

Skript: Thermodynamik und Statistische Mechanik

Gelesen von Prof. Dr. Roland Netz an der TU München

Autoren: Lennart Schmidt und Till Sehmer

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	4
1.1	Ziele der statistischen Mechanik / Thermodynamik	4
1.2	Systeme, Gleichgewicht	4
1.3	Historie	5
1.4	Das Boyle-Mariotte'sche Gesetz	6
2	Mathematische Statistik	10
2.1	Wahrscheinlichkeit	10
2.2	Mittelwert und Schwankung	11
2.3	Binomialverteilung	12
2.4	Normalverteilung	15
2.5	Poisson-Verteilung	16
2.6	Zentraler Grenzwertsatz (charakteristische Funktion; kontinuierliche Wahrscheinlichkeitsdichten)	17
2.6.1	Charakteristische Funktion	19
2.6.2	Multidimensionale Wahrscheinlichkeitsverteilung	21
2.6.3	Faltung von unabhängigen Wahrscheinlichkeiten	22
2.6.4	Zentraler Grenzwertsatz	23
3	Exkurs: Schnelldurchlauf Mechanik	24
4	Statistische Mechanik	27
4.1	Liouville-Theorem	27
4.2	Postulat der gleichen a-priori Wahrscheinlichkeit (Mikrokanonisches Ensemble)	29
4.3	Begriff der Entropie und Temperatur Prinzip der maximalen Entropie (2. H.S.)	29
4.4	Wahrscheinlichste Verteilung	32
4.4.1	Entropie der Boltzmann-/Maxwellverteilung	38
4.4.2	Energiefluktuationen im Energieraum	39
4.5	Kanonisches Ensemble	41
4.5.1	Mikrokanonisches Ensemble	41
4.5.2	Kanonisches Ensemble	42
4.5.3	Herleitung des kanonischen Ensembles aus dem mikrokanonischen Ensemble	43
4.5.4	Anwendung: klassisches Gas	44

4.5.5	Mathematischer Einschub: exakte Differentiale	45
4.6	Ideales Gas - mikrokanonisch	47
4.7	Gleichverteilungssatz	51
4.8	Wärmekapazität	53
4.9	Gibbs-Paradoxon	55
4.10	Das Massenwirkungsgesetz - chemische Reaktionen	59
4.11	Großkanonisches Ensemble	61
4.12	Ideales Gas im großkanonischen Ensemble	66
4.13	Chemische Reaktionen im großkanonischen Ensemble	68
4.14	Highlights Kapitel 4	69
5	Klassische Thermodynamik	71
5.1	Begriffe	71
5.2	Hauptsätze	72
5.2.1	Erläuterung vom 1. Hauptsatz	73
5.2.2	Beispiel zum zweiten Hauptsatz	75
5.3	Reversible versus irreversible Expansion eines idealen Gases	75
5.4	Folgerungen aus dem 2. Hauptsatz	77
5.5	Thermodynamische Potentiale, Maxwell-Beziehungen	81
5.6	Adiabatische versus isotherme Expansion eines idealen Gases	82
5.7	Extremaleigenschaft von thermodynamischen Potentialen	83
5.8	Übertragung und Erzeugung von Entropie	87
5.9	Carnot-Maschine	88
5.10	Thermodynamische Beschreibung von Phasenübergängen	97
6	Statistische Mechanik von wechselwirkenden Systemen	103
6.1	Virialentwicklung	103
6.1.1	Mathematischer Einschub: Inversion von Potenzreihen	108
6.2	Van-der-Waals Zustandsgleichung	109
6.2.1	Joule-Thompson-Effekt (Enthalpie-Anwendung)	117
6.2.2	Legendre-Transformation - Beispiel	121
6.3	Transfer - Matrixmethoden	122
6.4	Variationsprinzipien	122
6.5	Meanfield - Näherung	124

1 Einführung

1.1 Ziele der statistischen Mechanik / Thermodynamik

Die statistische Mechanik (SM) und Thermodynamik (ThD) befassen sich mit Systemen, die aus vielen Teilchen bestehen. Beispiele sind: Gase, Flüssigkeiten, Festkörper, Photonengas,... Insbesondere bestehen die meisten Systeme aus vielen Teilchen; isolierte Teilchen bilden eher die Ausnahme als die Regel!

Das Ziel der SM/ThD ist es, ausgehend von den bekannten Eigenschaften der Teilchen und Wechselwirkungen zwischen den Teilchen, Vorhersagen über das Verhalten des gesamten Systems zu machen. Im Prinzip kann man die Bewegungsgleichungen eines N Teilchensystems hinschreiben. Diese zu lösen ist jedoch schwierig bzw. unmöglich. Solch eine Lösung wäre zudem auch nicht sehr interessant, da sie experimentell nicht im Detail zugänglich ist. Experimentell ist man an *makroskopischen Parametern* interessiert, wie Temperatur, Druck, Wärmeleitfähigkeit, usw.

Eine der Hauptaufgaben der SM/ThD ist es, diese makroskopischen Parameter aus den bekannten mikroskopischen Wechselwirkungen und Teilcheneigenschaften herzuleiten.

1.2 Systeme, Gleichgewicht

Man unterscheidet folgende idealisierte Systeme:

1. **Isoliertes System**, kann mit seiner Umwelt weder Energie noch Teilchen austauschen (Bsp.: zugedrehte Thermoskanne)
2. **Geschlossenes System**, kann mit seiner Umwelt Energie austauschen aber keine Teilchen (Bsp.: heißer Kaffee im zugedrehten Marmeladenglas)
3. **Offenes System**, tauscht mit seiner Umwelt Energie und Teilchen aus (Bsp.: heißer Kaffee in offener Tasse)

Tatsächlich stellen das isolierte und das geschlossene System Idealisierungen dar; jede noch so gute Isolierkanne verliert Wärme und auch Teilchen an die Umwelt!

Wenn sich alle makroskopischen Parameter eines abgeschlossenen Systems nicht mit der Zeit ändern, befindet sich das System im *Gleichgewicht*. Befindet sich ein System nicht

im Gleichgewicht, werden sich die Parameter so mit der Zeit ändern, bis sie schließlich ihre Gleichgewichtswerte erreicht haben.

Bsp.: Löst man Zucker in heißem Tee auf, so bildet sich am Anfang ein Bodensatz und die Zuckerkonzentration im Tee ist inhomogen. Nach einer gewissen Zeit ist der Zucker dann völlig aufgelöst und homogen im Tee verteilt.

Zweifelsohne sind Gleichgewichtszustände einfacher zu beschreiben als Nichtgleichgewichtszustände und wir werden uns hauptsächlich auf erstere konzentrieren.

Auch Übergänge zwischen zwei Gleichgewichtszuständen kann man durch quasikontinuierliche Aneinanderreihung von Gleichgewichtszuständen beschreiben, wenn der Übergang langsam genug geschieht.

Bsp.: Komprimierung eines Gases in einem Zylinder mit beweglichem Kolben. Wenn die Kolbenbewegung langsam genug ist, dann ist die Dichteverteilung im Zylinder zu jedem Zeitpunkt homogen und der Druck entspricht dem Gleichgewichtsdruck.

1.3 Historie

Die Thermodynamik (Thermostatik wäre ein besserer Name) beschreibt makroskopische Systeme mit Hilfe einiger weniger phänomenologischer Regeln (Hauptsätze der ThD): Diese Regeln wurden nicht hergeleitet, sondern sind Verallgemeinerungen bzw. Idealisierungen von experimentellen Befunden. Eine große Anzahl von Vorhersagen sind so möglich. Stärke: Allgemeinheit. Schwäche: Spezielle, stoffspezifische Eigenschaften nicht ableitbar (z.B. Wärmekapazität von Gasen, usw.).

Die statistische Mechanik geht von mikroskopischen Gesetzen aus und leitet aus ihnen, mit statistischen Methoden, Vorhersagen ab. So können alle Gesetze der ThD, aber auch zusätzlich viele weitere Relationen abgeleitet werden.

Historisch entstand die ThD vor der SM und auch bevor die atomare Struktur der Materie verstanden war.

Wichtig war die Idee der Äquivalenz von Wärme und Energie (Mayer 1842, Joule 1849). Die ThD wurde formuliert von Clausius/Kelvin um 1850 und von Gibbs vollendet (1878). Die SM wurde von Boltzmann und Gibbs zwischen 1860 und 1900 entwickelt. Das Aufkommen der Quantenmechanik hat viele Ergebnisse der SM modifiziert, aber das Grundgerüst blieb gültig.

In dieser Vorlesung werden wir nicht die historische Entwicklung rekapitulieren, sondern die ThD aus der SM herleiten.

Nebenbemerkung: Ein Mol einer Substanz enthält $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$ Moleküle (N_A ist die Avogadro-Konstante, 1 mol Gas hat bei Zimmertemperatur ungefähr ein Volumen von 22.7 l und wiegt 2 - 100 g, je nach Gasart. Ein Mol ist definiert als die Stoffmenge, die genauso viele Atome enthält wie 12g Kohlenstoff ¹²C.).

Es erscheint hoffnungslos kompliziert, so ein System zu berechnen. Tatsächlich werden

wir aber sehen, dass statistische Methoden gerade für große Systeme gute Beschreibungen liefern, sodass große Systeme in gewissem Sinn »einfach« werden (insofern man sich nur für statistische Größen interessiert.).

1.4 Das Boyle-Mariotte'sche Gesetz

Um zu verstehen wie die statistische Mechanik funktioniert, berechnen wir ein Beispiel, wozu wir nur die Newton'schen Gesetze und etwas Statistik benötigen.

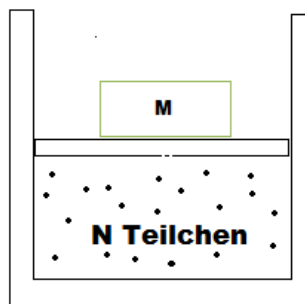


Abbildung 1.1: Behälter mit N Teilchen, auf den von oben die Kraft $F = M \cdot g$ wirkt.

Wir betrachten ein ideales Gas aus N nicht wechselwirkenden Massepunkten in einem Behälter mit Volumen V_{vol} . Der Behälter ist mit einem Deckel der Fläche A verschlossen, der beweglich ist, dicht ist, und auf den von außen eine Kraft F wirkt. Im Gleichgewicht wird der Druck $P = \frac{F}{A}$ von den Teilchen kompensiert:

m: Teilchenmasse, v: Teilchengeschwindigkeit

M: Deckelmasse, V: Deckelgeschwindigkeit

Bei jedem elastischen Stoß eines Teilchens gegen den Deckel gilt Impuls- und Energieerhaltung (vor dem Stoß ruhe der Deckel, die z-Achse zeige nach oben in Abbildung 1.1):

$$mv_z = mv'_z + MV$$

$$\frac{1}{2}mv_z^2 = \frac{1}{2}mv_z'^2 + \frac{1}{2}MV^2$$

$$\Rightarrow MV = \frac{2mv_z}{1 + \frac{m}{M}}$$

v'_z ist die vertikale Geschwindigkeitskomponente nach dem Stoß, die lateralen Komponenten sind irrelevant.

Für einen sehr schweren Deckel, $\frac{m}{M} \rightarrow 0$, ergibt sich ein Impulsübertrag auf den Deckel von $MV = 2mv_z$.

Die vertikale Strecke, die ein Teilchen im Zeitintervall Δt zurücklegt, ist gegeben durch: $\Delta z = \Delta t \cdot v_z$. D.h. 50% der Teilchen mit Geschwindigkeit $|v_z|$ im Volumen $A|v_z|\Delta t$ treffen auf den Deckel. Demnach ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen im Volumen $A|v_z|\Delta t$ mit $|v_z|$ den Deckel trifft $1/2$.

Also gilt für die Gesamttreffer auf den Deckel im Zeitintervall Δt : $\frac{1}{2} \frac{N}{V_{vol}} A v_z \Delta t$.
 $\frac{N}{V_{vol}}$ ist die Dichte. Die Kraft auf den Deckel ist dann gegeben durch:

$$\begin{aligned} F &= \frac{(\text{Gesamttreffer im Zeitintervall}) \times (\text{Impulsübertrag pro Treffer})}{\text{Zeitintervall}} \\ &= \text{Impulsübertrag pro Zeitintervall} \\ &= \frac{N}{V_{vol}} A m v_z^2 \end{aligned}$$

Somit ist der Druck, der von den Teilchen mit vertikaler Geschwindigkeit v_z ausgeübt wird $P = \frac{F}{A} = \frac{N}{V_{vol}} m v_z^2$.

Tatsächlich weist ein Gas eine kontinuierliche Verteilung von Geschwindigkeiten auf, und der Druck sollte von dem mittleren Geschwindigkeitsquadrat $\langle v_z^2 \rangle$ abhängen (mehr von statistischen Verteilungen später...).

Aus Symmetriegründen gilt $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$ und $\langle \vec{v}^2 \rangle = \langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle$.

$\rightarrow P = \frac{N}{V_{vol}} \frac{1}{3} m \langle \vec{v}^2 \rangle$ und mit $E_{kin} = \frac{1}{2} m v^2$

$$P = \frac{N}{V_{vol}} \frac{2}{3} \langle E_{kin} \rangle = \frac{\text{konstant}}{V_{vol}} \quad \text{Boyle-Marriote'sche Gesetz} \quad (1.1)$$

Das letzte Gleichheitszeichen stellt einen experimentellen Befund dar!

Aus Experimenten (siehe Abb. 1.2) weiß man, dass PV für konstante Temperatur eine Konstante ergibt und zwar unabhängig von der Art des Gases, also der Teilchenmasse. Dies gilt zumindest für nicht zu hohen Druck (siehe Abb. 1.2, für Helium und Luft ergibt sich ein identischer Druck für die gleiche Stoffmenge N). Grund dafür \rightarrow später!

Auf der anderen Seite ist klar, dass $\langle E_{kin} \rangle$ mit steigender Temperatur größer wird. Tatsächlich lässt sich die Temperatur T für mono-atomare Gase definieren als

$$\langle E_{kin} \rangle = \frac{3}{2} k_B T = \frac{3}{2} \frac{PV_{vol}}{N}, \quad (1.2)$$

wobei $k_B = 1.381 \cdot 10^{-23} \text{JK}^{-1}$ eine Konstante ist, die so gewählt ist, dass

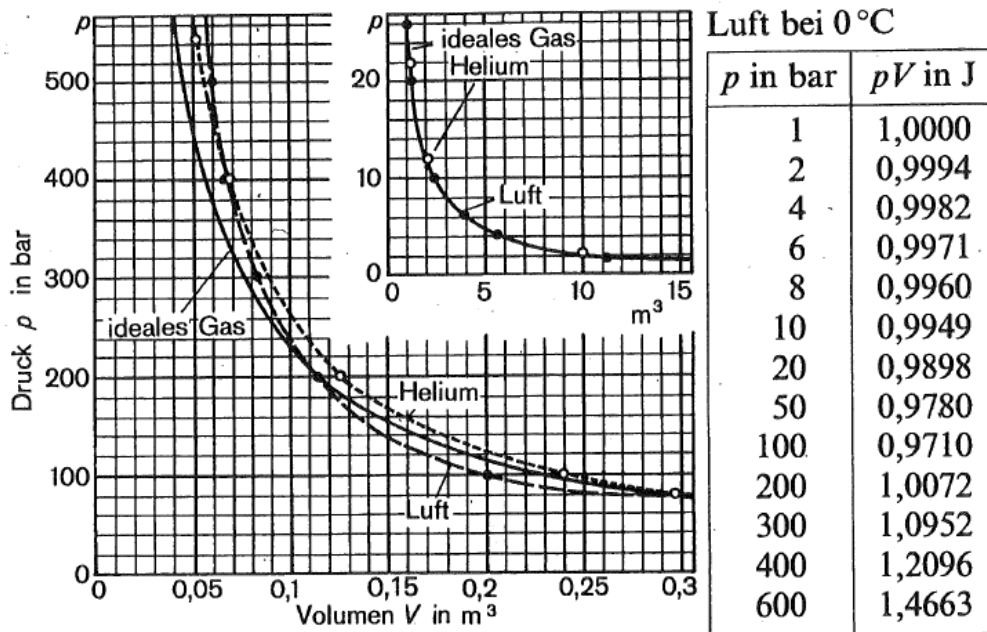


Abbildung 1.2: p in Abhängigkeit von V für ein ideales Gas, Helium und Luft

für $T = 273.15\text{K}$ Wasser gefriert und
für $T = 373.15\text{K}$ Wasser siedet.

k_B ist *keine* Naturkonstante, sondern eine Konstante, die so gewählt ist, dass die thermodynamische Temperaturskala mit der Celsiuskala übereinstimmt!

$$\rightarrow PV_{\text{vol}} = Nk_B T \quad \text{Zustandsgleichung des idealen Gases} \quad (1.3)$$

Wie Abbildung 1.2 zeigt, ist die ideale Zustandsgleichung auch für reale (also wechselwirkende) Gase bis zu Drücken von 10 bar sehr gut erfüllt!

Geschwindigkeit von Gasmolekülen

Aus der Beziehung zwischen mittlerer kin. Energie und Temperatur ergibt sich die mittlere Geschwindigkeit zu

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}. \quad (1.4)$$

Für $T = 273\text{K}$ erhält man also:

$$\text{Wasserstoff } m_{\text{H}_2} \cong 2 \cdot 1.661 \cdot 10^{-27} \text{kg} \rightarrow \sqrt{\langle v^2 \rangle} \cong 1800 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

$$\text{Sauerstoff } m_{\text{O}_2} \cong 32 \cdot 1.661 \cdot 10^{-27} \text{kg} \rightarrow \sqrt{\langle v^2 \rangle} \cong 460 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

Moleküle sind also ziemlich schnell! Außerdem zeigt $\langle E_{kin} \rangle = \frac{3}{2}k_B T$ dass es einen absoluten Nullpunkt der Temperatur gibt, bei dem sich die Moleküle nicht bewegen (auf dem klassischen Niveau).

2 Mathematische Statistik

2.1 Wahrscheinlichkeit

Wir demonstrieren die wesentlichen Eigenheiten einer statistischen Beschreibung mit einem *Experiment*, das wir N -mal durchführen. Jedes Experiment liefert als *Ergebnis* eine ganze Zahl m . Nach den N Durchläufen haben wir das Gesamtergebnis m_i mit $i = 1 \dots N$. Die *absolute Häufigkeit* des Ereignisses m , $n(m)$, gibt an, wie häufig das Ereignis m vorgekommen ist.

Die *relative Häufigkeit* des Ereignisses, $h(m) = \frac{n(m)}{N}$, ist so normiert, dass $\sum_m h(m) = 1$.

Im Limes sehr großer Anzahl von Versuchen $N \rightarrow \infty$ strebt die relative Häufigkeit gegen die *Wahrscheinlichkeit des Ereignisses*

$$p_m = \lim_{N \rightarrow \infty} h(m) \text{ wobei gilt } \sum_m p_m = 1 \quad (2.1)$$

Additionssatz der Wahrscheinlichkeitsrechnung

Für einander ausschließende Ereignisse ist die Wahrscheinlichkeit, das eine *oder* das andere Ereignis zu beobachten, die Summe der Teilwahrscheinlichkeiten:

$$P(m_1 \vee m_2 \vee m_3 \dots) = p_{m_1} + p_{m_2} + p_{m_3} + \dots \quad (2.2)$$

Das Zeichen \vee bedeutet »oder«. Betrachte dazu folgendes Beispiel:

Die Wahrscheinlichkeit, beim Würfeln eine 1 oder eine 2 zu würfeln, ist die Summe der Teilwahrscheinlichkeiten, also

$$P(1 \vee 2) = P(1) + P(2) = \frac{1}{6} + \frac{1}{6} = \frac{1}{3} \quad (2.3)$$

Multiplikationssatz der Wahrscheinlichkeitsrechnung

Die Wahrscheinlichkeit, zwei unabhängige Ereignisse der Wahrscheinlichkeiten p_{m_1} und p_{m_2} gleichzeitig zu beobachten, ist

$$P(m_1 \wedge m_2) = p_{m_1} \cdot p_{m_2} \quad (2.4)$$

Betrachte hierzu folgendes Beispiel:

Die Wahrscheinlichkeit, mit 2 Würfeln jeweils die 1 zu würfeln, ist

$$P = \frac{1}{6} \cdot \frac{1}{6} = \frac{1}{36} \quad (2.5)$$

2.2 Mittelwert und Schwankung

Wir betrachten eine beliebige Systemgröße, die im Zustand m den Wert x_m hat. Der *mittlere Wert* $\langle x \rangle$ ergibt sich mit der normierten Wahrscheinlichkeit p_m als

$$\langle x \rangle = \sum_m x_m p_m \quad (2.6)$$

Ein Maß für die Streuung um den Mittelwert ist die *Varianz* V (oder mittlere quadratische Schwankung):

$$V = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \langle x^2 - 2x \langle x \rangle + \langle x \rangle^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 \quad (2.7)$$

Die *Schwankung* Δx ist definiert als die Wurzel der Varianz

$$\Delta x = \sqrt{V} = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2}. \quad (2.8)$$

2.3 Binomialverteilung

Wir betrachten ein Teilchen, das pro Zeiteinheit mit der Wahrscheinlichkeit p einen Schritt nach oben und mit der Wahrscheinlichkeit $1 - p$ einen Schritt nach unten macht. Was ist die Wahrscheinlichkeit, dass es nach 5 Schritten gerade einen Schritt netto nach oben auf einem beliebigen Weg gemacht hat?

Die Antwort gibt die Binomialverteilung. Dazu betrachte 5 Schritte, 3 nach oben und 2 nach unten. Die Wahrscheinlichkeit einen Pfad zu gehen ist p^3q^2 , wobei $q = 1 - p$. Allerdings gibt es 10 verschiedenen solche Pfade, die sich in der relativen Anordnung der Schritte nach oben und nach unten unterscheiden. Diese Anzahl ergibt sich aus

$$10 = \frac{5!}{3! \cdot 2!} \quad (2.9)$$

wobei die Fakultät $n! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdots n$ die Anzahl der Möglichkeiten angibt, n verschiedene Objekte in einer Reihe anzuordnen.

Die Gesamtwahrscheinlichkeit, in beliebiger Reihenfolge 3 Schritte nach oben und 2 nach unten zu gehen, ist also

$$P = 10p^3(1 - p)^2 \quad (2.10)$$

Im allgemeinen Fall ergibt sich die Anzahl von verschiedenen Pfaden mit festem Start und Endpunkt wie folgt:

Betrachte N Schritte, davon m nach oben und $N - m$ nach unten. Die Gesamtzahl von verschiedenen Pfaden ist dann

$$\frac{N!}{m!(N - m)!} \quad (2.11)$$

wobei der Zähler alle Permutationen (Vertauschungen) der Schritte aufsummiert, und die beiden Nennerfaktoren jeweils die Permutationen der Schritte nach oben bzw. der Schritte nach unten untereinander zählen (Diese Permutationen verändern natürlich nicht die Pfade!).

Die Wahrscheinlichkeit, nach N Schritten gerade m Schritte nach oben gegangen zu sein, ist also:

$$P_N(m) = \frac{N!}{m!(N - m)!} p^m (1 - p)^{N - m} \quad \text{Binomialverteilung} \quad (2.12)$$

Anschauliche Bedeutung von $P_N(m)$: Dies ist die Wahrscheinlichkeit in N Versuchen gerade m Ereignisse der Einzelwahrscheinlichkeit p zu beobachten.

Beispiele:

- Wahrscheinlichkeit, dass eine Familie mit N Kindern m Jungen hat, $p \approx \frac{1}{2}$
- Wahrscheinlichkeit, dass von N Personen gerade m am selben Tag Geburtstag haben, $p \approx \frac{1}{365}$

Berechnung von Erwartungswerten

Mit den Definitionen der Erwartungswertberechnung und da $P_N(m)$ normiert ist, $\sum_m P_N(m) = 1$, ergibt sich der mittlere Wert der Gesamtschritte nach oben zu

$$\langle m \rangle = \sum_{m=0}^N m P_N(m) \quad (2.13)$$

Im Prinzip ist die Rechnung nicht einfach, aber mit einem Trick (den wir noch häufig benutzen werden) kann die Rechnung einfach gemacht werden. Dazu beachte man, dass $q=1-p$ und

$$\sum_{m=0}^N P_N(m) = \sum_{m=0}^N \frac{N!}{m!(N-m)!} p^m q^{N-m} = \sum_{m=0}^N \binom{N}{m} p^m q^{N-m} = (p+q)^N = 1. \quad (2.14)$$

$\binom{N}{m}$ ist der Binomialkoeffizient. Dieser gibt die Anzahl der möglichen Verteilungen von m Objekten auf N Plätze an.

Weiterhin gilt

$$\begin{aligned} p \frac{\partial}{\partial p} \sum_{m=0}^N P_N(m) &= p \frac{\partial}{\partial p} \sum_{m=0}^N \frac{N!}{m!(N-m)!} p^m q^{N-m} \\ &= \sum_{m=0}^N \frac{m \cdot N!}{m!(N-m)!} p^m q^{N-m} \\ &= \sum_{m=0}^N m P_N(m) = \langle m \rangle \end{aligned} \quad (2.15)$$

und zudem

$$p \frac{\partial}{\partial p} (p+q)^N = p N (p+q)^{N-1} = N p, \quad (2.16)$$

wobei $p + q = 1$ benutzt wurde.

Es folgt also:

$$\langle m \rangle = Np \quad (2.17)$$

Analog dazu gilt

$$p \frac{\partial}{\partial p} p \frac{\partial}{\partial p} \sum_{m=0}^N P_N(m) = p \frac{\partial}{\partial p} \sum_{m=0}^N m P_N(m) = \sum_{m=0}^N m^2 P_N(m) = \langle m^2 \rangle \quad (2.18)$$

$$\rightarrow p \frac{\partial}{\partial p} p \frac{\partial}{\partial p} (p + q)^N = pN + p^2 N(N - 1), \quad (2.19)$$

woraus

$$\langle m^2 \rangle = pN + p^2 N(N - 1) \quad (2.20)$$

folgt.

Insgesamt folgt also für die Schwankung Δm und die relative Schwankung $\frac{\Delta m}{\langle m \rangle}$

$$\Delta m = \sqrt{\langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2} = \sqrt{N(p - p^2)} = \sqrt{Npq} \quad (2.21)$$

$$\frac{\Delta m}{\langle m \rangle} = \sqrt{\frac{q}{p}} \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (2.22)$$

und somit geht die relative Schwankung für $N \rightarrow \infty$ gegen Null - dies ist das *Gesetz der großen Zahlen*.

Dazu ein Beispiel:

Ein Gaskasten mit $N = 10^{24}$ Atomen sei in zwei gleichgroße Bereiche aufgeteilt, d.h. die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten p für die eine Seite und q für die andere Seite sind $p = q = \frac{1}{2}$. Im Mittel halten sich demnach $\langle m \rangle = Np = \frac{N}{2}$ Atome im linken Bereich auf. Die relative Schwankung um diesen Wert ist

$$\frac{\Delta m}{\langle m \rangle} = \frac{1}{\sqrt{N}} = 10^{-12} \quad (2.23)$$

und damit vernachlässigbar klein.

2.4 Normalverteilung

Sei nun N groß und p endlich (also $pN \rightarrow \infty$). Dann können wir die Binomialverteilung vereinfachen. Betrachte dazu den Logarithmus:

$$\ln P_N(m) = \ln \left(\frac{N!}{m!(N-m)!} p^m q^{N-m} \right) = m \cdot \ln p + (N-m) \cdot \ln q + \ln N! - \ln m! - \ln(N-m)! \quad (2.24)$$

Wir verwenden jetzt die Stirling-Formel

$$\begin{aligned} \ln N! &= \ln \prod_{j=1}^N j = \sum_{j=1}^N \ln j \approx \int_0^N dx \ln x = x \ln x - x \Big|_0^N = N \ln N - N + O(\ln N) \\ \rightarrow \ln P_N(m) &\approx m \cdot \ln p + (N-m) \cdot \ln q + N \ln N - m \ln m - (N-m) \ln(N-m) \end{aligned}$$

und entwickeln $\ln P_N(m)$ um das Extremum

$$\ln P_N(m) = \ln P_N(m^*) + \frac{1}{2}(m - m^*)^2 \frac{d^2}{dm^2} \ln P_N(m) \Big|_{m=m^*},$$

wobei m^* definiert ist durch $\frac{d}{dm} \ln P_N(m) \Big|_{m=m^*} = 0$. Bestimmen wir damit also m^*

$$\begin{aligned} \frac{d}{dm} \ln P_N(m) &= \ln\left(\frac{p}{q}\right) + \ln\left(\frac{N-m}{m}\right) = 0 \\ \Leftrightarrow \ln\left(\frac{N}{m} - 1\right) &= \ln\left(\frac{1}{p} - 1\right) \\ \rightarrow \frac{N}{m} &= \frac{1}{p}, \end{aligned}$$

woraus

$$m^* = Np = \langle m \rangle \quad (2.25)$$

folgt.

Wie zu erwarten war, gilt damit, dass im Limes $N \rightarrow \infty$ der wahrscheinlichste Wert m^* (das Maximum der Wahrscheinlichkeitsverteilung) mit dem Erwartungswert $\langle m \rangle$ übereinstimmt!

Betrachten wir nun die zweite Ableitung von $\ln P_N(m)$:

$$\begin{aligned}\frac{d^2}{dm^2} \ln P_N(m) &= -\frac{1}{m} - \frac{1}{N-m} \\ \rightarrow \frac{d^2}{dm^2} \ln P_N(m) \Big|_{m=m^*} &= -\frac{1}{Np} - \frac{1}{Nq} = -\frac{1}{Npq} = -\frac{1}{\Delta m^2}\end{aligned}$$

Setzen wir nun unsere gewonnenen Ergebnisse in die Taylorentwicklung ein, so erhalten wir:

$$\begin{aligned}\ln P_N(m) &\approx \ln P_N(\langle m \rangle) - \frac{1}{2} \frac{(m - \langle m \rangle)^2}{\Delta m^2} \\ \rightarrow P_N(m) &\approx P_N(\langle m \rangle) \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{(m - \langle m \rangle)^2}{\Delta m^2}\right)\end{aligned}$$

Jetzt können wir diese Normalverteilung normieren (als kontinuierliche Verteilung und definiert von $m = -\infty$ bis $m = \infty$):

$$W(m) = \frac{\exp\left(-\frac{1}{2} \frac{(m - \langle m \rangle)^2}{\Delta m^2}\right)}{\int_{-\infty}^{\infty} dm \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{(m - \langle m \rangle)^2}{\Delta m^2}\right)}$$

$$W(m) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\Delta m^2}} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{(m - \langle m \rangle)^2}{\Delta m^2}\right) \quad (2.26)$$

2.5 Poisson-Verteilung

Im Falle sehr unsymmetrischer Wahrscheinlichkeiten, $p \ll 1$, sodass pN endlich ist, vereinfachen wir die Binomialverteilung in einer anderen Weise. Hierzu betrachte

$$\begin{aligned}(1-p)^{N-m} &= \exp[(N-m) \ln(1-p)] \approx \exp[-(N-m)p] \\ &\approx \exp(-Np)\end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned}
\frac{N!}{(N-m)!} &= \exp[\ln N! - \ln(N-m)!] \approx \exp[N \ln N - N - (N-m) \ln(N-m) + N - m] \\
&= \exp \left[N \ln \left(\frac{N}{N-m} \right) + m \ln(N-m) - m \right] \\
&= \exp \left[-N \ln \left(1 - \frac{m}{N} \right) + m \ln \left(1 - \frac{m}{N} \right) + m \ln N - m \right] \\
&\approx \exp \left[m \ln N + \mathcal{O} \left(\frac{1}{N} \right) \right] \approx N^m \\
\rightarrow P_N(m) &= \frac{N!}{m!(N-m)!} p^m (1-p)^{N-m} \approx \frac{N^m}{m!} p^m e^{-Np}.
\end{aligned}$$

Mit $\lambda = Np$ erhalten wir:

$$W(m) = \frac{\lambda^m}{m!} e^{-\lambda} \quad (2.27)$$

Es zeigt sich, dass dies bereits normiert ist:

$$\sum_{m=0}^N W(m) \approx \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\lambda^m}{m!} e^{-\lambda} = e^{\lambda} e^{-\lambda} = 1$$

Betrachte als Test den Erwartungswert der Poisson-Gleichung:

$$\begin{aligned}
\langle m \rangle &= \sum_{m=0}^{\infty} m W(m) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{m \lambda^m}{m!} e^{-\lambda} \\
&= e^{-\lambda} \lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\lambda^m}{m!} = e^{-\lambda} \lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} e^{\lambda} = \lambda
\end{aligned}$$

Wie erwartet wird der Erwartungswert nicht verändert!

2.6 Zentraler Grenzwertsatz (charakteristische Funktion; kontinuierliche Wahrscheinlichkeitsdichten)

Wir betrachten nun eine kontinuierliche Zufallsvariable x , deren Verhalten durch eine Wahrscheinlichkeitsdichte $P(x)$ kontrolliert wird (vgl. Normalverteilung Kapitel 2.4).

Die Dichte ist normiert gemäß

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx P(x) = 1 \quad (2.28)$$

und die Erwartungswerte einer beliebigen Funktion $f(x)$ sind

$$\langle f \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) P(x) dx. \quad (2.29)$$

Der Fall einer diskreten Wahrscheinlichkeitsverteilung P_m ergibt sich zu

$$P(x) = \sum_m P_m \delta(x - x_m) \quad (2.30)$$

und damit erhält man für den Erwartungswert in *diesem* Fall:

$$\langle f \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \sum_m P_m \delta(x - x_m) dx = \sum_m f(x_m) P_m. \quad (2.31)$$

Das n-te Moment einer Wahrscheinlichkeit $P(x)$ ist definiert als

$$\langle x^n \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x^n P(x) dx. \quad (2.32)$$

Der Mittelwert ist definiert als

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x P(x) dx \quad (2.33)$$

und die Varianz (auch Schwankungsquadrat genannt) ist

$$\Delta_x^2 = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle, \quad (2.34)$$

wobei gilt

$$\begin{aligned} \Delta_x^2 &= \int_{-\infty}^{\infty} \left(x - \int_{-\infty}^{\infty} dx' P(x') x' \right)^2 \cdot P(x) dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \left(x^2 - 2x \left(\int_{-\infty}^{\infty} dx' P(x') x' \right) + \left(\int_{-\infty}^{\infty} dx' P(x') x' \right)^2 \right) P(x) dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} x^2 P(x) dx - \left(\int_{-\infty}^{\infty} dx P(x) x \right)^2 \\ &= \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2. \end{aligned}$$

Die Wahrscheinlichkeit $P(x)$ selbst kann geschrieben werden als

$$P(x') = \langle \delta(x - x') \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - x') P(x) dx = P(x'). \quad (2.35)$$

2.6.1 Charakteristische Funktion

Für die bequeme Berechnung von Momenten führt man die charakteristische Funktion $G(k)$ ein

$$G(k) = \langle e^{ikx} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx} P(x) dx, \quad (2.36)$$

die nichts anderes als die Fouriertransformierte von $P(x)$ ist. Die Rücktransformation ergibt sich zu

$$\begin{aligned} P(x) &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk}{2\pi} e^{-ikx} G(k) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dx' \cdot e^{ik(x'-x)} P(x') \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dx' \delta(x - x') P(x') = P(x), \end{aligned}$$

wobei wir *eine* Definition der δ -Funktion benutzt haben:

$$\delta(x - x') = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk}{2\pi} e^{ik(x-x')}.$$

Aus den Ableitungen der charakteristischen Funktion

$$\frac{d^n G(k)}{dk^n} = \int_{-\infty}^{\infty} (ix^n) e^{ikx} P(x) dx = \langle (ix)^n e^{ikx} \rangle \quad (2.37)$$

können bequem alle höheren Momente berechnet werden:

$$\langle x^n \rangle = (-i)^n \left. \frac{d^n G(k)}{dk^n} \right|_{k=0} \quad \Longleftrightarrow \quad \left. \frac{d^n G(k)}{dk^n} \right|_{k=0} \stackrel{2.37}{=} i^n \langle x^n \rangle \quad (2.38)$$

Umgekehrt kann die charakteristische Funktion als Taylorentwicklung geschrieben werden

$$G(k) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{k^n}{n!} \cdot \left. \frac{d^n G(k)}{dk^n} \right|_{k=0} \stackrel{2.38}{=} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(ik)^n}{n!} \langle x^n \rangle \quad (2.39)$$

Für viele Beispiele hat sich gezeigt, dass der Logarithmus von $G(k)$ eine Wahrscheinlichkeitsverteilung sehr viel besser charakterisiert; dies definiert die Kumulanten

$$\langle x^n \rangle_c \equiv (-i)^n \left. \frac{d^n \ln G(k)}{dk^n} \right|_{k=0} \quad (2.40)$$

und $\ln G(k)$ kann wieder in einer Taylorentwicklung geschrieben werden als

$$\left. \frac{d^n \ln G(k)}{dk^n} \right|_{k=0} = i^n \langle x^n \rangle_c \quad \Rightarrow \quad \ln G(k) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(ik)^n}{n!} \langle x^n \rangle_c . \quad (2.41)$$

Der Zusammenhang zwischen Kumulanten und Momenten ist:

$$\langle x \rangle_c = \langle x \rangle \quad (2.42)$$

$$\langle x^2 \rangle_c = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = \Delta x^2 \quad (2.43)$$

$$\langle x^3 \rangle_c = \langle x^3 \rangle - 3 \langle x \rangle \langle x^2 \rangle + 2 \langle x \rangle^3 \quad (2.44)$$

$$\langle x^4 \rangle_c = \langle x^4 \rangle - 3 \langle x^2 \rangle^2 - 4 \langle x \rangle \langle x^3 \rangle + 12 \langle x \rangle^2 \langle x^2 \rangle - 6 \langle x \rangle^4 \quad (2.45)$$

Beispiel:

Normalverteilung

$$P(x) = \frac{e^{-(x-x_0)^2/(2\Delta_x^2)}}{\Delta_x \sqrt{2\pi}}$$

$$G(k) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx} P(x) dx = \frac{1}{\Delta_x \sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx - \frac{(x-x_0)^2}{2\Delta_x^2}} dx$$

Quadratische Ergänzung:

$$\begin{aligned} ikx - \frac{(x-x_0)^2}{2\Delta_x^2} &= ikx - \frac{x^2}{2\Delta_x^2} + \frac{xx_0}{\Delta_x^2} - \frac{x_0^2}{2\Delta_x^2} \\ &= -\frac{x^2}{2\Delta_x^2} + x \cdot \left(\frac{x_0}{\Delta_x^2} + ik \right) - \frac{x_0^2}{2\Delta_x^2} \\ &= -\frac{1}{2\Delta_x^2} \left(x - \left[\frac{x_0}{\Delta_x^2} + ik \right] \Delta_x^2 \right)^2 - \frac{x_0^2}{2\Delta_x^2} + \frac{\Delta_x^2}{2} \left[\frac{x_0}{\Delta_x^2} + ik \right]^2 \\ &= -\frac{\hat{x}^2}{2\Delta_x^2} + ikx_0 - \frac{\Delta_x^2 k^2}{2}, \quad \text{mit} \quad x = \hat{x} + \left[\frac{x_0}{\Delta_x^2} + ik \right] \Delta_x^2 \end{aligned}$$

und somit ist

$$G(k) = \frac{1}{\Delta_x \sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\hat{x}^2}{2\Delta_x^2} + ikx_0 - \frac{\Delta_x^2 k^2}{2}} d\hat{x}$$

$$\Rightarrow G(k) = e^{ikx_0 - \frac{\Delta_x^2 k^2}{2}} \quad (2.46)$$

wobei wir

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\hat{x} e^{-\frac{\hat{x}^2}{2\Delta_x^2}} = \Delta_x \sqrt{2\pi}$$

benutzt haben.

Die Ableitungen der charakteristischen Funktion ergeben sich zu

$$G'(k) = (ix_0 - \Delta_x^2 k)G(k) \quad \text{und} \quad G''(k) = -\Delta_x^2 G(k) + (ix_0 - \Delta_x^2 k)^2 G(k), \quad (2.47)$$

woraus sich direkt

$$G(k=0) = 1, \quad G'(k=0) = ix_0 \quad \text{und} \quad G''(k=0) = -\Delta_x^2 - x_0^2 \quad (2.48)$$

ergeben. Mit diesen lässt sich dann die Kumulante 2. Ordnung von x berechnen:

$$\begin{aligned} \langle x \rangle &= -iG'(0) = x_0; & \langle x^2 \rangle &= -G''(0) = \Delta_x^2 + x_0^2 \\ \Rightarrow \langle x^2 \rangle_c &= \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = \Delta_x^2 \quad \checkmark \end{aligned} \quad (2.49)$$

2.6.2 Multidimensionale Wahrscheinlichkeitsverteilung

Eine gemeinsame Verteilung von mehreren Zufallsvariablen x_1, x_2, \dots, x_n wird durch die mehrdimensionale Wahrscheinlichkeit $P(x_1, \dots, x_n)$ bestimmt. Die Normierung ist gegeben durch

$$\int dx_1 \cdots \int dx_n P(x_1, \dots, x_n) = 1. \quad (2.50)$$

Um die Wahrscheinlichkeitsdichte einer Variablen zu erhalten muß über alle *anderen* Variablen integriert werden:

$$P(x_1) = \int dx_2 \cdots \int dx_n P(x_1, \dots, x_n) \quad (2.51)$$

Die Momente sind im Allgemeinen gegeben durch

$$\langle x_1^{m_1} \cdots x_n^{m_n} \rangle, \quad (2.52)$$

jedoch am wichtigsten ist die Kovarianz

$$\langle x_j x_k \rangle - \langle x_j \rangle \langle x_k \rangle, \quad (2.53)$$

die ein Maß für die Korrelation zweier Zuallsvariablen ist. In dem Fall, in dem die Wahrscheinlichkeitsdichte $P(x_j, x_k) = P(x_j)P(x_k)$ faktorisiert ist, sind die Zufallsvariablen unabhängig und die Kovarianz verschwindet:

$$\langle x_j x_k \rangle = \int dx_j dx_k x_j x_k P(x_j)P(x_k) \quad (2.54)$$

$$= \int dx_j x_j P(x_j) \int dx_k x_k P(x_k) \quad (2.55)$$

$$= \langle x_j \rangle \langle x_k \rangle \quad (2.56)$$

2.6.3 Faltung von unabhängigen Wahrscheinlichkeiten

Betrachte die Größe $y = \sum_{j=1}^m x_j$, die durch die Wahrscheinlichkeitsdichte

$$P(y) = \int dx_1 \dots \int dx_m P(x_1) \dots P(x_m) \delta \left(y - \sum_{j=1}^m x_j \right) \quad (2.57)$$

beschrieben wird. Wir berechnen die charakteristische Funktion:

$$\begin{aligned} G(k) &= \int dy e^{iky} P(y) \\ &= \int dx_1 \dots dx_m P(x_1) \dots P(x_m) \int dy e^{iky} \delta \left(y - \sum_{j=1}^m x_j \right) \\ &= \int dx_1 \dots dx_m P(x_1) \dots P(x_m) e^{+ik \cdot \sum_{j=1}^m x_j} \\ &\stackrel{\text{Faltungssatz}}{=} \int dx_1 P(x_1) e^{+ikx_1} \int dx_2 P(x_2) e^{+ikx_2} \dots \\ &= \left[\int dx P(x) e^{+ikx} \right]^m \\ &= [g(k)]^m \end{aligned}$$

Analog zu 2.37 ergeben sich hier die Momente zu

$$\langle y^n \rangle = (-i)^n \frac{d^n G(k)}{dk^n} \Big|_{k=0}. \quad (2.58)$$

Betrachten wir nun die reskalierte Größe $\bar{y} = y/m$, die eine sinnvolle Extrapolation in den Limes $m \rightarrow \infty$ erlaubt:

$$\langle \bar{y}^n \rangle = (-i)^n \frac{d^n G(k)}{m^n dk^n} \Big|_{k=0} \stackrel{\bar{k}=km}{=} (-i)^n \frac{d^n G(\bar{k}/m)}{d\bar{k}^n} \Big|_{\bar{k}=0}. \quad (2.59)$$

Auch hier bilden wir wieder den Logarithmus:

$$\ln G(k) = m \ln g(k) \quad (2.60)$$

$$= m \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(ik)^n}{n!} \langle x^n \rangle_c \quad (2.61)$$

$$= \ln G(\bar{k}/m) = i\bar{k} \langle x \rangle_c - \frac{\bar{k}^2}{2m} \langle x^2 \rangle_c - \frac{i\bar{k}^3}{6m^2} \langle x^3 \rangle_c + \dots, \quad (2.62)$$

aber auch

$$\ln G(\bar{k}/m) = i\bar{k} \langle \bar{y} \rangle_c - \frac{\bar{k}^2}{2} \langle \bar{y}^2 \rangle_c - \frac{i\bar{k}^3}{6} \langle \bar{y}^3 \rangle_c. \quad (2.63)$$

Daraus folgt durch Koeffizientenvergleich:

$$\langle \bar{y} \rangle_c = \langle \bar{y} \rangle = \langle x \rangle_c = \langle x \rangle \quad (2.64)$$

und

$$\langle \bar{y}^2 \rangle_c = \frac{\langle x^2 \rangle_c}{m}. \quad (2.65)$$

Alle höheren Kumulanten verschwinden noch schneller, wenn $m \rightarrow \infty$!

2.6.4 Zentraler Grenzwertsatz

Schwankungen um den wahrscheinlichsten Wert verschwinden wie $m^{-1/2}$, unabhängig von der Art des Einzelereignisses! Die Verteilung strebt gegen die Normalverteilung. Die einzige Bedingung ist, dass die Schwankungen des Einzelereignisses endlich sein müssen

$$\langle x^2 \rangle_c < \infty \quad (2.66)$$

3 Exkurs: Schnelldurchlauf Mechanik

Wir beginnen mit dem 2. Newton'sche Axiom in 1 Dimension

$$m\ddot{x} - F(x, t) = 0, \tag{3.1}$$

wobei speziell die konservative Kraft über ein Potential definiert ist:

$$F(x, t) = -\frac{\partial V(x, t)}{\partial x}.$$

Wenn man die Definition $p := m\dot{x}$ einsetzt erhält man

$$\dot{p} + \frac{\partial V}{\partial x} = 0,$$

da gilt

$$\dot{p} = \frac{d}{dt}(m\dot{x}) = \frac{d}{dt} \frac{\partial}{\partial \dot{x}} \left(\frac{m\dot{x}^2}{2} \right) = \frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{x}}$$

Hier wurde die kinetische Energie $T := \frac{m\dot{x}^2}{2}$ eingeführt, mit der sich Gleichung 3.1 in

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{x}} + \frac{\partial V}{\partial x} = 0 \tag{3.2}$$

überführen lässt. Als nächstes werden die Lagrangefunktion

$$L(x, \dot{x}) := \overbrace{T(\dot{x})}^{\text{abh. von } \dot{x}} - \overbrace{V(x)}^{\text{abh. von } x} \tag{3.3}$$

und die Euler-Lagrange-Gleichung

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L(x, \dot{x})}{\partial \dot{x}} - \frac{\partial L(x, \dot{x})}{\partial x} = 0 \tag{3.4}$$

eingeführt. Der Vorteil dieser Definitionen wird weiter unten klar. Eine Aktion oder Wirkung ist definiert durch

$$S := \int_{t_0}^{t_1} dt L(x). \tag{3.5}$$

Die Ableitung der Wirkung

$$\begin{aligned}
 \frac{\delta S}{\delta x(\tilde{t})} &= \int_{t_0}^{t_1} dt \left[\frac{\partial L(x, \dot{x})}{\partial x} \delta(t - \tilde{t}) + \frac{\partial L(x, \dot{x})}{\partial \dot{x}} \frac{d}{dt} \delta(t - \tilde{t}) \right] \\
 &\stackrel{t_0 < \tilde{t} < t_1}{=} \int_{t_0}^{t_1} dt \left[\frac{\partial L}{\partial x} - \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \right] \delta(t - \tilde{t}) \\
 &= \frac{\partial L}{\partial x(\tilde{t})} - \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{x}(\tilde{t})} \\
 &= 0
 \end{aligned}$$

charakterisiert das Hamilton-Prinzip, bzw. die Lösung der Euler-Lagrange-Gleichungen minimiert das Wirkungsintegral. Die Funktionalableitung ist grundsätzlich definiert als

$$\frac{\delta S[x(\cdot)]}{\delta x(\tilde{t})} := \left. \frac{S[x(t) + \epsilon \delta(t - \tilde{t})] - S[x(t)]}{\epsilon} \right|_{\epsilon \rightarrow 0}$$

Beispiel:

$$\begin{aligned}
 \frac{\delta x(t)}{\delta x(\tilde{t})} &= \delta(t - \tilde{t}) \\
 \frac{\delta}{\delta x(\tilde{t})} \int dt x^n(t) &= n x^{n-1}(\tilde{t}) \\
 \frac{\delta}{\delta x(\tilde{t})} \int_{-\infty}^{\infty} dt f(t) \dot{x}(t) &= \int_{-\infty}^{\infty} dt \left[\frac{d}{dt} \delta(t - \tilde{t}) \right] f(t) = - \int_{-\infty}^{\infty} dt \delta(t - \tilde{t}) \dot{f}(t) = -\dot{f}(\tilde{t})
 \end{aligned}$$

Die Hamilton-Funktion $\mathcal{H}(x, p, t)$ entsteht durch Legendre-Transformation, indem man die Abhängigkeit der Lagrange-Funktion $L(x, \dot{x})$ durch x und p ersetzt

$$\mathcal{H}(x, p, t) = \dot{x}p - L(x, \dot{x}, t), \tag{3.6}$$

deren Differential

$$d\mathcal{H} = \dot{x} dp + p dx - \frac{\partial L}{\partial x} dx - \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} d\dot{x} - \frac{\partial L}{\partial t} dt$$

ist, wobei der Term $p d\dot{x}$ durch die Legendretransformation $\frac{\partial L(x, \dot{x})}{\partial \dot{x}} = \frac{\partial T(\dot{x})}{\partial \dot{x}} = p$ zum verschwinden gebracht wird. Weiterhin gilt $\frac{\partial L}{\partial x} = \dot{p}$. Damit können wir schreiben

$$d\mathcal{H} = \dot{x} dp - \dot{p} dx - \frac{\partial L}{\partial t} dt, \tag{3.7}$$

woraus sich die Hamilton-Gleichungen ergeben:

$$\Rightarrow \quad \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p} = \dot{x}, \quad \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x} = -\dot{p}, \quad \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial t} = -\frac{\partial L}{\partial t} \quad (3.8)$$

Damit können wir die totale Zeitableitung der Hamilton-Funktion schreiben als

$$\frac{d\mathcal{H}(x, p, t)}{dt} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x} \dot{x} + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p} \dot{p} + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial t} \quad (3.9)$$

Man erkennt, dass sich die ersten beiden Terme auf der rechten Seite in Gleichung 3.9 gegenseitig aufheben und $\frac{d\mathcal{H}}{dt} = 0$ gilt, wenn $\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial t} = 0$. Wenn demnach t nicht explizit in \mathcal{H} (bzw. in L) auftritt, ist \mathcal{H} eine Konstante der Bewegung. An dieser Stelle stellt sich die Frage welcher physikalische Sinn hinter der Größe \mathcal{H} steht? Es gilt

$$\mathcal{H} = p\dot{x} - L = 2T - (T - V) = T + V. \quad (3.10)$$

Damit ist \mathcal{H} die totale Energie des Systems und die erhaltende Konstante deklariert die Energieerhaltung!

Um das Zeitverhalten einer Funktion von x und p zu ermitteln sind Poissonklammern eine praktische Hilfe:

$$\{A, B\} := \frac{\partial A}{\partial x} \frac{\partial B}{\partial p} - \frac{\partial A}{\partial p} \frac{\partial B}{\partial x} \quad (3.11)$$

Mit dieser Definition lässt sich die Zeitableitung einer beliebigen Funktion $A(x, p, t)$ darstellen als

$$\begin{aligned} \frac{dA}{dt} &= \frac{\partial A}{\partial t} + \frac{\partial A}{\partial x} \dot{x} + \frac{\partial A}{\partial p} \dot{p} \\ &= \frac{\partial A}{\partial t} + \frac{\partial A}{\partial x} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p} - \frac{\partial A}{\partial p} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x} \\ &= \frac{\partial A}{\partial t} + \{A, \mathcal{H}\}. \end{aligned}$$

Für $A = \mathcal{H}$ sieht man deutlich, dass $\frac{d\mathcal{H}}{dt} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial t}$ gilt.

$$\{x, p\} = \frac{\partial x}{\partial x} \frac{\partial p}{\partial p} - \frac{\partial x}{\partial p} \frac{\partial p}{\partial x} = 1 \quad (3.12)$$

ist die Signatur von konjugierten Variablen.

4 Statistische Mechanik

Ein Gas mit N Atomen wird spezifiziert durch die $3N$ Ortskoordinaten q_1, \dots, q_{3N} und die $3N$ Impulskoordinaten p_1, \dots, p_{3N} . Der $6N$ -dimensionale Raum heißt der Γ -Raum oder Phasenraum. Ein Punkt im Γ -Raum spezifiziert das gesamte System und viele Punkte in diesem Raum entsprechen einem makroskopischen Zustand. Wenn man von einem makroskopischen Zustand spricht, meint man eine unendliche Anzahl von Punkten im Γ -Raum. Diese Anzahl nennt man ein Ensemble, dass durch eine Verteilung $\rho(\{q_i\}, \{p_i\})$ beschrieben wird! Ein Punkt Γ -Raum bewegt sich gemäß der Hamiltongleichungen

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \quad (i = 1, \dots, 3N) \quad (4.1)$$

$$\dot{q}_i = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \quad (i = 1, \dots, 3N). \quad (4.2)$$

Wir nehmen an, dass $\mathcal{H}(\{q\}, \{p\})$ nicht von \dot{p} oder \dot{q} und t abhängt. Somit müssen q_i und p_i für alle Zeit eindeutig bestimmt werden! Entweder sind dies geschlossene oder sich nie kreuzende Kurven. Außerdem gilt hier wieder die Energieerhaltung:

$$\frac{d\mathcal{H}}{dt} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial t} = 0 \quad (4.3)$$

4.1 Liouville-Theorem

Da die Gesamtanzahl von Punkten im Γ -Raum konstant ist, muß die Änderung der Gesamtzahl von Punkten in einem Volumen Ω gleich dem Fluß über die Begrenzung des Volumens S sein:

$$-\frac{d}{dt} \int_{\Omega} dw \rho(q, p, t) = \int_S dS \vec{n} \cdot \vec{v} \cdot \rho(q, p, t), \quad (4.4)$$

wobei $\vec{v} = (\dot{p}_1, \dots, \dot{p}_{3N}, \dot{q}_1, \dots, \dot{q}_{3N})$ die $6N$ -dimensionale Geschwindigkeit und \vec{n} der Normalenvektor bzgl. S ist. Aus dem Gausschen Theorem in $6N$ Dimensionen folgt

$$\int_{\Omega} dw \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} \right) + \vec{\nabla} \cdot (\vec{v} \rho) = 0, \quad (4.5)$$

wobei $\vec{\nabla} = (\frac{\partial}{\partial p_1}, \dots, \frac{\partial}{\partial p_{3N}}, \frac{\partial}{\partial q_1}, \dots, \frac{\partial}{\partial q_{3N}})^T$. Da das Volumen Ω beliebig ist, muss der Integrand verschwinden!

$$\Rightarrow -\frac{\partial \rho}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (\vec{v}\rho) = \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\partial}{\partial p_i} (\dot{p}_i \rho) + \frac{\partial}{\partial q_i} (\dot{q}_i \rho) \right] \quad (4.6)$$

$$= \sum_{i=1}^{3N} \left[\dot{p}_i \frac{\partial \rho}{\partial p_i} + \dot{q}_i \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \right] + \sum_{i=1}^{3N} \rho \left[\frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} + \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} \right] \quad (4.7)$$

Mit den Bewegungsgleichungen erhalten wir:

$$\frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} + \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} = -\frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial p_i \partial q_i} + \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial p_i \partial q_i} = 0 \quad (4.8)$$

$$\Rightarrow -\frac{\partial \rho}{\partial t} = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i + \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i \right) \quad \text{Liouville-Gleichung} \quad (4.9)$$

Mit anderen Worten gesagt: $\frac{d\rho}{dt} = 0$, da

$$\frac{d\rho(q, p, t)}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum \left(\frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{\partial p_i}{\partial t} + \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial q_i}{\partial t} \right) = 0. \quad (4.10)$$

Wenn wir also einem Γ -Punkt folgen, bleibt die Dichte in der Nachbarschaft konstant! Eine Verteilung im Γ -Raum bewegt sich also wie eine inkompressible Flüssigkeit (im Allgemeinen ist die Dichte nicht notwendigerweise homogen). Für ein isoliertes System wo \mathcal{H} nicht explizit von der Zeit abhängt gilt $\mathcal{H}(\{p_i\}, \{q_i\}) = E = \text{konst.}$, da $\frac{d\mathcal{H}}{dt} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial t}$.

Formale Lösung der Liouville-Gleichung:

Da $\dot{p}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i}$, $\dot{q}_i = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i}$

$$\Rightarrow -\frac{\partial \rho}{\partial t} = \sum_{i=1}^{3N} \left\{ \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \frac{\partial \rho}{\partial q_i} - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \right\} \quad (4.11)$$

$$= \{\rho, \mathcal{H}\} = -\{\mathcal{H}, \rho\} \quad (4.12)$$

$$-\dot{\rho}(q, p, t) = i\mathcal{L} \rho(q, p, t), \quad (4.13)$$

wobei $i\mathcal{L} \dots = -\{\mathcal{H}, \dots\}$. Die formale Lösung der Liouville-Gleichung ist

$$\rho(q, p, t) = e^{-i\mathcal{L}t} \rho(q, p, 0) \quad (4.14)$$

und $e^{-i\mathcal{L}t}$ ist nur durch die Reihenentwicklung definiert!

Ergodizitäts-Theorem:

Ein System (Punkt) im Γ -Raum wird mit der Zeit jede erreichbare Position besuchen (mit konstanter Energie) \Rightarrow Dichte ist konstant für Bereiche konstanter Energie!

4.2 Postulat der gleichen a-priori Wahrscheinlichkeit (Mikrokanonisches Ensemble)

Im Gleichgewicht, oder wenn man lange genug wartet, ist die Wahrscheinlichkeit im mikrokanonischen Ensemble für einen bestimmten Zustand (Punkt im Γ -Raum) gleich (z.B. Würfel)! Es folgt also:

$$\underbrace{\rho(p, q)}_{3N\text{-dim.}} = \begin{cases} \text{konst.}, & \text{für } E < \mathcal{H}(p, q) < E + \Delta \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (4.15)$$

Wenn wir annehmen, dass die Dichte nur von $\mathcal{H}(q, p)$ und damit indirekt von p, q abhängt ($\rho = \rho(\mathcal{H}(p, q))$), erhalten wir aus der Liouville-Gleichung

$$-\frac{\partial \rho}{\partial t} = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i + \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i \right) = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} - \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \right) \quad (4.16)$$

Mit $\frac{\partial \rho}{\partial q_i} = \rho' \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i}$ und $\frac{\partial \rho}{\partial p_i} = \rho' \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \Rightarrow \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0^1$. Die Verteilung ist konstant im Teilbereich $E < \mathcal{H} < E + \Delta$ und auch unveränderlich! Der Erwartungswert eines beliebigen Operators A ist

$$\langle A \rangle = \frac{\int d^{3N}p d^{3N}q A(p, q) \rho(p, q)}{\int d^{3N}p d^{3N}q \rho(p, q)}. \quad (4.17)$$

Diese Gleichungen beschreiben ein isoliertes System = **mikrokanonisches Ensemble** exakt ($E = \text{konst.}, N = \text{konst.}$). Tatsächlich gibt es isolierte Systeme nicht (oder wenn, wissen wir nicht von ihnen!!!). Insbesondere taucht die Temperatur i.M. nicht auf, d.h. es fehlt noch eine wichtige Verbindung zur Thermodynamik!

4.3 Begriff der Entropie und Temperatur Prinzip der maximalen Entropie (2. H.S.)

$\Gamma(E)$ sei Volumen im Γ -Raum im mikrokanonischen Ensemble,

$$\Gamma(E) = \int_{E < \mathcal{H}(p, q) < E + \Delta} d^{3N}p d^{3N}q \rho(p, q); \quad \Gamma(E, N, V, \Delta). \quad (4.18)$$

Das Volumen aller Zustände mit Energie kleiner E ist

¹Hierbei wurde $\rho' = \rho'(\mathcal{H}) = \frac{d\rho(\mathcal{H})}{d\mathcal{H}}$ gesetzt

$$\Sigma(E) = \int_{\mathcal{H}(p,q) < E} d^{3N}p d^{3N}q \rho(p, q) . \quad (4.19)$$

Also ist $\Gamma(E) = \Sigma(E + \Delta) - \Sigma(E)$. Für $\Delta \ll E$ folgt, dass $\Gamma(E) = \omega(E)\Delta$ ist, wobei $\omega(E) = \frac{\partial \Sigma(E)}{\partial E}$ die Zustandsdichte ist.

Definition:

$$S(E, V) = k_B \ln \Gamma(E, V) \quad \text{Entropie} \quad (4.20)$$

Zu dieser neuen Größe gibt es zwei Eigenschaften zu bemerken:

a) Die Entropie ist extensiv:

D.h. seien S_1 und S_2 die Entropien zweier Systeme. Dann ist die Entropie des Gesamtsystems $S_1 + S_2$.

Beweis:

Teile ein System in zwei Teile mit N_1, N_2 und V_1, V_2 und vernachlässige die Wechselwirkung zwischen diesen beiden Systemen. D.h. wir nehmen an, dass $\mathcal{H}(p, q) \approx \mathcal{H}_1(p_1, q_1) + \mathcal{H}_2(p_2, q_2)$ ist. Dann gilt für die Entropien

$$S_1(E_1, V_1) = k_B \ln \Gamma_1(E_1, V_1) , \quad E_1 < \mathcal{H}_1 < E_1 + \Delta , \quad (4.21)$$

$$S_2(E_2, V_2) = k_B \ln \Gamma_2(E_2, V_2) , \quad E_2 < \mathcal{H}_2 < E_2 + \Delta \quad (4.22)$$

und das Volumen des Gesamtsystems im Γ - Raum für festgehaltene Energiewerte E_1 und E_2 ist $\Gamma_1(E_1) \cdot \Gamma_2(E_2)$ (Wir vernachlässigen Partikelaustausch zwischen den Systemen 1 und 2.) und es gilt $E_1 + E_2 < \mathcal{H} < E_1 + E_2 + 2\Delta$.

Tatsächlich gibt es jedoch Energieaustausch zwischen den Systemen 1 und 2 und nur $E = E_1 + E_2$ ist erhalten. $\Gamma(E)$ ergibt sich damit zu

$$\Gamma(E) = \sum_{i=0}^{E/\Delta} \Gamma_1(E - i\Delta) \Gamma_2(i\Delta) , \quad (4.23)$$

woraus die Gesamtentropie

$$S = k_B \ln \Gamma = k_B \ln \left(\sum_{i=0}^{E/\Delta} \Gamma_1(E - i\Delta) \Gamma_2(i\Delta) \right) \quad (4.24)$$

folgt.

Um nun eine Abschätzung für S zu erhalten, greifen wir uns den größten Term aus der Summe heraus. Dieser sei $\Gamma_1(\bar{E}_1) \Gamma_2(\bar{E}_2)$ mit $\bar{E}_1 + \bar{E}_2 = E$. Dann gilt

$$\Gamma_1(\bar{E}_1) \Gamma_2(\bar{E}_2) \leq \Gamma(E) \leq \underbrace{\left(\frac{E}{\Delta} + 1 \right) \Gamma_1(\bar{E}_1) \Gamma_2(\bar{E}_2)}_{\text{Alle Terme der Summe gleich}}, \quad (4.25)$$

woraus als Abschätzung für S

$$k_B \ln [\Gamma_1(\bar{E}_1) \Gamma_2(\bar{E}_2)] \leq S \leq k_B \ln [\Gamma_1(\bar{E}_1) \Gamma_2(\bar{E}_2)] + \underbrace{k_B \ln \left(\frac{E}{\Delta} + 1 \right)}_{O(\ln N)} \quad (4.26)$$

folgt.

Da $k_B \ln \left(\frac{E}{\Delta} + 1 \right)$ gegenüber $k_B \ln [\Gamma_1(\bar{E}_1) \Gamma_2(\bar{E}_2)]$ vernachlässigbar ist, folgt aus der obigen Abschätzung für S :

$$S(E, V) = S_1(\bar{E}_1, V_1) + S_2(\bar{E}_2, V_2) + O(\ln N) \quad (4.27)$$

Also ist die Entropie extensiv mit Korrekturen $O(\ln N)$!

q.e.d.

b) S ist maximal im isolierten System

Dies folgt daraus, dass die Verteilung in \bar{E}_1 und \bar{E}_2 das Γ - Raum - Volumen maximiert. Damit maximiert sie auch $S(E)$. Somit ist S maximal im isolierten System (\Leftrightarrow 2. H.S.).

Mathematisch gesehen, ist das Γ - Raum - Volumen genau dann maximal für \bar{E}_1 und \bar{E}_2 , wenn gilt:

$$\frac{\partial}{\partial E_1} \Gamma_1(E_1) \Gamma_2(E - E_1) \Big|_{E_1 = \bar{E}_1} = 0 = \Gamma_1'(E_1) \Gamma_2(E - E_1) - \Gamma_1(E_1) \Gamma_2'(E - E_1) \Big|_{E_1 = \bar{E}_1} \quad (4.28)$$

$$\rightarrow \frac{\Gamma_1'(E_1)}{\Gamma_1(E_1)} \Big|_{E_1 = \bar{E}_1} = \frac{\Gamma_2'(E - E_1)}{\Gamma_2(E - E_1)} \Big|_{E_1 = \bar{E}_1} \quad (4.29)$$

$$\rightarrow \frac{\partial S_1(E_1)}{\partial E_1} \Big|_{E_1 = \bar{E}_1} = \frac{\partial S_2(E_2)}{\partial E_2} \Big|_{E_2 = E - \bar{E}_1 = \bar{E}_2} \equiv \frac{1}{T} \quad (4.30)$$

Wir definieren also die *Temperatur* über das Gleichgewicht der Teile eines isolierten Systems ($\hat{=}$ mikrokanonisches Ensemble) miteinander:

Im Gleichgewicht sind die Temperaturen zweier Systeme im Wärmekontakt gleich. Sind die Temperaturen ungleich, dann wird Energie ausgetauscht, sodass $T_1 = T_2$.

4.4 Wahrscheinlichste Verteilung

Wir betrachten ein Gas aus N Atomen in einem Kasten mit Volumen V und perfekt reflektierenden Wänden.

$\rightarrow E < \mathcal{H} < E + \Delta$ konstant!

Die Wahrscheinlichkeitsverteilung jedes einzelnen Atomes ist $\mathfrak{f}(\vec{p}, \vec{q})$, wobei

$$\int d^3p d^3q \mathfrak{f}(\vec{p}, \vec{q}) = 1, \quad \mathfrak{f}: \text{ Einzel-Teilchen-Verteilungsfunktion} \quad (4.31)$$

Der Raum der von $d^3p d^3q$ aufgespannt wird, heißt μ -Raum. \mathfrak{f} folgt aus $\rho(\{q\}, \{p\})$ durch Projektion:

$$\mathfrak{f}(\vec{p}, \vec{q}) = \int d^{3N} \tilde{q} d^{3N} \tilde{p} \rho(\{\tilde{q}\}, \{\tilde{p}\}) \delta(\vec{q} - \tilde{q}) \delta(\vec{p} - \tilde{p}) \quad (4.32)$$

Hier kann aufgrund der Symmetrie ein beliebiges Paar $(\tilde{q}_i, \tilde{p}_i)$ gewählt werden.

Der mikroskopische Zustand bzw. $\rho(\{q\}, \{p\})$ sind im Γ -Raum nicht eindeutig durch $\mathfrak{f}(\vec{p}, \vec{q})$ im μ -Raum bestimmt (z.B. Partikel-Permutationen und Korrelationen^{2,3}).

Nun wollen wir die Verteilung $\mathfrak{f}(\vec{p}, \vec{q})$ bestimmen. Dazu teilen wir den μ -Raum auf in K Bereiche mit Volumen $\omega = d^3p d^3q$. Im j -ten Bereich seien n_j Atome, so dass $\sum_{j=1}^K n_j = N$ und $\sum_{j=1}^K \epsilon_j n_j = E$.

Für ein ideales (*nicht-wechselwirkendes*) Gas gilt $\epsilon_j = \frac{p_j^2}{2m}$.

²Partikelpermutation bewegt den Punkt im Γ -Raum.

³Im Allgemeinen faktorisiert ρ nicht, also $\rho(\{q\}, \{p\}) \neq \mathfrak{f}(\vec{p}_1, \vec{q}_1) \mathfrak{f}(\vec{p}_2, \vec{q}_2) \dots$ wegen Korrelationseffekten

Ein beliebiges Set von Zahlen $\{n_K\}$ definiert eine Verteilung. Die Gleichgewichtsverteilung ergibt sich als ein Mittelwert ($\bar{f} \propto \frac{\langle n_j \rangle}{N\omega}$ im Limes $K \rightarrow \infty$) über *alle* Verteilungen $\{n_K\}$ die N und E erhalten. Das ist schwierig!

Daher schauen wir uns die wahrscheinlichste Verteilung an. Die Wahrscheinlichkeit einer Verteilung ist proportional zur Anzahl ihrer Realisierungen.

Die Anzahl der Möglichkeiten, insgesamt N unterscheidbare Teilchen auf K Büchsen mit der Verteilung $\{n_K\}$ zu verteilen, ist gegeben durch:

$$\frac{N!}{n_1!n_2!\dots n_K!} \quad (4.33)$$

Nun summieren wir noch über alle Verteilungen $\{n_K\}$ und führen zwei Definitionen ein:

$$\sum_{\{n_K\}} \frac{N!}{n_1!n_2!\dots n_K!} = K^N \overset{Def.}{=} \sum_{\{n_K\}} \frac{\Omega(\{n_K\})}{\omega^N} \overset{Def.}{=} \frac{\Gamma}{\omega^N} \quad (4.34)$$

Ω ist das Volumen der Verteilung $\{n_K\}$ im Γ - Raum. Der Ausdruck für Γ vernachlässigt die Einschränkung auf konstante Energie und ist strikt also nur für ideale Systeme gültig.

Außerdem sei noch erwähnt, dass wenn $\bar{\Omega}$ die wahrscheinlichste Verteilung ist, die Entropie dann gegeben ist durch

$$S = k_B \ln \Gamma = k_B \ln \bar{\Omega} + \mathcal{O}(\ln N) . \quad (4.35)$$

Betrachten wir also so eine (nicht-normierte) Verteilung

$$\frac{\Omega(\{n_K\})}{\omega^N} = \frac{N!}{n_1!n_2!\dots n_K!} \cdot \underbrace{h_1^{n_1} h_2^{n_2} \dots h_K^{n_K}}_{\text{Trick; werden später =1 gesetzt}} \quad (4.36)$$

und berechnen damit $\ln \frac{\Omega(\{n_K\})}{\omega^N}$:

$$\ln \frac{\Omega(\{n_K\})}{\omega^N} = \ln N! - \sum_{j=1}^K \ln n_j! + \sum_{j=1}^K n_j \ln h_j \quad (4.37)$$

$$\underbrace{=}_{\ln n_j! = n_j \ln n_j - n_j} N \ln N - \sum_j n_j \ln n_j + \sum_j n_j \ln h_j \quad (4.38)$$

Die wahrscheinlichste Verteilung entspricht dem Maximum von Ω bzgl. $\{n_K\}$. Daher variieren wir nun Ω bzgl. n_l und führen dabei zwei Lagrange-Multiplikatoren α und β ein, um sicherzustellen, dass die Gesamtteilchenzahl N und die Gesamtenergie E bei der Variation erhalten bleiben:

$$\frac{\partial}{\partial n_l} \left[\ln \frac{\Omega(\{n_K\})}{\omega^N} - \left(\alpha \sum_j n_j + \beta \sum_j \epsilon_j n_j \right) \right] = 0 \stackrel{4.38}{=} -\ln n_l - 1 + \ln h_l - \alpha - \beta \epsilon_l \quad (4.39)$$

Diese Gleichung hat die Lösung:

$$\bar{n}_l = h_l \exp(-\alpha - \beta \epsilon_l - 1) \quad (4.40)$$

Die Lagrange-Multiplikatoren α und β können nun so bestimmt werden, dass N und E konstant sind!

Dass die gefundene Verteilung $\{\bar{n}_K\}$ tatsächlich die wahrscheinlichste Verteilung (und nicht die unwahrscheinlichste) ist, erhalten wir aus der zweiten Ableitung,

$$\frac{\partial^2}{\partial n_l \partial n_m} \left[\ln \frac{\Omega(\{n_K\})}{\omega^N} - \left(\alpha \sum_j n_j + \beta \sum_j \epsilon_j n_j \right) \right] = -\frac{\delta_{lm}}{n_l}, \quad (4.41)$$

die negativ ist.

Setze nun $h_j = 1$, dann erhalten wir für die Gesamtteilchenzahl N und die Gesamtenergie E :

$$N = \sum_{j=1}^K n_j = \sum_{j=1}^K e^{-\alpha-1-\beta\epsilon_j} \quad (4.42)$$

$$E = \sum_{j=1}^K \epsilon_j n_j = \sum_{j=1}^K \epsilon_j e^{-\alpha-1-\beta\epsilon_j} \quad (4.43)$$

Damit können wir die Energie pro Partikel E/N berechnen,

$$\frac{E}{N} = \frac{\sum_{j=1}^K \epsilon_j e^{-\alpha-1-\beta\epsilon_j}}{\sum_{l=1}^K e^{-\alpha-1-\beta\epsilon_l}} = \frac{\sum_{j=1}^K \epsilon_j e^{-\beta\epsilon_j}}{\sum_{l=1}^K e^{-\beta\epsilon_l}} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \sum_j e^{-\beta\epsilon_j} = \left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle \quad (4.44)$$

und wir können die normierte Verteilung betrachten:

$$\frac{\bar{n}_j}{N} = \frac{e^{-\beta\epsilon_j}}{\sum_{l=1}^K e^{-\beta\epsilon_l}} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_j} \ln \sum_{l=1}^K e^{-\beta\epsilon_l} \quad (4.45)$$

Dies zeigt, dass die Zustandssumme $Z = \sum_{l=1}^K e^{-\beta\epsilon_l}$ eine wichtige Größe ist, denn die obigen Beziehungen sind sehr fundamental! Im Prinzip müsste β bestimmt werden, was natürlich von der spezifischen Energiestruktur ϵ_j abhängt. Tatsächlich ist β proportional zu $\frac{1}{k_B T}$ und damit eine wichtige physikalische Größe!

Die Frage ist nun, inwiefern die gefundene wahrscheinlichste Verteilung \bar{n}_j eine gute Beschreibung der Verteilung $\langle n_j \rangle$ ist. Betrachten wir also den Erwartungswert im mikrokanonischen Ensemble (alle $\{n_j\}$ Verteilungen erhalten E und N!):

$$\langle n_j \rangle = \frac{\sum_{\{n_j\}} n_j \Omega(n_j)}{\sum_{\{n_j\}} \Omega(n_j)} \stackrel{?}{=} \bar{n}_j \quad (4.46)$$

Aus der Definition von Ω folgt $\langle n_j \rangle = h_j \frac{\partial}{\partial h_j} \ln \sum_{\{n_j\}} \Omega|_{h=1}$. Damit können wir dann $\langle n_j^2 \rangle$ berechnen:

$$\langle n_j^2 \rangle = \frac{\sum_{\{n_j\}} n_j^2 \Omega(n_j)}{\sum_{\{n_j\}} \Omega(n_j)} = \frac{h_j \frac{\partial}{\partial h_j} h_j \frac{\partial}{\partial h_j} \sum_{\{n_j\}} \Omega(n_j)}{\sum_{\{n_j\}} \Omega(n_j)} \quad (4.47)$$

$$= h_j \frac{\partial}{\partial h_j} \left(\frac{1}{\sum_{\{n_j\}} \Omega(n_j)} h_j \frac{\partial}{\partial h_j} \sum_{\{n_j\}} \Omega(n_j) \right) - h_j \left(\frac{\partial}{\partial h_j} \frac{1}{\sum_{\{n_j\}} \Omega(n_j)} \right) h_j \frac{\partial}{\partial h_j} \sum_{\{n_j\}} \Omega(n_j) \quad (4.48)$$

$$= h_j \frac{\partial}{\partial h_j} \left(h_j \frac{\partial}{\partial h_j} \ln \left(\sum_{\{n_j\}} \Omega(n_j) \right) \right) + \left(\frac{1}{\sum_{\{n_j\}} \Omega(n_j)} h_j \frac{\partial}{\partial h_j} \sum_{\{n_j\}} \Omega(n_j) \right)^2 \quad (4.49)$$

$$= h_j \frac{\partial}{\partial h_j} h_j \frac{\partial}{\partial h_j} \ln \left(\sum_{\{n_j\}} \Omega(n_j) \right) + \left(h_j \frac{\partial}{\partial h_j} \ln \left(\sum_{\{n_j\}} \Omega(n_j) \right) \right)^2 \quad (4.50)$$

$$= h_j \frac{\partial}{\partial h_j} \langle n_j \rangle + \langle n_j \rangle^2 \quad (4.51)$$

$$\rightarrow \langle n_j^2 \rangle - \langle n_j \rangle^2 = h_j \frac{\partial}{\partial h_j} \langle n_j \rangle \quad (4.52)$$

Nun erinnern wir uns, dass $\bar{n}_j = h_j \exp(-\alpha - \beta\epsilon_j - 1)$ und nehmen an, dass $\bar{n}_j \approx \langle n_j \rangle$ (Der Beweis davon ist nicht so einfach.). Damit erhalten wir:

$$\langle n_j^2 \rangle - \langle n_j \rangle^2 = \langle n_j \rangle \quad (4.53)$$

Oder in reduzierten Einheiten:

$$\sqrt{\left\langle \left(\frac{n_j}{N} \right)^2 \right\rangle - \left\langle \frac{n_j}{N} \right\rangle^2} = \frac{\sqrt{\langle n_j/N \rangle}}{\sqrt{N}} \quad \text{Schwankungen} \quad (4.54)$$

Für ein reales Gas mit $N \approx 10^{23}$ ist die wahre Verteilungsfunktion also extrem eng um die wahrscheinlichste Verteilung konzentriert!

Betrachte dazu folgendes Beispiel: Sei $\langle \frac{n_j}{N} \rangle = \frac{1}{2}$ (Gasbehälter mit zwei Hälften). Dann sind für $N = 10^{23}$ die Abweichungen von der Ordnung 10^{-11} !

Beispiel: Boltzmannverteilung für ideale Gase

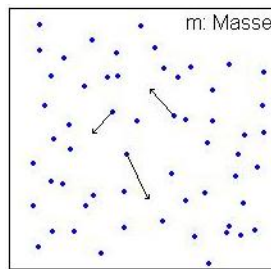


Abbildung 4.1: Gas in einer Box. Die Pfeile deuten die Geschwindigkeit an

Ein-Teilchen-Verteilung:

$$f(\vec{p}, \vec{q}) \propto e^{-\beta \epsilon} \propto e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} \quad (\text{unabhängig von } q!) \quad (4.55)$$

Für den Erwartungswert des Impulsquadrates ergibt sich

$$\langle p^2 \rangle = \frac{\int d^3q \int d^3p p^2 e^{-\frac{\beta p^2}{2m}}}{\int d^3q \int d^3p e^{-\frac{\beta p^2}{2m}}} \quad (4.56)$$

$$= -2m \frac{d}{d\beta} \ln \left(\int d^3p e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} \right) \quad (4.57)$$

$$= -2m \frac{d}{d\beta} \ln \left(4\pi \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp}{2} p^2 e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} \right) \quad (4.58)$$

Dieses Integral kann folgendermaßen gelöst werden

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} dp e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} &= \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} \\ \Rightarrow \int_{-\infty}^{\infty} dp p^2 e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} &= -2m \frac{d}{d\beta} \int_{-\infty}^{\infty} dp e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} \\ &= -2m \frac{d}{d\beta} \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} = \sqrt{\frac{2\pi m^3}{\beta^3}}, \end{aligned}$$

und damit ist

$$\langle p^2 \rangle = -2m \frac{d}{d\beta} \ln \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} = 3 \frac{m}{\beta}. \quad (4.59)$$

Daraus lässt sich direkt die kinetische Energie ermitteln zu

$$\frac{E_{kin}}{N} = \frac{\langle p^2 \rangle}{2m} = \frac{3}{2\beta} \quad (4.60)$$

Die wahrscheinlichste Geschwindigkeit ist das Maximum in der Boltzmannverteilung $p^2 e^{-\frac{\beta p^2}{2m}}$ (vgl. Abb. 4.2), welches sich zu

$$\frac{d}{dp^2} p^2 e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} = 0 \Rightarrow p_{max}^2 = \frac{2m}{\beta} \quad (4.61)$$

ermitteln lässt und daraus letztendlich das Verhältnis aus Mittelwert und wahrscheinlichstem Geschwindigkeitswert:

$$\frac{\langle p^2 \rangle}{p_{max}^2} = \frac{3}{2} \quad (4.62)$$

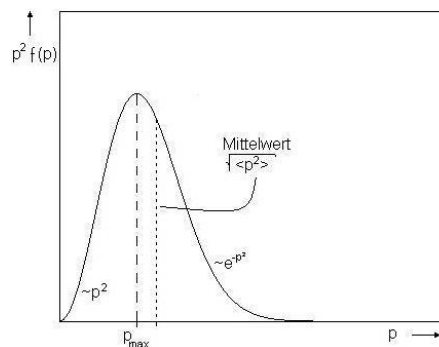


Abbildung 4.2: Boltzmann-/Maxwellverteilung

4.4.1 Entropie der Boltzmann-/Maxwellverteilung

- Makrozustände für Verteilung $\{n_k\}$:

$$\Omega(\{n_k\}) = \frac{N!}{n_1! \cdots n_k!} \quad (4.63)$$

- Entropie:

$$S(E, V) = k_B \ln \left(\underbrace{\sum_{\{n_k\}} \Omega(\{n_k\})}_{\text{aller Verteilungen}} \right) \approx k_B \underbrace{\ln(\Omega(\{\bar{n}_k\}))}_{\text{wahrsch. Verteilung}} + O(\ln N) \quad (4.64)$$

$$\underbrace{\approx}_* -k_B \sum_i \bar{n}_i \ln(\bar{n}_i) \quad (4.65)$$

$$* : \text{hier vernachlässigen den } N! \text{- Faktor} \quad (4.66)$$

mit

$$\bar{n}_i \underbrace{\approx}_{f=Ce^{-\frac{\beta p^2}{2m}}} N \cdot f(p, q) \quad (4.67)$$

$$\Rightarrow S \approx -k_B \int \frac{d^3 q d^3 p}{h^3} N \cdot f \ln(Nf) \quad (4.68)$$

wobei h das Planck'sche Wirkungsquantum beschreibt.

- Normierung:

$$\int \frac{d^3 p d^3 q}{h^3} f(p) = \frac{VC}{h^3} \int_{-\infty}^{\infty} dp 2\pi p^2 e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} = \frac{VC}{h^3} \sqrt{\frac{8\pi^3 m^3}{\beta^3}} = 1 \quad (4.69)$$

$$\Rightarrow C = \frac{1}{V} \left(\frac{h^2 \beta}{2\pi m} \right)^{3/2} = \frac{\lambda^3}{V}, \quad (4.70)$$

mit der thermischen Wellenlänge $\lambda = \left(\frac{h^2 \beta}{2\pi m} \right)^{1/2}$.

Das Integral in 4.68 lässt sich wie folgt bestimmen (f ist nicht von q abhängig!):

$$S = -\frac{k_B V}{h^3} \int d^3 p N C e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} \ln \left(N C e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} \right) \quad (4.71)$$

$$= -\frac{k_B V}{h^3} \int d^3 p \left[N C \ln(N C) e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} - N C \frac{\beta p^2}{2m} e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} \right] \quad (4.72)$$

$$\underbrace{=}_{\text{Normierung}} -k_B N \ln(N C) + \frac{k_B V}{h^3} \int d^3 p N C \frac{\beta p^2}{2m} e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} \quad (4.73)$$

Dieses Integral ist wiederum ein Standardintegral, welches sich leicht zu

$$\int_{-\infty}^{\infty} dp p^2 \frac{p^2 \beta}{2m} e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} = -\beta \frac{d}{d\beta} \int_{-\infty}^{\infty} dp p^2 e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} = -\beta \frac{d}{d\beta} \sqrt{\frac{2\pi m^3}{\beta^3}} = \frac{3}{2} \sqrt{\frac{2\pi m^3}{\beta^3}}$$

bestimmen lässt. Somit folgt für die Entropie:

$$S = -k_B N \ln(NC) + \frac{k_B VNC}{h^3} \frac{3}{2} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right) = -k_B N \ln(NC) + k_B VNC \frac{3}{2\lambda^3} \quad (4.74)$$

$$= k_B N \ln\left(\frac{N\lambda^3}{V}\right) + k_B \frac{3}{2} N \quad (4.75)$$

$$= -k_B N \ln\left(\frac{N}{V}\right) - k_B \frac{3}{2} N \left[\ln\left(\frac{h^2 \beta}{2\pi m}\right) - 1 \right] \quad (4.76)$$

$$\underbrace{=}_{\frac{E}{N} = \frac{3}{2}p} -k_B N \ln\left(\frac{N}{V}\right) + \frac{3}{2} k_B N \ln\left(\frac{E}{N}\right) + konst. \quad (4.77)$$

Abschließend lässt sich aus der Entropie die absolute Temperatur Definieren:

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{3N}{2E} k_B := \frac{1}{T}; \quad \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (4.78)$$

4.4.2 Energiefluktuationen im Energieraum

Wir definieren:

- Zustandssumme für N ideale Partikel:

$$Z = \sum_i e^{-\beta \mathcal{H}_i} \quad (4.79)$$

- freie Energie (Helmholtz):

$$F = -k_B T \ln(Z) \quad (4.80)$$

- Entropie (Boltzmann):

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = k_B \ln(\Omega) \quad (4.81)$$

- innere Energie:

$$U = \langle \mathcal{H} \rangle \quad (4.82)$$

Die innere Energie lässt sich auch schreiben als

$$U = \frac{\partial F/T}{\partial 1/T} = F + \frac{1}{T} \frac{\partial F}{\partial 1/T} = F + \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial 1/T} \frac{\partial F}{\partial T} = F - T \frac{\partial F}{\partial T} \quad (4.83)$$

$$\underbrace{\Rightarrow}_{4.81} F = U - TS \quad (4.84)$$

Für eine gegebene Zustandssumme

$$Z(T, V) = \sum_i e^{-\beta \mathcal{H}_i} \quad (4.85)$$

fügen wir eine 1 ein und erhalten mit der Zustandsdichte $\omega(E) = \sum_i \delta(E - \mathcal{H}_i)$

$$Z(T, V) = \sum_i \int dE \delta(E - \mathcal{H}_i) e^{-\beta \mathcal{H}_i} = \int dE \sum_i \delta(E - \mathcal{H}_i) e^{-\beta \mathcal{H}_i} \quad (4.86)$$

$$= \int dE \omega(E) e^{-\beta E} \quad (4.87)$$

Mit der Entropie

$$S(E) = k_B \ln(\Gamma(E)) = k_B \ln(\omega(E)\Delta) \approx k_B \ln(\omega(E)) \quad (4.88)$$

lässt sich die Zustandssumme weiter umschreiben zu

$$Z(T) = \int dE e^{-\beta(E-TS(E))} = \int dE e^{-\beta F(E)}. \quad (4.89)$$

Der Integrand hat ein Maximum für $E = \bar{E}$:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial F}{\partial E} \right|_{E=\bar{E}} = 0 &= 1 - T \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{E=\bar{E}} \\ \Rightarrow \left. \frac{\partial S(E)}{\partial E} \right|_{E=\bar{E}} &= \frac{1}{T} \end{aligned}$$

d.h. die Definition der Temperatur (Gleichung 4.78) gilt nur an der wahrscheinlichsten Energie $E = \bar{E}$.

Mit Hilfe der zweiten Ableitung der freien Energie

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial^2 F}{\partial E^2} \right|_{E=\bar{E}} &= \left. \frac{\partial}{\partial E} \left[1 - T \frac{\partial S}{\partial E} \right] \right|_{E=\bar{E}} = -T \left. \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \right|_{E=\bar{E}} = -T \left. \frac{\partial 1/T}{\partial E} \right|_{E=\bar{E}} \\ &= -T \left. \frac{\partial 1/T}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial E} \right|_{E=\bar{E}} = \frac{1}{T} \left. \frac{\partial T}{\partial E} \right|_{E=\bar{E}} \\ &= \frac{1}{TC} \end{aligned}$$

kann man F in einer Taylorreihe entwickeln:

$$\Rightarrow F(E) = F(\bar{E}) + \frac{1}{2TC}(E - \bar{E})^2 + O(\bar{E}^3) \quad (4.90)$$

Für die Zustandssumme folgt

$$\Rightarrow Z(T) = e^{-\beta F(\bar{E})} \int_{-\infty}^{\infty} dE e^{-\frac{(E-\bar{E})^2}{2k_B T^2 C}} \quad (4.91)$$

$$\approx e^{-\beta F(\bar{E})} \sqrt{2\pi k_B T^2 C} \quad (4.92)$$

und der Logarithmus daraus ergibt

$$\ln(Z(T)) = -\beta F(\bar{E}) + \frac{1}{2} \ln(2\pi k_B T^2 C) \quad (4.93)$$

Die Zustandsdichte ist

$$\omega(E) = e^{\frac{S(E)}{k_B}}, \quad \frac{\partial \omega}{\partial E} = \frac{1}{k_B T} e^{\frac{S(E)}{k_B}} \propto O(e^N). \quad (4.94)$$

Das heißt

1. Die Zustandssumme wird dominiert vom Extremum des Integranden.
2. Die freie Energie folgt aus der Zustandssumme $F(T) = -k_B T \ln(Z(T))$ und
3. im Gleichgewicht und für festes T wird F minimiert.

4.5 Kanonisches Ensemble

4.5.1 Mikrokanonisches Ensemble

Für isolierte Systeme ist $\langle \mathcal{H} \rangle = E$ eine Erhaltungsgröße und alle Zustände mit Energie E sind gleichverteilt. Alle Erwartungswerte folgen aus der normierten Verteilung der Phasenraumdichte

$$\rho \underbrace{(q_i, p_i)}_{i=1 \dots 3N} = \begin{cases} \rho_0, & \text{für } \langle \mathcal{H} \rangle = E, \\ 0 & \text{sonst,} \end{cases} \quad (4.95)$$

jedoch sind die meisten Systeme nicht isoliert.

4.5.2 Kanonisches Ensemble

Das System steht in Verbindung mit einem Wärmereservoir. Für große Systeme wird die Statistik von der wahrscheinlichsten Verteilung dominiert, die durch eine Temperatur definiert wird. Die Energie bleibt dabei nicht strikt erhalten, nur im Mittel. Für ideale (nicht wechselwirkende) Systeme faktorisiert die Zustandssumme. Betrachte dazu ein System aus N Teilchen oder N Spins, die in einem von K Zuständen sein können:

$$Z = \sum_{\text{alle Zustände}} e^{-\beta \mathcal{H}}; \quad \mathcal{H} = \sum_{j=1}^k \varepsilon_j n_j; \quad n_j: \text{Besetzungszahl o. magn. Moment} \quad (4.96)$$

$$= \sum_{j_1=1}^k \sum_{j_2=1}^k \sum_{j_3=1}^k \dots e^{-\beta \sum_{i=1}^N \varepsilon_{j_i}} = \sum_{j_1=1}^k e^{-\beta \varepsilon_{j_1}} \cdot \sum_{j_2=1}^k e^{-\beta \varepsilon_{j_2}} \dots \quad (4.97)$$

$$= \left[\sum_{j=1}^k e^{-\beta \varepsilon_j} \right]^N \quad (4.98)$$

Auch hier gilt für die freie Energie

$$F = -k_B T \ln(Z). \quad (4.99)$$

Energiefluktuationen:

$$U = \langle \mathcal{H} \rangle = \frac{\sum_i \mathcal{H}_i e^{-\beta \mathcal{H}_i}}{\sum_i e^{-\beta \mathcal{H}_i}} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln(Z) \quad (4.100)$$

$$-\frac{\partial}{\partial \beta} \langle \mathcal{H} \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \frac{\sum_i \mathcal{H}_i e^{-\beta \mathcal{H}_i}}{\sum_i e^{-\beta \mathcal{H}_i}} = \frac{\sum_i \mathcal{H}_i^2 e^{-\beta \mathcal{H}_i}}{\sum_i e^{-\beta \mathcal{H}_i}} - \left(\frac{\sum_i \mathcal{H}_i e^{-\beta \mathcal{H}_i}}{\sum_i e^{-\beta \mathcal{H}_i}} \right)^2 \quad (4.101)$$

$$\Rightarrow -\frac{\partial}{\partial \beta} U = \langle \mathcal{H}^2 \rangle - \langle \mathcal{H} \rangle^2 = -\frac{\partial T}{\partial \beta} \frac{\partial U}{\partial T} = k_B T^2 C_v \quad (4.102)$$

C_v beschreibt die extensive Wärmekapazität und wir können abschließend festhalten:

$$k_B T^2 C_v = \langle \mathcal{H}^2 \rangle - \langle \mathcal{H} \rangle^2 \quad (4.103)$$

und

$$\langle \frac{\mathcal{H}^2}{N^2} \rangle - \langle \frac{\mathcal{H}}{N} \rangle^2 = \frac{k_B T^2 C_v / N}{N} \quad (4.104)$$

Für große Systeme ($N_1 \rightarrow \infty$) sind Energiefluktuationen also vernachlässigbar, da C_v/N^2 für $N \rightarrow \infty$ verschwindet.

4.5.3 Herleitung des kanonischen Ensembles aus dem mikrokanonischen Ensemble

Die Energie im gesamten System $E = E_1 + E_2$ sei erhalten, so folgt, dass ein kleines System durch eine effektive Temperatur beschrieben wird. E_1 fluktuiert und System 2 ist ein Wärmereservoir (vgl. Abb. 4.3). Es gilt $N = N_1 + N_2$ und $E_2 \gg E_1$, mit $N_2 \gg N_1$ und N_1, N_2 fest.

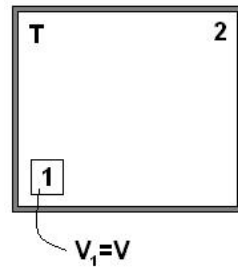


Abbildung 4.3: System (1) in Verbindung mit Wärmereservoir (2).

Frage: Welche Wahrscheinlichkeit $\rho_1(\beta_1)$ für den Zustand β_1 hat das System 1?

$$\rho_1(\beta_1) \propto \Gamma_2(E_2) = \Gamma_2(E - E_1) \quad (4.105)$$

hängt von der Energie E_2 des Reservoirs ab. Entwickelt man die Entropie des Systems 2 in einer Taylorreihe, erhält man

$$S_2(E - E_1) = k_B \ln(\Gamma_2(E - E_1)) \quad (4.106)$$

$$= k_B \ln(\Gamma_2(E)) + E_1 \frac{\partial k_B \ln(\Gamma(E - E_1))}{\partial E_1} \Big|_{E_1=0} + \dots; \quad E' = E - E_1 \quad (4.107)$$

$$= S_2(E) - E_1 \frac{\partial S_2(E')}{\partial E'} \Big|_{E'=E} + \dots \quad (4.108)$$

$$\approx S_2(E) - \frac{E_1}{T} \quad \text{exakt für } E_1 \ll E \quad (4.109)$$

wobei T die Temperatur von Reservoir 2 ist. Damit ist

$$\Rightarrow \rho_1(S_1) = e^{S_2(E)/k_B} e^{-\frac{E_1}{k_B T}}, \quad (4.110)$$

d.h. das kanonische Ensemble entspricht einem System im Kontakt mit einem Wärmereservoir.

4.5.4 Anwendung: klassisches Gas

Die Zustandssumme für N Teilchen ist gegeben (Gibbs' Paradoxon der Ununterscheidbarkeit der Teilchen durch Faktor $1/N!$ verhindert; Details später.) durch

$$Z(T, V) = \frac{1}{N!} \prod_{j=1}^N \left[\frac{1}{h^3} \int_V d^3 q_j \int d^3 p_j \right] e^{-\beta \mathcal{H}(p_j, q_j)}. \quad (4.111)$$

Es besteht keine Frage, dass in diesem Ensemble die unabhängigen Variablen T und V sind. h hat die Dimension einer Wirkung, d.h. $h = \text{Wirkung} = \text{Impuls} \cdot \text{Ort} = \text{Energie} \cdot \text{Zeit}$. Aus der Helmholtz'schen freien Energie (vgl. Gl. 4.80) $F = -k_B T \ln(Z(T, V))$ lassen sich folgende z.T. bekannte Ausdrücke berechnen:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = x \quad (4.112)$$

Die Variable x ist zunächst noch unbekannt und soll im folgenden bestimmt werden. Wir wissen, dass $U = F + TS$ gilt.

$$\Rightarrow dU = dF + T dS + S dT, \quad (4.113)$$

wobei dU ein exaktes Differential ist. Weiter gilt

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV = -S dT + x dV \quad (4.114)$$

$$\Rightarrow dU = x dV + T dS \Rightarrow U(V, S) \quad \text{exaktes Differential.} \quad (4.115)$$

Aus der physikalischen Anwendung wissen wir, dass es zwei Arten gibt, wie ein Gas seine innere Energie verändern kann:

1. Verrichtung von äusserer Arbeit $\delta W = P dV$ (für verschiedene Systeme gibt es eine große Anzahl von verschiedenen Beispielen); δW ist kein exaktes Differential.
2. Wärmefluss ohne Verrichtung von äusserer Arbeit $\Delta Q = C \Delta T$ (C : Wärmekapazität); ein Körper nimmt Wärme (Energie) auf, wenn seine Temperatur steigt.

Daraus folgt

$$\Rightarrow dU = \delta Q - P dV \quad \text{1. Hauptsatz} \quad (4.116)$$

$$\Rightarrow dS = \frac{1}{T} \delta Q \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -P = x \quad (4.117)$$

δQ ist kein exaktes Differential, dS allerdings schon. $dU = T dS - P dV$ ist das vollständige (totale oder exakte) Differential der Zustandfunktion $U(S, V)$ und ebenso ist $dF = -S dT - P dV$ das exakte Differential der Zustandfunktion $F(T, V)$. Eine Zustandfunktion beschreibt den thermodynamischen Zustand vollständig. Die Existenz des exakten Differentials bedeutet, dass entlang eines beliebigen Pfades das Integral dU nicht vom Pfad sondern nur vom Start- und Endwert abhängt.

4.5.5 Mathematischer Einschub: exakte Differentiale

Betrachte $dG = A(x, y) dx + B(x, y) dy$ ⁴. dG ist eine infinitesimale Größe, aber ist sie ein vollständiges Differential und existiert ein Potential G , so dass $\Delta G = G(x + dx, y + dy) - G(x, y)$ gilt? Anders ausgedrückt: Hängt das Integral

$$\int_i^f dG = \int_i^f (A(x, y) dx + B(x, y) dy) = G(f) - G(i)$$

vom Weg ab (vgl. Abb. 4.4)? Betrachte als konkretes Beispiel

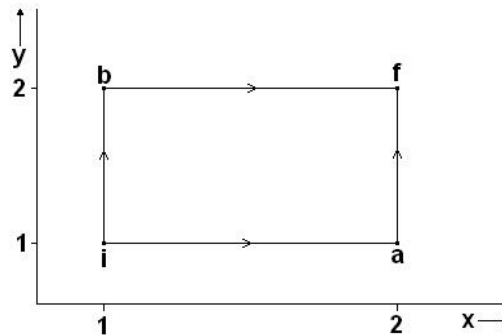


Abbildung 4.4: Zur Beschreibung des exakten Differentials

$$dG = \alpha dx + \beta \frac{x}{y} dy \quad (4.118)$$

$$\Rightarrow \int_{iaf} dG = \alpha + 2\beta \ln(2) \quad \text{und} \quad (4.119)$$

$$\Rightarrow \int_{ibf} dG = \beta \ln(2) + \alpha. \quad (4.120)$$

Da sich die Ergebnisse unterscheiden, ist dG kein exaktes Differential. Außerdem muss die Rotation dieses Vektorfeldes verschwinden ($\frac{\partial A}{\partial y} - \frac{\partial B}{\partial x} = 0$), jedoch ergibt sich für obiges Beispiel

$$\frac{d\alpha}{dy} - \frac{d(\beta x/y)}{dx} = \frac{\beta}{y} \neq 0. \quad (4.121)$$

Betrachtet man jedoch das modifizierte Differential

$$\frac{dG}{x} = \frac{\alpha}{x} dx + \frac{\beta}{y} dy = dF = \tilde{A} dx + \tilde{B} dy, \quad (4.122)$$

⁴Anschauliche Bedeutung: Steigung einer Fläche in 3D entlang der x-,y-Richtung

so ist dies das exakte Differential der Funktion (oder des Potentials)

$$F = \alpha \ln(x) + \beta \ln(y) \quad (4.123)$$

Da $\tilde{A} = \frac{\partial F}{\partial x}$ und $\tilde{B} = \frac{\partial F}{\partial y}$ ist, gilt

$$\frac{\partial \tilde{A}}{\partial y} = \frac{\partial \tilde{B}}{\partial x} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 F}{\partial y \partial x} \quad (4.124)$$

$$\Rightarrow dF = \frac{\partial F}{\partial x} \Big|_y dx + \frac{\partial F}{\partial y} \Big|_x dy \quad (4.125)$$

und ein beliebiges Linienintegral über das Differential ist wegunabhängig.

Der Faktor $1/x$ in Gleichung (4.122) wird integrierender Faktor genannt und hat eine ähnliche Rolle, wie der Faktor $1/T$, der aus dem nicht-exakten Differential δQ das exakte Differential dS macht (vgl. (4.117)).

Anwendung: ideales Gas (nicht wechselwirkend)

Hier faktorisiert die Zustandssumme (vgl. Gl. 4.111)

$$Z(T, V) = \frac{1}{N!} \prod_{j=1}^N \left[\frac{1}{h^3} \int_V d^3 q_j \int d^3 p_j \right] e^{-\beta \mathcal{H}(p_j, q_j)},$$

mit dem Hamiltonian $\mathcal{H}(p_j, q_j) = \sum_j \frac{p_j^2}{2m}$. Da das Ortsintegral auf V beschränkt ist, folgt

$$Z(V, T) = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{h^3} \right)^N \cdot \left[\int_{-\infty}^{\infty} dp e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} \right]^{3N} = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{h^3} \right)^N \cdot \left[\frac{2\pi m}{\beta} \right]^{3N/2} \quad (4.126)$$

$$= \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda_t^3} \right)^N, \quad (4.127)$$

wobei λ_t die thermische Wellenlänge ist.

Damit ergibt sich für die freie Energie

$$F = -k_B T \ln(Z) = k_B T N \left[\ln \left(\frac{N \lambda_t^3}{V} \right) - 1 \right], \quad (4.128)$$

für die Entropie

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -k_B N \left[\ln \left(\frac{N \lambda_t^3}{V} \right) - 1 - \frac{3}{2} \right] \quad (4.129)$$

und für die innere Energie

$$U = F + TS = \frac{k_B T 3N}{2} \Rightarrow k_B T = \frac{2U}{3N}, \quad (4.130)$$

womit die Verbindung zum mikrokanonischen Resultat hergestellt wäre. Nun lässt sich noch die Zustandsgleichung für ideale Gase herleiten:

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{Nk_B T}{V} \quad (4.131)$$

$$\Rightarrow PV = Nk_B T = \frac{2}{3} U \quad (4.132)$$

Eigentlich müsste die Zustandsgleichung für ideale Gase $PV = \frac{N}{\beta}$ lauten⁵. Da reale Gase das ideale Gasgesetz für normale Drücke sehr gut befolgen, lag es nahe die Temperatur linear an das Volumen zu koppeln ($T \propto V$). Der Vorfaktor k_B ergibt sich, wenn man das Intervall zwischen schmelzen und sieden von H_2O in 100 gleichgroße Schritte aufteilt.

4.6 Ideales Gas - mikrokanonisch

Betrachten wir die Phasenraumdicke $\omega(E, V) = \lim_{\Delta \rightarrow 0} \frac{\Gamma(E, V)}{\Delta}$, wobei $\Gamma(E)$ das Phasenraumvolumen ist:

$$\omega(E, V) = \underbrace{\frac{1}{N!}}_{\text{Ununterscheidbarkeit}} \prod_{j=1}^N \left[h^{-3} \int_V d^3 q_j \int d^3 p_j \right] \delta \left(\sum_i \frac{1}{2m} p_i^2 - E \right) \quad (4.133)$$

Die q-Integration liefert einen Faktor V^N . Mit der Ersetzung $\vec{x}_j = \vec{p}_j / \sqrt{2m}$ erhalten wir dann:

$$\omega(E, V) = \frac{1}{N!} \left(\frac{V(2m)^{3/2}}{h^3} \right)^N \int d^3 x_1 \dots d^3 x_N \delta \left(\sum \vec{x}_j^2 - E \right) \quad (4.134)$$

Dieses Integral ist in Radialkoordinaten von der Form

⁵Zur Erinnerung: $\frac{1}{\beta} = k_B T$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dR \delta(R^2 - R_0^2) = \int_{-\infty}^{\infty} dR \delta((R + R_0)(R - R_0)) \quad (4.135)$$

$$\underbrace{=} \int_{-\infty}^{\infty} dR \delta(2R_0(R - R_0)) \quad (4.136)$$

Physikalische Lösung nur bei $R=R_0^{-\infty}$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dR}{2R_0} \delta(R - R_0), \quad (4.137)$$

wobei folgende Eigenschaft der Delta-Funktion,

$$\int dx \delta(a[x - y]) f(x) = \int dx \delta(ax) f(x + y) = \int \frac{dx}{a} \delta(x) f\left(\frac{x}{a} + y\right) = \frac{f(y)}{a}, \quad (4.138)$$

benutzt wurde.

Mit diesen zwei Überlegungen wird (4.134) zu

$$\omega(E, V) = \frac{1}{N!} \left(\frac{V(2m)^{3/2}}{h^3} \right)^N \frac{S_{3N}(E^{1/2})}{E^{1/2}}. \quad (4.139)$$

Hierbei ist $S_D(R)$ die Oberfläche einer D-dimensionalen Kugel mit Radius R (in unserem Fall: $D = 3N, R = E^{1/2}$). Mit $S_D(R) = C_D R^{D-1}$ wird dies zu:

$$\omega(E, V) = \frac{1}{N!} \left(\frac{V(2mE)^{3/2}}{h^3} \right)^N \frac{C_{3N}}{E} \quad (4.140)$$

Nun müssen wir noch S_D bzw. C_D ausrechnen. Dazu berechnen wir das Integral $\int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} dx_D \exp(-(x_1^2 + \dots + x_D^2))$ auf zwei verschiedene Weisen:

$$1) \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} dx_D \exp(-(x_1^2 + \dots + x_D^2)) = \left(\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-x^2} \right)^D = (\pi^{1/2})^D \quad (4.141)$$

$$2) \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} dx_D \exp(-(x_1^2 + \dots + x_D^2)) = \int_0^{\infty} dR S_D(R) e^{-R^2} \quad (4.142)$$

$$= C_D \int_0^{\infty} dR R^{D-1} e^{-R^2} \quad (4.143)$$

$$= \frac{1}{2} C_D \int_0^{\infty} dt t^{D/2-1} e^{-t} = \frac{1}{2} C_D \Gamma(D/2) \quad (4.144)$$

Durch Kombination von 1) und 2) erhalten wir also:

$$\frac{1}{2} C_D \Gamma(D/2) = (\pi^{1/2})^D \quad (4.145)$$

$$\rightarrow C_D = \frac{2\pi^{D/2}}{\Gamma(D/2)} \quad (4.146)$$

Dieses Ergebnis setzen wir nun in (4.140) ein

$$\omega(E, V) = \frac{2}{N!} \left(\frac{V(2mE\pi)^{3/2}}{h^3} \right)^N \frac{1}{\Gamma(3N/2)E} \quad (4.147)$$

und können damit die Entropie

$$S = k_B \ln \omega = k_B N \left[\ln \left(\frac{V(2mE\pi)^{3/2}}{h^3} \right) - \ln N + 1 - \frac{\ln \Gamma(3N/2)}{N} \right] - \ln E \quad (4.148)$$

berechnen.

Für die Gamma-Funktion gilt $\Gamma(x) = (x-1)! \rightarrow \ln \Gamma(x) \cong (x-1) \ln(x-1) - (x-1)$. Damit erhalten wir:

$$-\ln N + 1 - \frac{\ln \Gamma(3N/2)}{N} = -\left(\frac{3}{2} - \frac{1}{N}\right) \ln\left(\frac{3N}{2} - 1\right) + \left(\frac{3}{2} - \frac{1}{N}\right) - \ln N + 1 \quad (4.149)$$

$$\approx -\ln N + 1 - \frac{3}{2} \ln \frac{3N}{2} + \frac{3}{2} = -\ln \left(N \left(\frac{3N}{2} \right)^{3/2} \right) + \frac{5}{2} \quad (4.150)$$

Dies eingesetzt in (4.148) ergibt (ohne Korrekturen der Ordnung $\ln N$):

$$S = k_B N \left[-\ln \left(\frac{N h^3}{V} \left[\frac{4mE\pi}{3N} \right]^{-3/2} \right) + \frac{5}{2} \right] \quad \text{Sackur-Tetrode-Gleichung} \quad (4.151)$$

Wir wissen, dass folgende Beziehungen gelten:

$$dU = T dS - P dV \quad (4.152)$$

$$\rightarrow dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV \quad (4.153)$$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = \frac{1}{T}; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = \frac{P}{T} \quad (4.154)$$

Dies können wir auf Gleichung (4.151) anwenden:

$$\frac{dS}{dE} = \frac{3}{2} \frac{k_B N}{E} = \frac{1}{T} \rightarrow \frac{E}{N} = \frac{3}{2} k_B T \quad (4.155)$$

Setzen wir dieses Ergebnis in (4.151) ein, erhalten wir mit $\lambda_t = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi m k_B T}}$ folgendes Resultat für die Entropie:

$$S = k_B N \left[-\ln \left(\frac{N \lambda_t^3}{V} \right) + \frac{5}{2} \right] \quad (4.156)$$

Damit erhalten wir das Gleiche wie im kanonischen Ensemble, nur komplizierter!

Um nun den Druck nach (4.154) zu berechnen, machen wir die Aufspaltung $S = k_B N (\ln V + \text{Terme unabhängig von } V)$. Damit erhalten wir

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E = \frac{k_B N}{V} = \frac{P}{T} \rightarrow PV = k_B TN, \quad (4.157)$$

das gleiche Resultat wie aus dem kanonischen Ensemble.

Beispiel: Gas im Schwerfeld $V(\vec{q})$

Die Teilchenmasse sei m_0 . Damit ist die Wahrscheinlichkeitsverteilung $i(\vec{p}, \vec{q}) \propto e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} e^{-\beta m_0 \phi(\vec{q})}$ und wir können den Erwartungswert von \vec{q} ,

$$\langle \vec{q} \rangle = \frac{\int d^3q \int d^3p \vec{q} e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} e^{-\beta m_0 \phi(\vec{q})}}{\int d^3q \int d^3p e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} e^{-\beta m_0 \phi(\vec{q})}} = \frac{\int d^3q \vec{q} e^{-\beta m_0 \phi(\vec{q})}}{\int d^3q e^{-\beta m_0 \phi(\vec{q})}}, \quad (4.158)$$

berechnen.

Betrachten wir nun das homogene Schwerfeld der Erde. Dann ist das Potential $\phi(\vec{q})$ gegeben durch $\phi(\vec{q}) = g \cdot z$ mit $g \approx 10 \frac{m}{s^2}$. Um ein Kilo genau einen Meter hochzuheben, braucht man $g \cdot 1m \cdot 1kg = 10 \frac{m^2 kg}{s^2} = 10J = 10Nm$.

Nun berechnen wir den Erwartungswert von z , was uns die *barometrische Höhenformel* liefert:

$$\langle z \rangle = \frac{\int_0^\infty dz z e^{-\beta m_0 g z}}{\int_0^\infty dz e^{-\beta m_0 g z}} = -\frac{1}{m_0 g} \frac{d}{d\beta} \ln \int_0^\infty dz e^{-\beta m_0 g z} \quad (4.159)$$

$$= -\frac{1}{m_0 g} \frac{d}{d\beta} \ln \frac{1}{\beta m_0 g} = \frac{1}{m_0 g} \frac{d}{d\beta} \ln \beta m_0 g = \frac{1}{\beta m_0 g} \quad (4.160)$$

Für Zimmertemperatur ist $\beta = \frac{1}{k_B T} \approx \frac{1}{4 \cdot 10^{-21} J}$. Damit folgt:

- Für $m_0 = 1kg$: $\langle z \rangle = \frac{4 \cdot 10^{-21} J}{1kg \cdot 10 \frac{m}{s^2}} \approx 4 \cdot 10^{-22} m$
- Für $m_0 = 5 \cdot 10^{-26} kg$ (Sauerstoff) : $\langle z \rangle = \frac{4 \cdot 10^{-21} J}{5 \cdot 10^{-26} kg \cdot 10 \frac{m}{s^2}} \approx 10^4 m$
(Natürlich ist die Temperatur nicht konstant bis zu einer Höhe von $10^4 m$!)

4.7 Gleichverteilungssatz

Ein System habe f Freiheitsgrade. Dann kann die Zustandssumme geschrieben werden als (\mathcal{N} sei der Normierungsfaktor)

$$Z = \mathcal{N} \int dq_1 dq_2 \dots \int dp_1 dp_2 \dots e^{-\beta \mathcal{H}(q,p)} = \mathcal{N} \int dx_1 \dots dx_f e^{-\beta \mathcal{H}(\{x\})}. \quad (4.161)$$

Die Freiheitsgrade seien so gewählt, dass $\mathcal{H}(\{x\}) = \sum_{j=1}^f \frac{1}{2} k_j x_j^2$ eine quadratische Funktion ergibt! (Beachte: Nach dieser Definition sind die Ortskoordinaten eines »freien

Gases« keine Freiheitsgrade!

Mit diesem $\mathcal{H}(\{x\})$ erhalten wir für die Zustandssumme

$$Z = \mathcal{N} \prod_{j=1}^f \left[\int dx_j e^{-\frac{\beta}{2} k_j x_j^2} \right]. \quad (4.162)$$

Bei gegebenem \mathcal{H} bzw. Z lässt sich die innere Energie U mittels $U = \langle \mathcal{H} \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$ berechnen. Bestimmen wir also $\ln Z$:

$$\ln Z = \ln \mathcal{N} + \sum_{j=1}^f \ln \left[\int_{-\infty}^{\infty} dx_j e^{-\frac{\beta}{2} k_j x_j^2} \right] \quad (4.163)$$

Nun transformiere $x_j = y_j / \beta^{1/2}$:

$$\ln Z = \ln \mathcal{N} + \sum_{j=1}^f \ln \left[\beta^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} dy_j e^{-\frac{1}{2} k_j y_j^2} \right] \quad (4.164)$$

$$= \ln \mathcal{N} - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^f \ln \beta + \sum_{j=1}^f \ln \int_{-\infty}^{\infty} dy_j e^{-\frac{1}{2} k_j y_j^2} \quad (4.165)$$

$$= -\frac{f}{2} \ln \beta + \ln \mathcal{N} + \sum_{j=1}^f \ln \int_{-\infty}^{\infty} dy_j e^{-\frac{1}{2} k_j y_j^2} \quad (4.166)$$

Daraus folgt für die innere Energie:

$$U = \frac{f}{2\beta} = \frac{f}{2} k_B T, \quad \frac{1}{2} k_B T \text{ pro Freiheitsgrad !} \quad (4.167)$$

Für ein ideales Gas ist die Anzahl der Freiheitsgrade $f = 3N$, da der Hamiltonoperator für ein Teilchen des Gases $\mathcal{H} = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$ ist.

Für ein klassisches diatomares Gas mit harmonischer Wechselwirkung zwischen den Atomen eines Moleküls ist der Hamiltonoperator für ein Molekül gegeben durch $\mathcal{H} = \frac{1}{2m}(p_{x1}^2 + p_{y1}^2 + p_{z1}^2 + p_{x2}^2 + p_{y2}^2 + p_{z2}^2) + \frac{\kappa}{2}((x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2)$. Damit hat dieses Gas $f = 9N$ Freiheitsgrade.

Beachte: Im realistischen Modell gilt (Zentralkraft entlang der Verbindungsachse) $\frac{\kappa}{2}(\sqrt{(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)^2} - r_0)^2$ und man hat $f = 7N$ Freiheitsgrade.

4.8 Wärmekapazität

Die Wärmekapazität C misst die Wärmemenge ΔQ , die einem Körper zugeführt werden muss, um ihn um ΔT zu erwärmen:

$$\Delta Q = C\Delta T \quad (4.168)$$

Es gilt:

$$\delta Q = dU + \delta W = dU + PdV \quad (4.169)$$

Die Temperaturänderung kann im Ensemble (T, V) oder (T, P) erfolgen. Zwei Parameter reichen aus, um das Gas zu beschreiben, da die Zustandsgleichung $f(P, V, T) = 0$ gilt.

(T, V) - Ensemble:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \quad (4.170)$$

$$\rightarrow \delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right] dV \quad (4.171)$$

$$\rightarrow \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V \quad (4.172)$$

(T, P) - Ensemble:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT \quad (4.173)$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT \quad (4.174)$$

$$\rightarrow \delta Q = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right] dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\right] dP \quad (4.175)$$

$$\rightarrow \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = C_P = \left.\frac{\partial H}{\partial T}\right|_P \quad (4.176)$$

Wobei $H = U + PV$ die Enthalpie ist. Die Bedingung $V = \text{const.}$ ist bei Flüssigkeiten und Festkörpern allerdings schwer zu realisieren, deshalb ist C_P relevanter als C_V .

Beliebiges System:

Mit dem Gleichverteilungssatz $U = \frac{f}{2}k_B T$ gilt dann also

$$C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V = \frac{f}{2}k_B \quad (4.177)$$

unabhängig von der Art des Systems!

Ideales Gas (monoatomar):

Für die innere Energie gilt $U = \frac{3}{2}k_B T N$ und es gilt die Zustandsgleichung $PV = k_B T N$.
Damit errechnen sich C_V und C_P zu

$$C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V = \frac{3}{2}k_B N \quad (4.178)$$

$$C_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{3}{2}k_B N + k_B N = \frac{5}{2}k_B N \quad (4.179)$$

Es gilt $C_P > C_V$, da beim Erhitzen bei konstantem Druck zusätzlich mechanische Arbeit geleistet wird!

Experimentell bezieht man Größen oft auf 1 mol mit $N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$ Teilchen. Die Gaskonstante R ist definiert als

$$R = k_B N_A = 1.38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}} \cdot 6 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}} = 8.3 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \quad (4.180)$$

Bezogen auf ein Mol erhalten wir die *spezifischen Wärmen* ($\nu = \frac{N}{N_A}$):

$$C_V = \frac{3}{2}k_B N = \frac{3}{2}(k_B N_A) \frac{N}{N_A} = \frac{3}{2}R\nu \quad (4.181)$$

$$\rightarrow \tilde{C}_V = \frac{C_V}{\nu} = \frac{3}{2}R \quad \text{und} \quad \tilde{C}_P = \frac{C_P}{\nu} = \frac{5}{2}R \quad (4.182)$$

Zahlenwerte:

Für Wasser: $\tilde{C}_P = 75 \frac{J}{mol \cdot K}$ bei $P = 1bar$ und $15^\circ C$. Ein Mol Wasser wiegt $18g \rightarrow 1kg \hat{=} 52mol$. Das heißt, man braucht $75 \cdot 52J = 4200J$, um $1kg$ Wasser um $1^\circ C$ zu erwärmen. Um $1kg$ Wasser einen Meter hoch zu heben, braucht man $10J$. Somit kann man mit $4200J$ $1kg$ Wasser $420m$ hoch heben!

Hätte ein Kilo Wasser die kinetische Energie von $4200J$ ($\frac{1}{2}mv^2 = 4200J$), dann hätte dieses Kilo Wasser eine Geschwindigkeit von $v = \sqrt{8400} \frac{m}{s} = 92 \frac{m}{s} = 330 \frac{km}{h}$.

Diese Zahlen verdeutlichen, dass für Wasser die in Wärme gespeicherte Energie groß ist, verglichen mit typischen kinetischen und potentiellen Energien.

4.9 Gibbs-Paradoxon

Die kanonische Zustandssumme eines idealen Gases mit Volumen V , Temperatur T und Teilchenzahl N lautet

$$Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda_t^3} \right)^N \quad (4.183)$$

wobei die thermische Wellenlänge λ_t gegeben ist durch

$$\lambda_t = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (4.184)$$

Die de-Broglie-Wellenlänge eines Teilchen ist $\lambda_{dB} = \frac{h}{p}$. Damit können wir folgende Überlegung machen:

$$\frac{p^2}{2m} \approx \frac{3}{2} k_B T \rightarrow p = \sqrt{3m k_B T} \rightarrow \lambda_{dB} = \frac{h}{\sqrt{3m k_B T}} \rightarrow \lambda_{dB} \propto \lambda_t \quad (4.185)$$

Die klassische statistische Mechanik ist anwendbar, solange die de-Broglie-Wellenlänge λ_{dB} kleiner als der mittlere Teilchenabstand ist!

Aus der Zustandssumme (4.183) folgt die Entropie S :

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial k_B T \ln Z}{\partial T} = k_B \ln Z + k_B N \frac{3}{2} \quad (4.186)$$

$$= -k_B \ln N! + k_B N \ln \frac{V}{\lambda_t^3} + k_B N \frac{3}{2} = k_B N \ln \frac{V}{N \lambda_t^3} + \frac{5}{2} k_B N \quad (4.187)$$

Nun berechnen wir die Entropien der in Abbildung 4.5 dargestellten Systeme. Dabei betrachten wir N_1 und N_2 Teilchen von verschiedenen idealen Gasen in den Volumina V_1 und V_2 bei gleichen Dichten $\frac{N_1}{V_1} = \frac{N_2}{V_2}$.

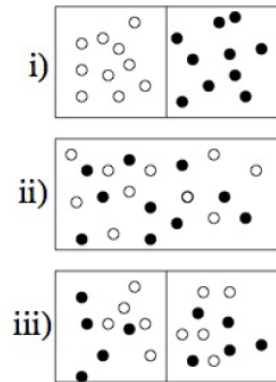


Abbildung 4.5: Für diese drei Systeme berechnen wir die Entropie. Von i) nach ii) wird die Trennwand herausgezogen und die beiden Gase vermischen sich. Von ii) nach iii) wird die Trennwand im gemischten Zustand wieder eingeschoben. Beim letzten Schritt sollte sich die Entropie nicht ändern.

Zunächst vernachlässigen wir den Term $\frac{1}{N!}$ in (4.183). Nach Wegnahme der Trennwand sind *Druck* und *Temperatur* gleich:

$$U = U_1 + U_2, \quad V = V_1 + V_2, \quad P = \frac{2U}{3V}, \quad N = N_1 + N_2, \quad k_B T = \frac{2U}{3N} \quad (4.188)$$

Die Entropieänderung von i) nach ii) ist dann durch

$$\Delta S = S_{ii} - S_i = -k_B(N_1 + N_2) \ln \frac{\lambda_t^3}{V} + k_B N_1 \ln \frac{\lambda_t^3}{V_1} + k_B N_2 \ln \frac{\lambda_t^3}{V_2} \quad (4.189)$$

$$= k_B N_1 \ln \frac{V}{V_1} + k_B N_2 \ln \frac{V}{V_2} > 0 \quad (4.190)$$

gegeben.

Von i) nach ii) gewinnt das System also ΔS an Entropie.

Wir erwarten natürlich, dass die Entropie sich nicht wieder ändert, wenn die Wand wieder eingeführt wird. Tatsächlich würde sich für die Entropie aber das gleiche Resultat wie zu Anfang ergeben, $S_{iii} = S_i$, obwohl die Teilchen dann durchgemischt sind! Das Durchmischen und der damit verbundene Informationsverlust findet also keinen Niederschlag in der Entropie: Dies ist das *Gibbs-Paradoxon*!

Wir müssen also die *Ununterscheidbarkeit* durch den Permutationsfaktor $\frac{1}{N!}$ berücksichtigen!

Dies machen wir nun bei der erneuten Berechnung der Entropien der drei Systeme. Die Zustandsummen ergeben sich zu:

$$Z_i = \frac{1}{N_1!N_2!} \left(\frac{V_1}{\lambda_t^3} \right)^{N_1} \left(\frac{V_2}{\lambda_t^3} \right)^{N_2} \quad (4.191)$$

$$Z_{ii} = \frac{1}{N_1!N_2!} \left(\frac{V_1 + V_2}{\lambda_t^3} \right)^{N_1 + N_2} \quad (4.192)$$

$$Z_{iii} = \frac{(V_1/\lambda_t^3)^{N_1} V_1/(V_1+V_2) (V_1/\lambda_t^3)^{N_2} V_1/(V_1+V_2)}{[N_1 V_1/(V_1 + V_2)]! [N_2 V_1/(V_1 + V_2)]!} \cdot \frac{(V_2/\lambda_t^3)^{N_1} V_2/(V_1+V_2) (V_2/\lambda_t^3)^{N_2} V_2/(V_1+V_2)}{[N_1 V_2/(V_1 + V_2)]! [N_2 V_2/(V_1 + V_2)]!} \quad (4.193)$$

Damit können wir jetzt die Entropien der drei Systeme berechnen:

$$\begin{aligned} S_i &= -k_B \ln N_1! - k_B \ln N_2! - k_B N_1 \ln \left(\frac{\lambda_t^3}{V_1} \right) - k_B N_2 \ln \left(\frac{\lambda_t^3}{V_2} \right) + k_B \frac{3}{2} (N_1 + N_2) \\ &= -k_B N_1 \ln \left(\frac{N_1 \lambda_t^3}{V_1} \right) - k_B N_2 \ln \left(\frac{N_2 \lambda_t^3}{V_2} \right) + k_B \frac{5}{2} (N_1 + N_2) \end{aligned}$$

$$S_{ii} = -k_B N_1 \ln \left(\frac{N_1 \lambda_t^3}{V_1 + V_2} \right) - k_B N_2 \ln \left(\frac{N_2 \lambda_t^3}{V_1 + V_2} \right) + k_B \frac{5}{2} (N_1 + N_2)$$

$$\begin{aligned} S_{iii} &= -k_B \ln \left(\frac{N_1 V_1}{V_1 + V_2} \right)! - k_B \ln \left(\frac{N_2 V_1}{V_1 + V_2} \right)! - k_B \ln \left(\frac{N_1 V_2}{V_1 + V_2} \right)! - k_B \ln \left(\frac{N_2 V_2}{V_1 + V_2} \right)! \\ &\quad - k_B \frac{(N_1 + N_2) V_1}{V_1 + V_2} \ln \frac{\lambda_t^3}{V_1} - k_B \frac{(N_1 + N_2) V_2}{V_1 + V_2} \ln \frac{\lambda_t^3}{V_2} + k_B \frac{3}{2} (N_1 + N_2) \\ &= -k_B \frac{N_1 V_1}{V_1 + V_2} \ln \frac{N_1 \lambda_t^3}{V_1 + V_2} - k_B \frac{N_2 V_1}{V_1 + V_2} \ln \frac{N_2 \lambda_t^3}{V_1 + V_2} - k_B \frac{N_1 V_2}{V_1 + V_2} \ln \frac{N_1 \lambda_t^3}{V_1 + V_2} \\ &\quad - k_B \frac{N_2 V_2}{V_1 + V_2} \ln \frac{N_2 \lambda_t^3}{V_1 + V_2} + k_B \frac{5}{2} (N_1 + N_2) \end{aligned}$$

Wir sehen also, dass $S_{ii} = S_{iii}$ ist, so wie wir es erwartet hatten. Hier ist nun der Entropiegewinn durch das Durchmischen, also von i) nach ii), durch

$$S_{ii} - S_i = k_B N_1 \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + k_B N_2 \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} \quad (4.194)$$

gegeben.

Für $N_1 = N_2, V_1 = V_2$ wird dies zu

$$\Delta S = 2N_1 k_B \ln 2 \quad (4.195)$$

Jedes Teilchen gewinnt also die Entropie $\ln 2$: binäre Entscheidung! Betrachte dazu folgendes Beispiel:

Ein Mensch halte sich in einem von N Zimmern auf. Dann ist die Zustandssumme $Z = \sum_{\text{Zustände}} = N$. Damit berechnen sich F und S zu

$$F = -k_B T \ln N \quad (4.196)$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = k_B \ln N. \quad (4.197)$$

Die Entropie eines Menschen, der sich nur in einem Zimmer aufhält ($N=1$) ist also $S = 0$ und damit kleiner als die Entropie des nicht-lokaliserten Menschen.

Shannon-Entropie

Betrachte ein Ereignis mit N Möglichkeiten, jede Möglichkeit habe die Wahrscheinlichkeit p_i . Dann ist ein Maß für die Ungewissheit die sogenannte *Shannon-Entropie*:

$$\frac{S}{k_B} = -\sum_{i=1}^N p_i \ln p_i \quad \text{Shannon-Entropie} \quad (4.198)$$

Die binäre Entscheidung $p_1, p_2 = 1 - p_1$ führt zu dem in Abbildung 4.6 dargestellten Verlauf der Shannon-Entropie in Abhängigkeit von p_1 .

Bei $p_1 = 0$ und $p_1 = 1$ hat man völlige Sicherheit, welche Möglichkeit eintritt. An der Stelle des Maximums hat man die maximale Ungewissheit (Entropie).

Kehren wir zurück zur Entropieberechnung. Nach Gleichung (4.183) berechnet sich die freie Energie zu:

$$F = k_B N T \ln \left(\frac{N \lambda_t^3}{V} \right) - k_B N T \quad (4.199)$$

Und daraus erhalten wir die Entropie:

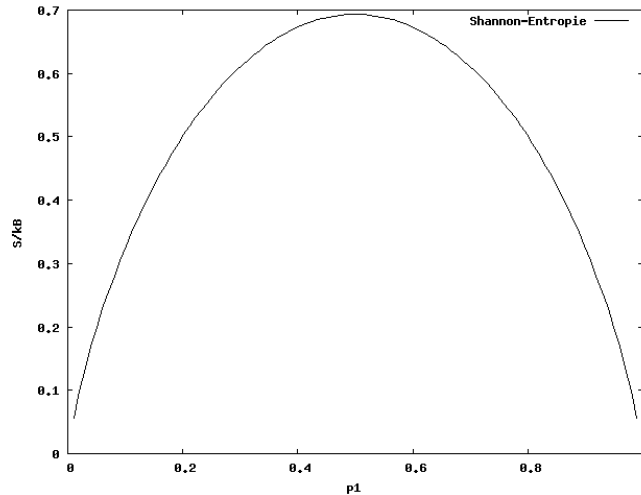


Abbildung 4.6: Verlauf der Shannon-Entropie in Abhängigkeit von p_1 bei der binären Entscheidung

$$S = -k_B N \ln \left(\frac{N \lambda_t^3}{V} \right) + \frac{5}{2} k_B N \quad (4.200)$$

Die Entropie eines Gemisches von K idealen Gasen können wir mit

$$S = \sum_{j=1}^K \left[-k_B N_j \ln \left(\frac{N_j \lambda_t^3}{V} \right) + \frac{5}{2} k_B N_j \right] \quad (4.201)$$

berechnen.

Problematisch ist der Faktor $1/N!$, der die Ununterscheidbarkeit berücksichtigt, innerhalb der klassischen statistischen Mechanik, da die Atome im Prinzip infinitesimal unterschiedlich sein könnten! Die entsprechende Lösung findet man innerhalb der Quantenmechanik, wo man den Faktor nicht ad hoc einführen muss.

4.10 Das Massenwirkungsgesetz - chemische Reaktionen

Betrachte die chemische Reaktion $A \rightleftharpoons B$, z.B. Konformationsänderung eines Moleküls. In einem Volumen V seien ursprünglich N Teilchen der Sorte A . Bei der Reaktion $A \rightarrow B$ werde pro Teilchen die Energie E_{AB} frei. Was ist der Erwartungswert von N_A und N_B bei der Temperatur T ?

Betrachten wir zunächst einmal die Freie Energie des Gemisches. Dabei soll gelten, dass λ_t gleich ist für die Stoffe A und B und $N = N_A + N_B$:

$$F = k_B T N_A \ln \frac{N_A \lambda_t^3}{V} - k_B T N_A + k_B T N_B \ln \frac{N_B \lambda_t^3}{V} - k_B T N_B - N_B E_{AB} \quad (4.202)$$

$$F(N, N_A, V, T) = k_B T N_A \ln \frac{N_A \lambda_t^3}{V} + k_B T (N - N_A) \ln \frac{(N - N_A) \lambda_t^3}{V} - k_B T N - (N - N_A) E_{AB} \quad (4.203)$$

Wir möchten bei festgehaltenen T, V, N den Erwartungswert von N_A finden! Bei festgehaltenen V und T ist der Erwartungswert von nicht festgehaltenen Größen gegeben durch das Minimum der freien Energie. Somit ist eine einfache Rechnung im großkanonischen Ensemble möglich!

Extremaleigenschaft der freien Energie \Leftrightarrow optimale Balance von Energie (\Rightarrow Bildung von B) und Entropie (\Rightarrow Gleichverteilung) (siehe Abschnitt 3.13).

Berechnen wir also das Minimum der freien Energie bezüglich N_A :

$$\frac{\partial F}{\partial N_A} = k_B T \ln \frac{N_A \lambda_t^3}{V} - k_B T \ln \frac{(N - N_A) \lambda_t^3}{V} + k_B T - k_B T + E_{AB} = k_B T \ln \frac{N_A}{N - N_A} + E_{AB} = 0 \quad (4.204)$$

Mit $N_A + N_B = N$ ergibt sich:

$$\frac{N_A}{N_B} = e^{-\frac{E_{AB}}{k_B T}} \quad \text{Massenwirkungsgesetz} \quad (4.205)$$

Damit können wir nun einige Betrachtungen durchführen:

$$N_A = (N - N_A) e^{-\frac{E_{AB}}{k_B T}} \rightarrow N_A = \frac{N}{1 + e^{\frac{E_{AB}}{k_B T}}}$$

$$E_{AB} \rightarrow 0 : N_A = N/2$$

$$E_{AB} \rightarrow \infty : N_A = 0$$

$$N_B = N \left(1 - \frac{1}{1 + e^{\frac{E_{AB}}{k_B T}}} \right) = \frac{N}{1 + e^{-\frac{E_{AB}}{k_B T}}}$$

$$E_{AB} \rightarrow 0 : N_B = N/2$$

$$E_{AB} \rightarrow \infty : N_B = N$$

In der Chemie schreibt man typischerweise $\frac{N_A}{N_B} = K$ und K heißt *Gleichgewichtskonstante*.

4.11 Großkanonisches Ensemble

Wir wollen uns zunächst an den Übergang vom mikrokanonischen zum kanonischen Ensemble erinnern:

In den meisten physikalisch relevanten Systemen ist die Energie nicht exakt konstant, sondern wird durch den Parameter Temperatur im *Mittel* kontrolliert. Im kanonischen Ensemble sind die Energiefluktuationen um den Mittelwert tatsächlich klein, sodass beide Ensembles zu äquivalenten Ergebnissen führen. Genauso ist die genaue Teilchenzahl in einem System nie bekannt und oft auch nicht konstant, da Teilchen meist ausgetauscht werden zwischen dem System und einem Reservoir, oder bei chemischen Reaktionen!

Betrachten wir nun das in Abbildung 4.7 dargestellte System.

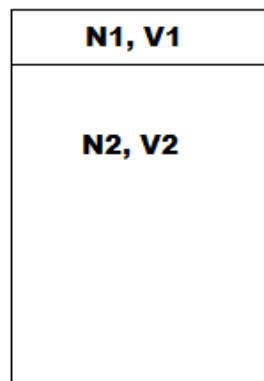


Abbildung 4.7: In diesem System sei $V_1 \ll V_2$, $N_1 \ll N_2$ und die Gesamtteilchenzahl $N = N_1 + N_2$ sei konstant.

Wir nehmen an, dass die Wechselwirkungen zwischen den Systemen 1 und 2 klein sind:

$$\mathcal{H}(p, q, N) \approx \mathcal{H}(p_1, q_1, N_1) + \mathcal{H}(p_2, q_2, N_2) \quad (4.206)$$

Dabei beziehen sich die (p_1, q_1) - Koordinaten auf Teilchen, die im Volumen 1 enthalten sind! Die Gesamtzustandssumme ergibt sich zu:

$$Z_N(V, T) = \int \frac{d^{3N}p d^{3N}q}{h^{3N}N!} e^{-\beta \mathcal{H}(p, q, N)} \quad (4.207)$$

$$= \frac{1}{h^{3N}N!} \sum_{N_1=0}^N \underbrace{\frac{N!}{N_1!N_2!}}_{(*)} \int d^{3N_1}p_1 \int_{V_1} d^{3N_1}q_1 \int d^{3N_2}p_2 \int_{V_2} d^{3N_2}q_2 e^{-\beta \mathcal{H}(p_1, q_1, N_1) - \beta \mathcal{H}(p_2, q_2, N_2)} \quad (4.208)$$

$$= \sum_{N_1=0}^N Z_{N_1}(V_1, T) Z_{N_2}(V_2, T) \quad (4.209)$$

(*) = Möglichkeiten aus N Objekten N_1 auszuwählen

Nun führen wir die folgende Wahrscheinlichkeitsverteilung ein,

$$\rho(p_1, q_1, N_1) = \frac{Z_{N_2}(V_2, T)}{Z_N(V, T)} \frac{e^{-\beta \mathcal{H}(p_1, q_1, N_1)}}{h^{3N_1}N_1!}, \quad (4.210)$$

die trivialerweise normiert ist:

$$\sum_{N_1=0}^N \int d^{3N_1}p_1 d^{3N_1}q_1 \rho(p_1, q_1, N_1) \stackrel{(4.209)}{=} 1 \quad (4.211)$$

Mit der Definition $F(N, V, T) = -k_B T \ln Z_N(V, T)$ erhalten wir

$$\frac{Z_{N_2}(V_2, T)}{Z_N(V, T)} = e^{-\beta [F(N-N_1, V-V_1, T) - F(N, V, T)]}. \quad (4.212)$$

Da wir annehmen, dass $N_1 \ll N$, können wir Taylor-entwickeln:

$$\frac{\partial F(N, V, T)}{\partial V} = -P \quad (4.213)$$

$$\frac{\partial F(N, V, T)}{\partial N} = \mu \quad (4.214)$$

μ : chemisches Potential (freie Energie, die benötigt wird, um ein Teilchen zu addieren)

$$\rightarrow F(N - N_1, V - V_1, T) = F(N, V, T) - N_1 \mu + V_1 P \quad (4.215)$$

$$\rightarrow \frac{Z_{N_2}(V_2, T)}{Z_N(V, T)} = e^{\beta N_1 \mu - \beta P V_1} \quad (4.216)$$

$$\rightarrow \rho(p, q, N) = \frac{e^{-\beta [P V - \mu N + \mathcal{H}(p, q, N)]}}{N! h^{3N}}, \quad (4.217)$$

wobei wir den Subskript »1« weglassen, da das Restsystem »2« irrelevant ist und nur über die Temperatur T, Druck P und das chemische Potential μ definiert ist! Deshalb lassen wir auch die Teilchenzahl gegen unendlich gehen, $N \rightarrow \infty$!

Nun definieren wir die *großkanonische Zustandssumme*:

$$\mathcal{Z}(\mu, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta N \mu} Z_N(V, T) \quad (4.218)$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta N \mu} \int \frac{d^{3N} p d^{3N} q}{N! h^{3N}} e^{-\beta \mathcal{H}(p, q, N)} \quad (4.219)$$

$$\stackrel{(4.217)}{=} e^{\beta P V} \sum_{N=0}^{\infty} \int d^{3N} p d^{3N} q \rho(p, q, N) \stackrel{(4.211)}{=} e^{\beta P V} \quad (4.220)$$

Daraus folgt:

$$\ln \mathcal{Z}(\mu, V, T) = \frac{P V}{k_B T} \quad (4.221)$$

Erwartungswerte im großkanonischen Ensemble

Aus der Definition von $\mathcal{Z}(\mu, V, T)$ folgt

$$\langle N \rangle = \frac{\partial \ln \mathcal{Z}(\mu, V, T)}{\beta \partial \mu} \quad (4.222)$$

und analog zum kanonischen Ensemble:

$$\langle \mathcal{H} - \mu N \rangle = U - \mu \langle N \rangle = - \frac{\partial \ln \mathcal{Z}(\mu, V, T)}{\partial \beta} \quad (4.223)$$

Durch den Zusammenhang zwischen $\langle N \rangle$ und μ kann μ eliminiert werden und wir können so alle kanonischen Resultate bekommen, vorausgesetzt $\bar{N} \approx \langle N \rangle$! Wie groß sind also die Fluktuationen der Teilchenzahl?

Dichte-Fluktuationen im großkanonischen Ensemble

$$\frac{\partial}{\beta\partial\mu} \frac{\partial}{\beta\partial\mu} \ln \mathcal{Z}(\mu, V, T) = \frac{\partial}{\beta\partial\mu} \frac{\partial}{\beta\partial\mu} \ln \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta N\mu} Z_N(V, T) \quad (4.224)$$

$$= \frac{\partial}{\beta\partial\mu} \frac{\sum_{N=0}^{\infty} N e^{\beta N\mu} Z_N(V, T)}{\sum_{N'=0}^{\infty} e^{\beta N'\mu} Z_{N'}(V, T)} \quad (4.225)$$

$$= \frac{\sum_{N=0}^{\infty} N^2 e^{\beta N\mu} Z_N(V, T)}{\sum_{N'=0}^{\infty} e^{\beta N'\mu} Z_{N'}(V, T)} - \left(\frac{\sum_{N=0}^{\infty} N e^{\beta N\mu} Z_N(V, T)}{\sum_{N'=0}^{\infty} e^{\beta N'\mu} Z_{N'}(V, T)} \right)^2 \quad (4.226)$$

$$= \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 \stackrel{(4.222)}{=} \frac{\partial \langle N \rangle}{\beta\partial\mu} \Big|_{T, V} \quad (4.227)$$

$$\stackrel{(4.221)}{=} k_B T V \frac{\partial^2 P}{\partial \mu^2} \Big|_{T, V} = \mathcal{O}(N) \stackrel{\text{s.u.}}{=} \frac{\langle N \rangle^2 k_B T \kappa_T}{V} \quad (4.228)$$

Da V extensiv ist und damit $V \propto \langle N \rangle$ ist, folgt

$$\sqrt{\frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle^2}} \propto \frac{1}{\sqrt{\langle N \rangle}}. \quad (4.229)$$

Wir sehen also, dass die Teilchenzahlschwankungen für $N \rightarrow \infty$ gegen Null gehen. Das heißt, dass im thermodynamischen Limes, $\langle N \rangle \rightarrow \infty$, kanonisches und großkanonisches Ensemble äquivalent sind.

Die Verknüpfung von $\ln Z_{\bar{N}}$ und $\ln \mathcal{Z}$ geschieht über eine Legendre-Transformation.

Daraus folgt:

$$\mathcal{Z}(\mu, V, T) = \sum_N e^{\beta N\mu} Z_N(V, T) \approx e^{\beta \bar{N}\mu} Z_{\bar{N}}(V, T) \quad (4.230)$$

$$\rightarrow \ln Z_{\bar{N}} \approx -\beta \bar{N}\mu + \ln \mathcal{Z} \quad (4.231)$$

Übergang großkanonisch \rightarrow kanonisch

Aus (4.231) folgt:

$$d(k_B T \ln \mathcal{Z}(\mu, V, T)) = Nd\mu + PdV + SdT \quad (4.232)$$

Legendre-Transformation:

$$d(N\mu - k_B T \ln \mathcal{Z}(\mu, V, T)) = \mu dN - PdV - SdT = dF(N, V, T) \quad (4.233)$$

Berechnung von $\partial^2 P / \partial \mu^2$

Tatsächlich sollte die freie Energie eine extensive Größe sein, also sich als

$$F(N, V, T) = Nf(v, T), \quad v = \frac{V}{N}, \quad (4.234)$$

schreiben lassen.

Es gilt

- intensive Größen: Verdopplung der Systemgröße \rightarrow Größe bleibt gleich (μ, P, T)
- extensive Größen: Verdopplung der Systemgröße \rightarrow Größe verdoppelt sich (N, V, S)

und oben tauchen nur Produkte des Typs extensiv \cdot intensiv auf!

Mit

$$\frac{\partial}{\partial N} = \frac{\partial v}{\partial N} \frac{\partial}{\partial v} = -\frac{V}{N^2} \frac{\partial}{\partial v} = -\frac{v}{N} \frac{\partial}{\partial v} \quad (4.235)$$

$$\frac{\partial}{\partial V} = \frac{\partial v}{\partial V} \frac{\partial}{\partial v} = \frac{1}{N} \frac{\partial}{\partial v} \quad (4.236)$$

haben wir:

$$\mu = \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T,V} = f(v, T) - v \left. \frac{\partial f(v, T)}{\partial v} \right|_T \quad (4.237)$$

$$P = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T,N} = - \left. \frac{\partial f(v, T)}{\partial v} \right|_T \quad (4.238)$$

$$\rightarrow \left. \frac{\partial \mu}{\partial v} \right|_T = -v \left. \frac{\partial^2 f(v, T)}{\partial v^2} \right|_T, \quad \left. \frac{\partial P}{\partial v} \right|_T = - \left. \frac{\partial^2 f(v, T)}{\partial v^2} \right|_T \quad (4.239)$$

$$\rightarrow \left. \frac{\partial \mu}{\partial v} \right|_T = v \left. \frac{\partial P}{\partial v} \right|_T \quad (4.240)$$

$$\rightarrow \left. \frac{\partial P}{\partial \mu} \right|_T = \left. \frac{\partial v}{\partial \mu} \frac{\partial P}{\partial v} \right|_T = \frac{1}{v} \quad (4.241)$$

$$\rightarrow \left. \frac{\partial^2 P}{\partial \mu^2} \right|_T = \left. \frac{\partial (1/v)}{\partial \mu} \right|_T = - \frac{1}{v^2} \left. \frac{\partial v}{\partial \mu} \right|_T = - \frac{\partial v}{v^3 \partial P} \Big|_T \quad (4.242)$$

Und daraus folgt:

$$\left. \frac{\partial^2 P}{\partial \mu^2} \right|_{T,V} = - \frac{N^2}{V^3} \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_{T,N} \quad (4.243)$$

Damit haben wir

$$\frac{\langle N^2 \rangle}{\langle N \rangle^2} - 1 = \frac{k_B T \kappa_T}{V}, \quad (4.244)$$

mit

$$\kappa_T = - \left. \frac{\partial V}{V \partial P} \right|_{T,N} \quad \text{isothermale Kompressibilität} \quad (4.245)$$

κ_T ist eine endliche Größe (außer an Phasenübergängen) und damit sind Dichtefluktuationen vernachlässigbar klein!

4.12 Ideales Gas im großkanonischen Ensemble

kanonisch:

Für die Zustandssumme gilt:

$$Z(N, V, T) = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda_t^3} \right)^N \quad (4.246)$$

Daraus berechnet sich die Freie Energie zu:

$$F(N, V, T) = -k_B T \ln Z(N, V, T) = k_B T N \ln \left(\frac{N \lambda_t^3}{V} \right) - k_B T N \quad (4.247)$$

In der Tat ist

$$\frac{F(N, V, T)}{N} = f(v, T), \quad v = \frac{V}{N}, \quad (4.248)$$

also extensiv, wie angenommen! Aus $dF = \mu dN - PdV - SdT$ folgt:

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial N} = k_B T \ln \left(\frac{N \lambda_t^3}{V} \right) \rightarrow N = \frac{V}{\lambda_t^3} e^{\mu/k_B T} \quad (4.249)$$

großkanonisch:

Hier ist die Zustandssumme durch

$$\mathcal{Z}(\mu, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta N \mu} Z(N, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{(e^{\beta \mu} V / \lambda_t^3)^N}{N!} = \exp \left(e^{\beta \mu} \frac{V}{\lambda_t^3} \right) \quad (4.250)$$

gegeben.

Beim letzten Schritt wurde $\sum_{N=0}^{\infty} x^N / N! = e^x$ benutzt. Weiterhin haben wir die Zustandsgleichung

$$\frac{PV}{k_B T} = e^{\beta \mu} \frac{V}{\lambda_t^3} = \ln \mathcal{Z}(\mu, V, T) \quad (4.251)$$

und erhalten in Übereinstimmung mit (4.249)

$$N = \frac{\partial \ln \mathcal{Z}(\mu, V, T)}{\beta \partial \mu} = e^{\beta \mu} \frac{V}{\lambda_t^3}. \quad (4.252)$$

Kombination der Gleichung (4.251) mit (4.252) ergibt die kanonische Zustandsgleichung:

$$\rightarrow PV = N k_B T \quad \text{OK} \quad (4.253)$$

Zum Schluss betrachten wir noch die freie Energie (aus (4.231)):

$$F(N, V, T) = N \mu - k_B T \ln \mathcal{Z}(\mu, V, T) \quad (4.254)$$

$$= N \mu - k_B T e^{\beta \mu} \frac{V}{\lambda_t^3} \quad (4.255)$$

$$= N k_B T \ln \frac{N \lambda_t^3}{V} - k_B T N \quad \text{OK} \quad (4.256)$$

4.13 Chemische Reaktionen im großkanonischen Ensemble

Betrachte wieder eine Reaktion $A \rightleftharpoons B, N_A, N_B, V, T$. Dann erhalten wir für die großkanonische Zustandssumme:

$$\mathcal{Z}(\mu, \Delta\mu, V, T) = \sum_{N_A=0}^{\infty} \sum_{N_B=0}^{\infty} e^{\beta N_A \mu} e^{\beta N_B (\mu + \Delta\mu)} Z(N_A, V, T) Z(N_B, V, T) \quad (4.257)$$

Mit $Z(N, V, T) = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda_t^3} \right)^N$ folgt:

$$\mathcal{Z}(\mu, \Delta\mu, V, T) = \sum_{N_A=0}^{\infty} \frac{1}{N_A!} \left(e^{\beta\mu} \frac{V}{\lambda_t^3} \right)^{N_A} \sum_{N_B=0}^{\infty} \frac{1}{N_B!} \left(e^{\beta(\mu+\Delta\mu)} \frac{V}{\lambda_t^3} \right)^{N_B} \quad (4.258)$$

$$= \exp \left(e^{\beta\mu} \frac{V}{\lambda_t^3} + e^{\beta(\mu+\Delta\mu)} \frac{V}{\lambda_t^3} \right) = \exp \left(e^{\beta\mu} \frac{V}{\lambda_t^3} (1 + e^{\beta\Delta\mu}) \right) \quad (4.259)$$

Damit können wir den Erwartungswert der Gesamtteilchenzahl zu

$$\langle N_A + N_B \rangle = \frac{\partial \ln \mathcal{Z}(\mu, \Delta\mu, V, T)}{\beta \partial \mu} = e^{\beta\mu} \frac{V}{\lambda_t^3} (1 + e^{\beta\Delta\mu}) \quad (4.260)$$

berechnen.

Und die Erwartungswerte der Teilchenzahlen N_A und N_B erhalten wir wie folgt:

$$\langle N_B \rangle = \frac{\partial \ln \mathcal{Z}(\mu, \Delta\mu, V, T)}{\beta \partial \Delta\mu} = e^{\beta(\mu+\Delta\mu)} \frac{V}{\lambda_t^3} \rightarrow \langle N_A \rangle = e^{\beta\mu} \frac{V}{\lambda_t^3} \quad (4.261)$$

Daraus folgt:

$$\frac{\langle N_B \rangle}{\langle N_A \rangle} = e^{\beta\Delta\mu} \quad (4.262)$$

Wie wohl auch schon vorher klar war, entspricht $\Delta\mu$ also der Reaktionsenergie E_{AB} aus 4.10.

4.14 Highlights Kapitel 4

Kanonische Zustandssumme:

$$Z(T, V, N) = \sum_i e^{-\beta \mathcal{H}(i)} \quad (4.263)$$

Hier läuft die Summe über alle *distinkten* Zustände, diskret oder kontinuierlich.

(Helmholtz) freie Energie:

$$F(T, V, N) = -k_B T \ln Z(T, V, N) \quad (4.264)$$

Entropie:

$$S = k_B \ln \Gamma = k_B \ln(\omega \Delta) \approx k_B \ln \omega \quad (4.265)$$

Γ ist das Phasenraumvolumen und $\omega(E)$ ist die Zustandsdichte.

Innere Energie:

$$U = \langle \mathcal{H} \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \quad (4.266)$$

$$F = U - TS \quad (4.267)$$

$$U = \frac{\partial F/T}{\partial 1/T} = F - T \frac{\partial F}{\partial T} \quad (4.268)$$

$$\rightarrow S = -\frac{\partial F}{\partial T} \quad (4.269)$$

Energiefluktuationen:

$$\left\langle \frac{\mathcal{H}^2}{N^2} \right\rangle - \left\langle \frac{\mathcal{H}}{N} \right\rangle^2 = \frac{k_B T^2 (C_V/N)}{N}; \quad \frac{C_V}{N} = \text{spezifische Wärme (intensiv)} \quad (4.270)$$

$$dS = \frac{dQ}{T} \text{ exaktes Differential, } \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -P \quad (4.271)$$

$$\rightarrow dU = TdS - PdV; \quad U(S, V) \text{ Potential mit } \frac{\partial U}{\partial S} = T, \quad \frac{\partial U}{\partial V} = -P \quad (4.272)$$

$$dF = -SdT - PdV; \quad F(T, V) \text{ Potential mit } \frac{\partial F}{\partial T} = -S, \quad \frac{\partial F}{\partial V} = -P \quad (4.273)$$

$$\text{ideales Gas } PV = k_B T N = \frac{2}{3} U \text{ (monoatomar)} \quad (4.274)$$

$$\text{Gleichverteilung } U = \frac{f}{2} k_B T, \text{ } f \text{ Freiheitsgrade} \quad (4.275)$$

$$\text{Wärmekapazität } C_V = \frac{f}{2} k_B \quad (4.276)$$

Großkanonische Zustandssumme:

$$\mathcal{Z}(\mu, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta N \mu} Z(N, V, T) = e^{PV/k_B T} \quad (4.277)$$

Partikelfluktuationen:

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = k_B T V \left. \frac{\partial^2 P}{\partial \mu^2} \right|_{T, V} = \frac{\langle N^2 \rangle}{V} k_B T \kappa_T \quad (4.278)$$

$$\text{Mit } \langle N \rangle = \frac{\partial \ln \mathcal{Z}(\mu, V, T)}{\beta \partial \mu}.$$

mikrokanonisch = kanonisch = großkanonisch im thermodynamischen Limes!

5 Klassische Thermodynamik

5.1 Begriffe

- Ein *thermodynamisches System* ist ein makroskopisches System mit vielen Freiheitsgraden (also fast jedes System)
- *Thermodynamische Parameter* sind messbare Größen, die ein thermodynamisches System charakterisieren, wie z.B. Druck P , Volumen V , Temperatur T , Magnetisierung M , Magnetfeld H , usw.
- Ein *thermodynamischer Zustand* ist charakterisiert durch die Angabe von Werten für alle thermodynamischen Parameter
- *Thermodynamisches Gleichgewicht* herrscht, wenn sich die thermodynamischen Parameter nicht mit der Zeit ändern (typischerweise: thermodynamischer Zustand im Gleichgewicht).
- Die *Zustandsgleichung* ist eine Gleichung, die die thermodynamischen Parameter funktional verknüpft. Seien z.B. V, P, T die thermodynamischen Parameter, dann ist die Zustandsgleichung $f(P, V, T) = 0$, was sich auch schreiben lässt als $P = f_1(V, T)$ oder $V = f_2(P, T)$ oder $T = f_3(P, V)$. Die Anzahl der frei einstellbaren thermodynamischen Parameter geht um eins runter. Im obigen Beispiel entspricht die Zustandsgleichung einer Fläche im 3-dim (P, V, T) -Raum.
- Eine *thermodynamische Transformation* entspricht einer Änderung des Systemzustandes. Bei einem Gleichgewichtszustand tritt eine Änderung nur bei Änderung eines äußeren Parameters auf!
- Bei einer *quasi-statischen* Transformation werden die äußeren Parameter so langsam geändert, dass das System zu jedem Zeitpunkt im (oder sehr nahe am) Gleichgewicht ist! Die quasi-statische Transformation ist *reversibel*, wenn sie umgekehrt werden kann durch Rückspulen der äußeren Parametervariation (Nicht jede quasi-statische Transformation ist reversibel!).
- *Arbeit* ist die makroskopische Energieänderung, die vom System geleistete Arbeit $dW = PdV - HdM + \sigma dA + \tau dL + \dots$

- *Wärme* ist, was bei einer Temperaturerhöhung eines Systems ohne Arbeitsverrichtung aufgenommen wird. Kleine Temperaturerhöhung $\Delta T \rightarrow$ kleine Wärmemenge aufgenommen $\Delta Q \rightarrow$ *Wärmekapazität* $C' = \frac{\Delta Q}{\Delta T}$ (hängt ab von Rahmenbedingungen, konstanter Druck, konstantes Volumen, etc.)
- Ein *Wärmereservoir* ist ein so großes Reservoir, dass es bei Abgabe oder Aufnahme von einer endlichen Wärmemenge nicht die Temperatur ändert (analog dazu: *Teilchenreservoir* \rightarrow chemisches Potential)
- Ein *isoliertes oder abgeschlossenes System* tauscht weder Energie noch Teilchen mit der Umwelt aus. Ein *thermisch isoliertes System* tauscht keine Wärme und keine Teilchen aus, kann aber Arbeit verrichten. Eine thermodynamische Transformation eines thermisch isolierten Systems heißt *adiabatische Zustandsänderung*. Ein *geschlossenes System* tauscht mit seiner Umwelt Energie aus, aber keine Teilchen. Ein *offenes System* tauscht Energie und Teilchen aus.
- *Mikrokanonisches Ensemble*: N und E fest. *Kanonisches Ensemble*: N und T fest, E im Mittel bestimmt. *Großkanonisches Ensemble*: μ und T fest, E und N im Mittel bestimmt.
- Ein thermodynamischer Parameter ist *extensiv*, wenn er proportional zu der Stoffmenge oder Systemgröße ist, z.B.: V, N, E, S, F, \dots . Er ist *intensiv*, wenn er unabhängig von der Stoffmenge ist, z.B.: P, μ, T . Das Produkt aus einem intensiven Parameter und einem extensiven Parameter ist intensiv.
- Das *ideale Gas* ist eine wichtige Idealisierung eines realen Gases, bei dem die intermolekularen Wechselwirkungen vernachlässigt werden. Alle Gase verhalten sich bei genügender Verdünnung wie ideale Gase (asymptotisches Verhalten). $\frac{PV}{N} = \text{const}$ ist das *Boyle-Mariottesche Gesetz*.
- Mit der Zustandsgleichung kann man die *absolute Temperaturskala definieren* $PV = Nk_B T$ wobei $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{JK}^{-1}$ die *Boltzmann-Konstante* ist.
- Ein Mol eines Stoffes enthält $N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$ *Moleküle*
- Die *Gaskonstante* $R = k_B N_A = 8.3 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}$

5.2 Hauptsätze

0. Zwei Systeme im Wärmekontakt haben im Gleichgewicht die gleiche Temperatur (oder: Ist System A mit B im Gleichgewicht, und System B mit C, so ist auch A mit C im Gleichgewicht, usw.)

1. In jedem abgeschlossenen System ist die Gesamtenergie konstant (oder $dU = \delta Q - \delta W$ ist ein exaktes/vollständiges Differential). δQ ist die vom System aufgenommene Wärme und δW ist die vom System geleistete Arbeit.

2. In einem thermisch isolierten System nimmt die Entropie nicht ab ($S = k_B \ln \Omega$, und Ω ist das Volumen im Phasenraum im mikrokanonischen Ensemble. Der wahrscheinlichste Zustand hat maximales Phasenraumvolumen und dominiert wegen des Gesetzes der großen Zahlen alle anderen Zustände).

$$\Delta S = S_f - S_i \geq 0 \quad (5.1)$$

3. Die Entropie jedes Systems strebt für $T \rightarrow 0$ gegen eine universelle Konstante S_0 . (quantenmechanischer Ursprung!)

Diese Hauptsätze sind vom Experiment abgeleitete phänomenologische Regeln. Sie beschreiben die Thermodynamik fast vollständig!

5.2.1 Erläuterung vom 1. Hauptsatz

Beispiel: Geleistete Arbeit eines Systems

Der Druck ist $Druck = \frac{Kraft}{Fläche}$ woraus folgt, dass die Arbeit sich zu

$$Arbeit = Kraft \cdot Weg = Druck \cdot Fläche \cdot Weg = Druck \cdot Volumenaenderung, \quad (5.2)$$

$$\Delta W = P \Delta V \quad (5.3)$$

berechnet.

Hierbei ist wichtig, dass der Druck konstant bleibt während der Volumenänderung! Die geleistete Arbeit ist aber keine Zustandsgröße. Betrachte dazu die Expansion eines Gases in Abbildung 5.1.

Beachte: Nicht quasi-statische Zustandsänderungen können im PV-Diagramm nicht beschrieben werden!

Beim 2. Weg, der isothermalen Dekompression eines idealen Gases (*quasi-statisch*), gilt:

$$PV = k_B TN = c \rightarrow P = \frac{c}{V} \quad \text{und} \quad c = P_1 V_1 = P_2 V_2 \quad (5.4)$$

Betrachten wir nun die jeweilige Arbeit, die beim Durchlaufen der drei Wege verrichtet wird (Die Temperatur ist dabei variabel, aber i.M. uninteressant.):

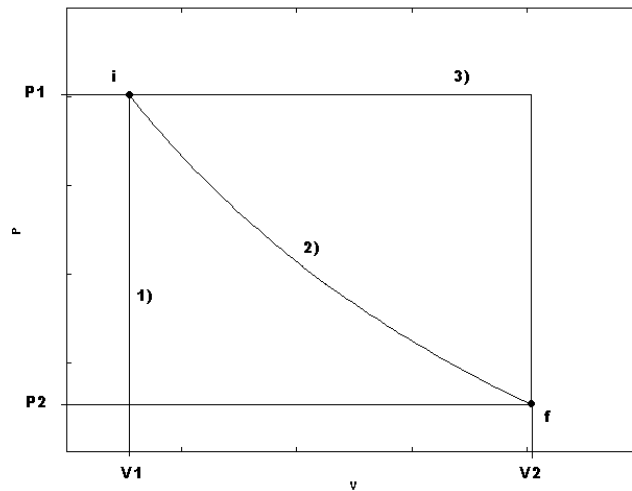


Abbildung 5.1: Expansion eines Gases

$$W_1 = P_2(V_2 - V_1) \quad (5.5)$$

$$W_3 = P_1(V_2 - V_1) \quad (5.6)$$

Hier ist der genaue Mechanismus irrelevant i.M.!

$$W_2 = \int_{V_1}^{V_2} P(V)dV = c \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = c(\ln V_2 - \ln V_1) = c \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (5.7)$$

Da die jeweilige Arbeit der jeweiligen Fläche unter der Kurve entspricht, gilt:

$$W_3 \geq W_2 \geq W_1 \quad (5.8)$$

Wird aber ein System thermisch isoliert, wird die Arbeitsdifferenz zu einem exakten Differential:

$$dQ = 0 \rightarrow dU = -dW \quad (5.9)$$

Anders ausgedrückt, wird im obigen Beispiel auch gezeigt, dass $Q(f) - Q(i)$ vom Pfad abhängt, da

$$U(f) - U(i) = \int_i^f dQ - \int_i^f dW. \quad (5.10)$$

5.2.2 Beispiel zum zweiten Hauptsatz

Wie gezeigt wurde, ist die Entropie eine Zustandsgröße, deren exaktes Differential gegeben ist durch:

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (5.11)$$

Für eine quasi-statische (reversible) Zustandsänderung gilt also:

$$S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{dQ}{T} \quad (5.12)$$

Für eine beliebige Zustandsänderung gilt:

$$S(B) - S(A) \geq \int_A^B \frac{dQ}{T} \rightarrow \text{adiabatische Änderung } S(B) - S(A) \geq 0 \quad (5.13)$$

5.3 Reversible versus irreversible Expansion eines idealen Gases

Betrachte ein System, das von einem Wärmereservoir mit der Temperatur T umgeben ist. Variiere P so langsam, dass die Expansion infinitesimal langsam (=reversibel) abläuft! Die innere Energie des idealen Gases ist $U = \frac{3}{2}Nk_B T$ und damit konstant!

$$\rightarrow \Delta Q = \Delta W = \int_{V_i}^{V_f} PdV, \quad PV = Nk_B T \quad (5.14)$$

$$\rightarrow \Delta Q = Nk_B T \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = Nk_B T \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (5.15)$$

Für die Entropieänderung gilt:

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_i^f \frac{dQ}{T} = \frac{\Delta Q}{T} = Nk_B \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (5.16)$$

Das Reservoir nimmt die Wärmemenge $-\Delta Q$ auf, also

$$(\Delta S)_{Res} = -Nk_B \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (5.17)$$

Damit gilt

$$\Delta S + (\Delta S)_{Res} = 0 \quad (5.18)$$

und die geleistete Arbeit ist $\Delta W = T\Delta S$.

Freie Expansion

Betrachte das in Abbildung 5.2 dargestellte System.

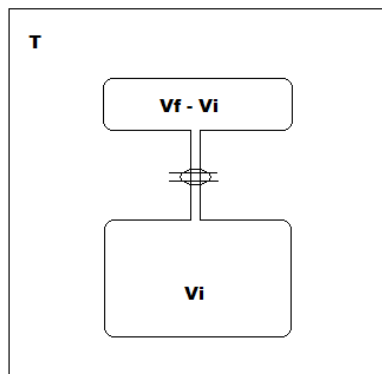


Abbildung 5.2: Freie Expansion eines Gases

Das ideale Gas leistet nun *keine* Arbeit beim Expandieren von $V_i \rightarrow V_f$. Es gilt weiterhin:

$$U_f - U_i = 0, \Delta W = 0, \rightarrow \Delta Q = 0 \quad (5.19)$$

Das Reservoir liefert keine Wärme und darum $(\Delta S)_{Res} = 0$. Aber $\Delta S = Nk_B \ln \frac{V_f}{V_i}$ da die Entropie eine Zustandsfunktion ist und nicht davon abhängt, wie man von i nach f geht!

$$\rightarrow \Delta S + (\Delta S)_{Res} = Nk_B \ln \frac{V_f}{V_i} = (\Delta S)_{tot} > 0 \quad (5.20)$$

Tatsächlich entspricht dieser Gesamtentropiezuwachs der maximal leistbaren Arbeit/ T im reversiblen Fall!

Beachte: Im PV-Diagramm ist die freie Expansion nicht darstellbar! Selbst wenn sie quasi-statisch verläuft.

5.4 Folgerungen aus dem 2. Hauptsatz

Betrachte

$$\dot{d}Q = dU + \dot{d}W \quad (5.21)$$

im P, V, T -Ensemble. Nun wählen wir beliebige Paare aus P, V, T als freie Parameter. Dabei gilt $dW = PdV$. Wir erhalten:

$$U = U(P, V) \rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V dP + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P dV \quad (5.22)$$

$$\rightarrow \dot{d}Q = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V dP + \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P\right] dV \quad (5.23)$$

$$U = U(P, T) \rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT, \quad dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT \quad (5.24)$$

$$\rightarrow \dot{d}Q = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right] dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\right] dP \quad (5.25)$$

$$U = U(V, T) \rightarrow \dot{d}Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right] dV \quad (5.26)$$

Daraus folgt:

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial(U + PV)}{\partial T}\right)_P = C_P \quad (5.27)$$

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V \quad (5.28)$$

Nun setze $dS = \frac{dQ}{T}$ in (5.26) ein:

$$dS = \frac{C'_V}{T} dT + \frac{1}{T} \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right] dV \quad (5.29)$$

Da dS ein vollständiges Differential ist, folgt:

$$\left(\frac{\partial}{\partial V} \frac{C'_V}{T}\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{P}{T} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right]\right)_V \quad (5.30)$$

$$\Leftrightarrow \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - \frac{P}{T^2} - \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} \quad (5.31)$$

$$\rightarrow \left(P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right) \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (5.32)$$

Daraus erhalten wir nun

$$TdS = C'_V dT + T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV \quad (5.33)$$

und analog dazu aus (5.25)

$$TdS = C'_P dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP. \quad (5.34)$$

Folgende Konstanten charakterisieren ein Gas:

Koeffizient der isobaren thermalen Expansion $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ (5.35)

Typischerweise größer 0, aber nicht immer (H_2O für $T < 4^\circ C$)

Koeffizient der isothermalen Kompressibilität $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T > 0$ (sonst Instabilität) (5.36)

Koeffizient der adiabatischen Kompressibilität $\kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S > 0$ (5.37)

Aber wie können wir $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$ einfach ausdrücken? Mit der Kettenregel erhalten wir:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP \quad (5.38)$$

$$\rightarrow dP = \frac{dV}{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} - \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT}{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} \quad (5.39)$$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} = \frac{\alpha}{\kappa_T} \quad (5.40)$$

Somit erhalten wir aus (5.33) und (5.34):

$$TdS = C'_V dT + \frac{\alpha T}{\kappa_T} dV \quad (5.41)$$

$$TdS = C'_P dT - \alpha TV dP \quad (5.42)$$

Setze nun (5.33) und (5.34) gleich,

$$(C'_P - C'_V) dT = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV + T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP, \quad (5.43)$$

und wähle (P, V) als unabhängige Variablen. Mit

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV \quad (5.44)$$

folgt dann

$$\rightarrow \left[(C'_P - C'_V) \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \right] dV + \left[(C'_P - C'_V) \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right] dP = 0. \quad (5.45)$$

Da V und P unabhängige Variablen sind, müssen die Koeffizienten getrennt verschwinden. Daraus folgt

$$C'_P - C'_V = T \frac{(\partial P / \partial T)_V}{(\partial T / \partial V)_P} = -T \frac{(\partial V / \partial T)_P^2}{(\partial V / \partial P)_T} = \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T} \geq 0, \quad (5.46)$$

wobei die Kettenregel $\left((\partial P / \partial T)_V = -\frac{(\partial V / \partial T)_P}{(\partial V / \partial P)_T}\right)$ benutzt wurde.

Nochmal zurück zu (5.33) und (5.34). Für einen adiabatischen Prozess gilt $dS = 0$. Daraus folgt:

$$C_V = -T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S \quad (5.47)$$

$$C_P = T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S \quad (5.48)$$

$$\rightarrow \frac{C_P}{C_V} = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S}{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S} = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S \quad (5.49)$$

Hier wurde im letzten Schritt

$$\frac{\partial}{\partial V} P(V, S) = \frac{\partial P(T(V, S), S)}{\partial V} = \frac{\partial P(T, S)}{\partial T} \frac{\partial T(V, S)}{\partial V} = \frac{(\partial P / \partial T)_S}{(\partial V / \partial T)_S} \quad (5.50)$$

benutzt. Nun benutze wieder die Kettenregel:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} \quad (5.51)$$

$$\rightarrow \frac{C_P}{C_V} = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \frac{\kappa_T}{\kappa_S} \quad (5.52)$$

Jetzt kombiniere (5.46) und (5.52):

$$C_V \left(\frac{\kappa_T}{\kappa_S} - 1 \right) = \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T} \rightarrow C_V = \frac{TV\alpha^2\kappa_S}{\kappa_T(\kappa_T - \kappa_S)} \quad (5.53)$$

$$C_P \left(1 - \frac{\kappa_S}{\kappa_T} \right) = \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T} \rightarrow C_P = \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T - \kappa_S} \quad (5.54)$$

Fazit: Eine Reihe von Beziehungen zwischen experimentell messbaren Größen kann hergeleitet werden!

5.5 Thermodynamische Potentiale, Maxwell-Beziehungen

Das Differential der inneren Energie $U(S, V)$ lässt sich schreiben als $dU = TdS - PdV$. Daraus folgt

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -P \quad (5.55)$$

und da $\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}$ folgt weiterhin:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V \quad (5.56)$$

Die Helmholtz freie Energie ist definiert als $F = U - TS$, woraus sich deren Differential zu

$$dF = -PdV - SdT \quad (5.57)$$

ergibt. Also ist F eine Funktion von V und T , $F = F(V, T)$. Somit erhalten wir:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (5.58)$$

Außerdem ergibt sich für die Enthalpie

$$H = U + PV \rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P \quad (5.59)$$

und für die (Gibbs) freie Enthalpie

$$G = U + PV - TS \rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T. \quad (5.60)$$

5.6 Adiabatische versus isotherme Expansion eines idealen Gases

Aus Gleichung (5.33) folgt für einen adiabatischen Prozess

$$dQ = C'_V dT + T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV = 0. \quad (5.61)$$

Für das ideale Gas gilt $P = \frac{Nk_B T}{V}$ und damit

$$T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = P. \quad (5.62)$$

Somit erhalten wir für einen adiabatischen Prozess eines idealen Gases:

$$C'_V dT + PdV = 0 \quad (5.63)$$

$$\rightarrow C'_V dT + Nk_B T \frac{dV}{V} = 0 \quad (5.64)$$

$$\rightarrow \frac{dT}{T} + \frac{Nk_B}{C'_V} \frac{dV}{V} = 0 \quad (5.65)$$

Bilde das erste Integral:

$$\int_{T_0}^{T_1} \frac{dT}{T} = -\frac{Nk_B}{C'_V} \int_{V_0}^{V_1} \frac{dV}{V} = \ln \frac{T_1}{T_0} = -\frac{Nk_B}{C'_V} \ln \frac{V_1}{V_0} \quad (5.66)$$

$$\rightarrow \ln \left[\frac{T_1}{T_0} \cdot \left(\frac{V_1}{V_0}\right)^{\frac{Nk_B}{C'_V}} \right] = 0 \quad (5.67)$$

$$\rightarrow \frac{T_1}{T_0} \cdot \left(\frac{V_1}{V_0}\right)^{\frac{Nk_B}{C'_V}} = 1 \quad (5.68)$$

$$\leftrightarrow TV^{\frac{Nk_B}{C'_V}} = \text{const} \quad (5.69)$$

Mit $T = \frac{VP}{Nk_B}$ folgt daraus:

$$PV^{1+\frac{Nk_B}{C_V}} = \text{const} \quad (5.70)$$

Mit $C'_P = C'_V + Nk_B$ und $\gamma = \frac{C'_P}{C'_V} = \frac{C_P}{C_V}$ folgt daraus

$$PV^\gamma = \text{const} \quad (5.71)$$

und wir erhalten

$$P = cV^{-\gamma} \quad (5.72)$$

und

$$TV^{\gamma-1} = \text{const} . \quad (5.73)$$

Da $\gamma > 1$ ist, fallen die adiabatischen PV schneller ab als die isothermen!

Betrachte noch folgende Zahlenwerte:

$$\text{monoatomar: } \frac{C_P}{C_V} = \frac{5/2}{3/2} = \frac{5}{3} \quad (5.74)$$

$$\text{diatomar: } \frac{C_P}{C_V} = \frac{7/2}{5/2} = \frac{7}{5} \quad (5.75)$$

5.7 Extremaleigenschaft von thermodynamischen Potentialen

1. Für ein abgeschlossenes System gilt, dass die Entropie nur zunehmen kann, also $\Delta S \geq 0$. Das bedeutet, dass im Gleichgewicht die Entropie maximal ist

$$S \leq S_{\max}. \quad (5.76)$$

Man kann also den Gleichgewichtszustand in einem abgeschlossenen System dadurch erhalten, dass man die Entropie maximiert.

Beispiel:

Betrachte ein System, bestehend aus zwei Teilsystemen, die Energie und Volumen austauschen können:

$$S(U_1, U_2, V_1, V_2) = S_1(U_1, V_1) + S_2(U_2, V_2), \quad \text{mit } U = U_1 + U_2, V = V_1 + V_2 \quad (5.77)$$

$$\frac{\partial S}{\partial U_1} = \frac{\partial S_1}{\partial U_1} + \frac{\partial S_2}{\partial U_1} = \frac{\partial S_1}{\partial U_1} + \frac{\partial U_2}{\partial U_1} \frac{\partial S_2}{\partial U_2} = \frac{\partial S_1}{\partial U_1} - \frac{\partial S_2}{\partial U_2} \quad (5.78)$$

Analog folgt:

$$\frac{\partial S}{\partial V_1} = \frac{\partial S_1}{\partial V_1} - \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \quad (5.79)$$

Der 1. Hauptsatz lässt sich nach der Entropie umstellen: $dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV$. Damit folgt:

$$\Rightarrow \frac{\partial S}{\partial U_1} = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \quad \text{und} \quad \frac{\partial S}{\partial V_1} = \frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \quad (5.80)$$

Liegt ein Maximum vor, gilt $\frac{\partial S}{\partial U_1} = 0$ und $\frac{\partial S}{\partial V_1} = 0$ und damit $T_1 = T_2$ und $\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \Rightarrow P_1 = P_2$. Dies gilt für den Fall, dass sowohl die Wand verschiebbar ist (V_1 variabel), als auch für Wärme durchlässig ist (U_1 variabel!).

(Es kann auch nur einer oder keiner dieser Parameter frei sein (=Zwangsbedingung)).

Achtung: $U = \text{konst.}$ entspricht nicht dem Fall einer wärmedurchlässigen Wand.)

Betrachten wir nun die zweite Ableitung der Entropie:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U_1^2} = \frac{\partial^2 S_1}{\partial U_1^2} + \frac{\partial^2 S_2}{\partial U_1^2} = \frac{\partial(1/T_1)}{\partial U_1} \Big|_{V_1} + \frac{\partial(1/T_2)}{\partial U_2} \Big|_{V_2} \quad (5.81)$$

$$= -\frac{1}{T_1^2} \frac{\partial T_1}{\partial U_1} \Big|_{V_1} - \frac{1}{T_2^2} \frac{\partial T_2}{\partial U_2} \Big|_{V_2} < 0 \quad \text{für Stabilität} \quad (5.82)$$

Mit $C'_V = \partial U / \partial T \Big|_V$ wird daraus

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U_1^2} = -\frac{1}{T_1^2 C'_{V_1}} - \frac{1}{T_2^2 C'_{V_2}} < 0 \quad \text{OK für } C'_V > 0! \quad (5.83)$$

2. Für ein thermisch isoliertes System gilt genauso

$$\Delta S \geq 0 \rightarrow S_{eq} = S_{max} \quad (5.84)$$

und aus dem 1. Hauptsatz $\Delta Q = \Delta W + \Delta U = 0$ folgt:

$$\Delta W = -\Delta U \quad (5.85)$$

Das heißt, die von einem thermisch isolierten System verrichtete Arbeit entspricht der Änderung der inneren Energie.

3. System bei konstanter Temperatur:

Betrachte ein System mit Volumen V , das von einem Wärmereservoir umgeben ist. Dann ist die Änderung der Gesamtentropie gegeben durch die Änderung der Entropie des Systems und der Entropie des Reservoirs,

$$\Delta S_{tot} = \Delta S + \Delta S_{res} \quad (5.86)$$

und aus dem zweiten Hauptsatz folgt

$$\Delta S_{tot} \geq 0. \quad (5.87)$$

Bei dem zu betrachtenden Prozess adsorbiere das System die Wärmemenge ΔQ und das Reservoir die Wärmemenge $-\Delta Q$, also

$$\Delta S_{res} = -\frac{\Delta Q}{T} \quad \text{außerdem } \Delta Q = \Delta U + \Delta W \quad (5.88)$$

Hier ist ΔU die Änderung der inneren Energie des Systems und ΔW die verrichtete Arbeit. Damit können wir

$$\Delta S_{tot} = \Delta S - \frac{\Delta Q}{T} = \frac{T\Delta S - (\Delta U + \Delta W)}{T} \underset{T=const}{=} \frac{\Delta(TS - U) - \Delta W}{T} \quad (5.89)$$

schreiben, was zu

$$\Delta S_{tot} = \frac{-\Delta F - \Delta W}{T} \geq 0 \quad (5.90)$$

wird.

Daraus folgt nun:

$$\Delta W \leq -\Delta F \quad (5.91)$$

Also ist die Arbeit, die in einem isothermen Prozess verrichtet wird, im Allgemeinen kleiner als die Änderung der freien Energie. Die *maximale Arbeit* (für einen reversiblen Prozess natürlich) entspricht gerade der *freien Energie*! Daher kommt auch der Name »freie Energie«. Wir haben also:

$$\Delta W_{rev} = -\Delta F = -\Delta U + T\Delta S \quad (5.92)$$

Da ΔS typischerweise zunimmt für $\Delta V > 0$, ist die so geleistete Arbeit größer als die adiabatische. Vergleiche dazu mit Gleichung (5.85).

Wenn das Volumen konstant gehalten wird, ist $dW = PdV = 0$ und damit ergibt sich $\Delta F \leq 0$, woraus

$$F \geq F_{min} \quad (5.93)$$

bzw. $F_{eq} = F_{min}$ folgt. Für festgehaltene äußere Parameter (T, V, \dots) wird also die freie Energie im Gleichgewichtszustand minimal! (Vergleiche dies mit chemischen Reaktionen.)

4. System bei konstantem T, P :

Das System mit Volumen V sei von einem Druck- und Temperaturreervoir umgeben, das so groß ist, dass P und T konstant bleiben. Dann gilt nach dem 2. Hauptsatz

$$\Delta S_{tot} = \Delta S + \Delta S_{res} \geq 0. \quad (5.94)$$

Für ΔS_{res} gilt

$$\Delta S_{res} = -\frac{\Delta Q}{T} = -\frac{\Delta U + P\Delta V + \Delta W^*}{T}, \quad (5.95)$$

wobei ΔW^* nichtmechanisch (Zum Beispiel elektrisch, magnetisch, ...) verrichtete Arbeit des Systems sei!

Damit erhalten wir für die gesamte Entropieänderung:

$$\Delta S_{tot} = \frac{T\Delta S - \Delta U - P\Delta V - \Delta W^*}{T} \underset{P,T=konst}{=} \frac{\Delta(TS - U - PV) - \Delta W^*}{T} \quad (5.96)$$

Mit der freien Enthalpie $G = U + PV - TS$ wird dies zu:

$$\Delta S_{tot} = \frac{-\Delta G - \Delta W^*}{T} \geq 0 \quad \rightarrow \quad \Delta W^* \leq -\Delta G \quad (5.97)$$

Wenn alle äußeren Parameter außer dem Volumen konstant gehalten werden, ist $\Delta W^* = 0$ und wir erhalten $\Delta G \leq 0$, woraus

$$G \geq G_{min} \quad (5.98)$$

bzw. $G_{eq} = G_{min}$ folgen.

5.8 Übertragung und Erzeugung von Entropie

a) Reversibel

Betrachte Abbildung 5.3. Die beiden Wärmereservoirs sollen die gleiche Temperatur haben, also $T_1 = T_2$.

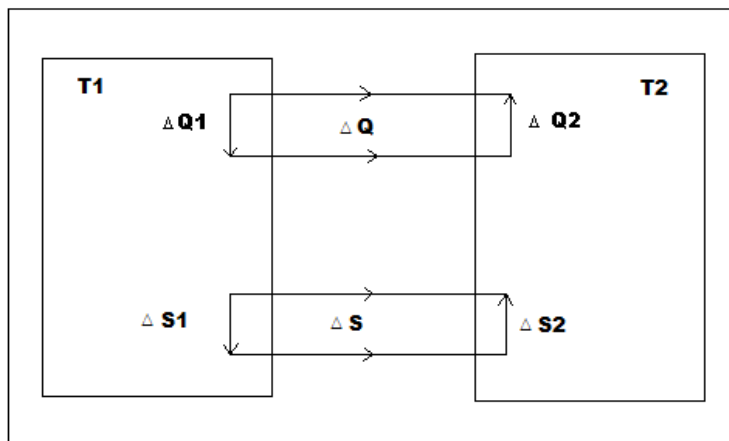


Abbildung 5.3: Grafik zur Übertragung und Erzeugung von Entropie

Eine Wärmemenge ΔQ werde vom Reservoir 1 abgegeben,

$$\Delta S_1 = -\frac{\Delta Q}{T_1} < 0, \quad (5.99)$$

und vom Reservoir 2 aufgenommen,

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta Q}{T_2} > 0. \quad (5.100)$$

Für $T_1 = T_2$ ist $\Delta S_1 + \Delta S_2 = 0$, d.h. bei reversibler Wärmeübertragung wird auch Entropie übertragen, nicht aber erzeugt oder vernichtet (2. H.S.).

b) Irreversibel

Nun sei $T_1 > T_2$, was dazu führt, dass es eine Änderung der Gesamtentropie ΔS ,

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \Delta Q \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right), \quad (5.101)$$

gibt.

Daraus ergibt sich:

$$\Delta S = \Delta Q \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \quad (5.102)$$

Die Energie im Gesamtsystem bleibt erhalten, aber Entropie wird erzeugt! Der Umkehrprozess, also die Vernichtung von Entropie, wird durch den 2. Hauptsatz verboten! Betrachte dazu die folgende Formulierung des 2. Hauptsatzes:

Clausius-Formulierung des 2. Hauptsatzes:

Es gibt keine thermodynamische Transformation, deren einziger Effekt eine Übertragung einer Wärmemenge von einem Reservoir der Temperatur T_1 zu einem Reservoir der Temperatur T_2 mit $T_2 > T_1$ ist.

5.9 Carnot-Maschine

Wir betrachten die Idealisierung einer realen Wärme-Kraft-Maschine, deren Kreisprozess wir als quasistatisch und reversibel annehmen. Siehe dazu Abbildung 5.4.

In den einzelnen Teilschritten des Kreisprozesses laufen folgende Prozesse ab:

$$a \rightarrow b : \quad \text{isotherme Expansion bei Temperatur } T_1 \quad (5.103)$$

$$b \rightarrow c : \quad \text{adiabatische Expansion} \quad (5.104)$$

$$c \rightarrow d : \quad \text{isotherme Kompression bei Temperatur } T_2 \text{ mit } T_2 < T_1 \quad (5.105)$$

$$d \rightarrow a : \quad \text{adiabatische Kompression} \quad (5.106)$$

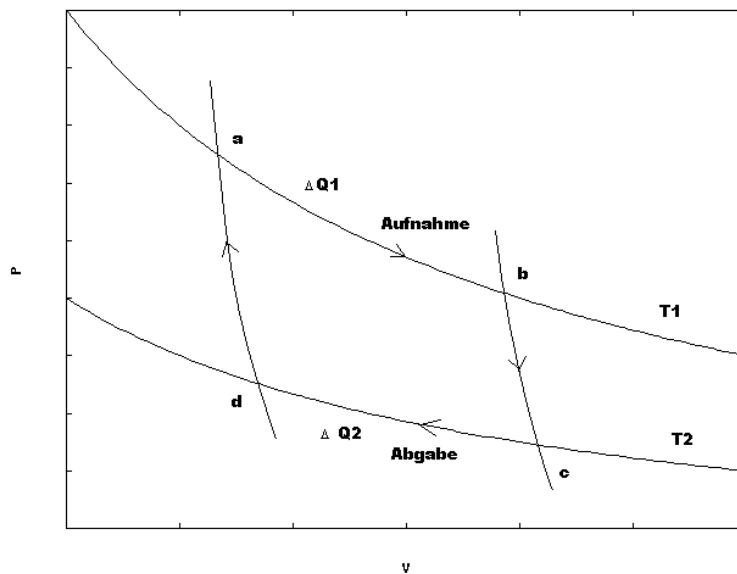


Abbildung 5.4: Der Carnot-Prozess

Da dies ein Kreisprozess ist, gilt bei einem vollständigen Umlauf $\Delta U = 0$. Damit folgt aus dem 1. Hauptsatz

$$\Delta W = \Delta Q_1 + \Delta Q_2 . \quad (5.107)$$

Bei den adiabatischen Transformationen $b \rightarrow c$ und $d \rightarrow a$ wird keine Wärme aufgenommen. Da S eine Zustandsfunktion ist, gilt auch für S bei einem reversiblen Kreisprozess $\Delta S = 0$. ΔS ist aber auch durch

$$\Delta S = \frac{\Delta Q_1}{T_1} + \frac{\Delta Q_2}{T_2} \quad \text{mit } \Delta Q_2 < 0 \quad (5.108)$$

gegeben.

Hier bezieht sich die Entropiebilanz nur auf die Wärmekraftmaschine und nicht auf die Reservoirs. Gleichung (5.108) können wir zu

$$\Delta Q_2 = -\frac{T_2}{T_1} \Delta Q_1 \quad (5.109)$$

umformen, woraus mit (5.107)

$$\Delta W = \Delta Q_1 \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right) \quad (5.110)$$

wird.

Der Wirkungsgrad einer Wärmekraftmaschine ist definiert als

$$\eta = \frac{\Delta W}{\Delta Q_1} \quad (5.111)$$

und misst die geleistete Arbeit pro aufgewendete Wärmemenge.

In unserem Fall ergibt sich η wegen (5.110) zu:

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (5.112)$$

Da $0 < \frac{T_2}{T_1} < 1$ ist, ist der Wirkungsgrad $0 < \eta < 1$. Die geleistete Arbeit entspricht der Fläche des Kreisprozesses. Logischerweise ist diese größer, je weiter entfernt T_2 und T_1 voneinander sind. Für $T_2 = T_1$ verschwindet die Fläche. Wir haben also den größten Wirkungsgrad bei größter Temperaturdifferenz.

Betrachten wir nun die Entropiebilanz der Reservoirs in einem Zyklus. Für einen reversiblen Prozess haben wir

$$\Delta S_{res} = -\frac{\Delta Q_1}{T_1} - \frac{\Delta Q_2}{T_2} = 0! \quad (5.113)$$

Sobald die Wärmemenge $-\Delta Q_2$ nur etwas größer wird als $\frac{T_2}{T_1}\Delta Q_1$, wird der Prozess irreversibel!

Wirkungsgrad des Carnot-Prozesses im T - S -Diagramm

Der Carnot-Prozess hat im T - S -Diagramm die in Abbildung 5.5 dargestellte Form.

Für einen reversiblen Prozess ist die Änderung der Entropie durch

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (5.114)$$

gegeben, woraus

$$dQ = TdS \quad (5.115)$$

folgt.

Betrachten wir ΔQ für die Teilschritte des Kreisprozesses:

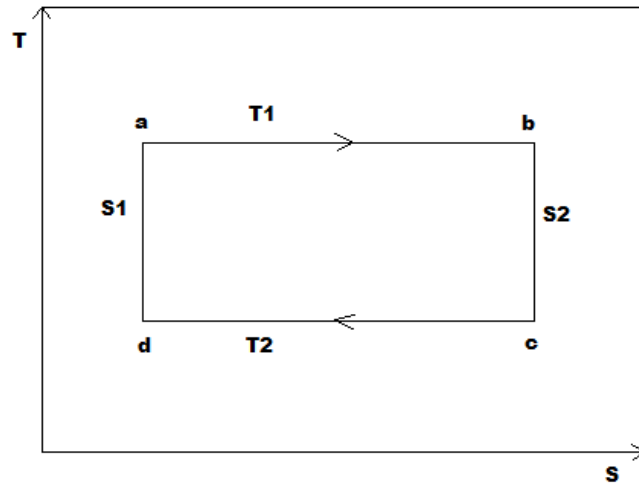


Abbildung 5.5: Der Carnot-Prozess im T - S -Diagramm

$$a \rightarrow b: \text{ isotherme Expansion } \Delta Q_1 = \int_a^b T_1 dS = T_1(S_2 - S_1) > 0 \quad (5.116)$$

$$b \rightarrow c: \text{ isentrope Expansion (= adiabatisch + reversibel) } \Delta Q = 0 \quad (5.117)$$

$$c \rightarrow d: \text{ isotherme Kompression } \Delta Q_2 = \int_c^d T_2 dS = T_2(S_1 - S_2) < 0 \quad (5.118)$$

$$d \rightarrow a: \text{ isentrope Kompression } \Delta Q = 0 \quad (5.119)$$

Da wir einen Kreisprozess betrachten, gilt wieder $\Delta U = \Delta Q - \Delta W = 0$, woraus

$$\Delta Q = \Delta Q_1 + \Delta Q_2 = (T_1 - T_2)(S_2 - S_1) = \Delta W \quad (5.120)$$

folgt.

Daraus berechnet sich der Wirkungsgrad zu

$$\eta = \frac{\Delta W}{\Delta Q_1} = \frac{(T_1 - T_2)(S_2 - S_1)}{T_1(S_2 - S_1)} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (5.121)$$

Der Wirkungsgrad ist also gegeben durch das Verhältnis der Fläche des Rechtecks zur Fläche unter der Kurve $a \rightarrow b$!

Betrachte nun eine beliebige Fläche im T - S -Diagramm, zum Beispiel wie in Abbildung 5.6 dargestellt. Der dargestellte Prozess sei ein reversibler Kreisprozess.

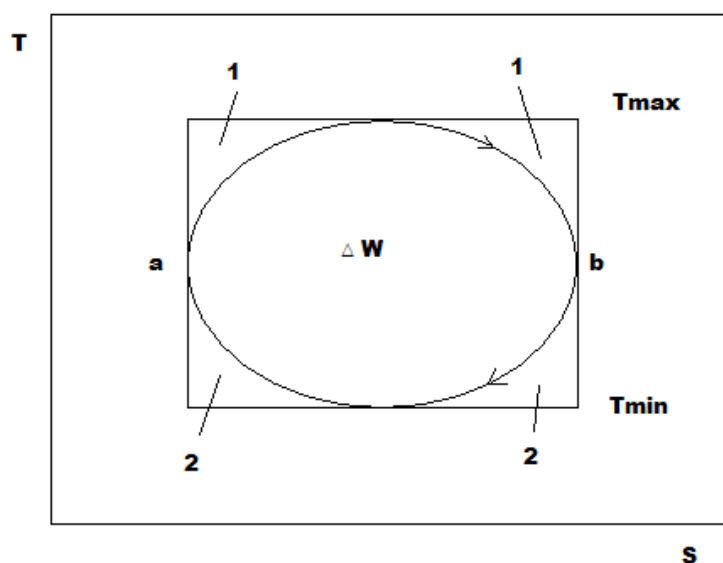


Abbildung 5.6: Beliebiger Kreisprozess im T - S -Diagramm

Wir wollen den Wirkungsgrad des beliebig geformten Kreisprozesses berechnen. Die aufgenommene Wärmemenge ist durch das Integral von a nach b »obenrum«

$$\Delta Q_{auf} = \int_a^b T(S) dS \quad (5.122)$$

gegeben. Die abgeführte Wärmemenge erhält man durch Integration »untenrum«,

$$\Delta Q_{ab} = \int_b^a T(S) dS. \quad (5.123)$$

Da es sich um einen Kreisprozess handelt, gilt $\Delta W = \Delta Q_{auf} + \Delta Q_{ab}$ und der Wirkungsgrad berechnet sich zu

$$\eta = \frac{\Delta Q_{auf} + \Delta Q_{ab}}{\Delta Q_{auf}} = 1 - \left| \frac{\Delta Q_{ab}}{\Delta Q_{auf}} \right|. \quad (5.124)$$

Jetzt subtrahieren wir von ΔQ_{ab} die beiden mit 2 bezeichneten Flächen und addieren zu ΔQ_{auf} die beiden mit 1 bezeichneten Flächen. Damit erhalten wir folgende Ungleichung:

$$\eta = 1 - \left| \frac{\Delta Q_{ab}}{\Delta Q_{auf}} \right| < 1 - \frac{|\Delta Q_{ab}| - (2)}{\Delta Q_{auf} + (1)} = 1 - \frac{T_{min}}{T_{max}} \quad (5.125)$$

Also ist der Wirkungsgrad einer Carnot-Maschine, die zwischen T_{max} und T_{min} operiert größer als der Wirkungsgrad unseres beliebigen Kreisprozesses!

Umkehrung der Carnot-Maschine: Wärmepumpen

Betrachte wieder Abbildung 5.4, jedoch werde diesmal der Kreisprozess in umgekehrter Richtung durchlaufen. Dadurch wird nun bei T_2 Wärme aufgenommen und bei T_1 Wärme abgegeben. Betrachten wir die Bilanz des Systems ohne Reservoir:

$$\Delta S = 0 = \frac{\Delta Q_1}{T_1} + \frac{\Delta Q_2}{T_2}, \quad \Delta Q_1 < 0 \quad (5.126)$$

$$\rightarrow \Delta Q_2 = -\frac{T_2}{T_1} \Delta Q_1 \quad (5.127)$$

$$\Delta U = 0 \rightarrow \Delta W = \Delta Q_1 + \Delta Q_2 \quad (5.128)$$

$$\rightarrow \Delta W = \Delta Q_1 \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right) \quad (5.129)$$

Die abgegebene Wärmemenge können wir auch mit

$$-\Delta Q_1 = \frac{-\Delta W}{\eta} \quad (5.130)$$

berechnen. $-\Delta W$ ist die am System geleistete Arbeit. Man definiert den Nutzfaktor als das Inverse vom Wirkungsgrad

$$\frac{1}{\eta} = \frac{T_1}{T_1 - T_2}. \quad (5.131)$$

Das bedeutet, dass für große Wärmeleistung die beiden Temperaturen nicht zu verschieden sein sollten!

Beispiel:

Das angezapfte Wärmereservoir sei das Grundwasser mit $10^\circ\text{C} = 283\text{K}$, die Wärme werde auf $40^\circ\text{C} = 313\text{K}$ erhitzt und zum Heizen benutzt (Flächenheizung). Der Nutzfaktor ergibt sich dann zu

$$\frac{T_1}{T_1 - T_2} = \frac{313}{30} \approx 10. \quad (5.132)$$

Das heißt, dass aus einem Joule Arbeitsenergie zehn Joule Heizenergie erzeugt werden.

Ungünstig ist das Heizen mit hohen Temperaturen, da hier sehr viel Entropie verschwendet wird. Zum Beispiel beim Heizen mit einer Gasflamme der Temperatur $600^\circ\text{C} = 873\text{K}$. Dies entspricht einer Kraftmaschine mit $T_1 = 873\text{K}$, $T_2 = 313\text{K}$. Daraus erhält man einen Wirkungsgrad von

$$\eta = 1 - \frac{313}{873} \approx 0.6. \quad (5.133)$$

Das bedeutet, dass man pro Joule Gasenergie 0.6 Joule mechanische Energie und 0.4 Joule Wärmeenergie erhält.

Nun benutze die mechanische Energie zum Wärmepumpen zur Erzeugung von 40°C heißem Wasser aus 10°C kaltem Grundwasser. Dann erhält man nach (5.132) aus 0.6 J mechanischer Energie 6 J Wärmeenergie, wodurch wir aus einem Joule Gasenergie 6.4 J Gesamtwärmemenge erhalten.

Dies bezeichnet man als *Kraft-Wärme-Kopplung*.

Die Carnot-Maschine ist optimal

Die Carnot-Maschine ist ja recht speziell gewählt. Gibt es also Maschinen mit einem höheren Wirkungsgrad? Dazu betrachte eine Wärmepumpe nach dem Carnotprinzip mit $\eta_c = \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right)$ und eine Wärmekraftmaschine mit η_x , siehe Abbildung 5.7. Ist $\eta_x > \eta_c$ möglich?

Zwischen den in Abbildung 5.7 aufgeführten Größen können wir noch folgende Beziehungen angeben:

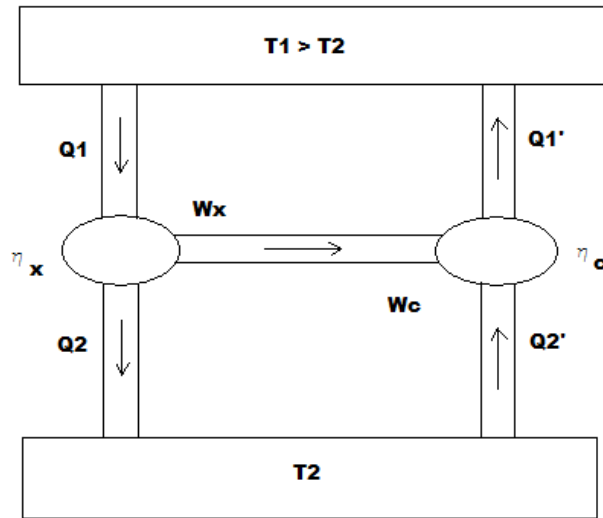


Abbildung 5.7: System zum Beweis, dass die Carnot-Maschine optimal ist. Links arbeitet eine Wärmekraftmaschine und rechts pumpt eine Carnot-Wärmepumpe.

$$\Delta Q_2 = (\eta_x - 1)\Delta Q_1 \quad (5.134)$$

$$\Delta W_x = \eta_x \Delta Q_1 \quad (5.135)$$

$$\Delta W_c = -\eta_x \Delta Q_1 \quad (5.136)$$

$$\Delta Q'_1 = \frac{\Delta W_c}{\eta_c} = -\frac{\eta_x}{\eta_c} \Delta Q_1 \quad (5.137)$$

$$\Delta Q'_2 = \Delta W_c - \Delta Q'_1 = -\eta_x \Delta Q_1 + \frac{\eta_x}{\eta_c} \Delta Q_1 = \eta_x \Delta Q_1 \left(\frac{1}{\eta_c} - 1 \right) \quad (5.138)$$

Betrachten wir die Gesamtenergiebilanz:

$$\Delta Q_1 + \Delta Q'_1 = \Delta Q_1 \left(1 - \frac{\eta_x}{\eta_c}\right) \quad \text{vom Reservoir 1 aufgenommene Wärme} \quad (5.139)$$

$$\Delta Q_2 + \Delta Q'_2 = (\eta_x - 1)\Delta Q_1 + \eta_x \Delta Q_1 \left(\frac{1}{\eta_c} - 1\right) \quad (5.140)$$

$$= \Delta Q_1 \left(\frac{\eta_x}{\eta_c} - 1\right) \quad \text{vom Reservoir 2 aufgenommene Wärme} \quad (5.141)$$

Die von beiden Maschinen geleistete Arbeit ist

$$\Delta W_x + \Delta W_c = 0 \quad (5.142)$$

und die von beiden Maschinen aufgenommene Wärme ist

$$\Delta Q_1 + \Delta Q'_1 + \Delta Q_2 + \Delta Q'_2 = 0. \quad (5.143)$$

Das Reservoir T_1 nimmt die Wärmemenge $\Delta Q_1 \left(1 - \frac{\eta_x}{\eta_c}\right)$ auf. Wäre nun $\frac{\eta_x}{\eta_c} > 1$, dann würde Wärme von T_2 nach $T_1 > T_2$ gepumpt werden, was nach dem zweiten Hauptsatz verboten ist.

Also folgt:

$$\eta_x \leq \eta_c \quad (5.144)$$

Für einen reversiblen Prozess x können wir die Anordnung umkehren (Also Carnot-Maschine als Wärmekraftmaschine, Prozess x als Wärmepumpe) und erhalten dann als vom Reservoir T_1 aufgenommene Wärme $\Delta Q_1 \left(1 - \frac{\eta_c}{\eta_x}\right)$.

Also ist die vom Reservoir T_2 abgegebene Wärme $\Delta Q_1 \left(\frac{\eta_c}{\eta_x} - 1\right) > 0$ für $\eta_x < \eta_c$ im Widerspruch zum zweiten Hauptsatz. Damit folgt:

Alle reversiblen Kreisprozesse zwischen zwei Reservoirs mit T_1, T_2 haben den gleichen maximalen Wirkungsgrad $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$.

Eine Maschine mit einem höheren Wirkungsgrad bezeichnet man als *Perpetuum mobile 2. Art*. (1. Art: verletzt sogar Energieerhaltung)

5.10 Thermodynamische Beschreibung von Phasenübergängen

Einfache Substanzen können in drei verschiedenen Phasen existieren, fest, flüssig, gasförmig. Im P - T -Diagramm unterscheidet man die Sublimationslinie, Verdampfungs-/Kondensationslinie, Schmelz-/Erstarrungslinie, Tripelpunkt/kritischer Punkt.

Auf den Linien koexistieren zwei Zustände miteinander, weshalb sie auch *Koexistenzlinien* heißen. Das heißt für bestimmte Werte (P, T) gibt es zwei Lösungen der Zustandsgleichung mit verschiedenem Volumen pro Teilchen $V/N = v$.

Das heißt, dass im P - V -Diagramm für festes T (Isotherme) die Isothermen am Koexistenzpunkt horizontal verlaufen. Für festes P gibt es also verschiedene V .

Da es aber nun zwei koexistierende Zustände gibt (flüssig/fest, flüssig/gas), teilt sich das System in zwei Bereiche auf. Dies nennt man *Phasenseparation* oder auch *Phasengleichgewicht*.

Für festes T ist bei der flüssig/gasförmig Koexistenz automatisch der Druck bestimmt, der *Dampfdruck* heißt. Ist der Dampfdruck gleich dem äußeren Druck, siedet eine Flüssigkeit. (Beispiel: Für Wasser bei einem äußeren Druck von $p = 1$ bar ist die Siedetemperatur $T = 100$ °C !)

Kompression eines gesättigten Dampfes bei konstanter Temperatur führt zur Kondensation, der Druck aber bleibt konstant! (Siehe dazu das Material »Phasenübergänge«.)

Ein gesättigter Dampf liegt vor, wenn das Gas auf der Koexistenzlinie ist.

Nur ein ungesättigter Dampf (nicht auf der Koexistenzlinie) verhält sich wie ein Gas, d.h. es verhält sich dann so, dass eine Kompression zu einer Druckerhöhung führt.

Am *Tripelpunkt* koexistieren alle drei Phasen.

Am *kritischen Punkt* verschwindet der Unterschied zwischen zwei Phasen (z.B. zwischen flüssig und gasförmig).

Ein System wird im P - V - T -Raum vollständig durch die Zustandsgleichung beschrieben!

Thermodynamische Stabilität an Phasenübergängen

Wir betrachten ein Einkomponentensystem, das aus zwei Phasen besteht., also z.B. Wasser an der fest-flüssig oder flüssig-gas Koexistenz. Wir halten T und P konstant. Was sind dann die Gleichgewichtsbedingungen?

Bei konstantem T, P wird das Gleichgewicht durch ein Minimum der freien Enthalpie

$$G = U - TS + PV \quad (5.145)$$

charakterisiert.

Wenn wir nun annehmen, dass die Teilchenzahl $N = N_1 + N_2$ ist, dann ist

$$G = N_1 g_1 + N_2 g_2 , \quad (5.146)$$

da G extensiv ist.

Da $N_2 = N - N_1$ ist, kann N_1 als freie Größe betrachtet werden, bezüglich derer minimiert werden muss:

$$\frac{\partial G}{\partial N_1} = \frac{\partial}{\partial N_1} (N_1 g_1 + (N - N_1) g_2) = g_1 - g_2 = 0 \quad (5.147)$$

Also muss die freie Enthalpie pro Teilchen in den beiden Phasen gleich sein! G ist damit stationär bezüglich der Umwandlung der Phasen ineinander. Damit haben wir Gleichgewicht auf den Isothermen im Koexistenzgebiet!

Nun können wir eine Verbindung zum chemischen Potential herstellen:

Wir hatten in der statistischen Mechanik das chemische Potential als

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} \quad (5.148)$$

definiert. Das vollständige Differential von F ist durch

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN \quad (5.149)$$

gegeben.

Damit erhalten wir durch Legendre-Transformation:

$$d(F + PV) = dF + PdV + VdP = -SdT + VdP + \mu dN = dG \quad (5.150)$$

$$\rightarrow \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{P,T} = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} \quad (5.151)$$

Die beiden Arten das chemische Potential zu berechnen sind also äquivalent. Wie oben schon benutzt, ist $G(P, T) = Ng(P, T)$, da G extensiv ist und nur von intensiven Größen abhängt. Also ist

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{P,T} = g(P, T) . \quad (5.152)$$

(Gegenbeispiel: $F(T, V) = F\left(\frac{V}{N}\right) \cdot N, T$) hängt immer auch von N ab, da V extensiv ist!)

Also müssen die chemischen Potentiale in koexistierenden Phasen gleich sein!

Clausius-Clapeyron-Gleichung

Bei konstanter Teilchenzahl ist das Differential von G durch

$$dG = -SdT + VdP \quad (5.153)$$

gegeben, woraus

$$dg = -\frac{S}{N}dT + \frac{V}{N}dP = d\mu \quad (5.154)$$

folgt. Damit gilt in jeder Phase ($i = 1, 2$)

$$\left(\frac{\partial g_i}{\partial T}\right)_P = -\frac{S_i}{N_i} \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial g_i}{\partial P}\right)_T = \frac{V_i}{N_i}, \quad (5.155)$$

wobei P und T bei Koexistenz gewählt sind!

Damit erhalten wir

$$\left(\frac{\partial(g_2 - g_1)}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{S_2}{N_2} - \frac{S_1}{N_1}\right) \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial(g_2 - g_1)}{\partial P}\right)_T = \frac{V_2}{N_2} - \frac{V_1}{N_1}, \quad (5.156)$$

woraus mit $\Delta g = g_2 - g_1$, $\Delta s = \frac{S_2}{N_2} - \frac{S_1}{N_1}$, $\Delta v = \frac{V_2}{N_2} - \frac{V_1}{N_1}$

$$\frac{(\partial\Delta g/\partial T)_P}{(\partial\Delta g/\partial P)_T} = -\frac{\Delta s}{\Delta v} \quad (5.157)$$

folgt. Nun ist Δg eine Zustandsfunktion wie jede andere (S, F, \dots) auch.

Wir benutzen also wieder die Kettenregel

$$\left(\frac{\partial\Delta g}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{\Delta g} \underbrace{\left(\frac{\partial P}{\partial\Delta g}\right)_T}_{*} = -1 \quad \rightarrow \quad \frac{(\partial\Delta g/\partial T)_P}{(\partial\Delta g/\partial P)_T} = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\Delta g}, \quad (5.158)$$

wobei * wegen

$$d\Delta g = \left(\frac{\partial \Delta g}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial \Delta g}{\partial T}\right)_P dT \quad (5.159)$$

$$\rightarrow dT = \frac{d\Delta g}{\left(\frac{\partial \Delta g}{\partial T}\right)_P} - \frac{\left(\frac{\partial \Delta g}{\partial P}\right)_T dP}{\left(\frac{\partial \Delta g}{\partial T}\right)_P} \quad (5.160)$$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{\Delta g} = -\frac{\left(\frac{\partial \Delta g}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial \Delta g}{\partial T}\right)_P} \quad (5.161)$$

gilt.

Wählen wir nun $\Delta g = 0$, so erhalten wir die Koexistenzkurve $P_{co}(T)$,

$$\frac{dP_{co}(T)}{dT} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\Delta g=0} \quad (5.162)$$

Daraus folgt:

$$\frac{dP_{co}}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v} \quad (5.163)$$

Mit der Größe $l = T\Delta sN_A$, der latenten Wärme, die beim Schmelzen aufgenommen wird, wird (5.163) zu

$$\frac{dP_{co}}{dT} = \frac{l}{TN_A\Delta v} \quad (5.164)$$

Zahlenwerte für Wasser

Beim Schmelzen von Wasser bei 1 bar muss Wärme aufgewendet werden:

$$\Delta Q = \Delta U + P\Delta V = \Delta H \quad \text{spezifische Schmelzwärme oder Schmelzenthalpie} \quad (5.165)$$

Bei konstantem Druck von 1 bar und bei $T = 0^\circ\text{C}$:

$$H_f = Q_f = 6.0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 333 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \quad (5.166)$$

spezifische Verdampfungswärme oder Verdampfungsenthalpie:

$$H_v = Q_v = 40.7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 2.3 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}} \quad (5.167)$$

(Vergleich: Mit 2.3 MJ kann man 1 kg Wasser 230 km hochheben.)

Vergleich: $C_p \approx 75 \frac{\text{J}}{\text{molK}}$

Beispiel:

Um 1 mol von 0 °C auf 100 °C zu erhitzen, braucht man 7.5 kJ. Um 1 mol zu verdampfen braucht man 40.7 kJ, zum Schmelzen 6.0 kJ.

Bei konstanter Energiezufuhr von 1000 W werden pro Sekunde also 1 kJ zugeführt. Wir brauchen also zum Schmelzen 6.0 Sekunden, zum Erwärmen 7.5 Sekunden und zum Verdampfen 40.7 Sekunden.

Beispiel für Clausius-Clapeyron-Gleichung mit Wasser:

Die Clausius-Clapeyron-Gleichung (5.163) bezogen auf auf kg lautet

$$\frac{dP_{co}}{dT} = \frac{\Delta\tilde{Q}}{T\Delta V} \cdot \quad (5.168)$$

Bei 100 °C sind $\Delta\tilde{Q} \approx 2.3 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}}$, $V_{fl} = 0.001 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$ und $V_{gas} = 1.7 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$. Also haben wir:

$$\frac{dP_{co}}{dT} = \frac{\Delta\tilde{Q}}{T\Delta V} = 3618 \frac{\text{Pa}}{\text{K}} \approx \frac{\text{J}}{\text{Km}^3} \quad (5.169)$$

Beispiel: Schmelzen von Eis

Da ΔV beim Schmelzen sehr klein ist, muss $\frac{dP_{co}}{dT}$ steil ansteigen. Tatsächlich ist ΔV bei Eis negativ (Eis zieht sich beim Schmelzen zusammen.). Damit ist auch $\frac{dP_{co}}{dT}$ negativ!

Beispiel: CO₂

CO₂ wird in Stahlflaschen bei flüssig/gas Koexistenz geliefert, das heißt bei $T < 31$ °C ist der Druck kleiner als 73.5 bar und hängt nur von der Temperatur ab.

Wird der Druck auf 1 bar reduziert, wird durch die entzogene Verdampfungswärme das CO₂ so weit abgekühlt, bis die Sublimationskurve erreicht wird. Bei 1 bar hat man dann eine Temperatur von -78 °C, man hat also Trockeneis. Dann ist die Temperatur fest und CO₂ kann so auch relativ lange gelagert werden!

Klassifizierung von Phasenübergängen

Betrachte die Ableitung von g nach P ,

$$\frac{\partial g}{\partial P} = v = \frac{V}{N} . \quad (5.170)$$

Die g - P -Kurve hat bei P_{co} eine Diskontinuität. Dies bedeutet einen Sprung im Volumen pro Teilchen, also einen Dichteunterschied, zwischen den beiden Phasen.

Wie für Wasser gezeigt wurde, geht der Dichteunterschied bei Annäherung an den kritischen Punkt gegen Null, also gilt

$$\frac{\partial g_2}{\partial P} = \frac{\partial g_1}{\partial P} \quad (5.171)$$

am kritischen Punkt.

Tatsächlich ist aber die zweite Ableitung am kritischen Punkt unstetig, also

$$\frac{\partial^2 g_2}{\partial P^2} \neq \frac{\partial^2 g_1}{\partial P^2} . \quad (5.172)$$

Im Allgemeinen ist die Ordnung eines Phasenübergangs definiert, durch die niedrigste Ableitung die unstetig ist (Ehrenfest - Klassifikation)!

In der Praxis ist nur die Unterscheidung zwischen diskontinuierlich (1. Ordnung) und kontinuierlich (kritischer Übergang, »2. Ordnung«) wichtig.

Am kritischen Punkt hat man:

Starke Fluktuationen, langreichweitige Korrelationen, selbstähnliche (fraktale) Strukturen, masselose Feldtheorien (→ Nobelpreis Wilson)

Zwei Phasen, die einen kritischen Punkt haben, sind also äquivalent zueinander, da durch Umrundung des kritischen Punktes die Phasen ineinander kontinuierlich umgewandelt werden können. → Symmetrie muss gleich sein! Phasen mit verschiedenen Symmetriegruppen (z.B. Kristalle) müssen durch diskontinuierliche/kontinuierliche Linien voneinander getrennt sein!

6 Statistische Mechanik von wechselwirkenden Systemen

6.1 Virialentwicklung

Betrachte wieder die Zustandssumme Z eines wechselwirkenden Gases:

$$Z_N = \frac{1}{N!} \prod_j \int \frac{d^3 p_j d^3 q_j}{h^3} e^{-\beta(K+W)} \quad (6.1)$$

$$K = \sum_{j=1}^N \frac{p_j^2}{2m} \quad \text{kinetische Energie} \quad (6.2)$$

$$W = \sum_{j=1}^N \sum_{k=j}^N w(q_j - q_k) \quad , \text{ wobei } w \text{ beliebig sein soll} \quad (6.3)$$

Durch Integration über die Impulskoordinaten erhalten wir

$$Z_N = \frac{1}{N!} \prod_k \int \frac{d^3 q_k}{\lambda_t^3} e^{-\sum_{j>l} \beta w(q_j - q_l)} . \quad (6.4)$$

Nun gehen wir über zum großkanonischen Ensemble

$$\mathcal{Z}(\mu, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta N \mu} Z_N(V, T) , \quad (6.5)$$

wobei, wie wir bereits bewiesen haben,

$$PV = k_B T \ln(\mathcal{Z}(\mu, V, T)) \quad (6.6)$$

und

$$N = \frac{\partial \ln(\mathcal{Z}(\mu, V, T))}{\beta \partial \mu} \quad (6.7)$$

gelten.

Durch Einführen der Fugazität $z = e^{\beta \mu}$ erhalten wir

$$\mathcal{Z}(\mu, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N(V, T), \quad (6.8)$$

eine Potenzentwicklung in z .

Die Zustandsgleichung lässt sich dann ebenfalls schreiben als Entwicklung in Potenzen von z :

$$\frac{PV}{k_B T} = V \sum_{l=1}^{\infty} \left(\frac{z}{\lambda_l^3} \right)^l b_l = \ln \left(\sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N(V, T) \right) \quad (6.9)$$

Mit

$$\ln(1+x) = x - \frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{3}x^3 - \dots \quad (6.10)$$

können wir das noch weiter zu

$$\ln \left(\sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N(V, T) \right) = \ln \left(1 + zZ_1 + z^2 Z_2 + z^3 Z_3 + \dots \right) \quad (6.11)$$

$$= zZ_1 + z^2 \left(Z_2 - \frac{1}{2}Z_1^2 \right) + z^3 \left(Z_3 - Z_1 Z_2 + \frac{1}{3}Z_1^3 \right) + \dots \quad (6.12)$$

ausführen, wobei $Z_0 = 1$ ist.

Durch Koeffizientenvergleich erhalten wir die Koeffizienten b_l :

$$b_1 = \frac{\lambda_1^3}{V} Z_1 \quad (6.13)$$

$$b_2 = \frac{\lambda_1^6}{V} \left(Z_2 - \frac{1}{2}Z_1^2 \right) \quad (6.14)$$

$$b_3 = \frac{\lambda_1^9}{V} \left(Z_3 - Z_1 Z_2 + \frac{1}{3}Z_1^3 \right) \quad (6.15)$$

Nach Gleichung (6.4) ergeben sich die ersten Terme für Z_N zu:

$$Z_1 = \int \frac{d^3 q}{\lambda_t^3} = \frac{V}{\lambda_t^3} \quad (6.16)$$

$$Z_2 = \frac{1}{2\lambda_t^6} \int d^3 q_1 d^3 q_2 e^{-\beta w(q_1 - q_2)} = \frac{1}{2\lambda_t^6} \int d^3 q_1 d^3 q_2 (1 + f_{12}) \quad (6.17)$$

$$Z_3 = \frac{1}{6\lambda_t^9} \int d^3 q_1 d^3 q_2 d^3 q_3 e^{-\beta w(q_1 - q_2) - \beta w(q_2 - q_3) - \beta w(q_1 - q_3)} \quad (6.18)$$

$$= \frac{1}{6\lambda_t^9} \int d^3 q_1 d^3 q_2 d^3 q_3 (1 + f_{12})(1 + f_{23})(1 + f_{13}) \quad (6.19)$$

Hier ist

$$f_{12} = (e^{-\beta w(q_1 - q_2)} - 1) \quad (6.20)$$

die Mayerfunktion.

Vorteil der Mayerfunktion: Sie ist endlich auch für unendlich repulsive Potentiale und geht für $w \rightarrow 0$ auch gegen Null!

Mit den Z 's können wir jetzt die b 's berechnen:

$$b_1 = 1 \quad (6.21)$$

$$b_2 = \frac{1}{2} \int \frac{d^3 q_1 d^3 q_2}{V} f_{12} \quad (6.22)$$

$$b_3 = \frac{1}{6} \int \frac{d^3 q_1 d^3 q_2 d^3 q_3}{V} [(1 + f_{12})(1 + f_{23})(1 + f_{31}) - 3(1 + f_{12}) + 2] \quad (6.23)$$

$$= \frac{1}{6} \int \frac{d^3 q_1 d^3 q_2 d^3 q_3}{V} [f_{12} f_{23} f_{31} - 3f_{12} f_{23}] \quad (6.24)$$

Die Integrale sind also alle proportional zu f und konvergieren deshalb (wenn f schnell genug auf Null abfällt.).

Wir formen nun Gleichung (6.7) um:

$$N = \frac{\partial \ln(\mathcal{Z}(\mu, V, T))}{\beta \partial \mu} = \frac{\partial z}{\beta \partial \mu} \frac{\partial \ln(\mathcal{Z}(\mu, V, T))}{\partial z} \quad (6.25)$$

$$= z \frac{\partial \ln(\mathcal{Z}(z, V, T))}{\partial z} \quad (6.26)$$

Mit der Definition der z -Entwicklung, Gleichung (6.9), erhalten wir

$$N = V \sum_{l=1}^{\infty} l \left(\frac{z}{\lambda_t^3} \right)^l b_l. \quad (6.27)$$

Daraus erhalten wir mit Hilfe der Dichte $c = N/V$:

$$c = \sum_{l=1}^{\infty} l \left(\frac{z}{\lambda_t^3} \right)^l b_l \quad (6.28)$$

und

$$\frac{P}{k_B T} = \sum_{l=1}^{\infty} \left(\frac{z}{\lambda_t^3} \right)^l b_l \quad (6.29)$$

Gleichung (6.28) kann invertiert werden (siehe dazu den folgenden Einschub zur Inversion von Potenzreihen). Die ersten Terme sind

$$\frac{z}{\lambda_t^3} = c - 2b_2 c^2 \quad (6.30)$$

und damit erhalten wir:

$$\frac{P}{k_B T} = c - b_2 c^2 \quad (6.31)$$

Diese Entwicklung des Druckes nach Potenzen der Konzentration heißt Virialentwicklung. Sie ist recht gut für kleine Teilchenkonzentrationen. Im Allgemeinen schreibt man

$$\frac{P}{k_B T} = \sum_{l=1}^{\infty} a_l c^l, \quad (6.32)$$

wobei die Koeffizienten a_l als Virialkoeffizienten bezeichnet werden. Wir haben also:

$$a_1 = 1 \quad (6.33)$$

$$a_2 = -b_2 = -\frac{1}{2} \int \frac{d^3 q_1 d^3 q_2}{V} f_{12} \quad (6.34)$$

Beispiel 1:

Das ideale Gas ist charakterisiert durch verschwindende Wechselwirkungen, $w(q) = 0$. Also ist $f_{12} = (e^{-\beta w(q_1 - q_2)} - 1) = 0$ und damit verschwinden alle Koeffizienten b_l außer $b_1 = 1$ und auch alle Viralkoeffizienten a_l außer $a_1 = 1$. Die Gleichung für den Druck ist damit

$$\frac{P}{k_B T} = c \quad (6.35)$$

oder, da $c = N/V$,

$$PV = Nk_B T, \quad (6.36)$$

was wieder die exakte Zustandsgleichung für das ideale Gas ist.

Beispiel 2:

Betrachte ein Gas aus harten Kugeln mit dem Durchmesser d und der Wechselwirkung

$$w(\vec{q}_1 - \vec{q}_2) = \begin{cases} \infty & \text{wenn } |\vec{q}_1 - \vec{q}_2| < d \\ 0 & \text{wenn } |\vec{q}_1 - \vec{q}_2| \geq d \end{cases} \quad (6.37)$$

Dann berechnet sich a_2 zu:

$$a_2 = -\frac{1}{2} \int \frac{d^3 q_1 d^3 q_2}{V} (e^{-\beta w(q_1 - q_2)} - 1) = \frac{1}{2} \int d^3 q (1 - e^{-\beta w(q)}) \quad (6.38)$$

$$= \frac{1}{2} \cdot 4\pi \int_0^d dq q^2 = \frac{1}{2} \frac{4\pi}{3} d^3 = \frac{1}{2} V_{aus} \quad (6.39)$$

Der zweite Virialkoeffizient entspricht also dem halben ausgeschlossenen Volumen, das ein Teilchen erzeugt!

6.1.1 Mathematischer Einschub: Inversion von Potenzreihen

Betrachte eine allgemeine Potenzreihe

$$f = \sum_{l=0}^{\infty} d_l z^l . \quad (6.40)$$

Gesucht ist nun die Umkehrfunktion, also

$$z = \sum_{l=0}^{\infty} m_l f^l . \quad (6.41)$$

Problematisch ist hier der konstante Beitrag d_0 . Daher bringen wir diesen zum Verschwinden, indem wir eine neue Potenzreihe als

$$f - d_0 = c = \sum_{l=1}^{\infty} d_l z^l \quad (6.42)$$

definieren.

Nun machen wir für z den Ansatz

$$z = n_1 c + n_2 c^2 + n_3 c^3 + \dots = \sum_{l=1}^{\infty} n_l c^l , \quad (6.43)$$

aus dem

$$c = d_1(n_1 c + n_2 c^2 + n_3 c^3) + d_2(n_1 c + n_2 c^2)^2 + d_3(n_1 c)^3 \quad (\text{bis } O(c^4)) \quad (6.44)$$

folgt.

Sortieren nach Potenzen von c ergibt:

$$c = d_1 n_1 c \quad \rightarrow \quad n_1 = \frac{1}{d_1} \quad (6.45)$$

$$d_1 n_2 c^2 + d_2 n_1^2 c^2 = 0 \quad \rightarrow \quad n_2 = -\frac{d_2 n_1^2}{d_1} = -\frac{d_2}{d_1^3} \quad (6.46)$$

$$d_1 n_3 + 2d_2 n_1 n_2 + d_3 n_1^3 = 0 \quad \rightarrow \quad n_3 = -\frac{2d_2 n_1 n_2 + d_3 n_1^3}{d_1} = \frac{2d_2^2 - d_3 d_1}{d_1^5} \quad (6.47)$$

$$\dots \quad (6.48)$$

Damit haben wir die gesuchte Inversion der Potenzreihe (6.40) gefunden:

$$z = \sum_{l=1}^{\infty} n_l (f - d_0)^l \quad (6.49)$$

Achtung: Koeffizienten m_l folgen aus unendlicher Resummation:

$$m_0 = \sum_{l=1}^{\infty} n_l (-d_0)^l, \quad m_1 = \sum_{l=1}^{\infty} n_l l (-d_0)^{l-1}, \dots \quad (6.50)$$

6.2 Van-der-Waals Zustandsgleichung

Eigentlich alle Gase verhalten sich für sehr kleine Abstände voneinander wie harte Kugeln, ziehen sich aber für größere Abstände an. Eine recht gute Näherung für so ein Wechselwirkungspotential ist zum Beispiel:

$$w(r) = \begin{cases} \infty & \text{für } |r| < R_0 \\ -w_0 \left(\frac{R_0}{|r|}\right)^s & \text{für } |r| > R_0 \end{cases} \quad (6.51)$$

Dabei nehmen wir an, dass $\frac{w_0}{k_B T} < 1$ ist. $w(\vec{r})$ hängt also nur von $|r|$ ab.

Nun betrachten wir den zweiten Virialkoeffizienten. Dieser ergibt sich zu

$$a_2 = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} dr 4\pi r^2 (1 - e^{-\beta w(r)}) \quad (6.52)$$

$$= 2\pi \int_0^{R_0} dr r^2 + 2\pi \int_{R_0}^{\infty} dr r^2 \left(1 - e^{\frac{w_0}{k_B T} \left(\frac{R_0}{r}\right)^s}\right) \quad (6.53)$$

und mit der Ungleichung $\frac{w_0}{k_B T} < 1$ können wir darin die Exponentialfunktion entwickeln, so dass wir

$$a_2 \simeq \frac{2\pi}{3} R_0^3 - 2\pi R_0^s \frac{w_0}{k_B T} \int_{R_0}^{\infty} dr r^{2-s} \quad (6.54)$$

erhalten. Das Integral konvergiert nur für $s > 3$, wobei typischerweise $s = 6$ ist (Dies wäre dann die van-der-Waals Wechselwirkung, was jedoch nicht zu verwechseln ist, mit der van-der-Waals Zustandsgleichung!).

In (6.54) ergibt das Integral für $s > 3$

$$\int_{R_0}^{\infty} dr r^{2-s} = \frac{r^{3-s}}{3-s} \Big|_{R_0}^{\infty} = \frac{R_0^{3-s}}{s-3} \quad (6.55)$$

und damit wird a_2 zu

$$a_2 \approx \frac{2\pi}{3} R_0^3 - \frac{2\pi}{s-3} R_0^3 \frac{w_0}{k_B T} = \frac{2\pi}{3} R_0^3 \left(1 - \frac{3}{s-3} \frac{w_0}{k_B T} \right). \quad (6.56)$$

Nach der Virialentwicklung (6.31) erhalten wir also

$$\frac{P}{k_B T} = c + \frac{2\pi}{3} R_0^3 \left(1 - \frac{3}{s-3} \frac{w_0}{k_B T} \right) c^2, \quad (6.57)$$

woraus mit $b' = \frac{2\pi}{3} R_0^3$ und $a' = \frac{3}{s-3} w_0 b'$

$$\frac{P}{k_B T} = c + \left(b' - \frac{a'}{k_B T} \right) c^2 \leftrightarrow P = ck_B T + (b' k_B T - a') c^2 \quad (6.58)$$

wird. Dies können wir weiter zu

$$P + a' c^2 = ck_B T (1 + b' c) \quad (6.59)$$

umformen. Nimmt man nun $b' c \ll 1$ an¹, d.h. nimmt man an, dass die Teilchen nicht dicht gepackt sind, so kann man mit Hilfe der geometrischen Reihe wie folgt nähern:

$$P + a' c^2 = ck_B T (1 + b' c) \approx \frac{ck_B T}{1 - b' c} \quad (6.60)$$

Durch Umstellen erhalten wir:

$$(P + a' c^2) \left(\frac{1}{c} - b' \right) = k_B T \quad \text{van-der-Waals Zustandsgleichung} \quad (6.61)$$

Mit $c = N/V$ wird daraus

¹Dies ist prinzipiell eine schlechte Annahme.

$$\left(P + \frac{a'N^2}{V^2}\right)(V - b'N) = Nk_B T. \quad (6.62)$$

Bemerkungen:

- Im Limes $a', b' \rightarrow 0$ erhalten wir die ideale Gasgleichung $PV = Nk_B T$.
- Das reale Volumen $V_{real} = V - b'N$ entspricht dem Gesamtvolumen minus dem halben Eigenvolumen der Teilchen.
- Der äußere Druck wird durch die attraktive Wechselwirkung zwischen den Teilchen (proportional zu a') verstärkt; die Teilchen rücken näher zusammen. Dieser Effekt ist proportional zu N^2 , der Anzahl der Teilchenpaare.

Betrachte nun in Abbildung 6.1 P als Funktion von V ,

$$P = \frac{Nk_B T}{V - b'N} - \frac{a'N^2}{V^2}. \quad (6.63)$$

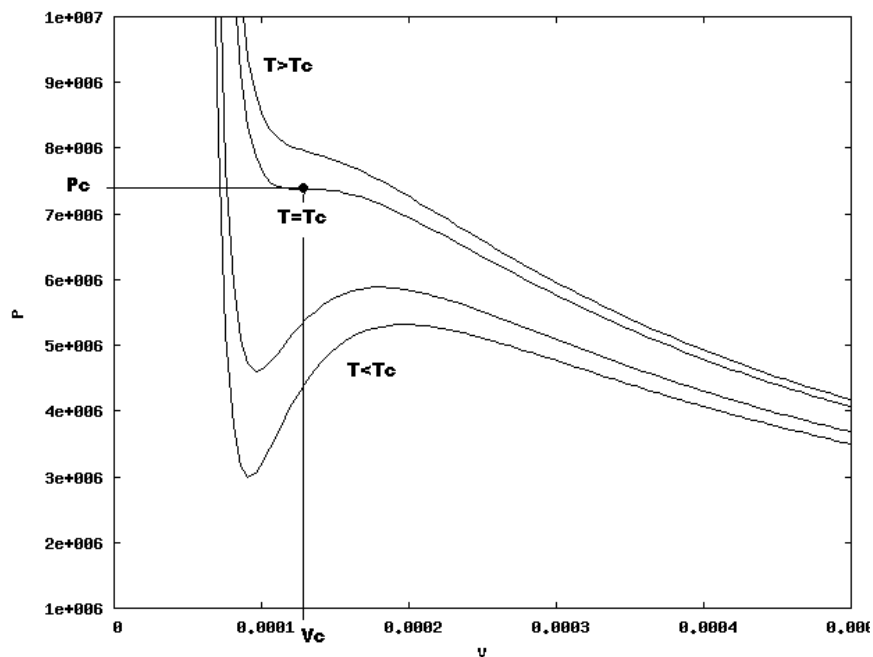


Abbildung 6.1: Isothermen, die sich aus (6.63) ergeben

Die Druckkurven zeigen für $T < T_c$ einen Bereich, wo der Druck nicht monoton vom Volumen abhängt. Dieser Druck ist klarerweise unphysikalisch (negative Kompressibilität). Bevor wir diesen Sachverhalt klären, bestimmen wir jedoch zuerst noch T_c, V_c, P_c ! Bei T_c, V_c, P_c hat die Isotherme einen Sattelpunkt. Dies können wir benutzen,

um T_c, V_c, P_c zu bestimmen. Die erste und die zweite Ableitung von P nach V ergeben sich zu

$$\frac{dP}{dV} = \frac{2a'N^2}{V^3} - \frac{Nk_B T}{(V - b'N)^2}, \quad \frac{d^2P}{dV^2} = -\frac{6a'N^2}{V^4} + \frac{2Nk_B T}{(V - b'N)^3}, \quad (6.64)$$

wobei am kritischen Punkt $\frac{dP}{dV} = \frac{d^2P}{dV^2} = 0$ gelten muss. Daraus erhalten wir zwei Bestimmungsgleichungen,

$$\frac{k_B T}{a'N} = \frac{2(V - b'N)^2}{V^3} \quad (6.65)$$

und

$$\frac{k_B T}{a'N} = \frac{3(V - b'N)^3}{V^4}, \quad (6.66)$$

aus denen sich T_c und V_c zu

$$V_c = 3b'N \quad (6.67)$$

und

$$k_B T_c = \frac{8}{27} \frac{a}{b} \quad (6.68)$$

ergeben. Durch Einsetzen von (6.67) und (6.68) in (6.63) erhalten wir letztendlich P_c :

$$P_c = \frac{a'}{27b'^2} \quad (6.69)$$

Indem wir nun die Zustandsgleichung in reduzierten Einheiten $\tilde{T} = T/T_c, \tilde{P} = P/P_c$ und $\tilde{V} = V/V_c$ schreiben, erhalten wir eine Formel für alle Stoffe am kritischen Punkt:

$$\tilde{P} = \frac{8\tilde{T}}{3\tilde{V}-1} - \frac{3}{\tilde{V}^2} \quad \text{Gesetz der korrespondierenden Zustände} \quad (6.70)$$

Klarerweise ist die Schlaufe in den Isothermen unphysikalisch, da hier die Kompressibilität negativ ist. Tatsächlich phasensepariert das System in diesem Bereich. Aber was

sind die Dichten der koexistierenden Phasen?

P , T und das chemische Potential μ müssen bei koexistierenden Phasen gleich sein, $\mu = g_1(P, T) = g_2(P, T)$. Das Differential von g ist durch

$$dg = v dP - s dT \quad (6.71)$$

gegeben, wobei $v = V/N$ und $s = S/N$ sind.

Maxwell-Konstruktion

Auf einer Isotherme ist $T = konst$, also gilt nach (6.71)

$$g_1 - g_2 = \int_{P_A}^{P_E} v dP, \quad (6.72)$$

wobei $v(P)$ eine Funktion von P ist. Betrachte nun Abbildung 6.2.

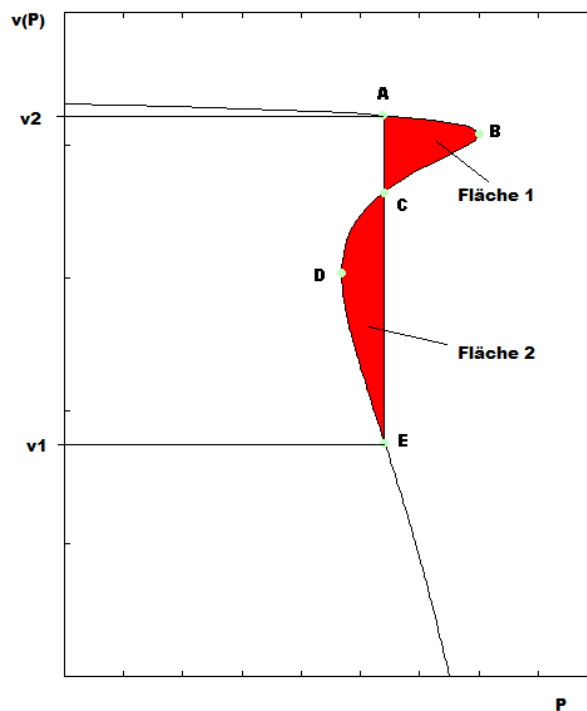


Abbildung 6.2: Integrationsweg entlang einer Isothermen

Das Integral entlang den Punkten $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow E$, also

$$g_1 - g_2 = \int_{P_A}^{P_E} v dP, \quad (6.73)$$

ist nur dann Null, was es bei koexistierenden Phasen sein muss, wenn die Flächen 1 und 2 gleich groß sind! Dies sieht man wie folgt:

$$\int_{P_A}^{P_E} v dP = \int_{P_A}^{P_B} v dP - \int_{P_B}^{P_C} v dP - \int_{P_C}^{P_D} v dP + \int_{P_D}^{P_E} v dP = \text{Fläche 1} - \text{Fläche 2} \quad (6.74)$$

Betrachten wir nun die Isotherme auch im $g - P$ - Diagramm, Abbildung 6.3.

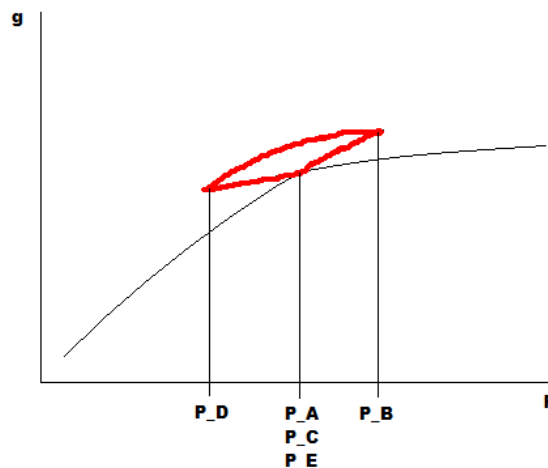


Abbildung 6.3: Das System durchläuft nur die schwarze Kurve, von der roten Kurve weiß es nichts. Am Schnittpunkt findet der Phasenübergang statt.

Da die freie Enthalpie im $P - T$ - Gleichgewichtsensemble minimiert wird, ist die rote Kurve irrelevant. Der Druck bleibt also konstant im Volumenbereich v_2 bis v_1 und die Isotherme sieht in Wirklichkeit aus, wie in Abbildung 6.4 gezeigt.

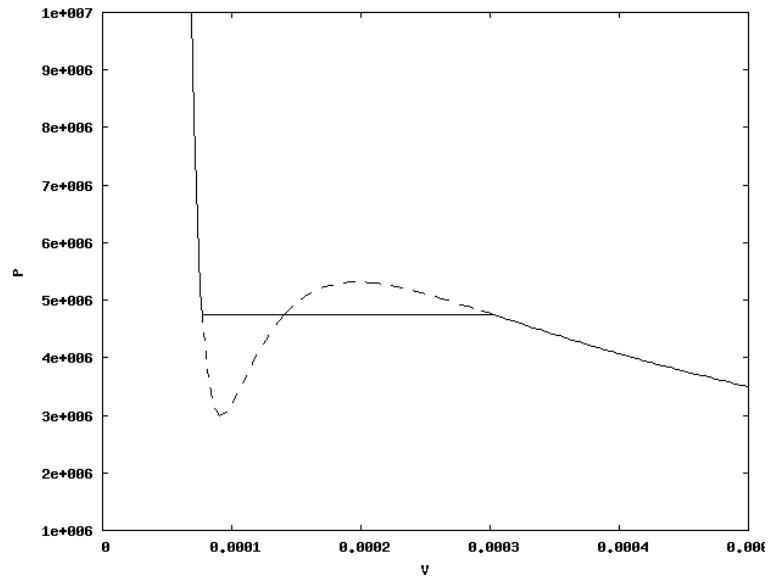


Abbildung 6.4: Die durchgezogene Linie gibt an, was man messen würde. Der gestrichelte Bereich ergibt sich aus (6.63).

Binodale/Spinodale

Tatsächlich ist der Bereich negativer Kompressibilität dadurch charakterisiert, dass kleine Störungen im System sich explosionsartig ausbreiten und das System instabil ist. Der Bereich dieses Verhaltens wird von der *Spinodalen* umschlossen.

Der Bereich der Phasenkoexistenz liegt außerhalb der Spinodalen und innerhalb der *Binodalen*. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 6.5 dargestellt.

Da die Zustandsgleichung in reduzierten Einheiten *universal* ist, sollte also auch die Binodale in reduzierten Größen universal sein. → Gesetz der korrespondierenden Zustände am kritischen Punkt!

Als nächstes betrachten wir Abbildung 6.6. Die durchgezogene Linie in dieser Abbildung ist der *Guggenheim-Fit*. Für Argon passen die gemessenen und die gefitteten Werte sehr gut überein.

Berechnung der Binodalen mit der van-der-Waals Zustandsgleichung am kritischen Punkt:

\tilde{T} , \tilde{P} und \tilde{V} hatten wir definiert als $\tilde{T} = T/T_c$, $\tilde{P} = P/P_c$ und $\tilde{V} = V/V_c$. Nahe am kritischen Punkt können wir

$$\tilde{T} = 1 + \tilde{t}, \quad \tilde{P} = 1 + \tilde{p}, \quad \tilde{V} = 1 + \tilde{v} \quad (6.75)$$

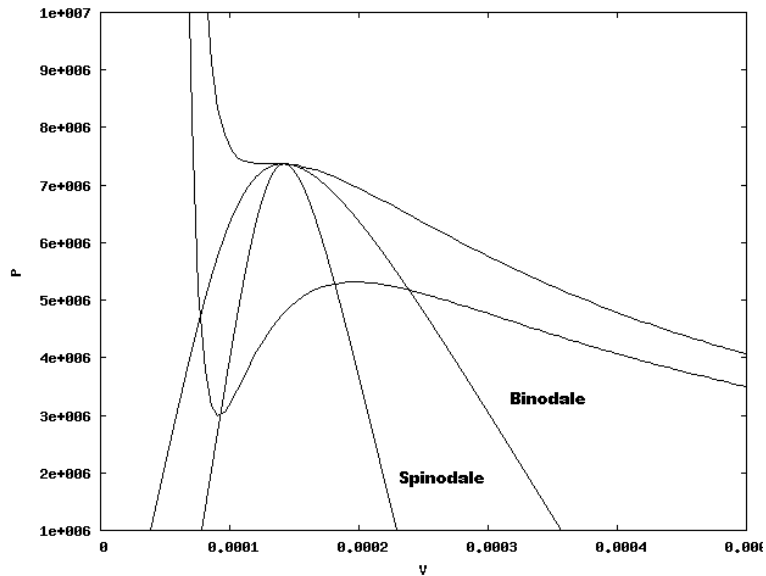


Abbildung 6.5: Innerhalb der Spinodalen ist die Kompressibilität negativ; zwischen Spinodalen und Binodalen ist der Bereich der Phasenkoexistenz.

schreiben, mit \tilde{t} , \tilde{p} und \tilde{v} als kleinen Größen. Aus der Zustandsgleichung in reduzierten Einheiten, Gleichung (6.70), erhalten wir damit:

$$\tilde{p} = \frac{8(1 + \tilde{t})}{2 + 3\tilde{v}} - \frac{3}{(1 + \tilde{v})^2} - 1 \approx 4\tilde{t} - 6\tilde{t}\tilde{v} - \frac{3}{2}\tilde{v}^3 \quad (6.76)$$

Für kleine Werte von \tilde{t} und \tilde{v} ist $\tilde{p} - 4\tilde{t}$ eine asymmetrische Funktion um $\tilde{v} = 0$. Betrachte dazu Abbildung 6.7.

In diesem Fall ist die Maxwell-Konstruktion für

$$\tilde{p} - 4\tilde{t} = 0 \quad \text{im Bereich zwischen A und B} \quad (6.77)$$

erfüllt. Das heißt, wenn (6.77) gilt, sind die roten Flächen in Abb 6.7 gleich groß. Aus $\tilde{p} - 4\tilde{t} = 0$ folgt

$$6\tilde{t}\tilde{v} + \frac{3}{2}\tilde{v}^3 = 0, \quad (6.78)$$

woraus wiederum

$$\tilde{v}^2 = -4\tilde{t} \rightarrow \tilde{v} = \pm 2\sqrt{-\tilde{t}} \propto \pm|\tilde{t}|^\beta \quad \text{mit } \beta = \frac{1}{2} \quad (6.79)$$

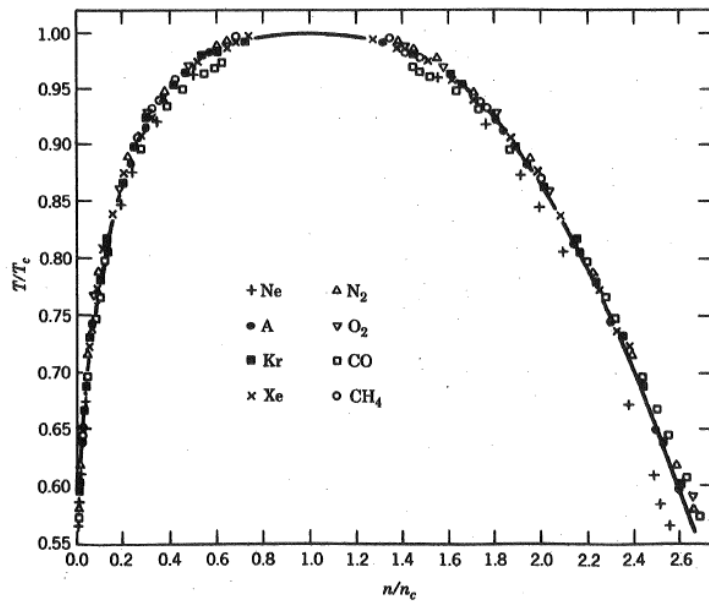


Abbildung 6.6: Hypothese der korrespondierenden Zustände am kritischen Punkt - experimentell bestätigt!

folgt.

Weiterhin können wir mit $n = N/V$

$$\frac{n}{n_c} = \frac{1}{V/V_c} \rightarrow \frac{n}{n_c} - 1 = \frac{1}{1 + \tilde{v}} - 1 \approx -\tilde{v} \rightarrow 1 - \frac{n}{n_c} = \tilde{v} \quad (6.80)$$

berechnen!

Der Exponent β in (6.79) ist ein universeller Exponent, d.h. er ist gleich für alle ähnlichen Symmetrien am Phasenübergang. Auf diesem Level der Theorie ist der kritische Exponent $\beta = \frac{1}{2}$. Tatsächlich liegt β eher bei $\frac{1}{3}$.

6.2.1 Joule-Thompson-Effekt (Enthalpie-Anwendung)

Für die folgenden Überlegungen betrachte Abbildung 6.8.

Zwischen den Kolben sei ein poröses Material, das den Druckunterschied $\Delta P = P_1 - P_2$ aufrecht erhält. Weiterhin nehmen wir an, dass der ablaufende Prozess quasistatisch ist und dass keinerlei Wärmetransport möglich ist. Welche Temperaturen T_1, T_2 stellen sich dann ein?

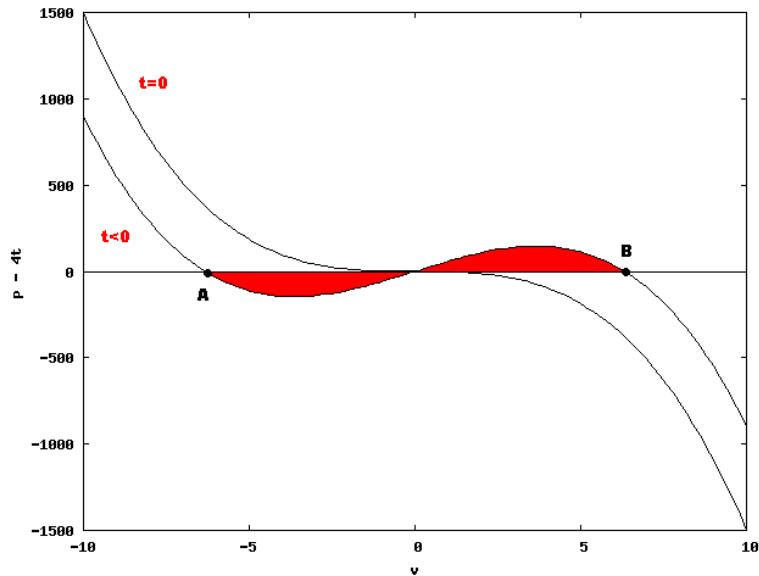


Abbildung 6.7: $\tilde{p} - 4\tilde{t}$ als Funktion von \tilde{v} für $\tilde{t} < 0$ und $\tilde{t} = 0$ (Die in der Grafik auftauchenden Variablen entsprechen den gleichnamigen Variablen mit Tilde).



Abbildung 6.8: Grafik zum Joule-Thompson-Effekt

Zu jedem Zeitpunkt haben wir Energieerhaltung, d.h.

$$P_1 \Delta V_1 + P_2 \Delta V_2 + \Delta U_1 + \Delta U_2 = 0. \quad (6.81)$$

Die Konfigurationen des Anfangs- und Endzustands haben folgende Gestalt:

$$\text{Anfangszustand: } V_1 = V_i, V_2 = 0, U_1 = U_i, U_2 = 0 \quad (6.82)$$

$$\text{Endzustand: } V_1 = 0, V_2 = V_f, U_1 = 0, U_2 = U_f \quad (6.83)$$

Damit wird (6.81) zu

$$P_2 V_f - P_1 V_i + U_f - U_i = 0, \quad (6.84)$$

was mit $H = U + PV$ auch als

$$H_f = H_i \quad (6.85)$$

geschrieben werden kann.

Nun entwickeln wir $H(T_2, P_2)$

$$H(T_2, P_2) = H(T_1, P_1) + (T_2 - T_1) \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_{P_1} + (P_2 - P_1) \left. \frac{\partial H}{\partial P} \right|_{T_1}, \quad (6.86)$$

woraus mit (6.85)

$$(T_2 - T_1) \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_{P_1} + (P_2 - P_1) \left. \frac{\partial H}{\partial P} \right|_{T_1} = 0 \quad (6.87)$$

bzw.

$$T_2 - T_1 = -(P_2 - P_1) \frac{\left. \frac{\partial H}{\partial P} \right|_{T_1}}{C_P} \quad (6.88)$$

wird.

Was ist also $\left. \frac{\partial H}{\partial P} \right|_{T_1}$? Betrachte dazu

$$dQ = dU + PdV = dH - VdP, \quad (6.89)$$

woraus

$$dS = \frac{1}{T} dH - \frac{V}{T} dP \quad (6.90)$$

folgt.

Mit

$$dH = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P dT + \left. \frac{\partial H}{\partial P} \right|_T dP \quad (6.91)$$

wird dies zu

$$dS = \frac{1}{T} \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P dT + \left(\frac{1}{T} \left. \frac{\partial H}{\partial P} \right|_T - \frac{V}{T} \right) dP. \quad (6.92)$$

Nun ergibt sich aus der Integrabilitätsbedingung

$$\frac{1}{T} \frac{\partial^2 H}{\partial P \partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{T} \frac{\partial H}{\partial P} \Big|_T - \frac{V}{T} \right) = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial H}{\partial P} \Big|_T - V \right) + \frac{1}{T} \frac{\partial^2 H}{\partial T \partial P} - \frac{1}{T} \frac{\partial V}{\partial T} \quad (6.93)$$

$\frac{\partial H}{\partial P} \Big|_T$ zu:

$$\frac{\partial H}{\partial P} \Big|_T = V - T \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_P \quad (6.94)$$

Dies können wir nun in (6.88) einsetzen und erhalten

$$T_2 - T_1 = \frac{P_2 - P_1}{C_P} \left(T \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_P - V \right). \quad (6.95)$$

Damit lässt sich der Effekt direkt aus der Zustandsgleichung vorhersagen!

Ideales Gas:

Beim idealen Gas lautet die Zustandsgleichung $PV = Nk_B T$ und wir erhalten

$$T \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_P = V \quad (6.96)$$

und damit

$$T_2 - T_1 = 0. \quad (6.97)$$

Van-der-Waals - Gas:

Hier ist die Zustandsgleichung durch

$$\left(P + \frac{aN^2}{V^2} \right) (V - bN) = k_B TN \quad (6.98)$$

gegeben.

Im Folgenden berechnen wir also $T \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_P - V$:

$$\left(P + \frac{aN^2}{V^2}\right)(V - bN) = k_B T N \rightarrow -\frac{2aN^2}{V^3}(V - bN)\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \left(P + \frac{aN^2}{V^2}\right)\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = k_B N \quad (6.99)$$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{k_B N}{P + \frac{aN^2}{V^2} - \frac{2aN^2}{V^3}(V - bN)} \quad \text{und} \quad P = \frac{k_B T N}{V - bN} - \frac{aN^2}{V^2} \quad (6.100)$$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{k_B N(V - bN)}{k_B T N - \frac{2aN^2}{V^3}(V - bN)^2} \quad (6.101)$$

$$\rightarrow T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V = \frac{\frac{2aN^2}{k_B T N V^2}(V - bN)^2 - bN}{1 - \frac{2aN}{k_B T V^3}(V - bN)^2} \quad (6.102)$$

(6.102) ist genau dann größer als Null, wenn

$$k_B T < 2a\left(1 - \frac{bN}{V}\right)^2 - b \quad (6.103)$$

ist. Das heißt, bei tiefen Temperaturen führt Dekompression zur Abkühlung!

6.2.2 Legendre-Transformation - Beispiel

Die Legendre-Transformation ist eine Änderung der unabhängigen Variablen von x nach $f'(x)$. Betrachte dazu $f(x)$ und definiere

$$y = f'(x). \quad (6.104)$$

g sei definiert durch

$$g = f(x) - yx, \quad (6.105)$$

was zu

$$dg = df - ydx - xdy = ydx - ydx - xdy = -xdy \quad (6.106)$$

führt. Das heißt, $g'(y) = -x$.

Betrachte nun die Beispielfunktion $f(x) = 7x^3$. Damit ist $y = 21x^2$, also $x = \sqrt{y/21}$. Daraus ergibt sich g zu

$$g(x) = 7x^3 - 21x^3 = -14x^3 \rightarrow g(y) = -14\left(\frac{y}{21}\right)^{3/2}. \quad (6.107)$$

Also ist

$$x = -g'(y) = \frac{14}{21} \cdot \frac{3}{2} \left(\frac{y}{21}\right)^{1/2} = \left(\frac{y}{21}\right)^{1/2} \quad (6.108)$$

und

$$f(y) = g(y) + yx = -14\left(\frac{y}{21}\right)^{3/2} + y\left(\frac{y}{21}\right)^{1/2} = -14\left(\frac{y}{21}\right)^{3/2} + 21\left(\frac{y}{21}\right)^{3/2} = 7\left(\frac{y}{21}\right)^{3/2} = 7x^3. \quad (6.109)$$

Grafische Bedeutung: Die Kurve $f(x)$ wird durch den y -Achsenabschnitt der Tangenten beschrieben.

6.3 Transfer - Matrixmethoden

... Für die Klausur *nicht* relevant \rightarrow folgt später ! ...

6.4 Variationsprinzipien

Die freie Energie eines beliebigen statistischen Systems ist durch

$$F = -k_B T \ln \left(\int \{dx\} e^{-\mathcal{H}[\{x\}]/k_B T} \right) \quad (6.110)$$

gegeben. Der Hamiltonian sei so kompliziert, dass wir *keine* exakte Rechnung durchführen können. Führe daher einen Variationshamiltonian \mathcal{H}_0 ein, der so einfach ist, dass die zugehörige Zustandssumme berechnet werden kann. \mathcal{H}_0 hänge von Variationsparametern a, b, \dots ab, die zunächst frei wählbar sind.

Nun bringen wir \mathcal{H}_0 in Gleichung (6.110) in zwei Schritten ein. Im ersten Schritt addieren und subtrahieren wir $\mathcal{H}_0/k_B T$ im Argument der Exponentialfunktion. Dies ergibt

$$F = -k_B T \ln \left(\int \{dx\} e^{-\mathcal{H}_0[\{x\}, a, b]/k_B T + (\mathcal{H}_0[\{x\}, a, b] - \mathcal{H}[\{x\}])/k_B T} \right). \quad (6.111)$$

Im zweiten Schritt multiplizieren wir das Argument des Logarithmus mit

$$1 = \frac{\int \{dx\} e^{-\mathcal{H}_0/k_B T}}{\int \{dx\} e^{-\mathcal{H}_0/k_B T}}, \quad (6.112)$$

was zu

$$F = -k_B T \ln \left(\int \{dx\} e^{-\mathcal{H}_0/k_B T} \right) - k_B T \ln \left(\frac{\int \{dx\} e^{-\mathcal{H}_0[[x],a,b]/k_B T + (\mathcal{H}_0[[x],a,b] - \mathcal{H}[[x]])/k_B T}}{\int \{dx\} e^{-\mathcal{H}_0/k_B T}} \right) \quad (6.113)$$

$$= F_0 - k_B T \ln \left\langle e^{(\mathcal{H}_0 - \mathcal{H})/k_B T} \right\rangle_0 \quad (6.114)$$

führt.

Um später eine Abschätzung für die freie Energie F zu erhalten, beweisen wir, dass

$$\left\langle e^{(\mathcal{H}_0 - \mathcal{H})/k_B T} \right\rangle_0 \geq e^{(\langle \mathcal{H}_0 - \mathcal{H} \rangle / k_B T)}_0 \quad (6.115)$$

gilt. Betrachte dazu eine beliebige konvexe Funktion $f(z)$ mit $f''(z) > 0$. $a(x)$ sei eine andere Funktion, die von einer Zufallsvariablen x abhängt. Dann können wir

$$f(a(x)) = f(\langle a \rangle) + (a(x) - \langle a \rangle) f'(\langle a \rangle) + \delta f \quad (6.116)$$

$$\delta f = f(a(x)) - f(\langle a \rangle) - (a(x) - \langle a \rangle) f'(\langle a \rangle) \quad (6.117)$$

schreiben, wobei

$$\langle a \rangle = \frac{\int dx P(x) a(x)}{\int dx P(x)} \quad (6.118)$$

der Erwartungswert von a bezüglich einer Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(x)$ (z.B.: $P(x) = e^{-\beta \mathcal{H}_0(x)}$) ist.

Da $f(z)$ eine konvexe Funktion ist, ist δf eine positive Funktion. Daraus folgt eindeutig, dass $\langle \delta f \rangle \geq 0$ ist, woraus weiterhin folgt:

$$\langle f(a(x)) \rangle = f(\langle a \rangle) + \langle \delta f \rangle + (\langle a \rangle - \langle a \rangle) f'(\langle a \rangle) \quad (6.119)$$

$$\rightarrow \langle f(a(x)) \rangle \geq f(\langle a \rangle) \quad (6.120)$$

Mit $f(z) = e^z$ und $a(x) = \frac{\mathcal{H}_0[[x],a,b] - \mathcal{H}[[x]]}{k_B T}$ folgt aus (6.120) (6.115).

q.e.d.

Da der Logarithmus eine streng monoton steigende Funktion ist, können wir jetzt (6.115) benutzen, um eine Abschätzung für die freie Energie F zu erhalten:

$$\left\langle e^{(\mathcal{H}_0 - \mathcal{H})/k_B T} \right\rangle_0 \geq e^{\langle (\mathcal{H}_0 - \mathcal{H})/k_B T \rangle_0} \quad (6.121)$$

$$\rightarrow \ln \left\langle e^{(\mathcal{H}_0 - \mathcal{H})/k_B T} \right\rangle_0 \geq \langle (\mathcal{H}_0 - \mathcal{H})/k_B T \rangle_0 \quad (6.122)$$

$$\rightarrow -\ln \left\langle e^{(\mathcal{H}_0 - \mathcal{H})/k_B T} \right\rangle_0 \leq \langle (\mathcal{H} - \mathcal{H}_0)/k_B T \rangle_0 \quad (6.123)$$

Daraus folgt schlussendlich:

$$F \leq F_0 + \langle \mathcal{H} - \mathcal{H}_0 \rangle_0 = F_{var} \quad \text{Gibbs - Variationsprinzip} \quad (6.124)$$

Die echte freie Energie F bildet also eine untere Schranke für die Variations-freie Energie F_{var} . Man kann also den Ausdruck rechts bezüglich der Parameter a, b minimieren und erhält somit eine Näherung für die freie Energie. Die Güte der Näherung hängt natürlich von dem Variations-Hamiltonian ab!

6.5 Meanfield - Näherung

Betrachte nun ein System von wechselwirkenden Spins im Magnetfeld in drei Dimensionen. Transfer-Matrix-Simulationen können nun nicht benutzt werden. Daher versuchen wir es mit einer Variationsmethode.

Der Hamiltonian dieses Systems ist durch

$$\mathcal{H} = -\frac{\epsilon}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\text{nn von } i; j} s_i s_j - h \sum_{i=1}^N s_i, \quad s_i = \pm 1 \quad (6.125)$$

gegeben. Die Summe über j erstreckt sich über alle nächsten Nachbarn von i . In drei Dimensionen auf einem kubischen Gitter sind das sechs Nachbarn. Der Faktor $1/2$ verhindert doppeltes Zählen.

Als einfachen, exakt lösbaren Variations-Hamiltonian wählen wir das analoge System von *nicht*-wechselwirkenden Spins in einem äußeren Feld \tilde{h} , wobei \tilde{h} nun ein Variationsparameter ist. Anschaulich beinhaltet \tilde{h} die Wirkung des realen Feldes h und des effektiven Feldes, das durch die Wechselwirkung mit den benachbarten Spins entsteht. Der Variations-Hamiltonian lautet also

$$\mathcal{H}_0 = -\tilde{h} \sum_{i=1}^N s_i, \quad s_i = \pm 1. \quad (6.126)$$

Wir müssen jetzt

$$F_{var} = F_0 + \langle \mathcal{H} \rangle_0 - \langle \mathcal{H}_0 \rangle_0 \quad (6.127)$$

berechnen, wobei F_{var} eine Funktion von h und \tilde{h} ist. Da nach (6.124) $F(h) \leq F_{var}(h, \tilde{h})$ ist, erhalten wir also die beste Abschätzung für $F(h)$, wenn wir F_{var} bezüglich \tilde{h} minimieren:

$$F_{MF}(h) = \min_{\tilde{h}} F_{var}(h, \tilde{h}) \geq F(h) \quad (6.128)$$

Berechnen wir zunächst einmal F_0 . Die Zustandssumme ist durch

$$Z_0 = \sum_{s_j = \pm 1} e^{\tilde{h}\beta \sum_i s_i} = \left[e^{\tilde{h}\beta} + e^{-\tilde{h}\beta} \right]^N = \left(2 \cosh[\tilde{h}\beta] \right)^N \quad (6.129)$$

gegeben, woraus sich die freie Energie F_0 zu

$$F_0 = -k_B T \ln Z_0 = -Nk_B T \ln \left(2 \cosh \left[\frac{\tilde{h}}{k_B T} \right] \right) \quad (6.130)$$

ergibt.

Der Erwartungswert der Magnetisierung *eines* Spins (bezüglich \mathcal{H}_0) ist

$$\langle s_i \rangle_0 = -\frac{\partial F_0}{\partial \tilde{h}} \frac{1}{N} = \frac{\sinh[\tilde{h}/k_B T]}{\cosh[\tilde{h}/k_B T]} = \tanh[\tilde{h}/k_B T]. \quad (6.131)$$

Da die Spins bei \mathcal{H}_0 nicht miteinander wechselwirken, entkoppeln die Erwartungswerte für $i \neq j$:

$$\langle s_i s_j \rangle_0 = \langle s_i \rangle_0 \langle s_j \rangle_0 = \tanh^2[\tilde{h}/k_B T] \quad (6.132)$$

Dies gilt bei \mathcal{H} natürlich *nicht*, da dann die Spins miteinander wechselwirken und

$$\langle s_i s_j \rangle \neq \langle s_i \rangle \langle s_j \rangle \quad (6.133)$$

gilt.

Nun müssen wir noch die Erwartungswerte der beiden Hamiltonians berechnen:

$$\langle \mathcal{H}_0 \rangle_0 = -\tilde{h} \sum_{i=1}^N \langle s_i \rangle_0 = -\tilde{h} N \tanh[\tilde{h}/k_B T] \quad (6.134)$$

$$\langle \mathcal{H} \rangle_0 = -\frac{\epsilon}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\text{nn von } i;j} \langle s_i s_j \rangle_0 - h \sum_{i=1}^N \langle s_i \rangle_0 \quad (6.135)$$

$$= -\frac{N\epsilon Z}{2} \tanh^2[\tilde{h}/k_B T] - hN \tanh[\tilde{h}/k_B T] \quad (6.136)$$

Z ist die Koordinationszahl des Gitters, z.B.:

$$\text{kubisch: } Z = 6 \quad (6.137)$$

$$\text{quadratisch: } Z = 4 \quad (6.138)$$

$$\text{linear, 1D: } Z = 2 \quad (6.139)$$

Damit können wir F_{var} angeben,

$$\frac{F_{var}}{N} = -k_B T \ln(2 \cosh[\tilde{h}/k_B T]) - \frac{\epsilon Z}{2} \tanh^2[\tilde{h}/k_B T] - (h - \tilde{h}) \tanh[\tilde{h}/k_B T] \quad (6.140)$$

Diesen Ausdruck müssen wir jetzt bezüglich \tilde{h} minimieren. Dazu berechnen wir zunächst einmal

$$\frac{\partial \tanh[\tilde{h}/k_B T]}{\partial \tilde{h}} = \frac{1}{k_B T} [1 - \tanh^2[\tilde{h}/k_B T]] , \quad (6.141)$$

woraus dann $\frac{\partial F_{var}/N}{\partial \tilde{h}}$ folgt:

$$\frac{\partial F_{var}/N}{\partial \tilde{h}} = -\tanh[\tilde{h}/k_B T] - \frac{\epsilon Z}{k_B T} \tanh[\tilde{h}/k_B T] [1 - \tanh^2[\tilde{h}/k_B T]] \quad (6.142)$$

$$+ \tanh[\tilde{h}/k_B T] - \frac{(h - \tilde{h})}{k_B T} [1 - \tanh^2[\tilde{h}/k_B T]] \quad (6.143)$$

$$= -\left(\frac{\epsilon Z}{k_B T} \tanh[\tilde{h}/k_B T] + \frac{h - \tilde{h}}{k_B T} \right) [1 - \tanh^2[\tilde{h}/k_B T]] = 0 \quad (6.144)$$

Da wir davon ausgehen, dass \tilde{h} nicht gegen ∞ geht, wird der zweite Faktor in (6.144) nicht Null, woraus eine transzendente Bestimmungsgleichung für \tilde{h} folgt:

$$\frac{\epsilon Z}{k_B T} \tanh[\tilde{h}/k_B T] + \frac{h-\tilde{h}}{k_B T} = 0 \quad (6.145)$$

Damit haben wir eine transzendente Lösung $F_{MF}(h) = F_{var}[h, \tilde{h}(h)]$ der Gleichung. Was ist also die »echte«² Magnetisierung?

$$\langle s_i \rangle = -\frac{\partial F_{MF}/N}{\partial h} = \tanh \frac{\tilde{h}}{k_B T} - \frac{\partial \tilde{h}}{\partial h} \frac{\partial F_{var}/N}{\partial \tilde{h}} \quad (6.146)$$

Da am Minimum bezüglich \tilde{h} der zweite Term in (6.146) verschwindet, bekommen wir als Resultat, dass

$$\langle s \rangle = \langle s \rangle_0 \quad (6.147)$$

innerhalb der Näherung ist!

Formen wir nun die transzendente Gleichung (6.145) um,

$$\frac{\tilde{h}}{k_B T} = \frac{h}{k_B T} + \frac{\epsilon Z}{k_B T} \tanh \frac{\tilde{h}}{k_B T} \rightarrow \tanh \frac{\tilde{h}}{k_B T} = \tanh \left[\frac{h}{k_B T} + \frac{\epsilon Z}{k_B T} \tanh \frac{\tilde{h}}{k_B T} \right], \quad (6.148)$$

woraus mit der Definition der

$$\text{Magnetisierung pro Spin} \quad m = \tanh \frac{\tilde{h}}{k_B T} \quad (6.149)$$

folgendes wird:

$$m = \tanh \left[\frac{h}{k_B T} + \frac{\epsilon Z m}{k_B T} \right] \quad (6.150)$$

Diese Gleichung können wir grafisch lösen, indem wir die Schnittpunkte der beiden Funktionen m und $\tanh \left[\frac{h}{k_B T} + \frac{\epsilon Z m}{k_B T} \right]$ bestimmen. Das ganze machen wir für $h = 0$ und schreiben zudem

²»Echt« natürlich im Rahmen unserer Näherung

$$\tanh\left[\frac{\epsilon Z m}{k_B T}\right] = \tanh[c \cdot m]. \quad (6.151)$$

Für $c > 1$ und $c < 1$ ist dies in Abbildung 6.9 dargestellt. Wir sehen, dass es nur für $c = \frac{\epsilon Z}{k_B T} > 1$ eine nicht-triviale Lösung gibt.

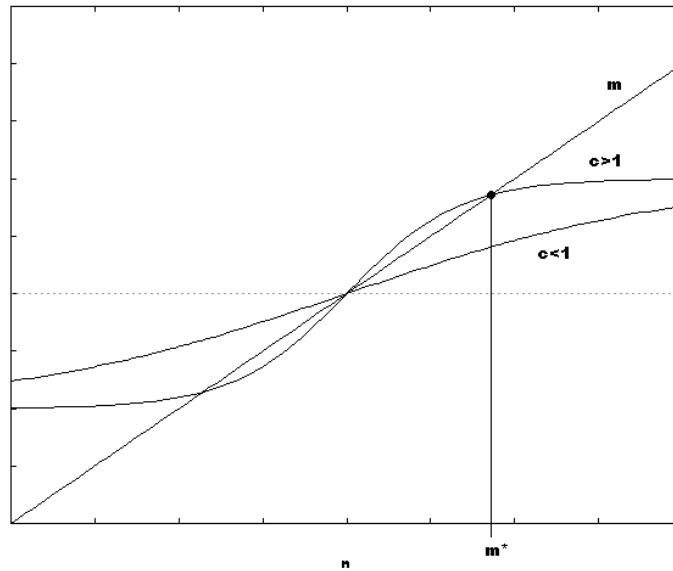


Abbildung 6.9: Grafische Lösung von (6.150)

Die Reihenentwicklung des tanh ist durch

$$\tanh(x) \approx x - \frac{x^3}{3} + \dots \quad (6.152)$$

gegeben, woraus

$$m \approx \frac{\epsilon Z m}{k_B T} - \frac{1}{3} \left(\frac{\epsilon Z m}{k_B T} \right)^3 \rightarrow m^2 = 3 \left(\frac{k_B T}{\epsilon Z} \right)^3 \left(\frac{\epsilon Z}{k_B T} - 1 \right) \quad (6.153)$$

folgt. Mit $T_c = \epsilon Z / k_B$, $\tilde{T} = T / T_c$ wird daraus

$$m^2 = 3 \left(\frac{T}{T_c} \right)^3 \left(\frac{T_c}{T} - 1 \right) = 3 \tilde{T}^3 \left(\frac{1}{\tilde{T}} - 1 \right). \quad (6.154)$$

Und mit $\tilde{t} = \tilde{T} - 1$ ergibt sich

$$m^2 = 3(1 + \tilde{t})^3 \left(\frac{1}{1 + \tilde{t}} - 1 \right) \approx -3\tilde{t} + \mathcal{O}(\tilde{t}^2), \quad (6.155)$$

woraus schlussendlich

$$m \approx \sqrt{3}|\tilde{t}|^{1/2} \quad (6.156)$$

wird. β ist hier $1/2$ und damit der gleiche Exponent wie für das van-der-Waals Gas! Dies wird auch als **Gitter - Gas - Analogie** bezeichnet.

In der Tat kann das Spinsystem auf ein Gasmodell abgebildet werden. Dazu interpretiere:

$$s_i = +1 \rightarrow \text{Teilchen vorhanden} \quad (6.157)$$

$$s_i = -1 \rightarrow \text{kein Teilchen vorhanden} \quad (6.158)$$

mittlere Magnetisierung:

$$m = 0 \rightarrow 50\% \text{ Besetzung} \quad (6.159)$$

$$m = +1 \rightarrow 100\% \text{ Besetzung} \quad (6.160)$$

$$m = -1 \rightarrow 0\% \text{ Besetzung} \quad (6.161)$$

Vergleich der Resultate mit anderen Methoden:

Mit der Meanfield-Näherung erhalten wir für den kritischen Punkt

$$\left(\frac{T k_B}{\epsilon} \right)_c = Z. \quad (6.162)$$

Also erhalten wir für:

$$1\text{D}: \left(\frac{T k_B}{\epsilon} \right)_c = 2 \quad (6.163)$$

$$2\text{D}: \left(\frac{T k_B}{\epsilon} \right)_c = 4 \quad (6.164)$$

$$3\text{D}: \left(\frac{T k_B}{\epsilon} \right)_c = 6 \quad (6.165)$$

In 1D ergibt die Transfer-Matrixmethode

$$\left(\frac{T k_B}{\epsilon}\right)_c = 0, \quad (6.166)$$

also ist in 1D die Meanfield-Näherung unendlich falsch!

In 2D ist die Onsager-Lösung

$$\left(\frac{T k_B}{\epsilon}\right)_c = 2.269, \quad \beta = \frac{1}{8} \quad (6.167)$$

und in 3D ergeben Simulationen

$$\left(\frac{T k_B}{\epsilon}\right)_c = 4.5116, \quad \beta = \frac{1}{3}. \quad (6.168)$$

In der Tat wird die Meanfield-Näherung besser in hohen Dimensionen! Zum Beispiel in 4D ist $\beta = 1/2$, d.h. die Meanfield-Näherung stimmt.