E_i = \frac{\hbar^2 |\underline{k}^{(i)}|^2}{2m} \geq 0 \quad i = 1, 2, \dots, \infty$$

Bose-Statistik:

Jeder Einteilchen-Zustand der Energie E_i kann beliebig oft besetzt werden.
Besetzungszahlen $n_i = 0, 1, 2, \dots, \infty$.

$$\boxed{E_\nu = \sum_i E_i n_i^{(\nu)}} \quad (4.74)$$

$$\boxed{N_\nu = \sum_i n_i^{(\nu)}} \quad (4.75)$$

Definition Mikrozustand (unterscheidbar!):

$$\nu \leftrightarrow \{n_1^{(\nu)}, n_2^{(\nu)}, \dots, n_i^{(\nu)}\} \quad (4.76)$$

Gesamtteilchenzahl N abhängig von ν !

Großkanonische Zustandssumme:

$$\begin{aligned}\beta_1 &= \frac{1}{k_B T} \\ \beta_2 &= -\frac{\mu}{k_B T}\end{aligned}\quad (4.77)$$

$$\begin{aligned}Z_G &= \sum_{\nu} \exp\{-\beta_1 E_{\nu} - \beta_2 N_{\nu}\} \\ &\stackrel{(4.74, 4.75)}{=} \sum_{\nu} \exp\left\{-\frac{1}{k_B T} \sum_i (E_i - \mu) n_i^{(\nu)}\right\}\end{aligned}\quad (4.78)$$

Hier keine Nebenbedingungen $N_{\nu} = \text{const.}$ (Müsste man im kanonischen Fall berücksichtigen!) Großkanonische Behandlung vorteilhaft. Abkürzung:

$$\begin{aligned}Y_i &\equiv \exp\left\{-\frac{1}{k_B T} (E_i - \mu)\right\} \\ Z_G &= \sum_{\nu} Y_1^{n_1^{(\nu)}} Y_2^{n_2^{(\nu)}} \dots \\ \Rightarrow \sum_{\nu} \dots &= \sum_{n_1=0, n_2=0, \dots}^{\infty} Y_1^{n_1} Y_2^{n_2} \dots \\ Z_G &= \prod_{i=1}^{\infty} \underbrace{\sum_{n_i=0}^{\infty} \exp\left\{-\frac{1}{k_B T} (E_i - \mu)\right\}^{n_i}}_{\text{geometr. Reihe}}\end{aligned}\quad (4.79)$$

$$\Rightarrow Z^{(i)} \equiv \frac{1}{1 - \exp\left\{-\frac{1}{k_B T} (E_i - \mu)\right\}}\quad (4.80)$$

$$\boxed{Z_G = \prod_{i=1}^{\infty} Z^{(i)} = \prod_{i=1}^{\infty} \frac{1}{1 - \exp\left\{-\frac{1}{k_B T} (E_i - \mu)\right\}}}\quad (4.81)$$

Verteilungsfunktion faktorisiert bzgl. der Ein-Teilchen-Energien E_j :

$$w(\nu) = \frac{1}{Z_G} \exp\left\{-\frac{1}{k_B T} \sum_{i=1}^{\infty} (E_i - \mu) n_i^{(\nu)}\right\}\quad (4.82)$$

$$w(\nu) = w_1(n_1) w_1(n_2) \dots$$

$$w_1(n_j) = \frac{1}{Z^{(j)}} \exp\left\{-\frac{1}{k_B T} (E_j - \mu) n_j\right\}\quad (4.83)$$

Mittlere Besetzungszahl (eines Zustandes j)

$$\bar{n}_j = \frac{1}{Z^{(j)}} \sum_{n_j} n_j \exp\left\{-\frac{1}{k_B T} (E_j - \mu) n_j\right\}\quad (4.84)$$

Andererseits aus (4.79):

$$\begin{aligned}\frac{\partial Z^{(j)}}{\partial \mu} &= \frac{1}{k_B T} \sum_{n_j} n_j \exp \left\{ -\frac{1}{k_B T} (E_j - \mu) n_j \right\} \\ \bar{n}_j &= \frac{k_B T}{Z^{(j)}} \frac{\partial Z^{(j)}}{\partial \mu} = -\frac{\partial \ln(Z^{(j)})}{\partial \beta_2} \\ &\text{vgl. (3.173)}\end{aligned}\quad (4.85)$$

Aus (4.81);

$$\begin{aligned}\ln(Z^{(j)}) &= -\ln \left[1 - \exp \left\{ -\frac{1}{k_B T} (E_j - \mu) \right\} \right] \\ \frac{\partial \ln(Z^{(j)})}{\partial \mu} &= -\frac{1}{1 - \exp \left\{ -\frac{1}{k_B T} (E_j - \mu) \right\}} \left[-\exp \left\{ -\frac{1}{k_B T} (E_j - \mu) \right\} \left(\frac{1}{k_B T} \right) \right] \\ \bar{n}_j &= \frac{1}{\exp \left\{ \frac{E_j}{k_B T} - \frac{\mu}{k_B T} \right\} - 1}\end{aligned}\quad (4.86)$$

Bose-Verteilung, $j = 1, 2, \dots, \infty$

Varianz (Analog: (3.174)):

$$\sigma_{n_j}^2 = \frac{\partial^2}{\partial \beta_2^2} \ln(Z^{(j)}) = \bar{n}_j (1 + \bar{n}_j) \quad (4.87)$$

$$(4.81): \quad \ln(Z_G) = -\sum_i \ln \left(1 - \exp \left\{ -\frac{1}{k_B T} (E_i - \mu) \right\} \right) \quad (4.88)$$

$$\begin{aligned}\frac{1}{k_B} S &= \ln(Z_G) + \beta (\bar{E} - \mu \bar{N}) \\ \bar{E} &= \sum_i E_i \bar{n}_i \\ \bar{N} &= \sum_i \bar{n}_i\end{aligned}\quad (4.89)$$

(Gegenüber Gl. (4.74), z.B., wurde nun über die Mikrozustände gemittelt.) Wertebereich für μ :

Sei niedrigstes Niveau $E_1 \equiv 0$ (= Grundzustand)

$$\begin{aligned}\bar{n}_1 &= \frac{1}{\exp \left\{ -\frac{\mu}{k_B T} - 1 \right\}} \geq 0 \\ \frac{1}{\zeta} &= e^{-\frac{\mu}{k_B T}} \geq 1\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}-\infty < \mu &\leq 0 \\ \text{Fugazität } \zeta &\leq 1\end{aligned}\quad (4.90)$$

Klassischer Limes

$$\begin{aligned} \zeta &\ll 1 \\ \Rightarrow \mu &\rightarrow -\infty \end{aligned} \quad (4.91)$$

$$\begin{aligned} (4.25): \quad \beta_2 &= -\frac{\mu}{k_B T} = -\ln(z) = -\ln\left(\frac{\lambda_{th}^3 N}{V}\right) \\ \mu &= k_B T \ln\left(\frac{\lambda_{th}^3 N}{V}\right) \quad \text{stark negativ!} \\ \Rightarrow \frac{N}{V} \lambda_{th}^3 &\ll 1 \quad \text{Mittlerer Abstand } \frac{4\pi}{3} R^3 \equiv \frac{V}{N} \end{aligned}$$

$$\boxed{\Rightarrow R \gg \lambda} \quad (4.92)$$

$$\begin{aligned} \ln(Z_G) &= -\sum_i \ln\left(1 - \zeta \exp\left\{-\frac{E_i}{k T}\right\}\right) \\ \ln(1-x) &\approx -x - \frac{x^2}{2} - \dots \\ \Rightarrow \ln(Z_G) &\approx \zeta \sum_i \exp\left\{-\frac{E_i}{k T}\right\} \end{aligned} \quad (4.93)$$

Zustandsdichte im k-Raum

Vgl. Kap. III.2.2.

$$\boxed{n_k = \frac{V}{(2\pi)^3}} \quad (4.94)$$

$$\begin{aligned} \sum_i &= \sum_{k_i} \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3 k \\ \Rightarrow \ln(Z_G) &= \frac{V}{(2\pi)^3} \zeta \underbrace{\int d^3 k \exp\left\{-\frac{\hbar^2 k^2}{2 m k T}\right\}}_{\left(\frac{2\pi m k_B T}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} = \frac{(2\pi)^3}{\lambda_{th}^3}} \end{aligned} \quad (4.95)$$

$$\boxed{\ln(Z_G) = \frac{V}{\lambda_{th}^3} \zeta \quad \lambda_{th} = \text{Gl. (4.4)}} \quad (4.96)$$

Gl. (4.96) ist in Übereinstimmung mit (4.22). Damit wurde nachträglich die Identifizierung von h mit dem Planckschen Wirkungsquantum gerechtfertigt.

Mittlere Besetzungszahlen

$$(4.86): \quad \bar{n}_i = \frac{1}{\zeta^{-1} \exp\left\{\frac{E_i}{k_B T}\right\} - 1}$$

$$\approx \exp\left\{-\frac{E_i}{k_B T} + \frac{\mu}{k_B T}\right\} \quad (4.97)$$

$$\boxed{\bar{n}_i \approx e^{-\frac{E_i}{k_B T}} \quad \text{Boltzmann-Verteilung}} \quad (4.98)$$

Quantenkorrekturen erhält man, wenn man in der Entwicklung (4.93) höhere Terme in ζ mitnimmt.

Entartetes Gas: $\mu \rightarrow 0 \quad \zeta \rightarrow 1$

$$n_i = \frac{1}{\zeta^{-1} \exp\left\{\frac{E_i}{k_B T}\right\} - 1}$$

$$n_1 = \frac{1}{\zeta^{-1} - 1} \quad (E_1 = 0)$$

$T \rightarrow 0: \zeta^{-1} \rightarrow 1:$

$$n_1 \rightarrow \infty$$

$$n_i \rightarrow 0 \quad \text{für } i > 1, \text{ da } e^{\frac{E_i}{k_B T}} \rightarrow \infty \quad (4.99)$$

Dieses Phänomen heißt Bose-Einstein-Kondensation. Bei $T = 0$ sitzen alle Teilchen im niedrigsten Zustand. Dieser Zustand ist nicht entartet \Rightarrow

$$S = k_B \ln(\Omega) = 0 \quad (\text{Nernst})$$

(Vgl. Kap. III.4.7.) Phasenübergang ohne Teilchen-Wechselwirkung! (Nur statistische Korrelationen.)

Es existiert kritische Temperatur und kritische Dichte. Aktuelles Forschungsgebiet!

IV.2.2 Thermische Strahlung

Modell Hohlraumstrahlung

Umgebung: Abgeschlossenes metallisches Gefäß mit bestimmter fester Temperatur T .

Keine Wechselwirkung zwischen den Photonen (ideales Gas). Gefäßwände emittieren und absorbieren Lichtquanten \Rightarrow Strahlungsgleichgewicht (therm. Glgw. zwischen Feld und Materie).

Feld im Vakuum (klassisch):

$$\Delta \underline{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \underline{A} = 0 \quad (4.100)$$

$$\operatorname{div}(\underline{A}) = 0 \quad (4.101)$$

Separationsansatz:

$$\underline{A}(\underline{r}, t) = q(t) \underline{u}(\underline{r}) \quad (4.102)$$

$$\Rightarrow q \Delta \underline{u} - u \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} q = 0$$

$$\frac{1}{q} \frac{\partial^2}{\partial t^2} q = \frac{u c^2 \Delta \underline{u}}{|\underline{u}|^2} = \text{const.} \equiv -\omega^2 \quad (4.103)$$

$$\boxed{\frac{\partial^2}{\partial t^2} q + \omega^2 q = 0 \quad \text{''Oszillator''}} \quad (4.104)$$

$$\boxed{\Delta \underline{u} + \frac{\omega^2}{c^2} \underline{u} = 0 \quad \text{''Moden-Gleichung''}} \quad (4.105)$$

Behauptung: Gesamte Feld-Energie läßt sich schreiben als Summe von unabhängigen Oszillator-Beiträgen:

$$H = \sum_{\underline{k}, \sigma} \hbar \omega_{\underline{k}} q_{\underline{k}\sigma}^* q_{\underline{k}\sigma} \quad |\underline{k}| = \frac{\omega_{\underline{k}}}{c} \quad (4.106)$$

Lässt sich auch quantenmechanisch interpretieren.

Wir sehen, dass $\bar{n}_i \sim \bar{E}_i$, d.h. neben E_i ist n_i keine unabhängige Variable!

\Rightarrow Mit dem Mittelwert von E liegt auch der Mittelwert N fest.

\Rightarrow Nur 1 Nebenbedingung \Rightarrow kanonisches Ensemble.

Formal:

$$\mu = 0 \quad (4.107)$$

Damit folgt aus (4.81):

$$\boxed{Z = \prod_{i=1}^{\infty} \left[1 - \exp \left\{ -\frac{\hbar \omega_i}{k_B T} \right\} \right]^{-1}} \quad (4.108)$$

(4.86):

$$\bar{n}_i = \frac{1}{\exp \left\{ \frac{\hbar \omega_i}{k_B T} \right\} - 1}$$

$$\bar{N}(T) = \sum_i \bar{n}_i \quad \text{keine Teilchenzahl-Erhaltung!} \quad (4.109)$$

$$\bar{E} = -\frac{\partial \ln(Z)}{\partial \beta_1}$$

$$\Rightarrow \bar{E} = \sum_i \hbar \omega_i \bar{n}_i \quad (4.110)$$

Quasi-Kontinuierlich (4.92):

$$\sum_{k, \sigma} \rightarrow \underbrace{2}_{\text{2 Polarisationsrichtungen } \sigma = 1, 2} \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k \quad (4.111)$$

$$\bar{N} = \frac{2 V 4 \pi}{(2\pi)^3} \int_0^\infty \frac{k^2 dk}{\exp\left\{\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right\} - 1} \quad (4.112)$$

$$\begin{aligned} |k| &= \frac{\omega}{c} \\ \Rightarrow dk &= \frac{1}{c} d\omega = \frac{2\pi}{c} d\nu \\ \bar{N} &= \frac{8\pi V}{c^3} \int_0^\infty \frac{\nu^2 d\nu}{\exp\left\{\frac{h\nu}{k_B T}\right\} - 1} \equiv \int_0^\infty \bar{n}_\nu d\nu \end{aligned}$$

$$\boxed{\Rightarrow \bar{n}_\nu = \frac{8\pi V}{c^3} \frac{\nu^2}{\exp\left\{\frac{h\nu}{k_B T}\right\} - 1}} \quad (4.113)$$

(Polarisationsrichtungen nicht mehr unterschieden.)

Keine Bose-Einstein-Kondensation, da Frequenz $\nu = 0$ nicht existiert in endlicher Box, zudem verschwindet Zustandsdichte in diesem Limes.

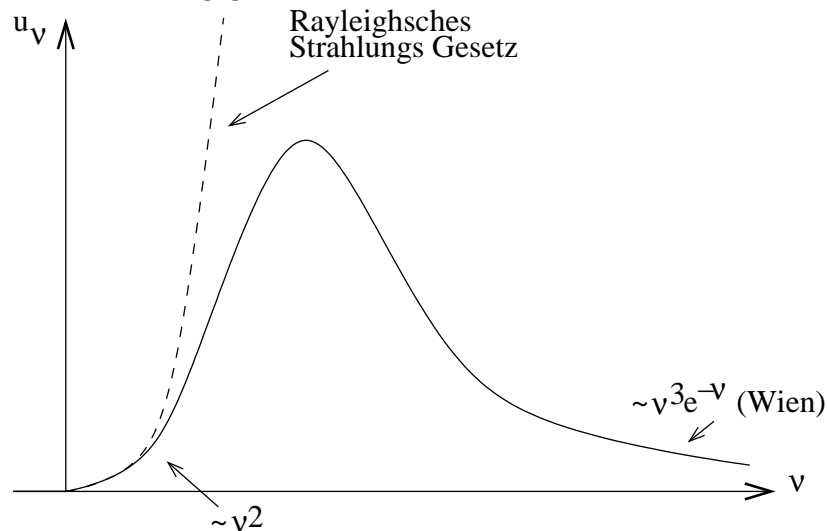
Energie des Photonengases:

$$\bar{E} = \int_0^\infty E_\nu \bar{n}_\nu d\nu = \frac{8\pi V}{c^3} \int_0^\infty \frac{h\nu}{\exp\left\{\frac{h\nu}{k_B T}\right\} - 1} \nu^2 d\nu \quad (4.114)$$

$$\begin{aligned} u &\equiv \frac{\bar{E}}{V} \equiv \int_0^\infty u_\nu(T) d\nu = \\ &\frac{\pi^2}{15 \hbar^3 c^3} (k_B T)^4 \quad \text{Stefan-Boltzmann-Gesetz} \end{aligned} \quad (4.115)$$

$$\boxed{u_\nu(T) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{\exp\{h\nu/(k_B T)\} - 1} \quad \text{Spektrale Energiedichte}} \quad (4.116)$$

Planksches Strahlungsgesetz:



Limit $k_B T \gg h \nu$:

$$\exp\left\{\frac{h \nu}{k_B T}\right\} - 1 \approx \frac{h \nu}{k_B T}$$

$$\boxed{u_\nu(T) = \frac{8 \pi}{c^3} k_B T \nu^2} \quad (4.117)$$

Rayleighsches Strahlungsgesetz

Limit $k_B T \ll h \nu$:

$$u_\nu(T) = \frac{8 \pi}{c^3} h \nu^3 e^{-\frac{h \nu}{k_B T}} \quad (4.118)$$

Wiensches Gesetz

IV.2.3 Weiteren Anwendungen zur Bose-Statistik

- Phononen im Festkörper.
Klassisches Struktur-Modell: Statisches Netzwerk von Atomen bzw. Molekülen (= diskretes Gitter). Harmonische Näherung: $3N$ unabhängige Normalschwingungen (N = Anzahl der Atome im Gitter). Im Gegensatz zu den Photonen ist hier also die Modenzahl begrenzt (nicht jedoch die einspeisbare Energie!).
Kontinuumsnäherung: Dispersionsrelation analog zum Photonfeld, aber es gibt transversale + longitudinale Moden.
- Hawking-Strahlung.
Thermodynamik des "Schwarzen Lochs".
Literatur: L. Susskind, Scientific American, April 1997, pp. 52;

S. W. Hawking, Phys. Rev. D 13, 191 (1976).

Schwarzes Loch = System extrem dichter Masse. Alles, was durch den Ereignishorizont des schwarzen Lochs hindurchfällt, wird für Außenstehende unbeobachtbar ("objektiv", aber abhängig vom Beobachterstandpunkt).

Schwarzes Loch als Informations-Senke? Damit verknüpft Entropie?

Klassisch sollte schwarzes Loch keine Strahlung abgeben; aber quantenmechanisch können "Photonen durch den Ereignishorizont tunneln".

Hawking behauptet: Photonen in einem thermischen Zustand mit bestimmter Temperatur T_h ; thermodynamisches Gleichgewicht mit der Umgebung, 2. Hauptsatz würde also sogar für schwarze Löcher gelten!

New York Times vom 15. 8. 2000: One of ten important questions for the next 100 years: Nr. 8. "What happens to information that falls into a black hole?"

IV.3 Ideales Fermi-Gas

Fermi-Statistik:

Jeder Einteilchenzustand E_i mit vorgegebenen Quantenzahlen kann höchstens einfach besetzt werden (Pauli-Prinzip):

Besetzungszahlen $n_i = 0, 1$

Dann gilt nach (4.79):

$$Z_G = \prod_{i=1}^{\infty} \sum_{n_i=0,1} \exp \left\{ -\frac{1}{k_B T} (E_i - \mu) \right\}^{n_i}$$

$$Z_G = \prod_{i=1}^{\infty} \left(1 + \exp \left\{ -\frac{1}{k_B T} (E_i - \mu) \right\} \right) \equiv \prod_{i=1}^{\infty} Z^{(i)} \quad (4.119)$$

$$\ln(Z_G) = \sum_{i=1}^{\infty} \ln \left(1 + \exp \left\{ -\frac{1}{k_B T} (E_i - \mu) \right\} \right) \quad (4.120)$$

Verteilungsfunktion:

$$w(\nu) = \frac{1}{Z} \exp \left\{ -\frac{1}{k_B T} \sum_{i=1}^{\infty} (E_i - \mu) n_i^{(\nu)} \right\} \quad (4.121)$$

Mittlere Besetzungszahl:

Analog (4.85):

$$\bar{n}_i = - \left(\frac{\partial \ln(Z^{(i)})}{\partial \beta_2} \right)_{\beta_1}$$

$$\beta_2 = -\frac{\mu}{k_B T}$$

$$\bar{n}_i = \frac{1}{\exp\left\{\frac{E_i}{k_B T} - \frac{\mu}{k_B T}\right\} + 1} \quad (4.122)$$

Konsequenz für μ :

Sei $E_1 \equiv 0$:

$$\begin{aligned} 0 &\leq \bar{n}_1 = \frac{1}{e^{-\frac{\mu}{k_B T}} + 1} \leq 1 \\ \Rightarrow e^{-\frac{\mu}{k_B T}} &\geq 0 \\ -\infty &< \mu < +\infty \end{aligned} \quad (4.123)$$

Mittlere Energie:

$$\begin{aligned} \bar{E} &= -\left(\frac{\partial \ln(Z_G)}{\partial \beta_1}\right)_{\beta_2} \\ \ln(Z_G) &= \sum_i \ln(1 + \exp\{-\beta_1 E_i - \beta_2\}) \end{aligned} \quad (4.124)$$

$$\Rightarrow \bar{E} = \sum_i \frac{1}{1 + \exp\{-\beta_1 E_i - \beta_2\}} E_i = \sum_i \bar{n}_i E_i \quad (4.125)$$

Mittlere Teilchenzahl:

$$\bar{N} = -\left(\frac{\partial \ln(Z_G)}{\partial \beta_2}\right)_{\beta_1} = \sum_i \bar{n}_i \quad (4.126)$$

Entartetes Gas:

$$\begin{aligned} \zeta &= e^{\frac{\mu}{k_B T}} \\ k_B T &\ll \mu \end{aligned} \quad (4.127)$$

Wir betrachten den Grenzfall $T \rightarrow 0$. Das Pauli-Prinzip verbietet, dass alle Teilchen einfach in den Zustand niedrigster Energie gehen. Sei $\lim_{T \rightarrow 0} \mu \equiv E_F$ (= Fermi-Energie). Dann lassen sich folgende Fälle unterscheiden:

1. $E_i = E_F$:

$$\begin{aligned} \Rightarrow \bar{n}_i &= \frac{1}{\exp\left\{\frac{E_F - \mu}{k_B T}\right\} + 1} \xrightarrow{\mu \rightarrow E_F} \frac{1}{1 + 1} \\ \lim_{T \rightarrow 0} \bar{n}_i &= \frac{1}{2} \end{aligned}$$

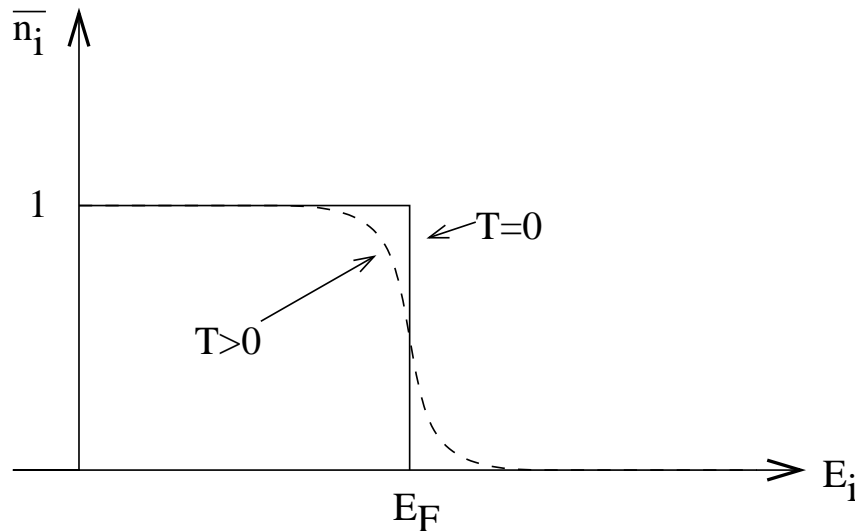
2. $E_i = E_F - a^2 < E_F$ (a^2 = kleine Energie-Verschiebung):

$$\begin{aligned} \Rightarrow \bar{n}_i &= \frac{1}{\exp\left\{\frac{E_F - \mu - a^2}{k_B T}\right\} + 1} \\ \lim_{T \rightarrow 0} \bar{n}_i &= 1 \quad (\mu \rightarrow E_F \text{ nach Voraussetzung}) \end{aligned}$$

$$3. E_i = E_F + a^2 > E_F$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \bar{n}_i = 0$$

$$\bar{n}_i = \begin{cases} 1 & E_i < E_F \\ \frac{1}{2} & E_i = E_F \\ 0 & E_i > E_F \end{cases} \quad \text{Fermi-Verteilung} \quad (4.128)$$



Die stufenförmige Fermi-Verteilung wird bei höherer Temperatur "ausgewaschen". Im Hoch-Temperatur-Limes werden Bose- und Fermi-Verteilung praktisch ununterscheidbar und nähern sich dem klassischen Boltzmann-Ergebnis.

IV.4 Schlussbemerkung

Nicht behandelt wurden in dieser Vorlesung:
 Thermodynamische Systeme mit negativen Temperaturen,
 Wechselwirkende Vielteilchensysteme,
 Universelles kritisches Verhalten,
 Gittermodelle,
 Thermodynamische Störungstheorie,
 Nicht-Gleichgewichts-Phänomene, insbesondere Transporttheorie,
 Thermodynamik des Schwarzen Lochs,
 Relativistische Thermodynamik,
 Statistische Methoden außerhalb der Physik.

Diese interessanten Probleme sind Gegenstand von Wahlfach-Vorlesungen.