

Theoretische Physik 5

Thermodynamik und Statistische Physik

Marc Wagner

Goethe-Universität Frankfurt am Main – Wintersemester 2022/23

Version: 15. Februar 2023

Inhaltsverzeichnis

1 Grundlagen der Statistischen Physik	4
1.1 Einführendes Beispiel	4
1.2 Mikrozustände, Makrozustände, statistische Ensembles	7
1.3 Grundlegendes Postulat	10
1.4 Quasistatische Prozesse	10
1.5 1. Hauptsatz	12
1.6 Mikrokanonische Zustandssumme, mikrokanonisches Ensemble	15
1.7 Beispiel: Mikrokanonische Zustandssumme des idealen Gases	15
1.8 Wärmeaustausch und Verallgemeinerung auf beliebige extensive Größen, Entropie	18
1.8.1 Wärmeaustausch, Entropie	18
1.8.2 Verallgemeinerung auf beliebige extensive Größen	22
1.9 Verallgemeinerte Kräfte	23
1.9.1 Definition verallgemeinerter Kräfte über Arbeitsleistung bei quasistatischen Prozessen	24
1.9.2 Verallgemeinerte Kräfte als Ableitungen der Entropie	26
1.9.3 Identifikation verallgemeinerter Kräfte als treibende Kräfte für den Austausch extensiver Größen	27
1.10 2. Hauptsatz	28
1.11 3. Hauptsatz	30
1.12 Reversibilität von Prozessen	30
1.12.1 Beispiel: Abkühlen/Aufheizen einer Wasserflasche im See (abgeschlossenes System, irreversibler Prozess)	32
1.13 Kanonisches Ensemble, kanonische Zustandssumme	33
1.13.1 Anwendungsbeispiel: Barometrische Höhenformel	36
1.13.2 Anwendungsbeispiel: Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung	38
1.14 Großkanonisches Ensemble, großkanonische Zustandssumme	38
1.15 Zusammenfassung	40
2 Grundlagen der Thermodynamik	42
2.1 Thermodynamische Beispielrechnungen für das ideale Gas	43
2.1.1 Nachweis, dass $E = E(T)$ für $\nu = \text{const}$	43
2.1.2 Wärmekapazitäten C_P und C_V	44
2.1.3 Adiabaten Gleichung	45

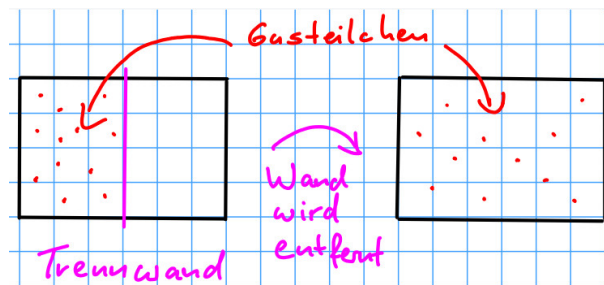
2.1.4	Entropie	46
2.2	Thermodynamische Potentiale, vollständige thermodynamische Information . . .	46
2.2.1	Das thermodynamische Potential $E(S, V)$ (Energie)	46
2.2.2	Die thermodynamischen Potentiale $F(T, V)$ (freie Energie), $H(S, P)$ (Enthalpie) und $G(T, P)$ (freie Enthalpie)	47
2.2.3	Vollständige thermodynamische Information	48
2.2.4	Erweiterung der thermodynamischen Potentiale auf drei Zustandsvariablen durch Hinzunahme der Teilchenzahl N	49
2.2.5	Beziehung zwischen thermodynamischen Potentialen und kanonischer und großkanonischer Zustandssumme	50
2.3	Wärme­kraft­ma­schinen und Kraft­wärmema­schinen	52
2.3.1	Perpetuum mobile	52
2.3.2	Wärme­kraft­ma­schinen, Wirkungs­grad, Carnot-Prozess	53
2.3.3	Kraft­wärmema­schinen, Wirkungs­grad	55
3	Quantenstatistik	57
3.1	Ununterscheidbare Teilchen	57
3.1.1	$N = 2$ ununterscheidbare Teilchen	57
3.1.2	$N > 2$ ununterscheidbare Teilchen	58
3.2	Ideale Quantengase	59
3.2.1	Zustände und Besetzungszahlen	59
3.2.2	Großkanonische Zustandssummen, Bose-Einstein-Verteilung und Fermi-Dirac-Verteilung	62
3.2.3	Quantenkorrekturen verdünnter idealer Gase	65
3.2.4	Ideales Bose-Gas, Bose-Einstein-Kondensation	68
3.2.5	Ideales Fermi-Gas	74
4	Phasenübergänge	80
4.1	Grundlagen, Klassifizierung	80
4.2	Ferromagnetismus	84
5	Nichtgleichgewichts-Prozesse, Boltzmann-Gleichung	88

1 Grundlagen der Statistischen Physik

- Ziel der **Statistischen Physik** ist die mathematische Beschreibung von Systemen mit sehr vielen Freiheitsgraden (FHGs), z.B. ein Kanister mit Gas (bestehend aus sehr vielen Gasteilchen), ein Magnet (bestehend aus sehr vielen Elementarmagneten [= Spins]), etc.
- Die vollständige **mikroskopische** Berechnung bzw. Lösung solcher Systeme (beim Gas z.B. die Angabe von $\mathcal{O}(6 \times 10^{23})$ Atom/Molekül-Trajektorien) ist viel zu aufwändig und kompliziert und außerdem völlig uninteressant.
- Stattdessen interessieren wir uns für wenige aber wesentliche **makroskopische** Größen (beim Gas z.B. Energie, Temperatur Druck, Volumen), zu denen jeder der sehr vielen mikroskopischen FHGs einen winzigen Beitrag leistet. Diese Beiträge werden statistisch behandelt, d.h. das Verhalten der makroskopische Größen und ihre Beziehungen ergeben sich aus Wahrscheinlichkeiten (daher “Statistische Physik”).
- Die statistische Behandlung der mikroskopischen FHGs führt zu einem Verständnis makroskopischer Eigenschaften und Phänomene auf mikroskopischer Ebene. Dies steht im Gegensatz zur **Thermodynamik** (siehe Kapitel 2), bei der mikroskopische Details nicht betrachtet werden.
- Im Prinzip unterliegen alle makroskopischen Größen im Rahmen der statistischen Physik gewissen Wahrscheinlichkeitsverteilungen. In der Praxis sind diese Wahrscheinlichkeitsverteilung aber häufig derart scharf, dass die entsprechenden statistischen Fluktuationen ignoriert werden können und man einfach Mittelwerte für makroskopische Größen angibt und verwendet (siehe das Beispiel im folgenden Abschnitt 1.1).

1.1 Einführendes Beispiel

- Betrachte ein Volumen V , das zunächst von einer Wand in zwei gleich große Hälften geteilt wird. Links befindet sich 1 Mol eines Gases, d.h. $N = 6 \times 10^{23}$ Gasteilchen, rechts Vakuum. Dann wird die Wand entfernt. Experimente zeigen, dass sich die Gasteilchen nach kurzer Zeit gleich auf die linke und die rechte Hälfte verteilt haben und dies auch so bleibt.



- Warum ist das so? Warum findet man nicht z.B. manchmal $\approx 1/4$ der Gasteilchen links und $\approx 3/4$ der Gasteilchen rechts? Warum findet man nicht bei ständiger Beobachtung

der Gasteilchen nach längerer Wartezeit zumindest kurzzeitig mal wieder alle Gasteilchen in der linken Hälfte?

- Mathematische bzw. statistische Beantwortung dieser Fragen im Rahmen eines einfachen Modells:
 - Gasteilchen wechselwirken nur schwach, d.h. ihre Positionen sind i.W. unabhängig voneinander.
 - Die Gasteilchen sind unterscheidbar (anschaulich gesprochen ist jedes Gasteilchen mit seinem Index beschriftet; Ununterscheidbarkeit von Teilchen wird in Kapitel 3.1 ausführlich diskutiert).
 - Zwischen zwei Messungen, bei denen die Gasteilchen links und die Gasteilchen rechts gezählt werden, wird hinreichend lang gewartet. Die Wahrscheinlichkeit ein bestimmtes Gasteilchen links bzw. rechts zu finden ist dann jeweils $1/2$ (unabhängig davon ob das Gasteilchen in der vorangegangenen Messung links oder rechts war).
 - Das Ergebnis einer solchen Messung kann durch ein N -Tupel beschrieben werden, dessen Komponenten entweder L oder R sind. Z.B. bedeutet (L, L, R, L, R, \dots) , dass die Gasteilchen 1, 2, 4, ... links und die Gasteilchen 3, 5, ... rechts zu finden sind.
- Wahrscheinlichkeit, alle Gasteilchen links zu finden:

$$P = (1/2)^N \approx 10^{-2 \times 10^{23}} = \underbrace{0.0000000000 \dots 0000000000}_{2 \times 10^{23} \text{ Nullen}} 1 \quad (1)$$

(dabei wurde die grobe Näherung $2^3 \approx 10$ verwendet).

Achtung: Es handelt sich nicht um eine Zahl bzw. Wahrscheinlichkeit der Größenordnung 10^{-23} . Die Zahl 10^{23} steht im Exponenten und führt so zu einer winzigen Zahl bzw. Wahrscheinlichkeit, deren Kleinheit man sich schwerlich vorstellen kann.

- Man müsste also etwa $10^{2 \times 10^{23}}$ Messungen machen, bis man im Mittel ein Mal alle Gasteilchen links findet.
- Wie lange müsste man dafür messen?
 - Volumen, in das unter Normalbedingungen 1 Mol Gas passt, beträgt $V \approx 22 \times 10^{-3} \text{ m}^3$. Ist das Volumen kubisch, beträgt die Kantenlänge $L = V^{1/3} \approx 3 \times 10^{-1} \text{ m}$.
 - Geschwindigkeit von Luftmolekülen bei Zimmertemperatur: $v \approx 4 \times 10^2 \text{ m/s}$.
 - Für unabhängige Messungen muss die Zeit dazwischen lang genug sein, damit sich jedes Gasteilchen von links nach rechts bzw. umgekehrt bewegen kann, d.h. $\Delta t \gtrsim L/v \approx (3/4) \times 10^{-3} \text{ s}$. Damit zumindest ein Gasteilchen die Seite wechselt, also man ein anderes Messergebnis erhält, muss die Zeit dazwischen mindestens $\Delta t' \approx \Delta t/N \approx 10^{-27} \text{ s}$ sein.
 - Für die erforderliche Anzahl an Messungen würde man also grob $10^{2 \times 10^{23}} \Delta t' \approx 10^{2 \times 10^{23}} \times 10^{-27} \text{ s} = 10^{2 \times 10^{23} - 27} \text{ s} \approx 10^{2 \times 10^{23} - 34} \text{ y} \approx 10^{2 \times 10^{23} - 44} \text{ Weltalter} \approx 10^{2 \times 10^{23}} \text{ Weltalter} =$

$$= \underbrace{1 \text{ 0000000000} \dots \text{ 0000000000}}_{2 \times 10^{23} \text{ Nullen}} \text{ Weltalter} \quad (2)$$

benötigen ($1\text{y} \approx 3 \times 10^7\text{s}$; $1\text{Weltalter} \approx 4 \times 10^{17}\text{s}$; das letzte \approx -Zeichen soll ausdrücken, dass sich der riesige Exponent durch Abziehen von 44 praktisch nicht verändert).

- **Schlussfolgerung:** Es bringt keinen Nutzen, von einer kleinen Wahrscheinlichkeit zu sprechen, mit der alle Gasteilchen links zu finden sind, oder diese Wahrscheinlichkeit gar exakt zu berechnen. Für alle praktischen Zwecke reicht die Aussage “man wird nie alle Gasteilchen links finden”.

***** 20. Oktober 2022 (2. Vorlesung) *****

- Ist es vielleicht deutlich wahrscheinlicher, zumindest ein starkes Ungleichgewicht vorzufinden, z.B. wie oben genannt $\approx 1/4$ der Gasteilchen links und $\approx 3/4$ der Gasteilchen rechts?

- Betrachte zur Beantwortung dieser Frage die Wahrscheinlichkeitsverteilung dafür, N_L Gasteilchen links zu finden:

$$P(N_L) = \binom{N}{N_L} \left(\frac{1}{2}\right)^{N_L} \left(\frac{1}{2}\right)^{N-N_L} = \binom{N}{N_L} \left(\frac{1}{2}\right)^N. \quad (3)$$

- * $(1/2)^{N_L} (1/2)^{N-N_L} = (1/2)^N$: Wahrscheinlichkeit, ein spezielles Messergebnis, d.h. einen speziellen N -Tupel zu erhalten.

- * Binomialkoeffizient

$$\binom{N}{N_L} = \frac{N!}{N_L!(N-N_L)!} : \quad (4)$$

Anzahl der N -Tupel mit N_L Komponenten mit Wert L und $N-N_L$ Komponenten mit Wert R .

- * (3) nennt man **Binomialverteilung**.

- Für große N kann man die Binomialverteilung (3) durch eine Normalverteilung nähern,

$$P(N_L) \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Delta N_L} \exp\left(-\frac{(N_L - \overline{N}_L)^2}{2\Delta N_L^2}\right) \quad (5)$$

mit dem Mittelwert $\overline{N}_L = N/2$ und der Breite $\Delta N_L = \sqrt{N}/2$.

- * Im Mittel findet man also $\overline{N}_L = N/2 = 3 \times 10^{23}$ Gasteilchen links und genauso viele rechts.

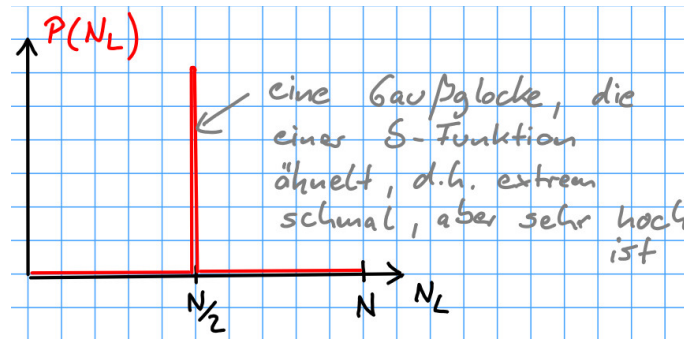
- * **(Statistische) Fluktuationen** der Größenordnung $\Delta N_L = \sqrt{N}/2 \approx 4 \times 10^{11}$ sind sehr wahrscheinlich.

- * Fluktuationen größer als $2\Delta N_L = 2\sqrt{N}/2 \approx 8 \times 10^{11}$ treten im Mittel nur bei jeder 22-ten Messung auf ([Diskussion dieser und ähnlicher folgender Aussagen in den Tutorien bzw. den Hausaufgaben](#)).

- * Fluktuationen größer als $3\Delta N_L = 3\sqrt{N}/2 \approx 12 \times 10^{11}$ treten im Mittel nur bei jeder 370-ten Messung auf.

- * Fluktuationen größer als $10\Delta N_L = 10\sqrt{N}/2 \approx 4 \times 10^{12}$ treten im Mittel nur bei jeder 7×10^{22} -ten Messung auf. Dabei handelt es sich aber noch immer um verschwindend geringe **relative Fluktuationen**, denn $10\Delta N_L/\overline{N}_L \approx (4/3) \times 10^{-11}$.

- * Um 1/4 oder weniger Gasteilchen links zu finden, ist eine Fluktuation von mindestens $N/4 = (\sqrt{N}/2)\Delta N_L \approx 4 \times 10^{11} \Delta N_L$ erforderlich. Die Wahrscheinlichkeit dafür ist so winzig, dass sie für praktische Zwecke mit 0 gleichgesetzt werden kann.



- Schlussfolgerung: Man wird “nie” ein starkes Ungleichgewicht zwischen der Anzahl der Gasteilchen links und der Anzahl der Gasteilchen rechts beobachten. Die Fluktuationen und die damit verknüpften Ungleichgewichte sind relativ gesehen derart winzig, $\mathcal{O}(\Delta N_L/\overline{N}_L) = \mathcal{O}(10^{-12})$, dass es für viele Fragestellungen ausreichen wird, nur die Mittelwerte zu betrachten. In diesem Sinn ist die Aussage “es befinden sich genauso viele Gasteilchen links wie rechts” richtig.
- Ergänzung: Näherung der Binomialverteilung durch die Normalverteilung allgemein formuliert,

$$P(N_L) = \binom{N}{N_L} p^{N_L} (1-p)^{N-N_L} \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Delta N_L} \exp\left(-\frac{(N_L - \overline{N}_L)^2}{2\Delta N_L^2}\right) \quad (6)$$

mit $\overline{N}_L = Np$ und $\Delta N_L = \sqrt{Np(1-p)}$, wobei $Np(1-p) \gg 1$ gelten muss (wird in den Tutorien bzw. den Hausaufgaben diskutiert und bewiesen).

1.2 Mikrozustände, Makrozustände, statistische Ensembles

- **Mikrozustand:**

- Eine vollständige mikroskopische Beschreibung eines Systems.
- In Quantenmechanik (QM):
 - * Mikrozustände sind Eigenzustände des Hamilton-Operators

$$H = H(\mathbf{q}, \mathbf{p}; \mathbf{x}) = H(q^1, \dots, q^f, p_1, \dots, p_f; x_1, \dots, x_n), \quad (7)$$
 wobei \mathbf{q} und \mathbf{p} Operatoren sind, die den f generalisierten Koordinaten und den zugehörigen kanonisch konjugierten Impulsen entsprechen (f bezeichnet man als Anzahl der FHGs des Systems). Außerdem hängt der Hamilton-Operator von **äußeren Parametern** x_j ab (beim Gas z.B. $x_1 = V$ [Volumen] und $x_2 = N$ [Teilchenzahl]).
 - * Energien der Mikrozustände, d.h. die Eigenwerte des Hamilton-Operators bzw. Energieeigenwerte, hängen damit ebenfalls von diesen äußeren Parametern ab,

$$E_r = E_r(\mathbf{x}) = E_r(x_1, \dots, x_n) \quad (8)$$

(r steht dabei für die die Energie-Eigenzustände eindeutig charakterisierenden Quantenzahlen).

* Im Prinzip wären auch die Eigenzustände eines anderen Operators möglich. Allerdings interessiert man sich fast immer für Mikrozustände mit definierter Energie. Dafür sind offensichtlich die Eigenzustände von H geeignet.

* Beispiel: **Ideales Gas.**

- Einfaches, sehr häufig diskutiertes System in der Statistischen Physik und Thermodynamik.
- N nicht-relativistische punktförmige Gasteilchen der Masse m in einer kubischen Box mit Volumen $V = L^3$.
- Wechselwirkung der Gasteilchen wird vernachlässigt (gute Näherung, wenn Dichte klein und Temperatur groß, dann spüren die Gasteilchen die zwischen ihnen wirkenden Kräfte kaum).
- Punktförmige Gasteilchen: Keine Rotationen, Vibrationen oder innere Anregungen der Atome/Moleküle, die den Gasteilchen entsprechen (gute Näherung für einatomige Gase bei nicht zu hohen Temperaturen).
- Kubische Box: Vereinfacht analytische Rechnungen (identische Ergebnisse aber auch für andere Geometrien).
- Hamilton-Operator:

$$H(\underbrace{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N}_{=\mathbf{q}}, \underbrace{\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N}_{=\mathbf{p}}; \underbrace{V, N}_{=\mathbf{x}}) = \sum_{n=1}^N \left(\frac{\mathbf{p}_n^2}{2m} + U(\mathbf{r}_n) \right) \quad (9)$$

mit

$$U(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0 & \text{falls } 0 < r_x, r_y, r_z < L \\ \infty & \text{sonst} \end{cases} . \quad (10)$$

- Eigenzustände und Eigenwerte $E_{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_N}$ von H können leicht mit einem Separationsansatz bestimmt werden (siehe Vorlesung "Theoretische Physik 4 – Quantenmechanik"),

$$E_r = E_{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_N} = \sum_{n=1}^N \frac{\mathbf{p}^2(\mathbf{k}_n)}{2m} \quad \text{mit} \quad p_j(\mathbf{k}) = \frac{\pi \hbar}{L} k_j \quad , \quad k_j = 1, 2, \dots, \infty. \quad (11)$$

– In klassischer Physik:

- * Mikrozustände werden durch f generalisierte Koordinaten q^j und die zugehörigen kanonisch konjugierten Impulse p_j beschrieben. Ihre Energien sind durch die Hamilton-Funktion $H(\mathbf{q}, \mathbf{p}; \mathbf{x})$ gegeben.
- * Z.B. beim obigen idealen Gas entspricht jeder Punkt im Phasenraum $(q^1, \dots, q^f, p_1, \dots, p_f) = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N)$, $0 \leq r_{n,j} \leq L$ einem Mikrozustand.
- * Im Gegensatz zur QM gibt es klassisch auch im endlichen Volumen überabzählbar-unendlich viele Mikrozustände.
- * Um Mikrozustände sinnvoll und konsistent zur QM zu zählen, berechnet man das Phasenraumvolumen und teilt durch $(2\pi\hbar)^f$ (= Phasenraumvolumen eines QM Zustands; siehe Hausaufgabe).

- * Andere klassische Beschreibungen von Mikrozuständen, z.B. durch generalisierte Koordinaten q^j und die zugehörigen generalisierten Geschwindigkeiten \dot{q}^j , sind unzuweckmäßig, da dann das Volumen eines QM Zustands keine Konstante mehr ist, was das Zählen von Zuständen unnötig erschwert.
- Im weiteren Verlauf der Vorlesung wird sowohl QM als auch klassische Physik verwendet. Manchmal ist die QM Herangehensweise notwendig, manchmal ist die klassische Herangehensweise ausreichend und einfacher. Für Systeme und Parameterbereiche, die sinnvoll klassisch behandelt werden können (z.B. ideales Gas bei hinreichend großer Teilchenzahl und Energie), müssen beide Herangehensweisen zu identischen Ergebnissen führen.

***** 25. Oktober 2022 (3. Vorlesung) *****

- **Makrozustand:**

- Ein Makrozustand ist charakterisiert durch die Angabe von Wahrscheinlichkeiten für das Auftreten eines jeden Mikrozustands: $\{P_r\} = (P_1, P_2, P_3, \dots)$.
- Diese Wahrscheinlichkeiten definieren ein sogenanntes **statistisches Ensemble** (oder nur **Ensemble**): Eine sehr große Anzahl M gleichartiger Systeme, von denen M_r im Mikrozustand r sind; damit

$$P_r = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{M_r}{M}. \quad (12)$$

- Auf den ersten Blick viel komplizierter als ein Mikrozustand, weil ...
 - * ... es i.d.R. extrem viele Mikrozustände gibt (siehe zur Illustration das Beispiel aus Abschnitt 1.1; dort wurde für 1 Mol eines Gases lediglich unterschieden, ob sich ein Gasteilchen in der linken oder rechten Hälfte des Volumens befindet, was $\approx 10^{2 \times 10^{23}}$ “Zustände” zur Folge hatte) ...
 - * ... und für jeden Mikrozustand eine Wahrscheinlichkeit festgelegt werden muss.
- Häufig interessiert man sich aber für **Gleichgewichtszustände**, die sich einstellen, wenn man die sehr vielen gleichartigen Systeme eines Ensembles lange Zeit sich selbst überlässt. Die Wahrscheinlichkeiten sind dann oft sehr einfach anzugeben, z.B. $P_r = 1/\Omega = \text{const}$ bzw. $P_r = 0$ (siehe Abschnitt 1.6, mikrokanonisches Ensemble) oder $P_r \propto e^{-E_r/k_B T}$ (siehe Abschnitt 1.13, kanonisches Ensemble).

- Mittelung über ein Ensemble liefert statistische Erwartungswerte, insbesondere den Mittelwert der Energie

$$E = \overline{E_r} = \sum_r P_r E_r \quad (13)$$

(die klarere Notation für den Mittelwert ist $\overline{E_r}$; häufig wird aber die kürzere und damit praktischere Notation E verwendet; im Sprachgebrauch sagt man statt “Mittelwert der Energie” oft auch einfach nur “Energie”).

- Bei sehr großen Systemen weisen die den Mittelwerten entsprechenden Größen relativ gesehen meistens nur winzige Schwankungen auf (wie ausführlich im einführenden Beispiel in Abschnitt 1.1 für die Größe N_L diskutiert).

- Im Gleichgewicht kann man das Ensemble-Mittel auch als Zeitmittel über ein einziges System definieren bzw. sich vorstellen. Man betrachtet dann dieses System zu M hinreichend weit voneinander separierten Zeitpunkten und bildet darüber das Mittel.

1.3 Grundlegendes Postulat

- Grundlegendes Postulat:

Für ein abgeschlossenes System im Gleichgewicht ist jeder zugängliche Mikrozustand gleichwahrscheinlich.

Abgeschlossen bedeutet von der Umgebung vollständig isoliert, z.B. kein Energieaustausch, kein Volumenaustausch, kein Teilchenaustausch, etc., d.h. die Energie, das Volumen, die Teilchenzahl, etc. des Systems sind konstant (allgemein formuliert: E und \mathbf{x} sind fest vorgegeben).

- Die Statistische Physik wird, von diesem Postulat ausgehend, in den folgenden Abschnitten aufgebaut und hergeleitet.
- Dieses grundlegende Postulat ist nicht beweisbar oder in direkter Weise experimentell überprüfbar. Die Aussagen der Statistischen Physik können aber mit Experimenten abgeglichen und so das grundlegende Postulat getestet werden.

- **Zustandsgrößen und Zustandsvariablen:**

- Die makroskopischen Größen E (Energie) und x_1, \dots, x_n (äußere Parameter) legen den Gleichgewichtszustand eines abgeschlossenen Systems fest. Ebenso sind makroskopische Größen $y_j(E, x_1, \dots, x_n)$ im Gleichgewichtszustand festgelegt.

$E, x_1, \dots, x_n, y_1, y_2, \dots$ werden als **Zustandsgrößen** bezeichnet.

- Zur vollständigen Charakterisierung eines Gleichgewichtszustands sind $n + 1$ Zustandsgrößen ausreichend, z.B. E, x_1, \dots, x_n oder $E, x_1, \dots, x_{n-1}, y_1$ oder

$E, x_2, \dots, x_{n-1}, y_1, y_4$ oder ... Trifft man für eine konkrete Rechnung eine entsprechende Auswahl von $n + 1$ Zustandsgrößen, nennt man diese auch **Zustandsvariablen**. Alle anderen Zustandsgrößen sind in einem Gleichgewichtszustand durch diese $n + 1$ Zustandsvariablen festgelegt.

- Ebenso sind in einem Gleichgewichtszustand die Wahrscheinlichkeiten P_r durch die $n + 1$ Zustandsvariablen festgelegt.

- Beispiel: Zustandsgrößen beim oben diskutierten idealen Gas (siehe (9) und den umgebenden Text) sind E (Energie), V (Volumen), N (Teilchenzahl), T (Temperatur), P (Druck), ... ($(x_1, x_2) = (V, N)$ und $(y_1, y_2, \dots) = (T, P, \dots)$). Als Zustandsvariablen können 3 dieser Größen gewählt werden, z.B. E, V, N ... oder T, V, N ... oder T, P, N

...

1.4 Quasistatische Prozesse

- **Prozess** bedeutet, dass von einem Makrozustand a zu einem Makrozustand b übergegangen wird. Auf dem Weg von a nach b ändern sich die Wahrscheinlichkeiten P_r der Mikrozustände und/oder die äußeren Parameter \mathbf{x} und damit die Energien $E_r(\mathbf{x})$ der Mikrozustände. Bei einem Prozess wird also eine Reihe von Makrozuständen durchlaufen.

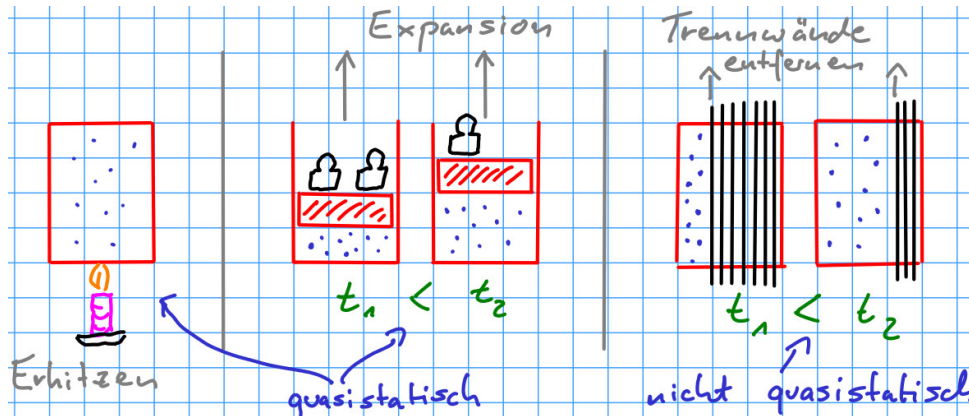
- **Quasistatischer Prozess:** Sehr langsame Veränderung äußerer Parameter bzw. sehr langsame Wärmezufuhr (Wärmezufuhr entspricht Energieänderung bei $\mathbf{x} = \text{const}$; siehe Abschnitt 1.5). Sehr langsam bedeutet streng genommen unendlich langsam.
 - System durchläuft ausschließlich Gleichgewichtszustände.
 - Bei sehr langsamer Veränderung äußerer Parameter, finden keine Übergänge zwischen Mikrozuständen statt, d.h. die in (12) definierten Wahrscheinlichkeiten P_r für das Auftreten der Mikrozustände bleiben gleich¹ (der äußere Parameter N [Teilchenzahl] ist von dieser Aussage ausgenommen; siehe die Diskussion in Abschnitt 1.9.1). Die Wellenfunktionen der Mikrozustände und ihre Energien ändern sich aber, entsprechend den äußeren Parametern jedoch ebenfalls sehr langsam. Der vorliegende Makrozustand ändert sich während eines solchen quasistatischen Prozesses also nur aufgrund der Änderung der Mikrozustände bzw. seine Energie aufgrund der Änderung der Energien $E_r(\mathbf{x})$ der Mikrozustände (siehe (13)).
- Quasistatische Prozesse sind spezielle Prozesse, die auf mikroskopischer Ebene konzeptionell einfach zu beschreiben und zu verstehen sind. Sie erlauben eine klare Definition sogenannter verallgemeinerter Kräfte (siehe Abschnitt 1.9). Außerdem sind solche Prozesse reversibel, d.h. umkehrbar (siehe Abschnitt 1.12).

***** 27. Oktober 2022 (4. Vorlesung) *****

- Beispiel #1 für einen quasistatischen Prozess:
Ein Gas in einem Behälter mit konstantem Volumen wird sehr langsam aufgeheizt oder abgekühlt.
- Beispiel #2 für einen quasistatischen Prozess:
Ein Gas expandiert sehr langsam und bewegt dabei einen Kolben, der geeignet schwere Gewichte anhebt. Die Gewichte dienen dazu eine Gegenkraft auf den Kolben auszuüben, die vom Betrag genau der Kraft entspricht, die das Gas auf den Kolben ausübt. Dadurch wird der Kolben nicht beschleunigt und bewegt sich sehr langsam. Das kleine Gasvolumen im Anfangsstadium des Prozesses erfordert schwerere Gewichte als das große Gasvolumen gegen Ende des Prozesses (ersichtlich z.B. aus der Formel $E \propto PV$ für das ideale Gas, die aus Vorlesungen zur Experimentalphysik bekannt ist bzw. in Abschnitt 1.9 abgeleitet wird).
- Beispiel für einen Prozess, der nicht-quasistatisch ist:
Ein Gas befindet sich in einem Behälter, dessen Volumen durch sukzessives Entfernen von sehr nahe zusammenliegenden Trennwänden immer weiter vergrößert wird. Zwischen dem Entfernen der Trennwände liegen längere Pausen.
Man könnte vermuten, dass dieser Prozess ebenfalls quasistatisch ist, da sich das Volumen nur sehr langsam zu vergrößern scheint. Dies ist aber nicht richtig, da jedes Mal, wenn eine Trennwand entfernt wird, das Volumen schlagartig ein klein wenig vergrößert wird.

¹Diese Aussage entspricht dem adiabatischen Theorem der QM. Siehe z.B. [2]: “Das adiabatische Theorem der Quantenmechanik, auch Adiabatenansatz der Quantenmechanik genannt, besagt, dass ein quantenmechanisches System in guter Näherung in einem Eigenzustand verbleibt, wenn der Hamiltonoperator explizit von der Zeit abhängt, sich aber nur langsam ändert. Die zeitliche Änderung beruht dabei auf außerhalb vom System vorgegebenen Parametern, z.B. magnetischen oder elektrischen Feldern oder geometrischen Größen.”

Äquivalent ist ein Aufbau mit Kolben an Stelle der Trennwände, wobei der Kolben jeweils nach einer längeren Pause immer wieder kurzzeitig sehr schnell ein winziges Stück bewegt wird. Der äußere Parameter V verändert sich also nicht langsam, sondern immer wieder für kurze Zeit sehr schnell.



1.5 1. Hauptsatz

- Die folgende Diskussion bezieht sich auf den Mittelwert der Energie von Makrozuständen (häufig auch einfach als Energie bezeichnet), der in (13) definiert wurde. Die Makrozustände müssen keine Gleichgewichtszustände sein. Das System muss nicht abgeschlossen sein.
- Bei einem Prozess, bei dem von Makrozustand a in Makrozustand b übergegangen wird, kann sich die Energie des Systems ändern,

$$\Delta E = E_b - E_a. \quad (14)$$

- Energieänderung bei $\mathbf{x} = \text{const}$:
 - Definiert die **dem System zugeführten Wärme**: $\Delta Q = \Delta E$ (wenn negativ, wird Wärme abgeführt, d.h. negative Wärmezufuhr = Wärmeabfuhr).
 - Beispiel Gas: $\mathbf{x} = \text{const}$ entspricht $V = \text{const}$ und $N = \text{const}$; Energieänderung durch Wärmezufuhr bzw. Wärmeabfuhr, realisiert durch Erhitzen oder Abkühlen der Behälterwände.
 - Experimentell kann eine solche Energieänderung durch **thermische Isolierung** unterbunden werden (z.B. Thermoskanne, Styroporwände, etc.).
- Energieänderung bei thermischer Isolierung durch Veränderung von \mathbf{x} :
 - Definiert die **am System geleisteten Arbeit**: $\Delta W = \Delta E$ (wenn negativ, leistet das System Arbeit, d.h. negative am System geleistete Arbeit = vom System geleistete Arbeit).

- Beispiel Gas: $N = \text{const}$ aber Veränderung von V durch eine Kolbenbewegung; komprimiert der Kolben das Gas, wird dem Gas Energie zugeführt ($\Delta W = \Delta E > 0$); expandiert das Gas und drückt dabei den Kolben heraus, wird vom System Arbeit verrichtet ($\Delta W = \Delta E < 0$).

- Beide Arten der Energieänderung können gleichzeitig auftreten. Dies spiegelt der **1. Hauptsatz (der Thermodynamik)**² wider,

$$\Delta E = \Delta W + \Delta Q \tag{15}$$

(gelegentlich, d.h. in manchen Büchern, Publikationen, etc., wird ΔW mit umgekehrtem Vorzeichen definiert; dann gilt $\Delta E = -\Delta W + \Delta Q$).

- Für ein abgeschlossenes System (siehe Abschnitt 1.3) gilt $\Delta E = 0$, $\Delta W = 0$ und $\Delta Q = 0$.
- Ein Prozess bei dem keine Wärme zugeführt oder abgeführt wird, d.h. bei dem $\Delta Q = 0$ gilt, wird als **adiabatischer Prozess** bezeichnet.
- Mikroskopische Diskussion anhand von Spezialfällen:

- Energieänderung bei $\mathbf{x} = \text{const}$, d.h. ausschließlich Wärmezufuhr, keine Arbeitsleistung:

- * Die Mikrozustände und deren Energien $E_r(\mathbf{x})$ ändern sich nicht, da diese ausschließlich von den konstant gehaltenen äußeren Parametern \mathbf{x} abhängen.
- * Die Wahrscheinlichkeiten P_r für das Auftreten der Mikrozustände ändern sich. Wird Wärme zugeführt, werden Mikrozustände mit größerer Energie E_r wahrscheinlicher, wird Wärme abgeführt, werden Mikrozustände mit größerer Energie E_r unwahrscheinlicher. Der vorliegende Makrozustand ändert sich damit und gemäß (13) hat er eine höhere bzw. niedrigere Energie als der zu Prozessbeginn vorliegende Makrozustand.

- Energieänderung bei thermischer Isolierung durch Veränderung von \mathbf{x} , d.h. ausschließlich Arbeitsleistung, keine Wärmezufuhr:

- * Die Mikrozustände und deren Energien $E_r(\mathbf{x})$ ändern sich, da diese von den sich ändernden äußeren Parametern \mathbf{x} abhängen.
- * Die Wahrscheinlichkeiten für das Auftreten der Mikrozustände P_r ändern sich im Allgemeinen ebenfalls.
- * Der vorliegende Makrozustand ändert sich aufgrund beider Effekte, seine Energie ergibt sich aus (13).
- * Werden die äußeren Parameter \mathbf{x} nur sehr langsam verändert, handelt es sich um einen quasistatischen Prozess (siehe Abschnitt 1.4). Die Wahrscheinlichkeiten für das Auftreten der sich ebenfalls sehr langsam ändernden Mikrozustände bleiben gleich, d.h. die P_r ändern sich nicht. Die Energie des vorliegenden Makrozustands ändert sich also nur aufgrund der Änderung der Energien $E_r(\mathbf{x})$ der Mikrozustände.

- Beispiel: Expansion eines thermisch isolierten Gases.

²Der 1. Hauptsatz gehört zu den zentralen Grundlagen der Thermodynamik (siehe Kapitel 2), ist aber auch für die Statistische Physik gültig und wichtig.

- * $\Delta E = \Delta W$, da thermische Isolierung $\Delta Q = 0$ bedeutet.
- * Extremfall 1: Kolben wird sehr schnell herausgezogen.
Mikroskopisch bedeutet das, dass die Gasteilchen zu langsam sind um dem Kolben zu folgen. Sie werden damit nicht mehr reflektiert und üben keine Kraft auf den Kolben aus. Es wird keine Arbeit verrichtet, d.h. $\Delta W = 0$. Alle Gasteilchen behalten außerdem ihre kinetische Energie, d.h. $\Delta E = 0$.
- * Extremfall 2: Sehr langsame, d.h. quasistatische Kolbenbewegung.
Kann z.B. dadurch realisiert werden, dass der Kolben Gewichte anhebt (siehe Abschnitt 1.4, "Beispiel #2 für einen quasistatischen Prozess"). Mikroskopisch bedeutet das, dass die Gasteilchen am Kolben reflektiert werden. Dabei wird die kinetische Energie der Gasteilchen in die potentielle Energie der angehobenen Gewichte umgewandelt. Vom Gas wird Arbeit verrichtet, d.h. $\Delta W_{\text{qs}} < 0$. Folglich nimmt die Energie des Gases ab. Die umgewandelte Energie bzw. die verrichtete Arbeit kann aus der \mathbf{x} -Abhängigkeit der $E_r(\mathbf{x})$ berechnet werden (siehe Abschnitt 1.9, (53)).
- * Reale Kolbenbewegungen (falls nicht-oszillierend) sind nicht-quasistatisch und liegen zwischen diesen beiden Extremfällen. Für die dabei vom Gas verrichtete Arbeit gilt

$$\Delta W_{\text{qs}} < \Delta W \leq 0. \tag{16}$$
- * Erlaubt man während der Expansion auch zeitweise Kompression gilt nur die schwächere Beziehung

$$\Delta W_{\text{qs}} < \Delta W. \tag{17}$$
 Z.B. bei sehr schneller Expansion und quasistatischer Kompression gilt offensichtlich $\Delta W > 0$, d.h. es wird Arbeit am Gas verrichtet. [In den Hausaufgaben wird \(17\) anhand eines Beispiels mikroskopisch klassisch näher betrachtet.](#)

- Der 1. Hauptsatz kann auch infinitesimal formuliert werden,

$$dE = dW + dQ. \tag{18}$$

- Notation d :
 dE , weil E für jeden Makrozustand gemäß (13) festgelegt ist.
- Notation d :
 dW und dQ , weil die geleistete Arbeit W und die zugeführte Wärme Q in keiner Beziehung zum vorliegenden Makrozustand stehen.
- Zum Unterschied von d und d siehe insbesondere Abschnitt 2.3 zu Kreisprozessen:
 - * $\oint dE = 0$, weil dE ein totales Differential ist.
 - * $\oint dW \neq 0$ und $\oint dQ \neq 0$ im Allgemeinen, weil es sich bei dW und dQ nicht um totale Differentiale handelt.

***** 01. November 2022 (5. Vorlesung) *****

1.6 Mikrokanonische Zustandssumme, mikrokanonisches Ensemble

- **Mikrokanonische Zustandssumme (QM):**

$$\Omega(E, \mathbf{x}) = \sum_{r: E - \delta E \leq E_r(\mathbf{x}) \leq E} 1. \quad (19)$$

mit $\delta E \ll E$, d.h. die Ausdehnung δE des betrachteten Energieintervalls ist sehr klein gegenüber der Energie E .

- Die genaue Wahl von δE spielt für große Systeme, wie sie in der Statistischen Physik typischer Weise betrachtet werden, meistens keine Rolle, da fast alle Mikrozustände mit $E - \delta E \leq E_r(\mathbf{x}) \leq E$ Energien von praktisch exakt E haben, d.h. es gibt sehr viele Zustände im Energieintervall $[E - \delta E, E]$ und deren Anzahl steigt extrem stark mit wachsendem E an ([exemplarischer Nachweis für einfache Systeme in den Hausaufgaben](#)). Es gibt allerdings Ausnahmen, bei denen die Anzahl der Mikrozustände mit wachsendem E abnimmt und $\Omega(E, \mathbf{x})$ dann leicht verändert definiert werden muss (z.B. N unabhängige mit einem Magnetfeld wechselwirkende Spins bei hoher Energie; [Diskussion eventuell in den Hausaufgaben](#)).
- Die mikrokanonische Zustandssumme entspricht damit der Anzahl der Mikrozustände mit Energie E bei äußeren Parametern \mathbf{x} .

- **Mikrokanonische Zustandssumme (klassisch):**

- Bei nicht-QM Betrachtung gilt ebenfalls die Definition (19). $\sum_{r: E - \delta E \leq E_r(\mathbf{x}) \leq E} 1$ ist aber als Integration über das Phasenraumvolumen mit $E - \delta E \leq H(\mathbf{q}, \mathbf{p}; \mathbf{x}) \leq E$ und Division durch $(2\pi\hbar)^f$ zu verstehen,

$$\Omega(E, \mathbf{x}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^f} \int_{E - \delta E \leq H(\mathbf{q}, \mathbf{p}; \mathbf{x}) \leq E} d^f p d^f q. \quad (20)$$

- **Mikrokanonisches Ensemble:**

- Ein Ensemble, das ein abgeschlossenes Systemen beschreibt, d.h. ein System mit fest vorgegebener Energie E und fest vorgegebenen äußeren Parametern \mathbf{x} .
- Der Gleichgewichtszustand ist gemäß dem grundlegenden Postulat (siehe Abschnitt 1.3) derjenige Makrozustand mit

$$P_r = \begin{cases} 1/\Omega(E, \mathbf{x}) & \text{falls } E - \delta E \leq E_r(\mathbf{x}) \leq E \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}. \quad (21)$$

1.7 Beispiel: Mikrokanonische Zustandssumme des idealen Gases

- Die Energie-Eigenwerte für das ideale Gas in einer kubischen Box mit Kantenlänge L wurden bereits in Abschnitt 1.2 berechnet,

$$E_r = E_{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_N} = \sum_{n=1}^N \frac{\mathbf{p}^2(\mathbf{k}_n)}{2m} \quad \text{mit} \quad p_j(\mathbf{k}) = \frac{\pi\hbar}{L} k_j, \quad k_j = 1, 2, \dots, \infty \quad (22)$$

(siehe (11)). Für die folgenden Überlegungen ist die Notation

$$E_r = E_{\tilde{k}_1, \dots, \tilde{k}_{3N}} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} \sum_{n=1}^{3N} \tilde{k}_n^2 \quad , \quad \tilde{k}_j = 1, 2, \dots, \infty \quad (23)$$

geeigneter.

- Anzahl der Zustände mit Energie $E_r \leq E$:

$$\Phi(E, V, N) = \sum_{r: E_r(V, N) \leq E} 1 = \underbrace{\sum_{\tilde{k}_1=1}^{\infty} \dots \sum_{\tilde{k}_{3N}=1}^{\infty}}_{E_{\tilde{k}_1, \dots, \tilde{k}_{3N}} \leq E} 1 = \underbrace{\sum_{\tilde{k}_1=1}^{\infty} \dots \sum_{\tilde{k}_{3N}=1}^{\infty}}_{\tilde{k}_1^2 + \dots + \tilde{k}_{3N}^2 \leq 2mL^2 E / \hbar^2 \pi^2} 1. \quad (24)$$

- (24) gilt für unterscheidbare Gasteilchen. Für gleichartige und damit ununterscheidbare Gasteilchen ist zu beachten, dass die Umordnung der Vektoren $\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_N$ den Zustand unverändert lässt. Für paarweise verschiedene \mathbf{k}_n mit $E_r \leq E$ werden in (24) $N!$ Zustände gezählt, wobei es sich bei ununterscheidbaren Gasteilchen stets um den gleichen Zustand handelt. Für ununterscheidbare Teilchen gilt damit

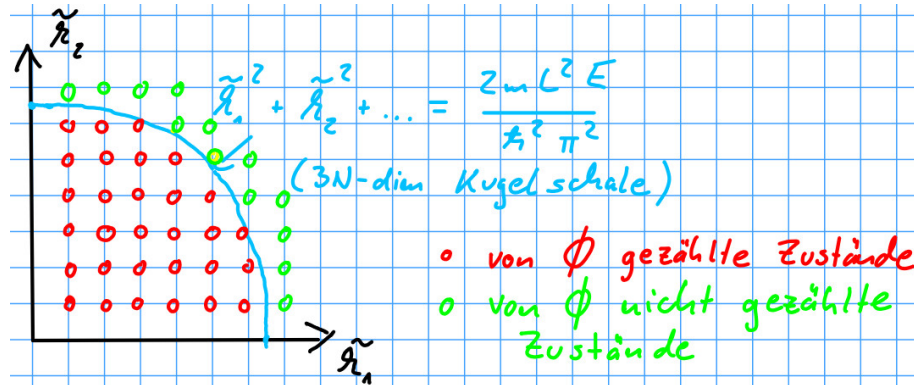
$$\Phi(E, V, N) \approx \frac{1}{N!} \underbrace{\sum_{\tilde{k}_1=1}^{\infty} \dots \sum_{\tilde{k}_{3N}=1}^{\infty}}_{\tilde{k}_1^2 + \dots + \tilde{k}_{3N}^2 \leq 2mL^2 E / \hbar^2 \pi^2} 1, \quad (25)$$

wobei der Vorfaktor $1/N!$ gelegentlich als **Gibbs-Faktor** bezeichnet wird (ohne diesen Vorfaktor tritt in Rechnungen das **Gibbssche Paradoxon** auf; siehe z.B. [3] sowie die [Hausaufgaben](#)). Die Näherung in (25) erfordert nicht zu kleine Energie E (bzw. Temperatur) und nicht zu große Teilchenzahl (bzw. Dichte); diese Voraussetzungen liegen bei Verwendung des idealen Gases i.d.R. vor; siehe Abschnitt 1.2. Ununterscheidbarkeit von Teilchen wird ausführlicher in Kapitel 3.1 diskutiert.

- Für große Energien (genauer $\overline{\tilde{k}_j} \gg 1$) können die Summen in (25) durch ein $3N$ -dimensionales Kugelvolumen genähert werden,

$$\Phi(E, V, N) \approx \frac{1}{N!} \frac{1}{2^{3N}} V_{3N} \left(\frac{\sqrt{2mEL}}{\pi \hbar} \right) \quad (26)$$

(ohne Beweis; das folgende Bild macht die Aussage aber plausibel).



- Das Volumen einer Kugel mit Radius R in D Dimensionen ist

$$V_D(R) = \begin{cases} \frac{\pi^{D/2}}{(D/2)!} R^D & \text{falls } D \text{ gerade} \\ \frac{2((D-1)/2)!(4\pi)^{(D-1)/2}}{D!} R^D & \text{falls } D \text{ ungerade} \end{cases} \quad (27)$$

(Rechnung eventuell in den Hausaufgaben).

- $n!$ kann für große n gemäß der **Stirling-Formel** genähert werden,

$$n! \approx \sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e}\right)^n \approx \left(\frac{n}{e}\right)^n \quad (28)$$

(siehe Hausaufgabe).

***** 03. November 2022 (6. Vorlesung) *****

- Damit folgt für große D

$$V_D(R) \approx \left(\frac{2\pi e}{D}\right)^{D/2} R^D \quad (29)$$

sowie

$$\Phi(E, V, N) \approx \left(\frac{e}{N}\right)^N \frac{1}{2^{3N}} \left(\frac{2\pi e}{3N}\right)^{3N/2} \left(\frac{\sqrt{2mEL}}{\pi\hbar}\right)^{3N} = \left(\frac{E}{N}\right)^{3N/2} \left(\frac{V}{N}\right)^N c^N, \quad (30)$$

wobei c eine von E , V und N unabhängige Konstante ist.

- Mikrokanonische Zustandssumme:

$$\begin{aligned} \Omega(E, V, N) &= \Phi(E, V, N) - \Phi(E - \delta E, V, N) = \\ &= \Phi(E, V, N) - \left(\frac{E - \delta E}{E}\right)^{3N/2} \Phi(E, V, N) = \left(1 - \left(\frac{E - \delta E}{E}\right)^{3N/2}\right) \Phi(E, V, N). \end{aligned} \quad (31)$$

- Für große N , z.B. $N = 6 \times 10^{23}$, und kleine δE , z.B. $\delta E/E = 10^{-6}$, kann der Faktor auf der rechten Seite von (31) durch 1 ersetzt werden, da

$$\left(\frac{E - \delta E}{E}\right)^{3N/2} = \left(1 - \frac{\delta E}{E}\right)^{3N/2} < \left(e^{-\delta E/E}\right)^{3N/2} = e^{-(\delta E/E)(3N/2)} \approx e^{-(10^{18})} \approx 0. \quad (32)$$

Daraus folgt

$$\Omega(E, V, N) = \Phi(E, V, N) = \left(\frac{E}{N}\right)^{3N/2} \left(\frac{V}{N}\right)^N c^N \quad (33)$$

(da die in diesem Abschnitt verwendeten Näherungen für makroskopische Systeme sehr exakt sind, wurde \approx durch $=$ ersetzt). Die Rechnung verdeutlicht, dass fast alle Energieeigenzustände mit $E_r \leq E$ Energien von nahezu E haben, d.h. $E_r \approx E$ erfüllen (geometrisch: "das Volumen einer hochdimensionalen Kugel steckt fast vollständig in ihrer Schale"; siehe auch die Diskussion der Irrelevanz der genauen Wahl von δE in Abschnitt 1.6).

- Sehr häufig wird der Logarithmus der mikrokanonischen Zustandssumme benötigt bzw. verwendet (siehe insbesondere (36)),

$$\ln(\Omega(E, V, N)) = \frac{3N}{2} \ln\left(\frac{E}{N}\right) + N \ln\left(\frac{V}{N}\right) + N \ln(c). \quad (34)$$

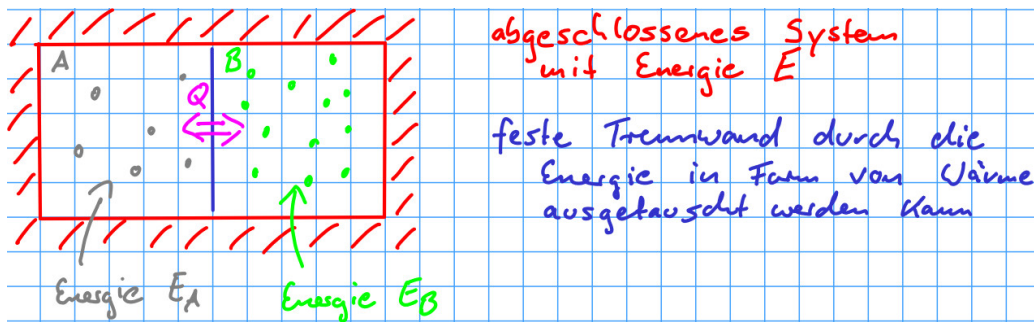
Z.B. weist $\ln(\Omega(E, V, N))$, im Gegensatz zu $\Omega(E, V, N)$, eine gemäßigte Abhängigkeit von den Parametern auf und kann daher sinnvoll Taylor-entwickelt werden.

- Die mikrokanonische Zustandssumme des idealen Gases kann auf ähnlichem Weg klassisch berechnet werden. Dabei erhält man die gleichen Ergebnisse für $\Omega(E, V, N)$ und $\ln(\Omega(E, V, N))$, d.h. (33) und (34) (siehe Hausaufgabe).

1.8 Wärmeaustausch und Verallgemeinerung auf beliebige extensive Größen, Entropie

1.8.1 Wärmeaustausch, Entropie

- Betrachte zwei Teilsysteme A und B , die Wärme austauschen können (alle äußeren Parameter der beiden Teilsysteme, z.B. deren Volumen und Teilchenzahlen, sind konstant). Das Gesamtsystem hat Energie E und ist abgeschlossen. E ist hinreichend groß, so dass sehr viele Mikrozustände mit dieser Energie existieren, d.h. $\Omega(E, \mathbf{x})$ sehr groß ist.

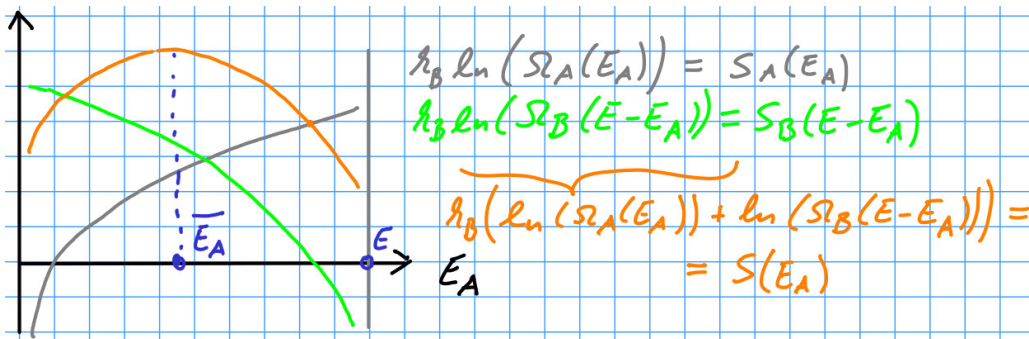


- Grundlegendes Postulat: Im Gleichgewicht ist jeder Mikrozustand mit Energie $E_r = E$ gleichwahrscheinlich (siehe Abschnitt 1.3).
- Für die Wahrscheinlichkeit für Energie E_A im Teilsystem A und Energie $E_B = E - E_A$ im Teilsystem B gilt im Gleichgewicht

$$P(E_A) \propto \Omega_A(E_A)\Omega_B(E - E_A) \quad (35)$$

(Ω_A, Ω_B : mikrokanonische Zustandssummen von Teilsystem A und Teilsystem B ; die konstanten äußeren Parameter werden nicht notiert, da sie in diesem Abschnitt nicht von Bedeutung sind).

- Die Position \overline{E}_A des Maximums der Wahrscheinlichkeit $P(E_A)$ ist identisch zur Position des Maximums von $\ln(P(E_A)) = \ln(\Omega_A(E_A)) + \ln(\Omega_B(E - E_A)) + \text{const}$ (Begründung der Notation \overline{E}_A für die Position des Maximums weiter unten).
 - $\Omega_A(E_A)$ hat eine sehr starke E_A -Abhängigkeit. Z.B. ideales Gas $\Omega_A(E_A) \propto E_A^{3N_A/2}$ mit $N_A = \mathcal{O}(6 \times 10^{23})$ (siehe (33)). Man kann eine solche Funktion nicht sinnvoll skizzieren und sich nur schwer als Graph vorstellen. (Analog $\Omega_B(E - E_A)$.)
 - $\ln(\Omega_A(E_A))$ hat dagegen eine moderate E_A -Abhängigkeit. Z.B. ideales Gas $\ln(\Omega_A(E_A)) = (3N_A/2) \ln(E_A) + \text{const}$ (siehe (34)). Diese Funktion kann man problemlos skizzieren. (Analog $\ln(\Omega_B(E - E_A))$.)
 - Daher bietet sich Verwendung des Logarithmus an (“damit das Maximum sichtbar machen”).



- Definition **Entropie**:

$$S(E, \mathbf{x}) = k_B \ln(\Omega(E, \mathbf{x})), \quad (36)$$

d.h. die Entropie $S(E)$ entspricht dem Logarithmus der Anzahl der Mikrozustände mit Energie E .

- Die Proportionalitätskonstante k_B heißt Boltzmann-Konstante und ist an dieser Stelle noch willkürlich;
- Später wird die Entropie auch als makroskopische Messgröße auftreten (siehe z.B. Abschnitt 1.10), was $k_B = 1.38 \dots \times 10^{-23} \text{ J/K}$ festlegt.

– (36) verbindet mikroskopische mit makroskopischer Physik und wird daher oft als eine der zentralen Gleichungen der Statistischen Physik betrachtet.

- \overline{E}_A erfüllt damit

$$0 = \frac{\partial}{\partial E_A} \left(S_A(E_A) + S_B(E - E_A) \right) \Big|_{E_A = \overline{E}_A} = \frac{\partial S_A(E_A)}{\partial E_A} \Big|_{E_A = \overline{E}_A} - \frac{\partial S_B(E_B)}{\partial E_B} \Big|_{E_B = E - \overline{E}_A}, \quad (37)$$

wobei $E_B = E - E_A$.

- Die folgenden Rechnungen beziehen sich exemplarisch auf das ideale Gas, d.h. Verwendung von (33) und (34) für Ω_A und Ω_B bzw. $\ln(\Omega_A)$ und $\ln(\Omega_B)$. Die daraus gewonnenen Schlussfolgerungen sind aber für den Großteil der in der Statistischen Physik betrachteten Systeme gültig.

- Berechnung von \overline{E}_A mit (37):

$$0 = k_B \left(\frac{3N_A}{2\overline{E}_A} - \frac{3N_B}{2(E - \overline{E}_A)} \right) \rightarrow \frac{\overline{E}_A}{N_A} = \frac{E - \overline{E}_A}{N_B} = \frac{\overline{E}_B}{N_B}, \quad (38)$$

wobei $\overline{E}_B = E - \overline{E}_A$. Folglich ist am Maximum der Wahrscheinlichkeit $P(E_A)$ die Energie pro Gasteilchen bzw. pro FHG (Anzahl der FHGs $f = 3N$) in beiden Teilsystemen gleich.

- Taylor-Näherung von $\ln(P(E_A))$, Entwicklungsstelle \overline{E}_A :

$$\ln(P(E_A)) \approx \ln(P(\overline{E}_A)) - \frac{1}{2\Delta E_A^2} (E_A - \overline{E}_A)^2 \quad (39)$$

mit

$$\begin{aligned} \frac{1}{\Delta E_A^2} &= - \frac{\partial^2}{\partial E_A^2} \ln(P(E_A)) \Big|_{E_A = \overline{E}_A} = - \frac{1}{k_B} \frac{\partial^2}{\partial E_A^2} \left(S_A(E_A) + S_B(E - E_A) \right) \Big|_{E_A = \overline{E}_A} = \dots = \\ &= \frac{3N_A}{2\overline{E}_A^2} + \frac{3N_B}{2\overline{E}_B^2}. \end{aligned} \quad (40)$$

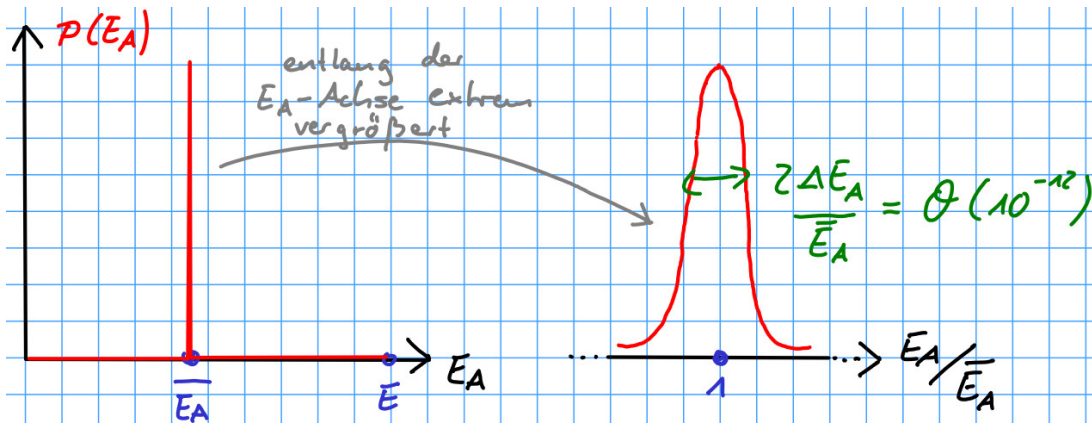
***** 08. November 2022 (7. Vorlesung) *****

- Damit

$$P(E_A) \approx \frac{1}{(2\pi\Delta E_A^2)^{1/2}} \exp \left(- \frac{(E_A - \overline{E}_A)^2}{2\Delta E_A^2} \right). \quad (41)$$

- Für große N_A und N_B , z.B. $N_A = N_B = 6 \times 10^{23}$, ist die Näherung (39) und damit auch (41) im Bereich von \overline{E}_A sehr genau (kann man durch Berechnung höherer Ordnungen zeigen; siehe [1], Kapitel 9 und eventuell [Hausaufgabe](#)).
- Weit von \overline{E}_A entfernt, d.h. für $|E_A - \overline{E}_A| \gg \Delta E_A$, ist die Näherung (41) weniger gut, aber $P(E_A) \approx 0$, sowohl genähert als auch exakt so winzig, dass die Differenz belanglos ist.

- Folglich ist (41) für große N_A und N_B eine perfekte Beschreibung von $P(E_A)$. Dies rechtfertigt auch die Notation \overline{E}_A für die Position des Maximums von $P(E_A)$, da gemäß (41) der Ensemblemittelwert von E_A gerade \overline{E}_A ist (in Abschnitt 1.2 wurde $\overline{\quad}$ als Notation für Ensemblemittelwerte eingeführt).
- Die relative Breite der Wahrscheinlichkeitsverteilung ist für große N_A und N_B winzig.
 - Z.B. $N_A = N_B = 6 \times 10^{23}$,
 $\rightarrow \overline{E}_A = \overline{E}_B$ (gemäß (38)),
 $\rightarrow \Delta E_A / \overline{E}_A = 1 / \sqrt{3N_A} = \mathcal{O}(10^{-12})$ ((40) wurde verwendet).
 - Fluktuationen dieser Größenordnung sind unbeobachtbar klein und nicht von Belang (ΔE_A wird als **Schwankung** bzw. **Fluktuation** bezeichnet).



- **Wesentliche Erkenntnis:**
 Für große N_A und N_B gilt im Gleichgewicht $E_A = \overline{E}_A$ mit vernachlässigbaren Fluktuationen. Die Energie teilt sich auf die beiden Teilsysteme so auf, dass die Anzahl der damit verträglichen Mikrozustände bzw. die Entropie des Gesamtsystems $S(E_A) = S_A(E_A) + S_B(E - E_A)$ maximal werden.
- Definition **Temperatur** T und **inverse Temperatur** β :

$$\frac{1}{T} = k_B \beta = \frac{\partial S(E, \mathbf{x})}{\partial E}. \quad (42)$$
- Im Gleichgewicht, d.h. bei $E_A = \overline{E}_A$, gilt gemäß (37)

$$0 = \frac{\partial S_A(E_A)}{\partial E_A} - \frac{\partial S_B(E_B)}{\partial E_B} = \frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} = k_B (\beta_A - \beta_B), \quad (43)$$

d.h. $T_A = T_B$ bzw. $\beta_A = \beta_B$.
- Interpretation:
 - Die Teilsysteme A und B tauschen Energie aus, bis ihre Temperaturen bzw. inversen Temperaturen gleich sind.

- Die Temperatur ist damit die treibende Kraft für Wärmeaustausch.
- Temperatur ist ein Maß dafür, wie bereitwillig ein System Energie in Form von Wärme abgeben will (hohe Temperatur) oder aufnehmen will (niedrige Temperatur).

- Ideales Gas:

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S(E)}{\partial E} = \frac{3k_B N}{2E} \quad \rightarrow \quad T = \frac{2E}{3k_B N} = \frac{2E}{k_B f} \quad (44)$$

((34) wurde verwendet), d.h. die Temperatur ist proportional zu Energie pro FHG. Auflösen nach E liefert

$$E = \frac{3Nk_B T}{2}, \quad (45)$$

eine aus den Vorlesungen zur Experimentalphysik bekannte Gleichung. Daraus folgt $T \geq 0$ bzw. dass die kleinste Temperatur $T = 0$ ist³.

- Abschließende Bemerkungen:

- Die Überlegungen dieses Abschnitts, insbesondere die Definitionen von S und $1/T = k_B \beta$ (Gleichungen (36) und (42)), beziehen sich auf Gleichgewichtszustände mikrokanonischer Ensembles, für die alle Mikrozustände mit entsprechender Energie gleichwahrscheinlich sind. Außerdem sind die Teilsysteme A und B makroskopische Systeme, d.h. Systeme mit sehr vielen FHGs.
- Entropie und Temperatur können auch nur für Teilsysteme definiert sein, für die lokales Gleichgewicht vorliegt, während sich das Gesamtsystem nicht im Gleichgewicht befindet (z.B. wenn die Teilsysteme A und B nahezu thermisch voneinander isoliert sind).
- Dies erlaubt die Definition einer orts- und zeitabhängigen Temperatur. Dabei wird das Gesamtsystem in kleine Teilsysteme aufgeteilt, die noch immer sehr viele Teilchen oder FHGs enthalten. Voraussetzung für eine rein ortsabhängige Temperatur ist, dass sich benachbarte Teilsysteme in ihrer Temperatur (bzw. ihrer Energie pro FHG) nur geringfügig unterscheiden. Für eine zusätzlich zeitabhängige Temperatur ist es außerdem erforderlich, dass sich in den Teilsystemen schnell lokale Gleichgewichte einstellen (schnell gegenüber der zeitlichen Veränderung der lokalen Temperaturen). Eine ausführlichere Diskussion dazu findet sich z.B. in [1], Kapitel 9.

1.8.2 Verallgemeinerung auf beliebige extensive Größen

- Die Überlegungen aus Abschnitt 1.8.1 zum Wärmeaustausch zwischen zwei Teilsystemen A und B und der Verteilung der Energie E auf diese Systeme können auf beliebige **extensive Größen** verallgemeinert werden.

³Es gibt Systeme, bei denen negative Temperaturen möglich sind, z.B. Spinsysteme. Negative Temperaturen entsprechen dabei großen Energien. Insbesondere für solche Systeme ist die Verwendung der inversen Temperatur β an Stelle der Temperatur T häufig die zweckmäßigere Wahl.

- ξ bezeichnet im Folgenden eine solche extensive Größe (häufig ist ξ einer der äußeren Parameter x_j). Extensiv bedeutet, dass ξ proportional zur Systemgröße ist, d.h. für ein gleichartiges System doppelter Größe doppelt so groß ist (Beispiele für extensive Größen: E, S, V, N ; Beispiele für nicht-extensive = intensive Größen: T, P, μ).
- Analoge Überlegungen führen für den Gleichgewichtszustand zur näherungsweisen Wahrscheinlichkeitsverteilung

$$P(\xi_A) \approx \frac{1}{(2\pi\Delta\xi_A^2)^{1/2}} \exp\left(-\frac{(\xi_A - \bar{\xi}_A)^2}{2\Delta\xi_A^2}\right) \quad (46)$$

(entspricht (41)) mit dem Ensemblemittelwert $\bar{\xi}_A$, festgelegt durch

$$0 = \frac{\partial}{\partial \xi_A} \left(S_A(\xi_A) + S_B(\xi - \xi_A) \right) \Big|_{\xi_A = \bar{\xi}_A} = \frac{\partial S_A(\xi_A)}{\partial \xi_A} \Big|_{\xi_A = \bar{\xi}_A} - \frac{\partial S_B(\xi_B)}{\partial \xi_B} \Big|_{\xi_B = \xi - \bar{\xi}_A}, \quad (47)$$

$$(48)$$

wobei $\xi_B = \xi - \xi_A$ (entspricht (37)), und der Schwankung bzw. Fluktuation $\Delta\xi_A$ gemäß

$$\frac{1}{\Delta\xi_A^2} = -\frac{\partial^2}{\partial \xi_A^2} \ln(P(\xi_A)) \Big|_{\xi_A = \bar{\xi}_A} = -\frac{1}{k_B} \frac{\partial^2}{\partial \xi_A^2} \left(S_A(\xi_A) + S_B(\xi - \xi_A) \right) \Big|_{\xi_A = \bar{\xi}_A}, \quad (49)$$

wobei $P(\xi_A) \propto \Omega_A(\xi_A)\Omega_B(\xi - \xi_A)$ (Gleichungen entsprechen (35) und (40)).

- Man kann argumentieren, dass $\Delta\xi_A \propto \sqrt{N}$, wohingegen $\bar{\xi}_A \propto N$ (N ist die Teilchenzahl bzw. ein Parameter, der die Systemgröße charakterisiert). Damit gilt $\Delta\xi_A/\bar{\xi}_A = 1/\sqrt{N}$, d.h. für makroskopische Systeme sind Abweichungen vom Ensemblemittelwert $\bar{\xi}_A$ relativ gesehen winzig.
- Weitere Interpretation ebenfalls wie in Abschnitt 1.8.1, z.B. ist der Gleichgewichtszustand durch das Maximum der Entropie gegeben, etc.

***** 10. November 2022 (8. Vorlesung) *****

1.9 Verallgemeinerte Kräfte

- In Abschnitt 1.8.1 wurde die Temperatur definiert und als treibende Kraft für den Wärmeaustausch zweier Teilsysteme identifiziert.
- In analoger Weise werden in diesem Abschnitt sogenannte verallgemeinerte Kräfte definiert. Diese werden dann als die treibenden Kräfte für den Austausch von extensiven Größen (siehe Abschnitt 1.8.2) identifiziert.
- Beispiel/Vorgriff:
 - Der Druck ist die verallgemeinerte Kraft, die Volumenaustausch zwischen zwei Teilsystemen bewirkt.
 - Das chemische Potential (wird am Ende von Abschnitt 1.9.1 eingeführt und diskutiert) ist die verallgemeinerte Kraft, die Teilchenaustausch zwischen zwei Teilsystemen bewirkt.

1.9.1 Definition verallgemeinerter Kräfte über Arbeitsleistung bei quasistatischen Prozessen

- Energieänderung bei einem Prozess, bei dem Wärmezufuhr stattfindet und äußere Parameter \mathbf{x} verändert werden:

$$dE = d \sum_r P_r E_r(\mathbf{x}) = \sum_r dP_r E_r(\mathbf{x}) + \sum_r P_r \sum_{j=1}^n \frac{\partial E_r(\mathbf{x})}{\partial x_j} dx_j \quad (50)$$

((13) wurde eingesetzt).

- Betrachte im Folgenden einen quasistatischen Prozess. Für einen solchen Prozess lautet der 1. Hauptsatz (18)

$$dE = dW_{\text{qs}} + dQ_{\text{qs}}. \quad (51)$$

- In Abschnitt 1.5 wurde Wärmezufuhr als Veränderung der Energie bei konstanten äußeren Parametern definiert. Damit kann der zweite Term auf der rechten Seite von (50) nicht zu dQ_{qs} beitragen.
- Bei quasistatischer Veränderung eines äußeren Parameters verändern sich die P_r nicht (siehe Abschnitt 1.4). Damit kann der erste Term auf der rechten Seite von (50) nicht zu dW_{qs} beitragen.
- Folglich gilt

$$dE = \underbrace{\sum_r dP_r E_r(\mathbf{x})}_{=dQ_{\text{qs}}} + \underbrace{\sum_r P_r \sum_{j=1}^n \frac{\partial E_r(\mathbf{x})}{\partial x_j} dx_j}_{=dW_{\text{qs}}} \quad (52)$$

bzw.

$$dW_{\text{qs}} = \sum_{j=1}^n \overline{\frac{\partial E_r(\mathbf{x})}{\partial x_j}} dx_j, \quad dQ_{\text{qs}} = \sum_r dP_r E_r(\mathbf{x}), \quad (53)$$

wobei $\overline{\quad}$ den Ensemblemittelwert bezeichnet, der in (13) exemplarisch für die Energie eingeführt wurde.

- Definition der zu den äußeren Parametern x_j gehörigen **verallgemeinerten Kräfte** X_j :

$$dW_{\text{qs}} = - \sum_{j=1}^n X_j dx_j \quad (54)$$

(Analogie zur Mechanik: $dW = -F dx$). Diese Gleichung kann auch zur Messung verallgemeinerter Kräfte verwendet werden, indem man dW_{qs} und dx_j misst.

- Verallgemeinerte Kräfte können mit

$$X_j = -\frac{\overline{\partial E_r(\mathbf{x})}}{\partial x_j} \quad (55)$$

berechnet werden (folgt aus (53) und (54)). Nachteilig an dieser Berechnungsmethode ist, dass sie QM erfordert und außerdem vergleichsweise schwierig auszuwerten ist (siehe Abschnitt 1.9.2 für eine häufig zweckmäßigere Formulierung).

- Beispiel: Ideales Gas in einer Box mit Volumen $V = LA$, eine der Wände mit Fläche A wird von einem Kolben gebildet.

- Es gilt $dW_{\text{qs}} = -F dL = -(F/A)A dL = -P dV$ (F : Kraft; P : Druck; Beziehungen bekannt aus Vorlesungen zur Experimentalphysik).
- Für $x_j = V$ ergibt ein Vergleich mit (54) $X_j = P$, d.h. die zum äußeren Parameter V (Volumen) gehörige verallgemeinerte Kraft ist P (der Druck).
- Eine mikroskopische auf QM basierende Berechnung des Drucks für das ideale Gas ist mit (55) möglich ([Rechnung ist Teil der Hausaufgaben, Ergebnis ist](#)

$$P = \frac{2E}{3V}, \quad (56)$$

[wie aus Vorlesungen zur Experimentalphysik bekannt](#)).

- Bemerkungen zur Teilchenzahl N :

- Die hier diskutierten Überlegungen sind gültig und verständlich für Parameter die kontinuierlich und somit beliebig langsam, d.h. quasistatisch, verändert werden können (z.B. das Volumen V oder ein äußeres Magnetfeld B).
- Die Teilchenzahl N kann dagegen nicht kontinuierlich verändert werden, da sie ganzzahlig ist. Ein weiteres Problem, das bei der Teilchenzahl N auftritt, ist, dass das adiabatische Theorem der QM nicht mehr in gewohnter Weise verwendet werden kann, um zu begründen, dass sich die P_r bei quasistatischen Prozessen nicht verändern (eine langsame Veränderung von z.B. V bewirkt eine kontinuierliche und langsame Veränderung der Wellenfunktionen der Energieeigenzustände; eine Veränderung von N um ± 1 führt dagegen von N -Teilchenwellenfunktionen zu $N \pm 1$ -Teilchenwellenfunktionen, die eine ganz andere Struktur haben [eine Variable mehr oder weniger]).
- Nichtsdestotrotz werden (55) und (54) in z.B. [1], Kapitel 20 ohne weitere Diskussion der eben genannten Aspekte auch für die Teilchenzahl N verwendet, z.B. für $(x_1, x_2) = (V, N)$

$$X_1 = P = -\frac{\overline{\partial E_r(V, N)}}{\partial V}, \quad X_2 = -\mu = -\frac{\overline{\partial E_r(V, N)}}{\partial N} \quad (57)$$

und

$$dW_{\text{qs}} = -P dV + \mu dN. \quad (58)$$

Die zur Teilchenzahl N verallgemeinerte Kraft μ (Vorzeichen kann auch umgekehrt definiert werden) wird als **chemisches Potential** bezeichnet (“ein Maß dafür, wie gern ein System Teilchen abgibt”).

1.9.2 Verallgemeinerte Kräfte als Ableitungen der Entropie

- Im Folgenden wird gezeigt, dass

$$X_j = T \frac{\partial S(E, \mathbf{x})}{\partial x_j} \quad (59)$$

gilt, wobei X_j die zum äußeren Parameter x_j gehörige verallgemeinerte Kraft ist, genau wie sie in Abschnitt 1.9 eingeführt wurde. Dieser Ausdruck für X_j folgt aus (55), ist in der Praxis aber häufig zweckmäßiger als (55).

- Ableitung auf rechter Seite von (59):

$$\begin{aligned} \frac{\partial S(E, \mathbf{x})}{\partial x_j} &= k_B \frac{\partial \ln(\Omega(E, \mathbf{x}))}{\partial x_j} = \\ &= k_B \frac{\ln(\Omega(E, \dots, x_j + dx_j, \dots)) - \ln(\Omega(E, \dots, x_j, \dots))}{dx_j} = \dots \end{aligned} \quad (60)$$

- Umschauen der Veränderung dx_j in eine Veränderung der Energie E :

$$\begin{aligned} \Omega(E, \dots, x_j + dx_j, \dots) &= \sum_{r: E - \delta E \leq E_r(\dots, x_j + dx_j, \dots) \leq E} 1 = \sum_{r: E - \delta E \leq E_r(\dots, x_j, \dots) + dE_r \leq E} 1 = \\ &= \sum_{r: E - \delta E \leq E_r(\dots, x_j, \dots) + \overline{dE_r} \leq E} 1 = \sum_{r: E - \overline{dE_r} - \delta E \leq E_r(\dots, x_j, \dots) \leq E - \overline{dE_r}} 1 = \\ &= \Omega(E - \overline{dE_r}, \dots, x_j, \dots) \end{aligned} \quad (61)$$

((19) und $dE_r = (\partial E_r / \partial x_j) dx_j$ wurden verwendet; außerdem wurde dE_r durch den Ensemblemittelwert $\overline{dE_r}$ ersetzt [laut [1] ist dies zulässig, "weil die Summe über die sehr vielen Mikrozustände in einem Intervall der Größe δE bei E läuft, wobei alle Mikrozustände mit demselben Gewicht beitragen. Dies entspricht der Mittelwertbildung mit den $P_r \dots$ "; exemplarisch kann man diese Aussage durch einfache Rechnung bestätigen, z.B. für das ideale Gas in 1 Dimension]).

- Außerdem gilt aufgrund von (55)

$$\overline{dE_r} = \frac{\partial \overline{E_r(\mathbf{x})}}{\partial x_j} dx_j = -X_j dx_j. \quad (62)$$

- Fortsetzung von (60):

$$\begin{aligned} \dots &= -k_B X_j \frac{\ln(\Omega(E - \overline{dE_r}, \dots, x_j, \dots)) - \ln(\Omega(E, \dots, x_j, \dots))}{\overline{dE_r}} = \\ &= k_B X_j \frac{\partial \ln(\Omega(E, \mathbf{x}))}{\partial E} = X_j \frac{\partial S(E, \mathbf{x})}{\partial E} = \frac{X_j}{T} \end{aligned} \quad (63)$$

((42) wurde verwendet). Dies entspricht (59).

- Test von (59) für ideales Gas, $x_j = V$ und $X_j = P$:

$$P = k_B T \frac{\partial \ln(\Omega(E, V, N))}{\partial V} = \frac{N k_B T}{V} \quad (64)$$

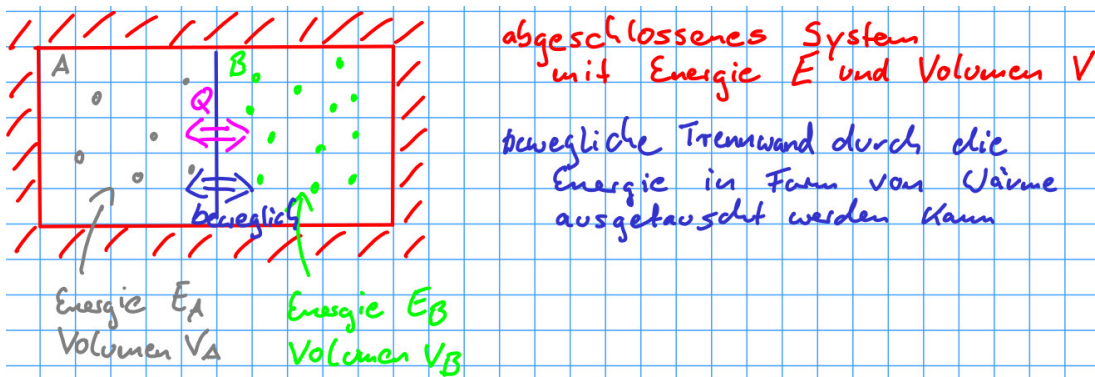
((34) wurde verwendet), eine aus den Vorlesungen zur Experimentalphysik bekannte Gleichung. (64) ist konsistent mit (56), da (45) gilt.

***** 15. November 2022 (9. Vorlesung) *****

1.9.3 Identifikation verallgemeinerter Kräfte als treibende Kräfte für den Austausch extensiver Größen

Wärme- und Volumenaustausch beim Gas

- Betrachte zwei Teilsysteme A und B , die Wärme und Volumen austauschen können. Das Gesamtsystem ist abgeschlossen, d.h. die Gesamtenergie $E = E_A + E_B$ und das Gesamtvolumen $V = V_A + V_B$ sind konstant.



- Im Gleichgewichtszustand ist die Entropie

$$S(E_A, V_A) = S_A(E_A, V_A) + S_B(E - E_A, V - V_A). \quad (65)$$

maximal, d.h. es gilt

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial S(E_A, V_A)}{\partial E_A} = \frac{\partial S_A(E_A, V_A)}{\partial E_A} + \frac{\partial S_B(E - E_A, V - V_A)}{\partial E_A} = \\ &= \frac{\partial S_A(E_A, V_A)}{\partial E_A} - \frac{\partial S_B(E_B, V_B)}{\partial E_B} = \frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \end{aligned} \quad (66)$$

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial S(E_A, V_A)}{\partial V_A} = \frac{\partial S_A(E_A, V_A)}{\partial V_A} + \frac{\partial S_B(E - E_A, V - V_A)}{\partial V_A} = \\ &= \frac{\partial S_A(E_A, V_A)}{\partial V_A} - \frac{\partial S_B(E_B, V_B)}{\partial V_B} = \frac{P_A}{T_A} - \frac{P_B}{T_B} \end{aligned} \quad (67)$$

bzw. $T_A = T_B$ und $P_A = P_B$.

Volumenaustausch beim Gas aber kein Wärmeaustausch

- Aufbau wie im vorherigen Abschnitt, aber aufgrund von thermischer Isolation kein Wärmeaustausch möglich.

- Man könnte zunächst vermuten, dass die Energie E_A konstant ist und (67) den Gleichgewichtszustand charakterisiert. Das ist aber falsch.
- Wesentliche Punkte:
 - Die Energie E_A ist trotz des nicht vorhandenen Wärmeaustausches nicht konstant, da am Teilsystem A durch Volumenveränderung Arbeit geleistet werden kann, die gemäß des 1. Hauptsatzes E_A verändert. Im Gegensatz zum vorherigen Abschnitt ist E_A also nicht unabhängig von V_A .
 - Im Gleichgewichtszustand gilt $dE_A = dW_{\text{qs}} = -P_A dV_A$, bzw. $dE_A/dV_A = -P_A$ (im Gleichgewichtszustand verändert sich nichts mehr, was als extremer Grenzfall eines quasistatischen Prozesses betrachtet werden kann).
- Im Gleichgewichtszustand ist die Entropie

$$S(V_A) = S_A(E_A(V_A), V_A) + S_B(E - E_A(V_A), V - V_A) \quad (68)$$

maximal, d.h. es gilt

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{dS(V_A)}{dV_A} = \frac{\partial S_A}{\partial E_A} \underbrace{\frac{dE_A}{dV_A}}_{=-P_A} + \frac{\partial S_A}{\partial V_A} - \frac{\partial S_B}{\partial E_B} \underbrace{\frac{dE_A}{dV_A}}_{=-P_A} - \frac{\partial S_B}{\partial V_B} = -\frac{P_A}{T_A} + \frac{P_A}{T_A} + \frac{P_A}{T_B} - \frac{P_B}{T_B} = \\ &= \frac{P_A - P_B}{T_B}. \end{aligned} \quad (69)$$

Im Gleichgewichtszustand gilt also $P_A = P_B$. Die Temperaturen T_A und T_B sind im Allgemeinen aber nicht gleich.

Interpretation

- Diese Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen und auch geradlinig verallgemeinern:
 - Gleichgewichtszustand bei Wärmeaustausch: $T_A = T_B$.
Eine Temperaturdifferenz ist die treibende Kraft für einen Wärmeaustausch.
 - Gleichgewichtszustand bei Volumenaustausch: $P_A = P_B$.
Eine Druckdifferenz ist die treibende Kraft für einen Volumenaustausch.
 - Gleichgewichtszustand bei Teilchenaustausch: $\mu_A = \mu_B$.
Eine Differenz im chemischen Potential ist die treibende Kraft für einen Teilchenaustausch.
 - Gleichgewichtszustand bei x_j -Austausch: $X_{j,A} = X_{j,B}$.
Eine X_j -Differenz ist die treibende Kraft für einen x_j -Austausch.

1.10 2. Hauptsatz

- 2. Hauptsatz für ein abgeschlossenes System:

$$\Delta S \geq 0, \quad (70)$$

d.h. ein abgeschlossenes System bewegt sich in den Gleichgewichtszustand, der durch maximale Entropie charakterisiert ist (siehe Abschnitt 1.8).

- (70) ist nicht in mathematisch strenger Weise gültig, denn es gibt kleine Fluktuationen um den Gleichgewichtszustand, die kleine Fluktuationen der Entropie zur Folge haben. Die Aussage ist aber für makroskopische Systeme in sehr guter Näherung gültig.
- Abschätzung der Größenordnung dieser Fluktuationen am Beispiel von Fluktuationen der Energie beim Wärmeaustausch zwischen zwei Teilsystemen (siehe Abschnitt 1.8):
 - * Aus $P(E_A) \propto \Omega(E_A)$ (siehe (35)) folgt $k_B \ln(P(E_A)) = S(E_A) + \text{const.}$
 - * Verwendung von (41) und der im umgebenden Text diskutierten Argumente liefert

$$S(E_A) = S(\overline{E}_A) - k_B \frac{(E_A - \overline{E}_A)^2}{2\Delta E_A^2}. \quad (71)$$

***** 17. November 2022 (10. Vorlesung) *****

- * Da nur Fluktuationen der Energie der Größenordnung ΔE_A wahrscheinlich sind, ist der zweite Term auf der rechten Seite von (71) $\mathcal{O}(k_B)$. Der erste Term auf der rechten Seite von (71) ist dagegen $\mathcal{O}(k_B N)$ (siehe z.B. (34)). Damit sind die relativen Fluktuationen der Entropie $\mathcal{O}(1/N)$, also für makroskopische Systeme z.B. von der Größenordnung $\mathcal{O}(10^{-24})$.

• 2. Hauptsatz für ein offenes System (= ein Teilsystem):

- Totales Differential der Entropie:

$$\begin{aligned} dS &= \frac{\partial S(E, \mathbf{x})}{\partial E} dE + \sum_j \frac{\partial S(E, \mathbf{x})}{\partial x_j} dx_j = \\ &= \frac{1}{T} dE + \sum_j \frac{X_j}{T} dx_j = \frac{1}{T} (dW + dQ - dW_{\text{qs}}) \end{aligned} \quad (72)$$

(im zweiten Schritt wurde (42) und (59), im dritten Schritt (18) und (54) verwendet).

- Für quasistatische Prozesse gilt demnach

$$dS = \frac{1}{T} dQ_{\text{qs}}. \quad (73)$$

- Für beliebige Prozesse gilt aufgrund von (17) immerhin

$$dS \geq \frac{1}{T} dQ. \quad (74)$$

- (70), (73) und/oder (74) werden als 2. Hauptsatz bezeichnet. Die genaue Formulierung des 2. Hauptsatzes variiert in der Literatur (siehe z.B. die ausführliche Diskussion in [1], Kapitel 11). Von ihrer physikalischen Bedeutung sind die verschiedenen Formulierungen äquivalent. Z.B. liefert die Anwendung von (74) auf zwei verbundene Teilsysteme, die zusammen ein abgeschlossenes System bilden, (70).

- Mit dem 2. Hauptsatz, konkret mit (73), kann die Entropieänderung für einen beliebigen Prozess, der zwei Gleichgewichtszustände a und b verbindet, berechnet werden (der Prozess muss nicht quasistatisch sein).

– Dazu ist zunächst ein quasistatischer Weg von a nach b zu definieren.

– Dann gilt

$$\Delta S = S_b - S_a = \int_a^b dQ_{\text{qs}} \frac{1}{T}. \quad (75)$$

– Beispiel: Wärmezufuhr bei konstanten äußeren Parametern für ein System mit temperaturunabhängiger Wärmekapazität C ,

$$\Delta S = \int_a^b dT \frac{C}{T} = C \ln \left(\frac{T_b}{T_a} \right) \quad (76)$$

(die Wärmekapazität C beschreibt, welche Wärmemenge dQ für eine Temperaturänderung dT erforderlich ist, d.h. sie ist definiert als $C = dQ/dT$). Die Wärmezufuhr kann dabei nicht-quasistatisch erfolgen. Der definierte Integrationsweg (Temperaturerhöhung von T_a nach T_b) kann als quasistatischer Weg interpretiert werden, da die Geschwindigkeit der Temperaturerhöhung nicht festgelegt ist und sehr langsam sein kann.

1.11 3. Hauptsatz

- 3. Hauptsatz:

$$S \rightarrow 0 \quad \text{für} \quad T \rightarrow 0. \quad (77)$$

- Begründung:

– QM Systeme haben i.d.R. genau einen Zustand niedrigster Energie, den Grundzustand mit $E = E_0$. (Ein Ausnahmebeispiel wird in [1], Kapitel 11 diskutiert.)

– Damit gilt $\Omega(E_0) = 1$ und $S(E_0) = k_B \ln(\Omega(E_0)) = 0$.

– $E = E_0$ entspricht $T = 0$ weil, die verfügbare Energie pro FHG $(E - E_0)/f$ proportional zur Temperatur T ist (siehe z.B. (44)). Offensichtlich wird dies auch im kanonischen Ensemble (siehe Abschnitt 1.13).

1.12 Reversibilität von Prozessen

- Grundlage für Betrachtungen zur Reversibilität ist der 2. Hauptsatz (siehe Abschnitt 1.10).

- Abgeschlossenes System:

$$\Delta S = 0 \quad \leftrightarrow \quad \text{Prozess ist reversibel} \quad (78)$$

$$\Delta S > 0 \quad \leftrightarrow \quad \text{Prozess ist irreversibel.} \quad (79)$$

- Offenes System (= ein Teilsystem):

$$dS = \frac{1}{T} dQ \quad \leftrightarrow \quad \text{Prozess ist reversibel} \quad (80)$$

$$dS > \frac{1}{T} dQ \quad \leftrightarrow \quad \text{Prozess ist irreversibel.} \quad (81)$$

- Starke Ähnlichkeit zu den Gleichungen des 2. Hauptsatzes, (73) und (74),

$$dS = \frac{1}{T} dQ_{\text{qs}} \quad \text{für quasistatische Prozesse} \quad (82)$$

$$dS \geq \frac{1}{T} dQ \quad \text{für beliebige Prozesse.} \quad (83)$$

- Damit folgt:

- * Ein quasistatischer Prozess ist reversibel.
- * Ein nicht-quasistatischer Prozess kann reversibel oder irreversibel sein.
(Beispiel für einen nicht-quasistatischen aber reversiblen Prozess ist schnelle Wärmezufuhr. Begründung: Schnelle Wärmezufuhr [offensichtlich nicht-quasistatisch] und quasistatische Wärmezufuhr haben gleiche Anfangs- und Endgleichgewichtszustände, d.h. führen zu identischer Entropieänderung [siehe Abschnitt 1.10]; quasistatische Wärmezufuhr ist gemäß dem vorherigen Punkt reversibel.)
- * Ein reversibler Prozess ist nicht notwendiger Weise quasistatisch.
(Beispiel: Schnelle Wärmezufuhr [siehe vorheriger Punkt].)
- * Ein irreversibler Prozess ist nicht-quasistatisch.

- **Vorsicht: Reversibilität eines betrachteten Prozesses für alle Teilsysteme eines abgeschlossenen Systems bedingt nicht Reversibilität auf Ebene des Gesamtsystems.**
(Beispiel: Temperatúrausgleich zwischen zwei unterschiedlich heißen Teilsystemen; siehe Abschnitt 1.12.1.)
- **Reversibilität eines betrachteten Prozesses für ein offenes System impliziert lediglich, dass das offene System und der Prozess auf ein abgeschlossenes Gesamtsystem und einen reversiblen Prozess in diesem Gesamtsystem erweitert werden können. Ist dagegen ein Prozess in einem offenen System irreversibel, ist eine solche Erweiterung auf ein abgeschlossenes Gesamtsystem und einen reversiblen Prozess in diesem Gesamtsystem nicht möglich.**
- Ein quasistatischer und damit reversibler Prozess $a \rightarrow b$ durchläuft schrittweise eine Folge von Gleichgewichtszuständen. Diese Schritte können umgekehrt werden, indem $dx_j \rightarrow -dx_j$ und $dQ_{\text{qs}} \rightarrow -dQ_{\text{qs}}$ ersetzt wird (impliziert gemäß (53) $dW_{\text{qs}} \rightarrow -dW_{\text{qs}}$ und gemäß (80) $dS \rightarrow -dS$). Aus $dS \rightarrow -dS$ folgt insbesondere, dass die Entropie nach Ausführung der umgekehrten Schritte wieder den Ausgangswert S_a erreicht.
- Bei einem irreversiblen Prozess $a \rightarrow b$ gibt es in den Teilschritten mit dQ Veränderungen der Entropie dS , die größer als das quasistatische Minimum $dS_{\text{min}} = (1/T)dQ$ sind. Eine Umkehr dieser Teilschritte (die jeweils $-dQ$ erfordern würde) ist nicht möglich, da die damit verbundene minimale Entropieänderung $-dS_{\text{min}} = -(1/T)dQ$ ist. Damit kann die Entropie des Ausgangszustands S_a nicht mehr erreicht werden, was die Unumkehrbarkeit beweist.

- Reversible Prozesse sind ideale Grenzfälle. Reale Prozesse sind bestenfalls nahezu reversibel, d.h. können mit sehr kleinem zusätzlichem Aufwand rückgängig gemacht werden.

1.12.1 Beispiel: Abkühlen/Aufheizen einer Wasserflasche im See (abgeschlossenes System, irreversibler Prozess)

- Ausgangspunkt a :
 - Großer See, Temperatur T_{See} , konstante Wärmekapazität C_{See} .
 - Wasserflasche, Temperatur $T_{\text{Flasche},a} > T_{\text{See}}$, konstante Wärmekapazität C_{Flasche} .
- Die Wasserflasche wird in den See geworfen:
 - Es kommt zum Wärmeaustausch (dem See wird die Wärmemenge $\Delta Q > 0$ zugeführt, der Wasserflasche die Wärmemenge $-\Delta Q$ entzogen [falls $T_{\text{Flasche},a} > T_{\text{See}}$, sonst wird dem See Wärme entzogen und der Wasserflasche zugeführt]). Die Temperaturen des Sees und der Wasserflasche gleichen sich dabei an (siehe Abschnitt 1.8.1).
 - Da der See im Vergleich zur Wasserflasche sehr groß ist, hat er auch eine sehr große Wärmekapazität bezogen auf die ausgetauschte Wärme. Folglich ändert sich die Temperatur des Sees aufgrund von $\Delta Q = C_{\text{See}}\Delta T_{\text{See}}$ nicht.
 - Die Temperatur der Wasserflasche beträgt am Ende des Prozesses (bezeichnet mit b) $T_{\text{Flasche},b} = T_{\text{See}}$. Daraus folgt $\Delta Q = C_{\text{Flasche}}(T_{\text{Flasche},a} - T_{\text{See}})$.

***** 22. November 2022 (11. Vorlesung) *****

- Berechnung der Entropieänderungen mit dem 2. Hauptsatz (73):

$$\Delta S_{\text{See}} = \int_a^b dQ_{\text{qs}} \frac{1}{T} = \frac{\Delta Q}{T_{\text{See}}} = \frac{C_{\text{Flasche}}(T_{\text{Flasche},a} - T_{\text{See}})}{T_{\text{See}}} \quad (84)$$

$$\Delta S_{\text{Flasche}} = \int_a^b dQ_{\text{qs}} \frac{1}{T} = \int_a^b dT \frac{C_{\text{Flasche}}}{T} = C_{\text{Flasche}} \ln \left(\frac{T_{\text{See}}}{T_{\text{Flasche},a}} \right) \quad (85)$$

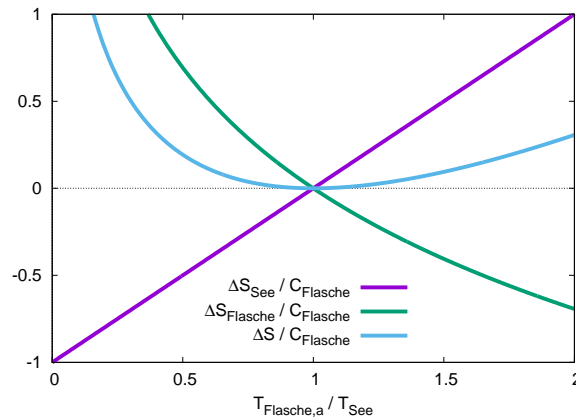
(der Wärmeaustausch zwischen Flasche und See kann durchaus nicht-quasistatisch stattfinden; für die Berechnung kann man im vorliegenden Fall aber einen äquivalenten quasistatischen Wärmeaustausch betrachten [z.B. eine nahezu thermisch isolierte Flasche], da ein solcher Prozess den gleichen Anfangszustand a mit dem gleichen Endzustand b verbindet).

- Die Entropieänderung des Gesamtsystems ist damit

$$\Delta S = \Delta S_{\text{See}} + \Delta S_{\text{Flasche}} = C_{\text{Flasche}} \left(\frac{T_{\text{Flasche},a}}{T_{\text{See}}} - 1 - \ln \left(\frac{T_{\text{Flasche},a}}{T_{\text{See}}} \right) \right). \quad (86)$$

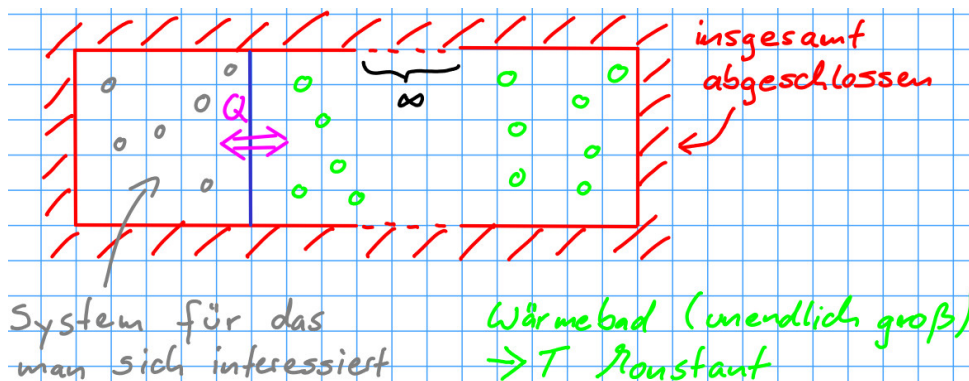
- Für $T_{\text{Flasche},a} = T_{\text{See}}$ ist $\Delta S = 0$ (wenig überraschend, da die Flasche bereits beim Hineinwerfen in den See dessen Temperatur hatte und es damit zu keinem Wärmeaustausch kommt; es findet also gar kein Prozess statt).

- Für $T_{\text{Flasche},a} \neq T_{\text{See}}$ ist $\Delta S > 0$ (siehe Abbildung). Wie erwartet und aus dem Alltag bekannt ist Wärmeaustausch, bei dem sich das kältere Teilsystem aufheizt und das wärmere Teilsystem abkühlt, nicht reversibel.



1.13 Kanonisches Ensemble, kanonische Zustandssumme

- Zur Erinnerung: Das mikrokanonische Ensemble (siehe Abschnitt 1.6) beschreibt ein abgeschlossenes System, d.h. ein System mit fest vorgegebener Energie E und fest vorgegebenen äußeren Parametern \mathbf{x} .
- Das **kanonische Ensemble** beschreibt ein System, das an ein **Wärmebad** gekoppelt ist. Damit ist beim kanonischen Ensemble die Temperatur T festgelegt, nicht aber die Energie. Außerdem sind, genau wie beim mikrokanonischen Ensemble, die äußeren Parameter \mathbf{x} fest vorgegeben.
 - Ein Wärmebad ist ein unendlich großes System, dem beliebig Wärme zugeführt oder entzogen werden kann, ohne dass sich dessen Temperatur ändert.
 - Beispiel: Eine Wasserflasche in einem See. Die Wasserflasche kann durch ein kanonisches Ensemble beschrieben werden, dessen Temperatur durch die Temperatur des Sees vorgegeben ist. Der See ist dabei das Wärmebad.



- Fragestellung: Was ist die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines ausgewählten Mikrozustands mit Energie E_r im kanonischen Ensemble?

- Betrachte dafür das abgeschlossene Gesamtsystem (das durch das kanonische Ensemble beschriebene System und das Wärmebad) als mikrokanonisches Ensemble mit Energie E_{ges} .
- Die gesuchte Wahrscheinlichkeit P_r ist proportional zur Anzahl der Mikrozustände des Wärmebads mit Energie $E_{\text{ges}} - E_r$, d.h.

$$P_r \propto \Omega_{\text{Bad}}(E_{\text{ges}} - E_r) \quad (87)$$

(Ω_{Bad} hängt nicht nur von der Energie, sondern auch von äußeren Parametern ab [z.B. Volumen, Teilchenzahl]; diese sind in diesem Abschnitt nicht von Bedeutung und werden daher nicht notiert).

- Taylor-Entwicklung von $\ln(\Omega_{\text{Bad}}(E))$, Entwicklungsstelle E_{ges} :

$$\begin{aligned} \ln(\Omega_{\text{Bad}}(E_{\text{ges}} - E_r)) &= \ln(\Omega_{\text{Bad}}(E_{\text{ges}})) - \underbrace{\frac{\partial \ln(\Omega_{\text{Bad}}(E))}{\partial E}}_{=\beta} \Big|_{E=E_{\text{ges}}} E_r \\ &+ \underbrace{\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial E} \frac{\partial \ln(\Omega_{\text{Bad}}(E))}{\partial E}}_{=\beta} \Big|_{E=E_{\text{ges}}} E_r^2 + \dots = \text{const} - \beta E_r. \end{aligned} \quad (88)$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{=0}$

* $\partial\beta/\partial E = 0$, da sich die Temperatur des Wärmebads nicht verändert, wenn Energie in Form von Wärme zugeführt oder abgezogen wird (so wurde das Wärmebad zu Beginn dieses Abschnitts eingeführt). Höhere Ableitungsterme in der Taylor-Entwicklung verschwinden damit ebenfalls.

* $\beta = 1/k_{\text{B}}T$ ist die in (42) eingeführte inverse Temperatur.

- Einsetzen von (88) in (87) liefert

$$P_r = \frac{1}{Z(T)} e^{-\beta E_r} \quad (89)$$

mit dem Normierungsfaktor

$$Z(T) = \sum_r e^{-\beta E_r}, \quad (90)$$

wobei die Summe über alle Mikrozustände des durch das kanonische Ensemble beschriebenen Systems läuft (damit addieren sich die Wahrscheinlichkeiten (89) zu 1). Der Faktor $e^{-\beta E_r}$ in (89) bzw. (90) wird als **Boltzmann-Faktor**, (90) wird als **kanonische Zustandssumme** bezeichnet. Ihr kommt eine ähnlich wichtige Bedeutung zu, wie der in Abschnitt 1.6 eingeführten mikrokanonischen Zustandssumme.

***** 24. November 2022 (12. Vorlesung) *****

- Ensemblemittelwerte können in gewohnter Weise mit (13) berechnet werden. Z.B. ergibt sich der Ensemblemittelwert der Energie gemäß

$$E = \sum_r P_r E_r = \frac{1}{Z(T)} \sum_r e^{-\beta E_r} E_r. \quad (91)$$

- Hat man für die Zustandssumme (90) einen geschlossenen Ausdruck berechnet, kann der Ensemblemittelwert der Energie auch durch einfaches Ableiten gewonnen werden,

$$E = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln(Z(T, \mathbf{x})) \quad (92)$$

(Beweis dieser Aussage durch Einsetzen von (90) in (92) und Vergleich mit (91)). Außerdem gilt für $\mathbf{x} = (V, N)$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial V} \ln(Z(T, V, N)) &= \frac{1}{Z(T, V, N)} \sum_r \frac{\partial}{\partial V} e^{-\beta E_r(V, N)} = \\ &= -\beta \frac{1}{Z(T, V, N)} \sum_r e^{-\beta E_r(V, N)} \frac{\partial E_r(V, N)}{\partial V} = -\beta \frac{\overline{\partial E_r(V, N)}}{\partial V} = \beta P \end{aligned} \quad (93)$$

((90) und (55) wurden verwendet) und damit

$$P = k_B T \frac{\partial}{\partial V} \ln(Z(T, V, N)). \quad (94)$$

Mit ähnlicher Rechnung erhält man

$$\mu = -k_B T \frac{\partial}{\partial N} \ln(Z(T, V, N)). \quad (95)$$

- (92), (94) und (95) lassen sich auch in allgemeiner Weise zusammenfassen,

$$E = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln(Z(T, \mathbf{x})) \quad , \quad X_j = k_B T \frac{\partial}{\partial x_j} \ln(Z(T, \mathbf{x})). \quad (96)$$

Diese Gleichungen bilden das Äquivalent zu (42) und (59) im mikrokanonischen Ensemble.

- Vergleich von mikrokanonischem Ensemble und kanonischem Ensemble für ein kleines System:

- Kleines System bedeutet wenige FHGs, z.B. ein einzelnes Atom.
- Mikrokanonisches Ensemble mit vorgegebener Energie E :
Nur die wenigen Mikrozustände mit Energie zwischen $E - \delta E$ und E sind möglich. Diese Zustände treten mit gleichen Wahrscheinlichkeiten auf.
- Kanonisches Ensemble mit vorgegebener Temperatur T :
Alle Mikrozustände treten auf, mit Wahrscheinlichkeiten $\propto e^{-\beta E_r}$.

→ **Der mikrokanonische bzw. der kanonische Zugang, d.h. die Vorgabe von E bzw. T , führen bei wenigen FHGs zu jeweils unterschiedlichen physikalischen Ergebnissen und Konsequenzen.**

→ **Die physikalische Fragestellung bzw. das zu beschreibende physikalische Experiment legt also bei einem kleinen System fest, welcher theoretische Zugang zu wählen ist.**

Fast immer ist bei Fragestellungen aus dem Bereich der Statistischen Physik, die kleinen Systeme betreffen, die Temperatur vorgegeben, d.h. der kanonische Zugang die richtige Wahl (siehe z.B. Abschnitt 1.13.1).

- Vergleich von mikrokanonischem Ensemble und kanonischem Ensemble für ein großes, d.h. makroskopisches System:
 - $\mathcal{O}(6 \times 10^{23})$ FHGs, z.B. ein Kanister mit Gas.
 - Mikrokanonisches Ensemble mit vorgegebener Energie E :
Nur Mikrozustände mit Energie zwischen $E - \delta E$ und E sind möglich. Diese Zustände treten mit gleichen Wahrscheinlichkeiten auf.
 - Kanonisches Ensemble mit vorgegebener Temperatur T :
Alle Mikrozustände treten auf, mit Wahrscheinlichkeiten $\propto e^{-\beta E_r}$, d.h. Mikrozustände mit höheren Energien werden extrem stark unterdrückt. Die Anzahl der Mikrozustände mit Energie $E_r \approx E$ wächst aber mit steigendem E extrem stark an (siehe z.B. (33), $\Omega(E) \propto E^{3N/2}$). Es kommt zu einem Wechselspiel zwischen Energie und Entropie, das für die meisten Systeme in einer extrem scharfen Wahrscheinlichkeitsverteilung für die Energie resultiert, d.h. bei vorgegebener Temperatur ist die Energie nahezu festgelegt. Z.B. für Systeme mit nicht wechselwirkenden Teilchen lässt sich dies mit dem **zentralen Grenzwertsatz** leicht zeigen (siehe [1] und eventuell Hausaufgabe).
 - **Der mikrokanonische bzw. der kanonische Zugang, d.h. die Vorgabe von E bzw. T , führen bei sehr vielen FHGs zu identischen physikalischen Ergebnissen und Konsequenzen, wenn E und T zueinander passend gewählt werden (entweder $T = T(E)$ [gemäß (42)] aus einer mikrokanonischen Rechnung bzw. $E = E(T)$ [gemäß (91)] aus einer kanonischen Rechnung).**
Davon kann man sich exemplarisch leicht Überzeugen, z.B. durch Herleiten der Zustandsgleichungen des idealen Gases, sowohl mikrokanonisch (siehe Abschnitt 1.8.1 und Abschnitt 1.9.2) als auch kanonisch (siehe Hausaufgabe).
 - **Da beide Zugänge bei großen Systemen äquivalent sind, wählt man typischer Weise den technisch einfacheren Zugang. Welcher von beiden das ist, hängt von der physikalischen Fragestellung bzw. vom zu beschreibenden physikalischen Experiment ab sowie von den verwendeten Techniken.**
Der kanonischen Zugang eignet sich z.B. für numerische Monte-Carlo-Simulationen von Spinmodellen und von Quantenfeldtheorien. Weitere analytisch behandelbare Beispiele werden in den Hausaufgaben diskutiert.
- Abschließende Bemerkung: Der mikrokanonische Zugang (siehe Abschnitt 1.6) und der kanonische Zugang aus diesem Abschnitt besitzen einen ähnlichen Stellenwert bzw. gleiche Wichtigkeit. Mit der Diskussion des mikrokanonischen Zugangs wurde in dieser Vorlesung begonnen, weil dieser in offensichtlicher Weise das grundlegende Postulat aus Abschnitt 1.3 umsetzt. Außerdem wurde der kanonische Zugang aus dem mikrokanonischen Zugang abgeleitet (siehe oben).

1.13.1 Anwendungsbeispiel: Barometrische Höhenformel

- Betrachte im Folgendes als “System” ein einzelnes ideales Gasteilchen in der Atmosphäre. Die sehr vielen umgebenden idealen Gasteilchen bilden das Wärmebad. Dabei wird die vereinfachende Annahme getroffen, dass überall die gleiche Temperatur vorliegt, also die Temperatur nicht von der Höhe abhängt.

- QM:

- Wahrscheinlichkeit, das Gasteilchen im Mikrozustand r zu finden:

$$P_r = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_r} \quad (97)$$

(siehe (89)).

- Klassische Physik:

- Da es überabzählbar viele Phasenraumpunkte und damit Mikrozustände gibt, beziehen sich Wahrscheinlichkeiten nicht auf einzelne Mikrozustände, sondern auf Phasenraumvolumen. Für Phasenraumpunkte bzw. Mikrozustände existiert aber eine Wahrscheinlichkeitsdichte.

- Wahrscheinlichkeit, das Gasteilchen im Volumenelement $d^3p d^3q$ bei (\mathbf{p}, \mathbf{q}) zu finden:

$$d^3p d^3q \mathcal{P}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = d^3p d^3q \frac{1}{Z} \frac{e^{-\beta H(\mathbf{p}, \mathbf{q})}}{(2\pi\hbar)^3}, \quad Z = \int d^3p d^3q \frac{e^{-\beta H(\mathbf{p}, \mathbf{q})}}{(2\pi\hbar)^3}. \quad (98)$$

$H(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ ist dabei die Hamilton-Funktion, $\mathcal{P}(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ die Wahrscheinlichkeitsdichte für Mikrozustände.

- (98) lässt sich geradlinig auch auf andere klassische Systeme übertragen.

- Hamilton-Funktion für das Gasteilchen im homogenen Schwerfeld der Erde:

$$H(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + mgz. \quad (99)$$

- Die Wahrscheinlichkeitsdichte, das Gasteilchen in Höhe z zu finden, ergibt sich durch Integration von $\mathcal{P}(\mathbf{p}, \mathbf{r})$ über die drei Impulskomponenten und die x - und die y -Koordinate:

$$P(z) = \int d^3p dx dy \mathcal{P}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \frac{1}{Z} \int d^3p dx dy \frac{e^{-\beta H(\mathbf{p}, \mathbf{q})}}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{e^{-\beta mgz}}{\int_0^\infty dz e^{-\beta mgz}} = \beta mg e^{-\beta mgz}. \quad (100)$$

- Die Anzahl von Gasteilchen in einem makroskopischen Volumen in Höhe z ist proportional zur Wahrscheinlichkeitsdichte $P(z)$. Fluktuationen der Anzahl der Gasteilchen sind dabei, wie üblich für makroskopische Systeme, vernachlässigbar klein. Außerdem ist der Druck beim idealen Gas proportional zur Teilzahl,

$$P = \frac{Nk_B T}{V}. \quad (101)$$

Damit folgt $P(z) \propto \mathcal{P}(z)$ bzw.

$$P(z) = P(0) e^{-\beta mgz} = P(0) e^{-mgz/k_B T}, \quad (102)$$

die barometrische Höhenformel.

- Dieses Beispiel zeigt, dass der kanonische Zugang auch für einzelne Teilchen zu sinnvollen bzw. wichtigen physikalischen Ergebnissen führen kann. Beim mikrokanonischen Zugang ist das i.d.R. nicht der Fall.

1.13.2 Anwendungsbeispiel: Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung

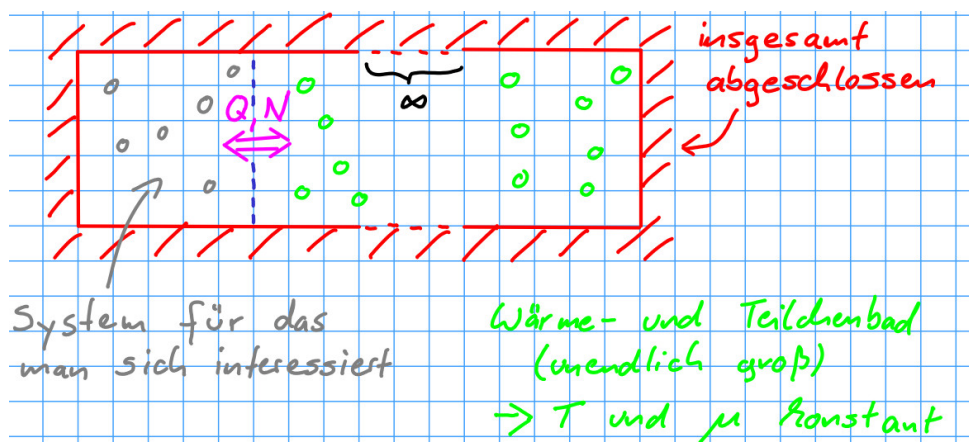
- Mit sehr ähnlichem Vorgehen wie in Abschnitt 1.13.1 lässt sich die bekannte Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 \exp \left(- \frac{mv^2}{2k_B T} \right) \quad (103)$$

herleiten (siehe Hausaufgabe).

1.14 Großkanonisches Ensemble, großkanonische Zustandssumme

- Das **großkanonische Ensemble** beschreibt ein System, das an ein **Wärme- und Teilchenbad** gekoppelt ist (einer der äußeren Parameter ist damit die Teilchenzahl N). Damit sind beim großkanonischen Ensemble die Temperatur T und das chemische Potential μ festgelegt, nicht aber die Energie E und N . Mit Ausnahme von N sind die äußeren Parameter fest vorgegeben.
 - Ein Teilchenbad ist ein unendlich großes System, dem beliebig Teilchen zugeführt oder entzogen werden können, ohne dass sich dessen chemisches Potential ändert.
 - Beispiel: Ein Kanister mit einem Loch in einem See. Das Wasser im Kanister kann durch ein großkanonisches Ensemble beschrieben werden, dessen Temperatur durch die Temperatur des Sees und dessen chemisches Potential durch das chemische Potential des Sees vorgegeben ist. Der See ist dabei das Wärme- und Teilchenbad. Der Kanister kann auch durch eine imaginäre Begrenzung bzw. Festlegung eines kleinen Teilvolumen des Sees ersetzt werden.



- Fragestellung: Was ist die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines ausgewählten Mikrozustands mit Energie E_r und Teilchenzahl N_r im großkanonischen Ensemble?
 - Betrachte dafür das abgeschlossene Gesamtsystem (das durch das großkanonische Ensemble beschriebene System und das Wärme- und Teilchenbad) als mikrokanonisches Ensemble mit Energie E_{ges} und Teilchenzahl N_{ges} .

- Die gesuchte Wahrscheinlichkeit P_r ist proportional zur Anzahl der Mikrozustände des Wärme- und Teilchenbads mit Energie $E_{\text{ges}} - E_r$ und Teilchenzahl $N_{\text{ges}} - N_r$, d.h.

$$P_r \propto \Omega_{\text{Bad}}(E_{\text{ges}} - E_r, N_{\text{ges}} - N_r) \quad (104)$$

(Ω_{Bad} hängt nicht nur von der Energie und der Teilchenzahl sondern auch von äußeren Parametern ab [z.B. Volumen]; diese sind in diesem Abschnitt nicht von Bedeutung und werden daher nicht notiert).

- Taylor-Entwicklung von $\ln(\Omega_{\text{Bad}})$, Entwicklungsstelle ($E_{\text{ges}}, N_{\text{ges}}$):

$$\begin{aligned} \ln(\Omega_{\text{Bad}}(E_{\text{ges}} - E_r, N_{\text{ges}} - N_r)) &= \ln(\Omega_{\text{Bad}}(E_{\text{ges}}, N_{\text{ges}})) \\ &\quad - \underbrace{\frac{\partial \ln(\Omega_{\text{Bad}}(E, N_{\text{ges}}))}{\partial E}}_{=\beta} \Big|_{E=E_{\text{ges}}} E_r - \underbrace{\frac{\partial \ln(\Omega_{\text{Bad}}(E_{\text{ges}}, N))}{\partial N}}_{=-\beta\mu} \Big|_{N=N_{\text{ges}}} N_r = \\ &= \text{const} - \beta(E_r - \mu N_r). \end{aligned} \quad (105)$$

* (57) und (59) wurden verwendet, d.h. $\mu = -T\partial S/\partial N$.

* Quadratische und höhere Ableitungsterme in der Taylor-Entwicklung verschwinden, da sich die Temperatur und das chemische Potential des Wärme- und Teilchenbads nicht verändern, wenn Energie in Form von Wärme und/oder Teilchen zugeführt oder abgezogen werden.

***** 29. November 2022 (13. Vorlesung) *****

- Einsetzen von (105) in (104) liefert

$$P_r = \frac{1}{Y(T, \mu)} e^{-\beta(E_r - \mu N_r)}, \quad (106)$$

mit dem Normierungsfaktor

$$Y(T, \mu) = \sum_r e^{-\beta(E_r - \mu N_r)}, \quad (107)$$

wobei die Summe über alle Mikrozustände des durch das großkanonische Ensemble beschriebenen Systems läuft (damit addieren sich die Wahrscheinlichkeiten zu 1). (107) wird als **großkanonische Zustandssumme** bezeichnet.

- Ensemblemittelwerte können in gewohnter Weise mit (13) berechnet werden. Z.B. ergibt sich der Ensemblemittelwert der Teilchenzahl gemäß

$$N = \sum_r P_r N_r = \frac{1}{Y(T, \mu)} \sum_r e^{-\beta(E_r - \mu N_r)} N_r. \quad (108)$$

- Hat man für die großkanonische Zustandssumme einen geschlossenen Ausdruck berechnet, können die folgenden Ensemblemittelwerte durch einfaches Ableiten gewonnen werden,

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln(Y(T, V, \mu)) + k_B T \mu \frac{\partial}{\partial \mu} \ln(Y(T, V, \mu)) \quad (109)$$

$$P = k_B T \frac{\partial}{\partial V} \ln(Y(T, V, \mu)) \quad (110)$$

$$N = k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \ln(Y(T, V, \mu)) \quad (111)$$

(dabei wurde angenommen, dass $\mathbf{x} = (V, N)$; Beweis dieser Gleichungen ist [Hausaufgabe](#)).

- Die abschließende Diskussion des vorangegangenen Abschnitts kann geradlinig auf diesen Abschnitt übertragen werden. Insbesondere gilt:
 - **Der mikrokanonische bzw. der großkanonische Zugang, d.h. die Vorgabe von (E, N) bzw. (T, μ) , führen bei sehr vielen FHGs zu identischen physikalischen Ergebnissen und Konsequenzen, wenn (E, N) und (T, μ) zueinander passend gewählt werden.**
 - **Der kanonische bzw. der großkanonische Zugang, d.h. die Vorgabe von (T, N) bzw. (T, μ) , führen bei sehr vielen FHGs zu identischen physikalischen Ergebnissen und Konsequenzen, wenn (T, N) und (T, μ) zueinander passend gewählt werden.**
 - Für manche Systeme ist die Berechnung der großkanonischen Zustandssumme einfacher als die Berechnung der mikrokanonischen oder kanonischen Zustandssumme (siehe z.B. Abschnitt 3.2 zu idealen Quantengasen).
- Die großkanonische Zustandssumme kann auch durch kanonische Zustandssummen ausgedrückt werden,

$$Y(T, \mu) = \sum_r e^{-\beta(E_r - \mu N_r)} = \sum_{N_r=0}^{\infty} e^{\beta \mu N_r} \sum_{r'} e^{-\beta E_{r'}} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} Z(T, N), \quad (112)$$

was die enge Verbindung der beiden Zugänge unterstreicht.

1.15 Zusammenfassung

- Die Statistische Physik behandelt die sehr vielen mikroskopischen FHGs eines makroskopischen Systems statistisch und liefert damit Aussagen über makroskopische Größen. Häufig beziehen sich die Aussagen auf Gleichgewichtszustände.
- Typisches Vorgehen in der Statistischen Physik:
 - Ausgangspunkt:
Hamilton-Operator $H(\mathbf{x})$.
Klassisch: Hamilton-Funktion $H(\mathbf{x})$.
 - Schritt 1:
Berechnung der Energie-Eigenwerte $E_r(\mathbf{x})$. Diese entsprechen den Energien der Mikrozustände. **[mathematisch unter Umständen sehr schwierig]**
Klassisch: die Mikrozustände sind durch den Phasenraum festgelegt, deren Energien durch die Hamilton-Funktion.
 - Schritt 2: **[mathematisch unter Umständen sehr schwierig]**
Berechnung der mikrokanonischen Zustandssumme $\Omega(E, \mathbf{x})$, der kanonischen Zustandssumme $Z(T, \mathbf{x})$ oder der großkanonischen Zustandssumme $Y(T, \mu, \dots)$.

– Schritt 3: [\[mathematisch trivial\]](#)

Im mikrokanonischen Zugang Berechnung von makroskopischen Größen als Funktionen von (E, \mathbf{x}) via

$$S(E, \mathbf{x}) = k_B \ln(\Omega(E, \mathbf{x})) \quad , \quad \frac{1}{T} = \frac{\partial S(E, \mathbf{x})}{\partial E} \quad , \quad \frac{X_j}{T} = \frac{\partial S(E, \mathbf{x})}{\partial x_j} \quad (113)$$

(gilt für Gleichgewichtszustände und basiert auf dem grundlegenden Postulat, dass alle zugänglichen Mikrozustände gleichwahrscheinlich sind). Im kanonischen oder großkanonischen Zugang Berechnung von makroskopischen Größen mit ähnlichen Gleichungen, (96) bzw. (109) bis (111).

2 Grundlagen der Thermodynamik

- In der Thermodynamik sind ausschließlich makroskopische Größen von Interesse, die mikroskopische Struktur wird nicht betrachtet.
- Die Grundlage bilden die drei bereits diskutierten **Hauptsätze**

$$dE = dW + dQ \quad (114)$$

$$\Delta S \geq 0 \quad (\text{abgeschlossenes System}) \quad , \quad dS = \frac{1}{T} dQ_{\text{qs}} \quad (\text{quasistatischer Prozess}) \quad (115)$$

$$S \rightarrow 0 \quad \text{für} \quad T \rightarrow 0 \quad (116)$$

(siehe Abschnitt 1.5, Abschnitt 1.10 und Abschnitt 1.11). Die Hauptsätze gelten allgemein, d.h. für alle Systeme.

- Um ein spezielles System zu studieren, müssen zusätzlich **Zustandsgleichungen** vorgegeben werden (z.B. an experimentellen Ergebnissen orientiert). Für das ideale Gas sind das die **kalorische Zustandsgleichung**

$$E(T, V, N) = \frac{3Nk_{\text{B}}T}{2} = \frac{3\nu RT}{2} \quad (117)$$

und die **thermische Zustandsgleichung**

$$P(T, V, N) = \frac{Nk_{\text{B}}T}{V} = \frac{\nu RT}{V} \quad (118)$$

($k_{\text{B}}T = \nu R$, wobei ν die Stoffmenge ist [Einheit Mol] und R die Gaskonstante; in der statistischen Physik ist die Verwendung von Nk_{B} üblicher, in der Thermodynamik dagegen die Verwendung von νR).

- In der statistischen Physik wurden die Gleichungen (117) und (118) ausgehend von der mikroskopischen Struktur hergeleitet, siehe (45) und (64). In der Thermodynamik können sie nicht hergeleitet werden, sondern bilden den Ausgangspunkt.
- Die Gleichungen (117) und (118) sind weder äquivalent, noch völlig unabhängig. Z.B. folgt für das ideale Gas aus (118) und den Hauptsätzen, dass E für konstantes ν nur von T abhängen kann (siehe Abschnitt 2.1.1).
- Es werden vorwiegend Systeme im Gleichgewicht betrachtet. Der Begriff **Zustand** bezieht sich in der Thermodynamik immer auf einen Gleichgewichtszustand. Häufig sind die Prozesse quasistatisch, d.h. durchlaufen ausschließlich Gleichgewichtszustände. Bei nicht-quasistatischen Prozessen wird nur der Start- und Endzustand betrachtet, die stets Gleichgewichtszustände sind.
- Die Begriffe **Zustandsvariablen** und **Zustandsgrößen**, diskutiert in Abschnitt 1.3, finden in gleicher Weise in der Thermodynamik Anwendung. Zustandsgrößen (und damit auch Zustandsvariablen) können **extensiv** sein, d.h. proportional zur Systemgröße (z.B. E, S, V, ν), oder **intensiv**, d.h. unabhängig von der Systemgröße (z.B. T, P, μ). Welche Zustandsgrößen zweckmäßig als Zustandsvariablen gewählt werden sollten, hängt von der Problemstellung ab.

***** 01. Dezember 2022 (14. Vorlesung) *****

2.1 Thermodynamische Beispielrechnungen für das ideale Gas

- Im Folgenden werden thermodynamische Beispielrechnungen gezeigt, bei denen neben den Hauptsätzen fast ausschließlich die thermische Zustandsgleichung (118) verwendet wird.
- Vereinzelt wird die kalorische Zustandsgleichung (117) benötigt. Alle Aussagen, die dies erfordern, sind orange gefärbt.

2.1.1 Nachweis, dass $E = E(T)$ für $\nu = \text{const}$

- Betrachte ein Gas mit konstanter Stoffmenge ν .
- Startpunkt ist die thermische Zustandsgleichung (118).
- Mit dem 1. Hauptsatz (114), notiert für quasistatische Prozesse, d.h. $dE = dW_{\text{qs}} + dQ_{\text{qs}}$, mit $dW_{\text{qs}} = -P dV$ (siehe Abschnitt 1.9.1: $dW_{\text{qs}} = -F dL = -(F/A)A dL = -P dV$) und mit $dQ_{\text{qs}} = T dS$ (2. Hauptsatz, siehe (115)) folgt

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{P}{T}dV. \quad (119)$$

- Verwende im Folgenden die Zustandsvariablen (T, V) . Damit $E = E(T, V)$ und

$$dE = \frac{\partial E(T, V)}{\partial T}dT + \frac{\partial E(T, V)}{\partial V}dV = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV \quad (120)$$

(bei partiellen Ableitungen ist die Angabe der Variable, nach der abgeleitet wird, genauso wichtig, wie die Angabe der Variablen, die festgehalten werden. Für die partielle Ableitung einer Funktion f nach der Variable x bei festgehaltenen Variablen y_1, \dots, y_{n-1} gibt es in der Thermodynamik zwei übliche äquivalente Schreibweisen, $\partial f(x, y_1, \dots, y_{n-1})/\partial x$ und $(\partial f/\partial x)_{y_1, \dots, y_{n-1}}$).

- Einsetzen von (120) und der thermischen Zustandsgleichung (118) in (119) liefert

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + \frac{\nu R}{V}\right) dV. \quad (121)$$

- Vergleich von (121) mit dem totalen Differential der Entropie,

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \quad (122)$$

führt auf

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + \frac{\nu R}{V}. \quad (123)$$

- Partielles Ableiten der linken Gleichung in (123) nach V und der rechten Gleichung in (123) nach T führt zu zwei mathematischen Ausdrücken für dieselbe Größe,

$$\frac{\partial^2 S(T, V)}{\partial T \partial V} = \left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \right)_T = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 E(T, V)}{\partial T \partial V} \quad (124)$$

$$\frac{\partial^2 S(T, V)}{\partial T \partial V} = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \right)_V = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 E(T, V)}{\partial T \partial V} - \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \quad (125)$$

(hier wurden die beiden Notationen für partielle Ableitungen aus Gründen der Praktikabilität gemischt; eine gemischte zweite Ableitung kann kompakt als z.B. $\partial^2 S(T, V)/\partial T \partial V$ geschrieben werden; wenn die Reihenfolge der Ableitungen von Bedeutung ist, z.B. beim Einsetzen von (123) in (124) und (125), ist z.B. $((\partial/\partial V)(\partial S/\partial T)_V)_T$ übersichtlicher). Damit folgt

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = 0, \quad (126)$$

d.h. die Energie hängt nicht vom Volumen ab bzw. $E = E(T)$. Die in (117) angegebene kalorische Zustandsgleichung ist konsistent mit diesem Ergebnis. Die Rechnung zeigt also, dass thermodynamisch sinnvolle Zustandsgleichungen nicht völlig beliebig vorgegeben werden können, sondern gewisse Eigenschaften erfüllen müssen.

2.1.2 Wärmekapazitäten C_P und C_V

- Definition der Wärmekapazität:
 - Verwende die Zustandsvariablen (T, \mathbf{y}) .
 - Die Wärmekapazität $C_{\mathbf{y}}$ ist dann definiert über quasistatische Wärmezufuhr bei festgehaltenen \mathbf{y} ,

$$C_{\mathbf{y}} = \left. \frac{dQ_{\text{qs}}}{dT} \right|_{\mathbf{y}=\text{const}}. \quad (127)$$

(siehe auch Abschnitt 1.10, in dem die Wärmekapazität bereits weniger allgemein und detailliert eingeführt wurde).

- Da die Wärme Q keine Zustandsgröße ist, kann (127) nicht als partielle Ableitung geschrieben werden. Daher ist es häufig zweckmäßig mit dem 2. Hauptsatz (115) die Wärme durch die Entropie zu ersetzen, d.h.

$$C_{\mathbf{y}} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\mathbf{y}}. \quad (128)$$

- Beim Gas unterscheidet man C_P und C_V (ν wird ebenfalls festgehalten, aber nicht notiert).
- Bei festgehaltenem V wird keine Arbeit verrichtet. Daher gilt für C_V nicht nur (127) und (128), sondern aufgrund des 1. Hauptsatzes auch

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V. \quad (129)$$

Diese Beziehung gilt allgemein für Systeme mit einem äußeren Parameter V (und eventuell weiteren festgehaltenen äußeren Parametern), da keine Zustandsgleichung verwendet wurde. Für das ideale Gas gilt $E = E(T)$ (siehe Abschnitt 2.1.1) und damit $C_V = C_V(T)$

- Mit ähnlichen Überlegungen und unter Verwendung der thermischen Zustandsgleichung (118) kann man

$$C_P(T) = C_V(T) + \nu R \quad (130)$$

zeigen (siehe Hausaufgabe).

- Verwendet man außerdem die kalorische Zustandsgleichung (117) ergibt sich durch Einsetzen von (117) in (129) $C_V = 3\nu R/2$ und mit (130) $C_P = 5\nu R/2$.

2.1.3 Adiabaten­gleichung

- Adiabatischer quasistatischer Prozess: $dE = \delta W_{\text{qs}} = -P dV$ (da adiabatisch $\delta Q = 0$ bedeutet; siehe Abschnitt 1.5), d.h.

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \underbrace{\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T}_{=0} dV = -\frac{\nu RT}{V} dV. \quad (131)$$

((120), (126) und (118) wurden verwendet).

- Aus (129) und unter der Annahme, dass C_V eine Konstante ist (für das ideale Gas erfüllt; siehe Abschnitt 2.1.2, letzter Punkt), folgt

$$\frac{C_V}{T} dT = -\frac{\nu R}{V} dV \quad (132)$$

bzw. nach Trennung der Variablen und Integration

$$C_V \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) = -\nu R \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) \quad \rightarrow \quad TV^{\nu R/C_V} = TV^{(C_P - C_V)/C_V} = TV^{\kappa - 1} = \text{const} \quad (133)$$

(es wurde der **Adiabat­exponent** $\kappa = C_P/C_V$ eingeführt; für das ideale Gas ergibt sich $\kappa = 5/3$; siehe Abschnitt 2.1.2, letzter Punkt).

- Durch Einsetzen der thermischen Zustandsgleichung (118) kann die Adiabaten­gleichung für verschiedene Sätze von Zustandsvariablen formuliert werden,

$$TV^{\kappa - 1} = \text{const} \quad \text{äquivalent zu} \quad TP^{1/\kappa - 1} = \text{const} \quad \text{äquivalent zu} \quad PV^\kappa = \text{const}. \quad (134)$$

2.1.4 Entropie

- Einsetzen von (129) und (126) in (121):

$$dS = \frac{C_V(T)}{T} dT + \frac{\nu R}{V} dV. \quad (135)$$

- Daraus folgt

$$S(T, V) - S(T_0, V) = \int_{T_0}^T dT' \frac{C_V(T')}{T'} \quad (136)$$

$$S(T, V) - S(T, V_0) = \int_{V_0}^V dV' \frac{\nu R}{V'} = \nu R \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) \quad (137)$$

($S(T_0, V)$ und $S(T, V_0)$ entsprechen “Integrationskonstanten”, die Funktionen von V bzw. T sein können) und damit

$$S(T, V) - S(T_0, V_0) = \int_{T_0}^T dT \frac{C_V(T)}{T} + \nu R \ln \left(\frac{V}{V_0} \right). \quad (138)$$

- Unter der Annahme, dass C_V eine Konstante ist (für das ideale Gas erfüllt; siehe Abschnitt 2.1.2, letzter Punkt), folgt

$$S(T, V) - S(T_0, V_0) = C_V \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + \nu R \ln \left(\frac{V}{V_0} \right). \quad (139)$$

***** 06. Dezember 2022 (15. Vorlesung) *****

2.2 Thermodynamische Potentiale, vollständige thermodynamische Information

- In diesem Abschnitt werden zunächst Systeme betrachtet, die durch zwei Zustandsvariablen (S, V), (T, V), (S, P) oder (T, P) beschrieben werden können. Ein offensichtliches Beispiel ist ein Gas mit festgehaltener Stoffmenge.
- Alle Überlegungen lassen sich geradlinig auf Systeme mit mehr als zwei Zustandsvariablen und/oder mit anderen Zustandsvariablen übertragen. Dies wird in Abschnitt 2.2.4 exemplarisch gezeigt, in dem die Teilchenzahl N als zusätzliche Zustandsvariable betrachtet wird.

2.2.1 Das thermodynamische Potential $E(S, V)$ (Energie)

- Verwende im Folgenden die Zustandsvariablen (S, V).
- Die **Energie**, ausgedrückt durch die Zustandsvariablen (S, V), d.h. $E(S, V)$, bildet ein **thermodynamisches Potential**.

- Aus

$$dE = T dS - P dV \quad (140)$$

(ergibt sich aus dem 1. Hauptsatz $dE = dQ_{\text{qs}} + dW_{\text{qs}}$, aus dem 2. Hauptsatz $dS = dQ_{\text{qs}}/T$ und aus $dW_{\text{qs}} = -P dV$) folgt

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V, \quad P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S, \quad (141)$$

d.h. aus dem thermodynamischen Potential $E(S, V)$ können durch einfaches Ableiten die **thermodynamischen Kräfte** T und P als Funktionen der Zustandsvariablen (S, V) gewonnen werden.

- Die thermodynamischen Kräfte entsprechen den verallgemeinerten Kräften aus Abschnitt 1.9 (siehe z.B. (55)).
- Analogie zur Mechanik: Durch Ableiten des Potentials $V(x, y, z)$ nach einer seiner Variablen ergeben sich die Kräfte in die entsprechenden Richtungen, z.B. die x -Komponente der Kraft gemäß

$$F_x = - \frac{\partial V(x, y, z)}{\partial x}. \quad (142)$$

- Durch geeignetes partielles Ableiten der beiden Gleichungen in (141) erhält man

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V. \quad (143)$$

Diese Beziehung gehört zu den sogenannten **Maxwell-Relationen**, die Zusammenhänge zwischen Zustandsgrößen beschreiben.

2.2.2 Die thermodynamischen Potentiale $F(T, V)$ (freie Energie), $H(S, P)$ (Enthalpie) und $G(T, P)$ (freie Enthalpie)

- Bei Verwendung der Zustandsvariablen (S, V) ist $E(S, V)$ das entsprechende thermodynamische Potential. Aus $E(S, V)$ lassen sich durch Legendre-Transformation⁴ weitere thermodynamische Potentiale gewinnen, die anderen Paaren von Zustandsvariablen entsprechen:

$$F(T, V) = E(S(T, V), V) - S(T, V)T \quad \text{(freie Energie)} \quad (144)$$

$$H(S, P) = E(S, V(S, P)) + PV(S, P) \quad \text{(Enthalpie)} \quad (145)$$

$$G(T, P) = E(S(T, P), V(T, P)) - S(T, P)T + PV(T, P) \quad \text{(freie Enthalpie)}. \quad (146)$$

Die freie Enthalpie wird auch als **Gibbs-Potential** bezeichnet.

- Aus (144) und durch Einsetzen von (140) folgt

$$dF = dE - T dS - S dT = T dS - P dV - T dS - S dT = -S dT - P dV. \quad (147)$$

⁴Die Legendre-Transformation ist aus der Mechanik bekannt. Sie tritt beim Übergang von der Lagrange- zur Hamilton-Funktion auf, $H(p, q) = p\dot{q}(p, q) - L(\dot{q}(p, q), q)$.

- Daraus folgt analog zu (141)

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \quad P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \quad (148)$$

sowie analog zu (143) die Maxwell-Relation

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \quad (149)$$

- Für die Enthalpie und die freie Enthalpie lassen sich analog zum vorherigen Punkt jeweils weitere zwei Gleichungen im Stil von (148) und eine Maxwell-Relation herleiten ([siehe Hausaufgabe](#)).
- Die Variablenpaare (S, V) , (T, V) , (S, P) bzw. (T, P) bezeichnet man als die **natürlichen Variablen** der thermodynamischen Potentiale $E(S, V)$, $F(T, V)$, $H(S, P)$ bzw. $G(T, P)$.

2.2.3 Vollständige thermodynamische Information

- Aus einem thermodynamischen Potential können durch Legendre-Transformation alle anderen thermodynamischen Potentiale berechnet werden (z.B. aus $E(S, V)$ gemäß (144) bis (146)).
- Außerdem können aus einem thermodynamischen Potential die Zustandsgleichungen berechnet werden, aus der Energie z.B. wie folgt:
 - Kalorische Zustandsgleichung:
Zunächst $T(S, V) = (\partial E / \partial S)_V$ berechnen. Diesen Ausdruck nach $S = S(T, V)$ auflösen. Dann in $E(S, V)$ einsetzen, um $E(T, V)$ zu erhalten, die kalorische Zustandsgleichung.
 - Thermische Zustandsgleichung:
Zunächst $P(S, V) = -(\partial E / \partial V)_S$ berechnen. Dann $S = S(T, V)$ aus dem vorherigen Schritt in $P(S, V)$ einsetzen, um $P(T, V)$ zu erhalten, die thermische Zustandsgleichung.
- Jedes thermodynamische Potential enthält also die vollständige thermodynamische Information über das betrachtete System (ähnlich wie z.B. die Lagrange-Funktion in der Mechanik, die ein mechanisches System vollständig beschreibt).
- Ebenso enthält die Entropie $S(E, V)$ bzw. allgemein $S(E, \mathbf{x})$ die vollständige thermodynamische Information, die diese Ausdrücke lediglich nach $E = E(S, V)$ bzw. $E(S, \mathbf{x})$ aufgelöst werden müssen, um ein thermodynamisches Potential, die Energie, zu erhalten. Dies ist plausibel, da $S(E, \mathbf{x}) = k_B \ln(\Omega(E, \mathbf{x}))$ (Gleichung (36)) und in der statistischen Physik die mikrokanonische Zustandssumme $\Omega(E, \mathbf{x})$ die vollständige statistische Information über das betrachtete System enthält.
- Die thermische Zustandsgleichung $P(T, V)$ enthält nicht die vollständige thermodynamische Information (Indizien dafür wurden in Abschnitt 2.1.1 diskutiert).

- Die thermische Zustandsgleichung $P(T, V)$ und die kalorische Zustandsgleichung $E(T, V)$ enthalten zusammen die vollständige thermodynamische Information. Sie können aber nicht unabhängig voneinander vorgegeben werden (siehe das Beispiel in Abschnitt 2.1.1).

***** 08. Dezember 2022 (16. Vorlesung) *****

- Die thermische Zustandsgleichung $P(T, V)$ und die Wärmekapazität $C_V(T, V_0)$ (V_0 ist ein beliebig vorgegebenes Volumen) enthalten zusammen die vollständige thermodynamische Information. Sie können unabhängig voneinander vorgegeben werden, wie die folgenden Überlegungen zeigen.

- Die Maxwell-Relation (149) und (128) liefern

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V, \quad (150)$$

wobei die rechte Seite mit Hilfe der vorgegebenen thermischen Zustandsgleichung $P(T, V)$ leicht zu berechnen ist.

- Damit kann $C_V(T, V)$ berechnet werden,

$$C_V(T, V) = C_V(T, V_0) + T \int_{V_0}^V dV' \frac{\partial^2 P(T, V')}{\partial T^2}. \quad (151)$$

- (128) und die Maxwell-Relation (149) führen auch auf

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = \frac{C_V(T, V)}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV. \quad (152)$$

Durch Integration kann $S(T, V)$ bis auf eine Konstante berechnet werden, die durch den 3. Hauptsatz (116) festgelegt ist.

- Mit (152) folgt

$$dE = T dS - P dV = C_V(T, V) dT + \left(T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right) dV. \quad (153)$$

Durch Integration kann $E(T, V)$ bis auf eine irrelevante Konstante berechnet werden (wie z.B. beim Potential in der Mechanik ist die Addition einer Konstante zu einem thermodynamischen Potential bedeutungslos).

- $S(T, V)$ kann nach $T = T(S, V)$ aufgelöst und in $E(T, V)$ eingesetzt werden, was das thermodynamische Potential $E(S, V)$ liefert. Damit ist gezeigt, dass $P(T, V)$ und $C_V(T, V_0)$ zusammen die volle thermodynamische Information enthalten.

2.2.4 Erweiterung der thermodynamischen Potentiale auf drei Zustandsvariablen durch Hinzunahme der Teilchenzahl N

- Mit (58) kann (140) gemäß

$$dE = T dS - P dV + \mu dN \quad (154)$$

erweitert werden. Die natürlichen Variablen der Energie sind dann (S, V, N) .

- Es folgt unmittelbar

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V,N}, \quad P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N}, \quad \mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S,V} \quad (155)$$

sowie die Maxwell-Relationen

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S,N} = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_{V,N}, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial N} \right)_{S,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S} \right)_{V,N}, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial N} \right)_{S,V} = - \left(\frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_{S,N}, \quad (156)$$

die Erweiterungen von (141) und (143).

- Die freie Energie $F(T, V, N)$, die Enthalpie $H(S, P, N)$ und die freie Enthalpie $G(T, P, N)$ erhält man nach wie vor über (144) bis (146), d.h. durch entsprechende Legendre-Transformation der Energie.
- Legendre-Transformation der freien Energie, d.h. Übergang von der natürlichen Variable N zu μ , liefert das **großkanonische Potential**,

$$J(T, V, \mu) = F(T, V, N(T, V, \mu)) - \mu N(T, V, \mu). \quad (157)$$

- Analoge Legendre-Transformationen der Energie und der Enthalpie liefern weitere thermodynamische Potentiale, die weniger gebräuchlich sind.
- Aus der freien Enthalpie ergibt sich dagegen kein weiteres thermodynamisches Potential, da

$$G(T, P, N) - \mu N = 0. \quad (158)$$

gilt (diese Beziehung wird als **Duhem-Gibbs-Relation** bezeichnet; [siehe \[1\]](#) und [eventuell Hausaufgabe](#)). Dass der Versuch einer Legendre-Transformation von $G(T, P, N)$ nicht erfolgreich sein kann, lässt sich auch wie folgt begründen: Angenommen man hätte erfolgreich Legendre-transformiert, würde das resultierende thermodynamische Potential ausschließlich von den Variablen (T, P, μ) abhängen, bei denen es sich um intensive Größen handelt; thermodynamische Potentiale sind dagegen extensive Größen; da es nicht möglich ist, eine extensive Größe ausschließlich durch intensive Größen auszudrücken, muss die Annahme falsch sein.

2.2.5 Beziehung zwischen thermodynamischen Potentialen und kanonischer und großkanonischer Zustandssumme

- Für den mikrokanonischen Zugang zur Statistischen Physik stellt (36),

$$S(E, V, N) = k_B \ln(\Omega(E, V, N)) \quad (159)$$

(hier speziell für die äußeren Parameter $\mathbf{x} = (V, N)$ notiert), die Verbindung zur makroskopischen Physik bzw. Thermodynamik her.

- Ähnliche Gleichungen existieren auch für den kanonischen und den großkanonischen Zugang,

$$F(T, V, N) = -k_B T \ln(Z(T, V, N)) \quad (160)$$

$$J(T, V, \mu) = -k_B T \ln(Y(T, V, \mu)). \quad (161)$$

- Beweis von (160):

– Es gilt

$$\begin{aligned} d \ln(Z(T, V, N)) &= \\ &= \frac{\partial \ln(Z(T, V, N))}{\partial \beta} d\beta + \frac{\partial \ln(Z(T, V, N))}{\partial V} dV + \frac{\partial \ln(Z(T, V, N))}{\partial N} dN = \\ &= -E d\beta + \beta P dV - \beta \mu dN \end{aligned} \quad (162)$$

((92), (94) und (95) wurden verwendet).

– Es folgt

$$d(\ln(Z(T, V, N)) + \beta E) = \beta dE + \beta P dV - \beta \mu dN = \frac{1}{k_B T} (dE + P dV - \mu dN). \quad (163)$$

– Umstellen von (154) ergibt

$$dS = \frac{1}{T} (dE + P dV - \mu dN). \quad (164)$$

Vergleich mit (163) liefert

$$dS = k_B d(\ln(Z(T, V, N)) + \beta E). \quad (165)$$

– Integration führt zu

$$S = k_B (\ln(Z(T, V, N)) + \beta E) + \text{const} \quad (166)$$

und Einsetzen in (144) ergibt

$$F(T, V, N) = E - ST = -k_B T \ln(Z(T, V, N)) + \text{const}. \quad (167)$$

– Die Konstante kann durch Betrachtung des Grenzfalles $T \rightarrow 0$ festgelegt werden:

* $E \rightarrow E_0$ für $T \rightarrow 0$.

* $ST \rightarrow 0$ für $T \rightarrow 0$.

* $Z(T, V, N) \rightarrow e^{-\beta E_0}$ für $T \rightarrow 0$ (hier wurde ein nicht-entarteter Grundzustand angenommen). Damit $\ln(Z(T, V, N)) = -\beta E_0$ für $T \rightarrow 0$.

* Mit diesen Überlegungen und (167) folgt, dass die Konstante verschwindet. Damit ist (160) bewiesen.

- Beweis von (161): [Siehe Hausaufgabe](#).

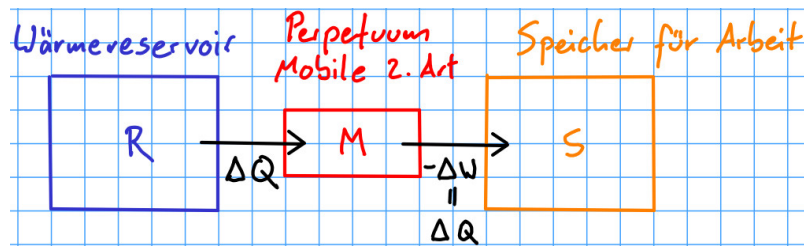
***** 13. Dezember 2022 (17. Vorlesung) *****

2.3 Wärmekraftmaschinen und Kraftwärmemaschinen

- In diesem Abschnitt werden zyklisch arbeitende Maschinen betrachtet, die sich nach einem Umlauf wieder im gleichen Zustand befinden.
- Als Maschine kann z.B. ein Kanister mit Gas dienen, dessen Volumen durch einen Kolben veränderbar ist. Über den Kolben kann das Gas Arbeit verrichten (durch Herausdrücken des Kolbens) bzw. am Gas kann Arbeit verrichtet werden (durch Hineindrücken des Kolbens). Das Gas kann außerdem in thermischen Kontakt mit einem Wärmereservoir gebracht werden und dabei Wärme abgeben oder aufnehmen.

2.3.1 Perpetuum mobile

- **Perpetuum mobile 1. Art:**
 - Eine Maschine, die in einem Umlauf keine Wärme aufnimmt oder abgibt (d.h. $\Delta Q = 0$), aber Arbeit verrichtet, (d.h. $\Delta W < 0$).
 - **Widerspricht dem 1. Hauptsatz (114)**, $\Delta E = \Delta W + \Delta Q$, da die Maschine zyklisch arbeitet und damit ihr Zustand und ihre Energie nach einem Umlauf unverändert sind, d.h. $\Delta E = 0$ gelten muss.
- **Perpetuum mobile 2. Art:**
 - Eine ideale Wärmekraftmaschine, die in einem Umlauf lediglich Wärme aufnimmt aber keine Wärme abgibt (d.h. $\Delta Q > 0$) und diese vollständig in Arbeit umwandelt, (d.h. $\Delta W = -\Delta Q < 0$).

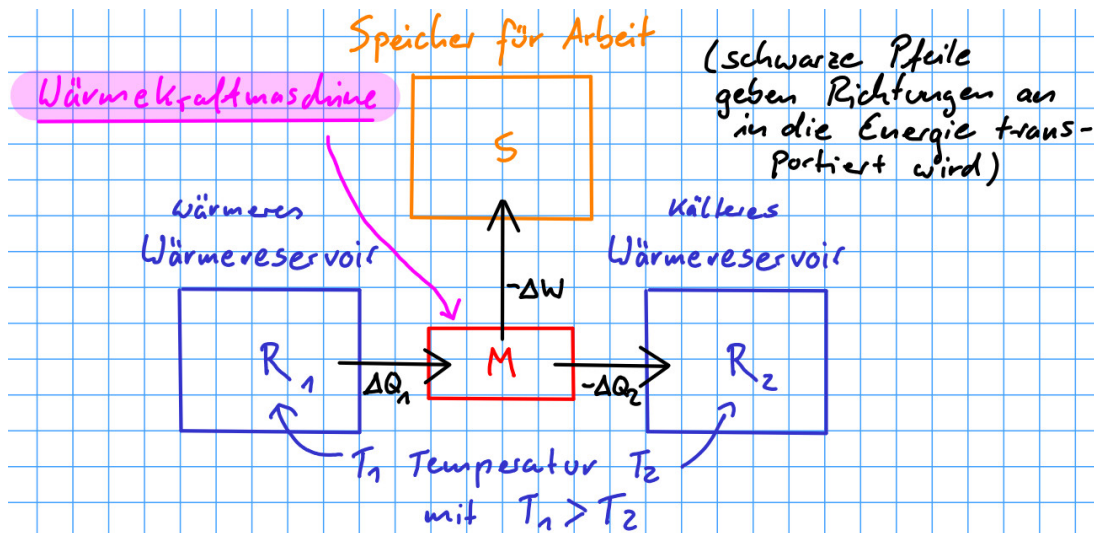


- Ist mit dem 1. Hauptsatz (114) verträglich.
- **Widerspricht dem 2. Hauptsatz (115):**
 - * Berechne die Entropieänderung des abgeschlossenen Gesamtsystems für einen Umlauf.
 - *Wärmereservoir:* Es wird die Wärmemenge ΔQ entnommen, d.h. die Entropie des Wärmereservoirs sinkt,
$$\Delta S_R = -\frac{\Delta Q}{T} < 0 \quad (168)$$
 (das Wärmereservoir ist hinreichend groß, so dass sich dessen Temperatur T trotz Wärmeentnahme nicht verändert). (168) folgt aus dem 2. Hauptsatz und gilt nicht nur für quasistatische, sondern auch für nicht-quasistatische Wärmeentnahme [siehe das Beispiel am Ende von Abschnitt 1.10]).

- *Wärmekraftmaschine*: $\Delta S_M = 0$, da die Maschine zyklisch arbeitet und damit ihr Zustand und ihre Entropie nach einem Umlauf unverändert sind.
- *Speicher für die von der Wärmekraftmaschine verrichtete Arbeit*: Als Speicher kann ein System mit sehr wenigen FHGs gewählt werden, z.B. eine Feder, die gespannt wird, Gewichte, die angehoben werden, etc. Entropie und Entropieänderung ΔS_S sind verschwindend gering gegenüber ΔS_R für eine in der Praxis nutzbringende Wärmekraftmaschine, d.h. $\Delta S_S = 0$.
- *Insgesamt*: $\Delta S = \Delta S_R + \Delta S_M + \Delta S_S = \Delta S_R < 0$. Dies widerspricht dem 2. Hauptsatz (115) für ein abgeschlossenes System.
- * Überlegungen und Versuche, marginale Verletzungen des 2. Hauptsatzes aufgrund von statistischen Fluktuationen (siehe Abschnitt 1.10) auszunutzen, sind praktisch nicht umsetzbar (siehe z.B. die ausführliche Diskussion in [1], Kapitel 19).
- * Der umgekehrte Prozess, d.h. die Umwandlung von gespeicherter Arbeit in Wärme, ist problemlos realisierbar (z.B. elektrischer Ofen). Dies illustriert, dass gespeicherte Arbeit eine höherwertige Energieform, als Wärme ist.

2.3.2 Wärmekraftmaschinen, Wirkungsgrad, Carnot-Prozess

- Eine **Wärmekraftmaschine** nutzt den Austausch von Wärme zwischen einem wärmeren Reservoir R_1 mit Temperatur T_1 und einem kälteren Reservoir R_2 mit Temperatur $T_2 < T_1$. Dabei wandelt sie einen Teil der aus R_1 abgeführten Wärme in Arbeit um.
 - Der Wärmekraftmaschine M wird in einem Umlauf die Wärme $\Delta Q_1 > 0$ aus dem Reservoir R_1 zugeführt.
 - Die Wärmekraftmaschine M gibt in einem Umlauf die Wärme $\Delta Q_2 < 0$ ($|\Delta Q_2| < |\Delta Q_1|$) an das Reservoir R_2 ab.
 - Die Wärmekraftmaschine M verrichtet in einem Umlauf die Arbeit $\Delta W < 0$ ($|\Delta W| = |\Delta Q_1| - |\Delta Q_2|$), die im Speicher S gespeichert wird.
 - Der 1. Hauptsatz (114), angewendet auf die Wärmekraftmaschine, ist damit erfüllt, $0 = \Delta E = \Delta W + \Delta Q_1 + \Delta Q_2$.



- Typischer Weise entspricht die Temperatur T_2 des kälteren Reservoirs der Umgebungstemperatur. Das wärmere Reservoir muss folglich durch Heizen auf der höheren Temperatur T_1 gehalten werden. Um die Wärmekraftmaschine Arbeit verrichten zu lassen, muss durch das Heizen pro Umlauf die Wärmemenge ΔQ_1 erzeugt werden. Genutzt wird die verrichtete Arbeit $|\Delta W|$. Daher ist der **Wirkungsgrad einer Wärmekraftmaschine** gemäß

$$\eta = \frac{|\Delta W|}{\Delta Q_1} \quad (169)$$

definiert. Es gilt offensichtlich $0 \leq \eta$. Da es kein perpetuum mobile 2. Art gibt, gilt außerdem $\eta < 1$. Ein niedriger Wirkungsgrad ist ungünstig, ein hoher Wirkungsgrad entspricht einer effizienten Wärmekraftmaschine.

- 2. Hauptsatz für das abgeschlossene Gesamtsystem für einen Umlauf:

$$0 \leq \Delta S = \Delta S_{R_1} + \Delta S_{R_2} + \Delta S_M + \Delta S_S = -\frac{\Delta Q_1}{T_1} - \frac{\Delta Q_2}{T_2} \quad (170)$$

$$\rightarrow \frac{\Delta Q_2}{\Delta Q_1} \leq -\frac{T_2}{T_1} \quad (171)$$

(wie bereits in Abschnitt 2.3.1 wird ein Speicher mit wenigen FHGs gewählt, so dass dessen Entropieänderung vernachlässigbar ist, d.h. $\Delta S_S = 0$).

- (169), Verwendung des 1. Hauptsatzes für die Wärmekraftmaschine, $\Delta W + \Delta Q_1 + \Delta Q_2 = 0$, und Einsetzen von (171) liefert

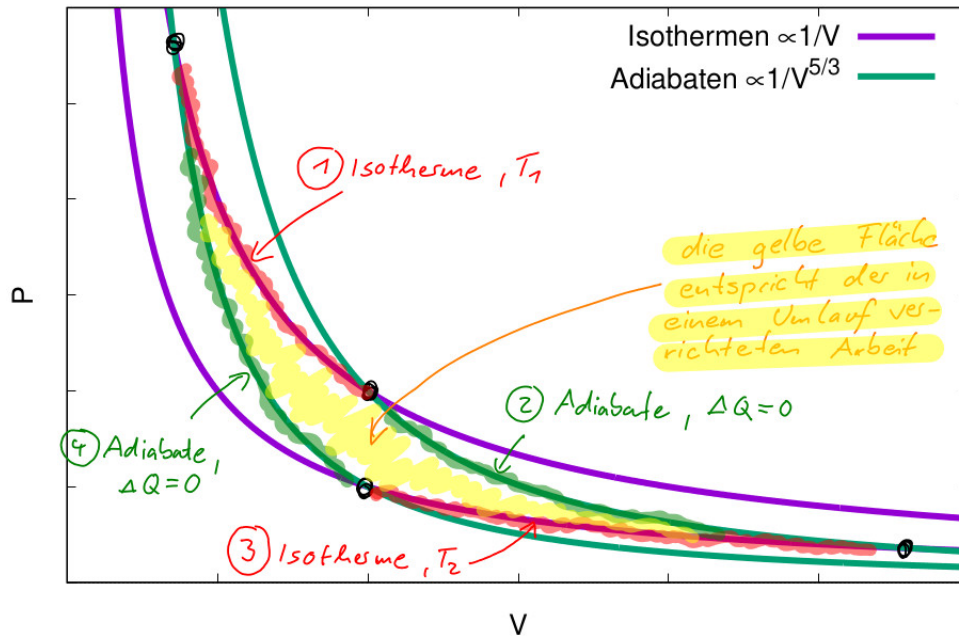
$$\eta = \frac{\Delta Q_1 + \Delta Q_2}{\Delta Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1} = \eta_{\text{opt}}, \quad (172)$$

eine obere Grenze für den Wirkungsgrad bzw. den Wirkungsgrad η_{opt} einer idealen Wärmekraftmaschine. Ein hoher Wirkungsgrad erfordert offensichtlich eine hohe Temperatur T_1 bzw. eine niedrige Temperatur T_2 .

***** 15. Dezember 2022 (18. Vorlesung) *****

- Ein Beispiel für einen Kreisprozess, der idealen Wirkungsgrad hat, ist der **Carnot-Prozess**, der sich aus vier quasistatischen Teilprozessen zusammensetzt.

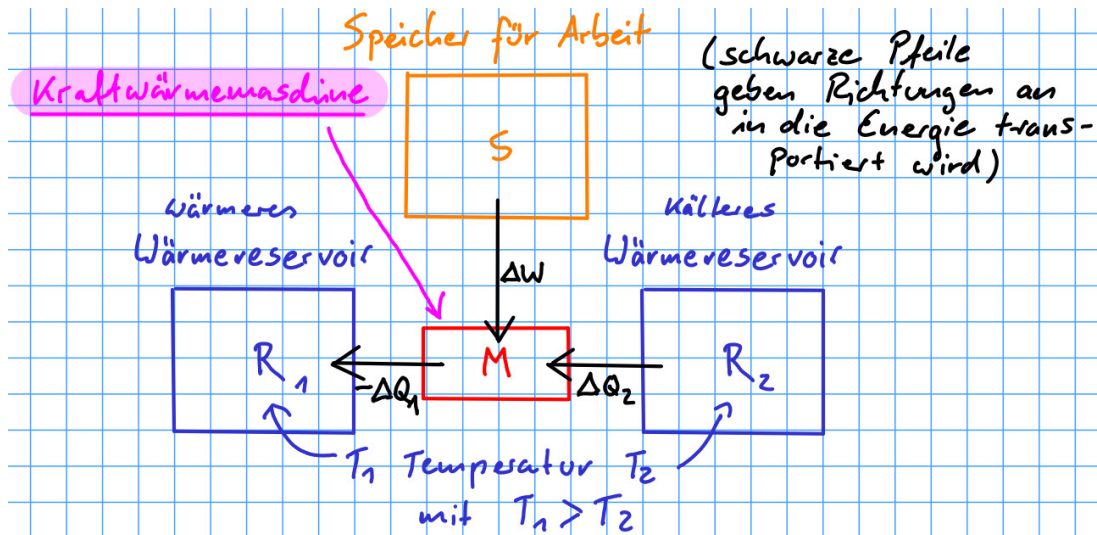
- (1) Isotherme Expansion bei wärmerer Temperatur $T = T_1 = \text{const.}$
- (2) Adiabatische Expansion (d.h. thermisch isoliert, $\Delta Q = 0$), was eine Temperaturabsenkung von $T = T_1$ auf $T = T_2 < T_1$ zur Folge hat.
- (3) Isotherme Kompression bei kälterer Temperatur $T = T_2 = \text{const.}$
- (4) Adiabatische Kompression (d.h. thermisch isoliert, $\Delta Q = 0$), was eine Temperaturerhöhung von $T = T_2$ auf $T = T_1 > T_2$ zur Folge hat.



- Begründung, dass der Carnot-Prozess den idealen Wirkungsgrad hat:
 - Der 1. Hauptsatz für die Wärmekraftmaschine für einen Umlauf liefert $0 = \Delta E = \Delta W + \Delta Q$ bzw. $-\Delta W = \Delta Q$.
 - ΔQ lässt sich leicht angeben, da bei den adiabatischen Schritten (2) und (4) kein Wärmeaustausch stattfindet und bei den isothermen Schritten (1) und (3) die Beiträge gerade ΔQ_1 und ΔQ_2 sind, d.h. $-\Delta W = \Delta Q = \Delta Q_1 + \Delta Q_2$.
 - Da der Kreisprozess quasistatisch abläuft, wird die Ungleichung (171) zu einer Gleichung, d.h. $\Delta Q_2/\Delta Q_1 = -T_2/T_1$.
 - Aus (169) und den beiden vorherigen Punkten folgt $\eta = -\Delta W/\Delta Q_1 = (\Delta Q_1 + \Delta Q_2)/\Delta Q_1 = 1 - T_2/T_1 = \eta_{\text{opt}}$.

2.3.3 Kraftwärmemaschinen, Wirkungsgrad

- Das Prinzip der Wärmekraftmaschine funktioniert auch in umgekehrter Richtung, d.h. man investiert Arbeit, um Wärme vom kälteren Reservoir ins wärmere Reservoir zu transportieren. Eine solche Maschine wird als **Kraftwärmemaschine** bezeichnet. Man unterscheidet dabei zwei Fälle:
 - **Wärmepumpe:**
Das kältere Reservoir hat Umgebungstemperatur T_2 . Man investiert Arbeit, um diesem Reservoir Wärme zu entziehen und damit das wärmere Reservoir mit Temperatur $T_1 > T_2$ (z.B. ein Haus) effizient zu heizen.
 - **Kühlschrank:**
Das wärmere Reservoir hat Umgebungstemperatur T_1 . Man investiert Arbeit, um dem kälteren Reservoir (Innenraum des Kühlschranks) mit Temperatur $T_2 < T_1$ Wärme zu entziehen und dieses damit zu kühlen. Die entzogene Wärme wird an die Umgebung, das wärmere Reservoir, abgegeben.



- Die Überlegungen aus Abschnitt 2.3.2 lassen sich leicht übertragen und gelten in ähnlicher Weise:

- Die entsprechenden Wirkungsgrade werden konzeptionell analog zur Wärmekraftmaschine definiert, als Quotient von nutzbringender Wärmezufuhr bzw. Wärmeabfuhr und der dafür aufzuwendenden Arbeit:

$$\eta_{\text{Wärmepumpe}} = \frac{|\Delta Q_1|}{\Delta W} \quad , \quad \eta_{\text{Kühlschrank}} = \frac{\Delta Q_2}{\Delta W} \quad (173)$$

- (171) wird zu

$$\frac{\Delta Q_2}{\Delta Q_1} \geq -\frac{T_2}{T_1} \quad (174)$$

Damit ergeben sich Obergrenzen für Wirkungsgrade bzw. die Wirkungsgrade idealer Wärmepumpen bzw. Kühlschränke,

$$\eta_{\text{Wärmepumpe,opt}} = \frac{\Delta Q_1}{\Delta Q_1 + \Delta Q_2} = \frac{T_1}{T_1 - T_2} \quad (175)$$

$$\eta_{\text{Kühlschrank,opt}} = -\frac{\Delta Q_2}{\Delta Q_1 + \Delta Q_2} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \quad (176)$$

Die idealen Wirkungsgrade sinken mit steigender Temperaturdifferenz $T_1 - T_2$.

3 Quantenstatistik

- Dieses Kapitel diskutiert Quantengase, d.h. die QM Behandlung von Gasen, wobei die Ununterscheidbarkeit von Teilchen ausführlich diskutiert und korrekt implementiert wird. Dabei werden Bosonen (ganzzahliger Spin) und Fermionen (halbzahliger Spin) unterschieden, was zu teilweise stark unterschiedlichem Verhalten führt.
- Siehe hierzu auch Abschnitt 1.7, in dem Ununterscheidbarkeit zunächst näherungsweise mit dem Gibbs-Faktor behandelt wurde.
- Zahlreiche Anwendungen: Ein Quantengas kann nicht nur einen “Kanister mit Luft” beschreiben, sondern auch Elektronen im Metall, Phononen (= Gitterschwingungen) im Kristall, Photonen, flüssiges Helium, Magnonen (Spinwellen) im Magneten, etc. (siehe [1], Kapitel 29).

3.1 Ununterscheidbare Teilchen

- Die Koordinaten der Teilchen bzw. die auf sie wirkenden “elementaren Operatoren” werden im Folgenden kompakt mit $\nu = 1, 2, \dots$ notiert.
- Beispiele:
 - In einer Ortswellenfunktion $\psi(\dots, \nu, \dots)$ von spinlosen Teilchen steht ν für die drei Ortskoordinaten des ν -ten Teilchens, d.h. $\nu \equiv \mathbf{r}_\nu$.
 - In einem Operator $O(\dots, \nu, \dots)$ kann ν z.B. für Orts-, Impuls- und Spinoperatoren stehen, die auf das ν -te Teilchen wirken, d.h. $\nu \equiv (\mathbf{r}_\nu, \mathbf{p}_\nu, \mathbf{s}_\nu)$.

3.1.1 $N = 2$ ununterscheidbare Teilchen

- Zunächst der einfache Spezialfall von $N = 2$ ununterscheidbaren Teilchen.
- Der **Vertauschungsoperator** $P_{12} \equiv P_{21}$ wird als derjenige Operator definiert, der Teilchen 1 und Teilchen 2 vertauscht. Dies entspricht einer Vertauschung ihrer Koordinaten bzw. der auf sie wirkenden Operatoren.

- Für Operatoren gilt damit

$$P_{12}O(1, 2)P_{12}^{-1} = O(2, 1), \quad (177)$$

für Wellenfunktionen

$$P_{12}\psi(1, 2) = \psi(2, 1). \quad (178)$$

- Vertauschung zweier Teilchen und erneute Vertauschung dieser Teilchen entspricht der Identität, d.h. $P_{12}P_{12} = 1$ bzw. $P_{12}^{-1} = P_{12}$. Damit vereinfacht sich (177) zu

$$P_{12}O(1, 2)P_{12} = O(2, 1). \quad (179)$$

- Jeder Operator, der einer Messgröße entspricht, muss symmetrisch unter Teilchenvertauschung sein (sonst wären die Teilchen über diese Messgröße unterscheidbar).

- Für den Hamilton-Operator gilt damit $H(1, 2) = H(2, 1)$. Mit (179) ergibt sich

$$[H, P_{12}] = 0, \quad (180)$$

d.h. die Eigenfunktionen von H können so gewählt werden, dass sie gleichzeitig Eigenfunktionen von P_{12} sind. Anderes ausgedrückt: Die Quantenzahlen der entsprechenden Energieeigenzustände sind nicht nur auf den Energieeigenwert beschränkt, sondern können um die Eigenwerte von P_{12} ergänzt werden.

- Eigenwerte von P_{12} :
 - Eigenwertgleichung: $P_{12}\psi_\lambda(1, 2) = \lambda\psi_\lambda(1, 2)$.
 - Multiplikation mit P_{12} : $P_{12}P_{12}\psi_\lambda(1, 2) = \psi_\lambda(1, 2) = \lambda^2\psi_\lambda(1, 2)$.
 - Es folgt $\lambda^2 = 1$ und damit $\lambda = \pm 1$.
- Daraus und aus (178) folgt, dass die Eigenfunktionen von P_{12} entweder symmetrisch oder antisymmetrisch unter Teilchenvertauschung sind:

$$P_{12}\psi(1, 2) = \pm\psi(1, 2) = \psi(2, 1)$$

$$\rightarrow \psi(1, 2) = +\psi(2, 1) \quad (\text{symmetrisch unter Teilchenvertauschung, Bosonen}) \quad (181)$$

$$\rightarrow \psi(1, 2) = -\psi(2, 1) \quad (\text{antisymmetrisch unter Teilchenvertauschung, Fermionen}). \quad (182)$$

In der Natur findet man nur symmetrische oder antisymmetrische Wellenfunktionen unter Teilchenvertauschung (ein experimenteller Befund), d.h. alle physikalisch sinnvollen Zustände zweier ununterscheidbarer Teilchen sind Eigenfunktionen von P_{12} . Außerdem sind die Zustände einer Teilchensorte entweder stets symmetrisch (dann bezeichnet man sie als **Bosonen**; diese haben ganzzahligen Spin) oder stets antisymmetrisch (dann bezeichnet man sie als **Fermionen**; diese haben halbzahligen Spin). Ein tieferes theoretisches Verständnis dafür liefert die Quantenfeldtheorie.

***** 20. Dezember 2022 (19. Vorlesung) *****

3.1.2 $N > 2$ ununterscheidbare Teilchen

- Die Überlegungen aus Abschnitt 3.1.1 lassen sich geradlinig verallgemeinern.
- Es gibt nicht einen, sondern $N(N - 1)/2$ Vertauschungoperatoren $P_{\mu\nu} \equiv P_{\nu\mu}$, $\mu \neq \nu$.
- Für Operatoren und Wellenfunktionen gilt

$$P_{\mu\nu}O(\dots, \mu, \dots, \nu, \dots)P_{\mu\nu} = O(\dots, \nu, \dots, \mu, \dots) \quad (183)$$

$$P_{\mu\nu}\psi(\dots, \mu, \dots, \nu, \dots) = \psi(\dots, \nu, \dots, \mu, \dots). \quad (184)$$

- Außerdem gilt

$$[H, P_{\mu\nu}] = 0 \quad (185)$$

für alle Vertauschungsoperatoren. Damit kann man zeigen, dass die Eigenfunktionen von H so gewählt werden können, dass sie gleichzeitig Eigenfunktionen von allen $P_{\mu\nu}$ sind. Die Quantenzahlen der entsprechenden Energieeigenzustände sind nicht nur auf den Energieeigenwert beschränkt, sondern können um die Eigenwerte aller $P_{\mu\nu}$ ergänzt werden.

- Die Eigenwerte jedes Vertauschungsoperators $P_{\mu\nu}$ sind ± 1 .
- **In der Natur findet man nur vollständig symmetrische Wellenfunktionen, d.h. Eigenwerte zu allen $P_{\mu\nu}$ sind $+1$, die Bosonen beschreiben, oder vollständig antisymmetrische Wellenfunktionen, d.h. Eigenwerte zu allen $P_{\mu\nu}$ sind -1 , die Fermionen beschreiben.**

Dies schränkt die Menge der zulässigen Vielteilchenzustände stark ein (es gibt viele Eigenzustände des Hamilton-Operators, die weder vollständig symmetrisch, noch vollständig antisymmetrisch unter Teilchenvertauschung sind; mathematisch sind solche Zustände sinnvoll, physikalisch scheiden sie aber aus).

- Werden diese Einschränkungen an Vielteilchenzustände berücksichtigt, sagt man, dass die Teilchen der **Bose-Einstein-Statistik** (bei Bosonen) bzw. der **Fermi-Dirac-Statistik** (bei Fermionen) folgen.

3.2 Ideale Quantengase

3.2.1 Zustände und Besetzungszahlen

- Ideales Gas bedeutet keine Wechselwirkung zwischen den Teilchen, d.h. der Hamilton-Operator eines idealen Quantengases ist eine Summe von identischen 1-Teilchen-Hamilton-Operatoren,

$$H(1, 2, \dots, N) = \sum_{\nu=1}^N h(\nu) \quad (186)$$

((186) kann als Klassifizierung idealer Quantengase aufgefasst werden; alle Systeme, die einen Hamilton-Operator dieser Form aufweisen, sind ideale Quantengase und können mit den im Folgenden beschriebenen Techniken behandelt werden).

- Die Lösung der Schrödinger-Gleichung

$$H(1, 2, \dots, N)\psi_r(1, 2, \dots, N) = E_r\psi_r(1, 2, \dots, N) \quad (187)$$

kann aufgrund der einfachen Struktur von H mit dem Separationsansatz

$$\psi_r(1, 2, \dots, N) = \varphi_{r_1}(1)\varphi_{r_2}(2) \dots \varphi_{r_N}(N) = \prod_{\nu=1}^N \varphi_{r_\nu}(\nu) \quad (188)$$

auf die Lösung der 1-Teilchen-Schrödinger-Gleichung

$$h(\nu)\varphi_r(\nu) = \epsilon_r\varphi_r(\nu) \quad (189)$$

reduziert werden, wobei

$$E_r = \sum_{\nu=1}^N \epsilon_{r\nu} \quad (190)$$

($r = (r_1, r_2, \dots, r_N)$ in (188) und (190)).

- Als konkretes Beispiel kann das ideale nicht-relativistische Gas aus Abschnitt 1.7 dienen, wobei für Fermionen aus physikalischen Gründen halbzahliger Spin, im einfachsten Fall Spin-1/2, in Form mehrerer Komponenten der Wellenfunktion zu realisieren ist:

- Spin-0-Bosonen, Masse m , in kubischer Box mit Kantenlänge L :
Die 1-Teilchen-Wellenfunktionen lauten

$$\varphi_r(\nu) = \varphi_{\mathbf{p}}(\nu) = \left(\frac{2}{L}\right)^3 \sin(k_x x_\nu) \sin(k_y y_\nu) \sin(k_z z_\nu) \quad (191)$$

mit den quantisierten Impulsen als 1-Teilchen-Quantenzahlen $r \equiv \mathbf{p}$, $p_j = (\pi\hbar/L)n_j$, $n_j = 1, 2, \dots, \infty$ und den zugehörigen Wellenzahlvektoren $\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar$ und 1-Teilchen-Energien

$$\epsilon_r = \epsilon_{\mathbf{p}} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}. \quad (192)$$

- Spin-1/2-Fermionen, Masse m , in kubischer Box mit Kantenlänge L :
Spin-1/2 wird durch 2-komponentige komplexe Vektoren beschrieben. Werden die Spinoperatoren, wie üblich, proportional zu den Pauli-Matrizen definiert, entspricht $(1, 0)$ “Spin-Up in z -Richtung” und $(0, 1)$ “Spin-Down in z -Richtung” (siehe Vorlesung “Theoretische Physik 4 – Quantenmechanik”). Damit ergeben sich die 1-Teilchen-Quantenzahlen $r \equiv (\mathbf{p}, s_z)$, $s_z = \uparrow, \downarrow$ sowie die 1-Teilchen-Wellenfunktionen

$$\varphi_{(\mathbf{p}, \uparrow)}(\nu) = \left(\frac{2}{L}\right)^3 \sin(k_x x_\nu) \sin(k_y y_\nu) \sin(k_z z_\nu) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (193)$$

$$\varphi_{(\mathbf{p}, \downarrow)}(\nu) = \left(\frac{2}{L}\right)^3 \sin(k_x x_\nu) \sin(k_y y_\nu) \sin(k_z z_\nu) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (194)$$

- Mathematisch sind alle Lösungen (188) zulässig. Physikalisch sind jedoch nur vollständig symmetrische Wellenfunktionen für Bosonen bzw. vollständig antisymmetrische Wellenfunktionen für Fermionen erlaubt (siehe Abschnitt 3.1).

***** 10. Januar 2023 (20. Vorlesung) *****

- $N = 2$ Teilchen.

- **Bosonen:**

Für die 1-Teilchen-Zustände mit Quantenzahlen \mathbf{p}_1 und \mathbf{p}_2 lautet die physikalisch erlaubte vollständig symmetrische Wellenfunktion

$$\psi_{\{\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2\}}(1, 2) = \# \left(\varphi_{\mathbf{p}_1}(1) \varphi_{\mathbf{p}_2}(2) + \varphi_{\mathbf{p}_2}(1) \varphi_{\mathbf{p}_1}(2) \right) \quad (195)$$

($\#$ bezeichnet eine hier nicht relevante Normierungskonstante).

– **Fermionen:**

Für die 1-Teilchen-Zustände mit Quantenzahlen $(\mathbf{p}, s_z)_1$ und $(\mathbf{p}, s_z)_2$ lautet die physikalisch erlaubte vollständig antisymmetrische Wellenfunktion

$$\psi_{\{(\mathbf{p}, s_z)_1, (\mathbf{p}, s_z)_2\}}(1, 2) = \# \left(\varphi_{(\mathbf{p}, s_z)_1}(1) \varphi_{(\mathbf{p}, s_z)_2}(2) - \varphi_{(\mathbf{p}, s_z)_2}(1) \varphi_{(\mathbf{p}, s_z)_1}(2) \right). \quad (196)$$

Dieses einfache Beispiel illustriert, dass das Pauli-Prinzip eine Konsequenz der vollständigen Antisymmetrie ist: Für $(\mathbf{p}, s_z)_1 = (\mathbf{p}, s_z)_2$ gilt $\psi_{\{(\mathbf{p}, s_z)_1, (\mathbf{p}, s_z)_2\}}(1, 2) = 0$, d.h. eine physikalisch erlaubte Wellenfunktion, die beide Teilchen im gleichen 1-Teilchen-Zustand beschreibt, existiert nicht.

• Verallgemeinerung auf beliebige Teilchenzahl:

– Bei Symmetrisierung bzw. Antisymmetrisierung ist über alle Permutationen P der Teilchenindizes $1, 2, \dots, N$ zu summieren.

– **Bosonen:**

$$\begin{aligned} \psi_{\{\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N\}}(1, 2, \dots, N) &= \# \sum_P \varphi_{\mathbf{p}_{P(1)}}(1) \varphi_{\mathbf{p}_{P(2)}}(2) \cdots \varphi_{\mathbf{p}_{P(N)}}(N) = \\ &= \# \sum_P \prod_{\nu=1}^N \varphi_{\mathbf{p}_{P(\nu)}}(\nu). \end{aligned} \quad (197)$$

– **Fermionen:**

$$\begin{aligned} \psi_{\{(\mathbf{p}, s_z)_1, (\mathbf{p}, s_z)_2, \dots, (\mathbf{p}, s_z)_N\}}(1, 2, \dots, N) &= \\ &= \# \sum_P \text{sign}(P) \varphi_{(\mathbf{p}, s_z)_{P(1)}}(1) \varphi_{(\mathbf{p}, s_z)_{P(2)}}(2) \cdots \varphi_{(\mathbf{p}, s_z)_{P(N)}}(N) = \\ &= \# \sum_P \text{sign}(P) \prod_{\nu=1}^N \varphi_{(\mathbf{p}, s_z)_{P(\nu)}}(\nu) \end{aligned} \quad (198)$$

($\text{sign}(P)$ bezeichnet das Vorzeichen der Permutation P ; das Vorzeichen der Permutation $P(\nu) = P_{\text{id}}(\nu) = \nu$ [d.h. der Identität] ist als $+1$ definiert, d.h. $\text{sign}(P_{\text{id}}) = +1$; werden zwei Zuweisungen [= zwei Teilchen] einer Permutation vertauscht, wechselt deren Vorzeichen).

• **Besetzungszahlen:**

- Die Reihenfolge der 1-Teilchen-Quantenzahlen $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N$ bzw. $(\mathbf{p}, s_z)_1, (\mathbf{p}, s_z)_2, \dots, (\mathbf{p}, s_z)_N$ ist unerheblich, da die Symmetrisierung (197) bzw. die Antisymmetrisierung (198) für jede Anordnung zum gleichen Zustand führt (bis auf irrelevante globale Vorzeichenwechsel bei der Antisymmetrisierung). Dies wird auch durch Notation der Quantenzahlen gemäß $\{\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N\}$ in (197) bzw. $\{(\mathbf{p}, s_z)_1, (\mathbf{p}, s_z)_2, \dots, (\mathbf{p}, s_z)_N\}$ in (198) angedeutet (die Klammern $\{\dots\}$ repräsentieren Mengen, bei denen die Anordnung der Elemente gleichgültig ist).
- Häufig zweckmäßiger ist die Angabe der Anzahl der Teilchen $n_{\mathbf{p}}$ bzw. $n_{(\mathbf{p}, s_z)}$, die sich im 1-Teilchen-Zustand mit Quantenzahlen \mathbf{p} bzw. (\mathbf{p}, s_z) befinden. $n_{\mathbf{p}}$ bzw. $n_{(\mathbf{p}, s_z)}$ wird als **Besetzungszahl** bezeichnet. Die Angabe sämtlicher $n_{\mathbf{p}}$ bzw. $n_{(\mathbf{p}, s_z)}$, d.h. für alle 1-Teilchen-Zustände, ist äquivalent zur Angabe von $\{\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N\}$ bzw. $\{(\mathbf{p}, s_z)_1, (\mathbf{p}, s_z)_2, \dots, (\mathbf{p}, s_z)_N\}$.

- Mögliche Werte für bosonische Besetzungszahlen: $n_{\mathbf{p}} = 0, 1, \dots, \infty$.
- Mögliche Werte für fermionische Besetzungszahlen: $n_{(\mathbf{p}, s_z)} = 0, 1$ (wegen der vollständigen Antisymmetrie bzw. dem daraus folgenden Pauli-Prinzip).
- In beiden Fällen ergibt die Summe über alle Besetzungszahlen die Teilchenzahl,

$$\sum_{\mathbf{p}} n_{\mathbf{p}} = N \quad \text{bzw.} \quad \sum_{(\mathbf{p}, s_z)} n_{(\mathbf{p}, s_z)} = N. \quad (199)$$

- Z.B. entspricht $\{\mathbf{p}_1 = \mathbf{q}, \mathbf{p}_2 = \mathbf{q}, \mathbf{p}_3 = \mathbf{q}'\}$ den Besetzungszahlen $n_{\mathbf{q}} = 2, n_{\mathbf{q}'} = 1, n_{\mathbf{p}} = 0$ für $\mathbf{p} \neq \mathbf{q}, \mathbf{q}'$.

3.2.2 Großkanonische Zustandssummen, Bose-Einstein-Verteilung und Fermi-Dirac-Verteilung

- Bei der großkanonischen Zustandssumme wird über alle Mikrozustände summiert, wobei die Teilchenzahl jeden möglichen Wert durchläuft. Dies entspricht gerade der Summe über alle möglichen Werte der Besetzungszahlen. Die großkanonische Zustandssumme ist für die betrachteten idealen Quantengase einfacher auszurechnen, als die mikrokanonische oder die kanonische Zustandssumme, bei denen die Teilchzahl fest vorgegeben ist.

- **Bosonen:**

- Großkanonische Zustandssumme:

$$\begin{aligned} Y(T, V, \mu) &= \sum_r e^{-\beta(E_r - \mu N_r)} = \left(\sum_{n_{\mathbf{p}_1}=0}^{\infty} e^{-\beta(\epsilon_{\mathbf{p}_1} - \mu)n_{\mathbf{p}_1}} \right) \left(\sum_{n_{\mathbf{p}_2}=0}^{\infty} e^{-\beta(\epsilon_{\mathbf{p}_2} - \mu)n_{\mathbf{p}_2}} \right) \dots = \\ &= \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_{\mathbf{p}_1} - \mu)}} \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_{\mathbf{p}_2} - \mu)}} \dots = \prod_{\mathbf{p}} \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_{\mathbf{p}} - \mu)}}. \end{aligned} \quad (200)$$

* $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots$ bezeichnen hier nicht die Impulse des 1. Teilchens, des 2. Teilchens, ... sondern die möglichen Werte der 1-Teilchen-Quantenzahlen. Für jeden Wert, d.h. jedes \mathbf{p}_j , existiert eine Besetzungszahl $n_{\mathbf{p}_j}$.

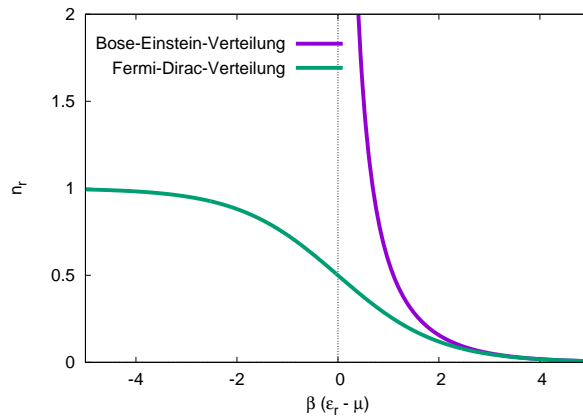
* Es wurde die geometrische Reihe $\sum_{n=0}^{\infty} q^n = 1/(1 - q)$ verwendet, was $|q| < 1$ erfordert. In der obigen Rechnung entspricht dies $e^{-\beta(\epsilon_{\mathbf{p}_j} - \mu)} < 1$ für alle \mathbf{p}_j , d.h. $\mu < \epsilon_{\min}$ (ϵ_{\min} bezeichnet die kleinste 1-Teilchen-Energie). Diese Obergrenze für μ ist physikalisch sinnvoll, da für $\mu > \epsilon_{\min}$ Zustände umso wahrscheinlicher werden, je größer ihre Teilchenzahl ist, wenn sich die entsprechenden Teilchen in hinreichend niedrigen 1-Teilchen-Zuständen befinden. Das System würde immer mehr Teilchen aufnehmen und nie ins Gleichgewicht kommen.

- Für die Mittelwerte der Besetzungszahlen ergibt sich

$$\begin{aligned} \overline{n_{\mathbf{p}_j}} &= \frac{1}{Y(T, V, \mu)} \sum_r n_{\mathbf{p}_j} e^{-\beta(E_r - \mu N_r)} = \\ &= \frac{1}{Y(T, V, \mu)} \left(\sum_{n_{\mathbf{p}_1}=0}^{\infty} \dots \right) \dots \left(\sum_{n_{\mathbf{p}_j}=0}^{\infty} n_{\mathbf{p}_j} e^{-\beta(\epsilon_{\mathbf{p}_j} - \mu)n_{\mathbf{p}_j}} \right) \dots = \\ &= \frac{1}{Y(T, V, \mu)} \left(\sum_{n_{\mathbf{p}_1}=0}^{\infty} \dots \right) \dots \left(\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \sum_{n_{\mathbf{p}_j}=0}^{\infty} e^{-\beta(\epsilon_{\mathbf{p}_j} - \mu)n_{\mathbf{p}_j}} \right) \dots = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{Y(T, V, \mu)} \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_{\mathbf{p}_1} - \mu)}} \cdots \left(\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_{\mathbf{p}_j} - \mu)}} \right) \cdots = \\
&= \frac{1}{Y(T, V, \mu)} \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_{\mathbf{p}_1} - \mu)}} \cdots \frac{e^{-\beta(\epsilon_{\mathbf{p}_j} - \mu)}}{(1 - e^{-\beta(\epsilon_{\mathbf{p}_j} - \mu)})^2} \cdots = \frac{e^{-\beta(\epsilon_{\mathbf{p}_j} - \mu)}}{1 - e^{-\beta(\epsilon_{\mathbf{p}_j} - \mu)}} = \\
&= \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_{\mathbf{p}_j} - \mu)} - 1}. \tag{201}
\end{aligned}$$

(201) nennt man **Bose-Einstein-Verteilung** (siehe Abbildung). Erneut wird die Obergrenze für das chemische Potential, $\mu < \epsilon_{\min}$, deutlich, da im Limes $\mu \rightarrow \epsilon_{\min}$ der Mittelwert der Besetzungszahl des Grundzustands gegen unendlich geht, d.h. $\overline{n_{\min}} \rightarrow \infty$. Eine Untergrenze für das chemische Potential existiert nicht, d.h. es sind beliebig negative Werte erlaubt.



***** 12. Januar 2023 (21. Vorlesung) *****

- Die Mittelwerte der Energie und der Teilchenzahl ergeben sich direkt aus den Mittelwerten der Besetzungszahlen,

$$E = \sum_{\mathbf{p}} \overline{n_{\mathbf{p}}} \epsilon_{\mathbf{p}} \quad , \quad N = \sum_{\mathbf{p}} \overline{n_{\mathbf{p}}}. \tag{202}$$

Diese Ergebnisse erhält man auch mit Hilfe der großkanonischen Zustandssumme (200) sowie (109) und (111).

- Druck:

- * Die 1-Teilchen-Energien $\epsilon_{\mathbf{p}}$ erfüllen die relativistischen Energie-Impuls-Beziehung $\epsilon_{\mathbf{p}} = \sqrt{m^2 c^4 + \mathbf{p}^2 c^2}$. Die beiden Extremfälle sind

$$\epsilon_{\mathbf{p}} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \quad (\text{nicht-relativistisch; die Konstante } mc^2 \text{ ist dabei irrelevant}) \tag{203}$$

$$\epsilon_{\mathbf{p}} = |\mathbf{p}|c \quad (\text{hoch-relativistisch bzw. masselos}). \tag{204}$$

- * Die Impulsquantisierung ist für relativistische Teilchen identisch zur Impulsquantisierung nicht-relativistischer Teilchen (Begründung in Vorlesungen zur Quantenfeldtheorie). In einer kubischen Box gilt $p_j = (\pi \hbar / L) n_j$ (siehe Abschnitt 3.2.1)

und damit $\mathbf{p}^2 \propto 1/L^2 = 1/V^{2/3}$ bzw.

$$\epsilon_{\mathbf{p}} \propto \frac{1}{V^{2/3}} \quad (\text{nicht-relativistisch}) \quad (205)$$

$$\epsilon_{\mathbf{p}} \propto \frac{1}{V^{1/3}} \quad (\text{hoch-relativistisch bzw. masselos}). \quad (206)$$

* Der Druck kann für diese Extremfälle sehr einfach mit (55) berechnet werden,

$$\begin{aligned} P &= -\frac{\overline{\partial E_r(\mathbf{x})}}{\partial V} = \\ &= \begin{cases} (2/3V)\overline{E_r(\mathbf{x})} = 2E/3V & (\text{nicht-relativistisch}) \\ (1/3V)\overline{E_r(\mathbf{x})} = E/3V & (\text{hoch-relativistisch bzw. masselos}) \end{cases} \end{aligned} \quad (207)$$

Alternativ kann als Startpunkt auch (110) verwendet werden,

$$\begin{aligned} P &= k_B T \frac{\partial}{\partial V} \ln(Y(T, V, \mu)) = \\ &= k_B T \frac{1}{Y(T, V, \mu)} \sum_r e^{-\beta(E_r - \mu N_r)} \left(\frac{\partial}{\partial V} \left(-\beta(E_r - \mu N_r) \right) \right)_{T, \mu} = \\ &= -\frac{1}{Y(T, V, \mu)} \sum_r e^{-\beta(E_r - \mu N_r)} \left(\frac{\partial E_r}{\partial V} \right)_{T, \mu} = \\ &= -\frac{1}{Y(T, V, \mu)} \sum_r e^{-\beta(E_r - \mu N_r)} \frac{\partial E_r(V, N_r)}{\partial V} = -\frac{\overline{\partial E_r(\mathbf{x})}}{V} \end{aligned} \quad (208)$$

(Energieeigenwerte hängen von den äußeren Parametern ab, d.h. $E_r = E_r(V, N_r)$; N_r ist Element der Quantenzahlen r , d.h. für jedes Glied der Summe ein fester Wert, d.h. $(\partial N_r / \partial V)_{T, \mu} = 0$; damit $(\partial E_r / \partial V)_{T, \mu} = \partial E_r(V, N_r) / \partial V$), was auf die erste Gleichung in (207) und damit zum gleichen Endergebnis führt.

• Fermionen:

– Großkanonische Zustandssumme:

$$\begin{aligned} Y(T, V, \mu) &= \sum_r e^{-\beta(E_r - \mu N_r)} = \\ &= \left(\sum_{n_{(\mathbf{p}, s_z)_1}=0}^1 e^{-\beta(\epsilon_{(\mathbf{p}, s_z)_1} - \mu)n_{(\mathbf{p}, s_z)_1}} \right) \left(\sum_{n_{(\mathbf{p}, s_z)_2}=0}^1 e^{-\beta(\epsilon_{(\mathbf{p}, s_z)_2} - \mu)n_{(\mathbf{p}, s_z)_2}} \right) \dots = \\ &= \left(1 + e^{-\beta(\epsilon_{(\mathbf{p}, s_z)_1} - \mu)} \right) \left(1 + e^{-\beta(\epsilon_{(\mathbf{p}, s_z)_2} - \mu)} \right) \dots = \prod_{\mathbf{p}, s_z} \left(1 + e^{-\beta(\epsilon_{(\mathbf{p}, s_z)} - \mu)} \right). \end{aligned} \quad (209)$$

* $(\mathbf{p}, s_z)_1, (\mathbf{p}, s_z)_2, \dots$ bezeichnet die möglichen Werte der 1-Teilchen-Quantenzahlen.

* Im Gegensatz zu Bosonen existiert keine Obergrenze für μ .

– Für die Mittelwerte der Besetzungszahlen ergibt sich

$$\begin{aligned} \overline{n_{(\mathbf{p}, s_z)_j}} &= \frac{1}{Y(T, V, \mu)} \sum_r n_{(\mathbf{p}, s_z)_j} e^{-\beta(E_r - \mu N_r)} = \\ &= \frac{1}{Y(T, V, \mu)} \left(\sum_{n_{(\mathbf{p}, s_z)_1}=0}^1 \dots \right) \dots \left(\sum_{n_{(\mathbf{p}, s_z)_j}=0}^1 n_{(\mathbf{p}, s_z)_j} e^{-\beta(\epsilon_{(\mathbf{p}, s_z)_j} - \mu)n_{(\mathbf{p}, s_z)_j}} \right) \dots = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{Y(T, V, \mu)} \left(1 + e^{-\beta(\epsilon_{(\mathbf{p}, s_z)_1} - \mu)} \right) \dots e^{-\beta(\epsilon_{(\mathbf{p}, s_z)_j} - \mu)} \dots = \frac{e^{-\beta(\epsilon_{(\mathbf{p}, s_z)_j} - \mu)}}{1 + e^{-\beta(\epsilon_{(\mathbf{p}, s_z)_j} - \mu)}} = \\
&= \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_{(\mathbf{p}, s_z)_j} - \mu)} + 1}. \tag{210}
\end{aligned}$$

(210) nennt man **Fermi-Dirac-Verteilung** (siehe Abbildung). Wie bereits erwähnt, gibt es im Gegensatz zur Bose-Einstein-Verteilung keine Obergrenze für das chemische Potential, da jeder 1-Teilchen-Zustand aufgrund der vollständigen Antisymmetrie höchstens einfach besetzt sein kann. Eine Untergrenze für das chemische Potential existiert ebenfalls nicht, d.h. es sind beliebig negative Werte erlaubt.

- Die Mittelwerte der Energie und der Teilchenzahl ergeben sich direkt aus den Mittelwerten der Besetzungszahlen,

$$E = \sum_{(\mathbf{p}, s_z)} \overline{n_{(\mathbf{p}, s_z)}} \epsilon_{(\mathbf{p}, s_z)} \quad , \quad N = \sum_{(\mathbf{p}, s_z)} \overline{n_{(\mathbf{p}, s_z)}}. \tag{211}$$

Diese Ergebnisse erhält man auch mit Hilfe der großkanonischen Zustandssumme (209) sowie (109) und (111).

- Druck: Überlegungen und Ergebnisse sind identisch zu denen für Bosonen, d.h. es gilt ebenfalls (207).

3.2.3 Quantenkorrekturen verdünnter idealer Gase

- In diesem Abschnitt wird für verdünnte ideale Gase die führende Ordnung der Quantenkorrekturen aufgrund der physikalisch korrekten Behandlung ununterscheidbarer Bosonen bzw. Fermionen berechnet. Die berechneten Korrekturen sind keine Konsequenz des Übergangs von klassischer Physik (= Newtonsche Bewegungsgleichungen) zur Quantenmechanik (= Schrödinger-Gleichung), wie aus Kapitel 1 und den zugehörigen Hausaufgaben ersichtlich ist (klassische Physik und Quantenmechanik führen zu identischen Zustandsgleichungen für das ideale Gas).
- Betrachte im Folgenden nicht-relativistische 1-Teilchen-Energien $\epsilon_{\mathbf{p}} = \mathbf{p}^2/2m$ bzw. $\epsilon_{(\mathbf{p}, s_z)} = \mathbf{p}^2/2m$ gemäß (192) sowohl für Bosonen als auch für Fermionen.
- Außerdem soll

$$e^{\beta\mu} \ll 1 \tag{212}$$

gelten.

- Dies erfordert $\mu < 0$ sowie $\beta|\mu| \gg 1$.
- Da $\beta = 1/k_B T$, könnte man vermuten, dass $\beta|\mu| \gg 1$ geringen Temperaturen und geringen Teilchendichten entspricht. Dies ist nicht korrekt.
- Weiter unten (220) und folgender Text) wird gezeigt, dass in führender Ordnung $e^{\beta\mu} \propto 1/T^{3/2}v$, wobei $v = V/N$ das Volumen pro Teilchen (= inverse Teilchendichte) bezeichnet. Damit impliziert $e^{\beta\mu} \ll 1$ hohe Temperaturen und geringe Teilchendichten.

- Quantenkorrekturen können damit Ordnung für Ordnung im kleinen Parameter $e^{\beta\mu}$ berechnet werden.
- Logarithmus der großkanonischen Zustandssumme:

– Bosonen:

$$\begin{aligned}\ln(Y(T, V, \mu)) &= \ln \left(\prod_{\mathbf{p}} \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_{\mathbf{p}} - \mu)}} \right) = - \sum_{\mathbf{p}} \ln \left(1 - e^{-\beta\epsilon_{\mathbf{p}}} e^{\beta\mu} \right) = \\ &= \sum_{\mathbf{p}} \left(e^{-\beta\epsilon_{\mathbf{p}}} e^{\beta\mu} + \frac{1}{2} e^{-2\beta\epsilon_{\mathbf{p}}} (e^{\beta\mu})^2 + \mathcal{O}((e^{\beta\mu})^3) \right)\end{aligned}\quad (213)$$

($\ln(1+x) = x - x^2/2 + \mathcal{O}(x^3)$ wurde verwendet).

– Fermionen:

$$\begin{aligned}\ln(Y(T, V, \mu)) &= \ln \left(\prod_{\mathbf{p}, s_z} \left(1 + e^{-\beta(\epsilon_{(\mathbf{p}, s_z)} - \mu)} \right) \right) = 2 \sum_{\mathbf{p}} \ln \left(1 + e^{-\beta\epsilon_{\mathbf{p}}} e^{\beta\mu} \right) = \\ &= 2 \sum_{\mathbf{p}} \left(e^{-\beta\epsilon_{\mathbf{p}}} e^{\beta\mu} - \frac{1}{2} e^{-2\beta\epsilon_{\mathbf{p}}} (e^{\beta\mu})^2 + \mathcal{O}((e^{\beta\mu})^3) \right)\end{aligned}\quad (214)$$

(da die 1-Teilchen-Energien spinunabhängig sind, wurde der Spinindex weggelassen, d.h. $\epsilon_{(\mathbf{p}, s_z)} \rightarrow \epsilon_{\mathbf{p}}$).

– Da die quantisierten Impulse $p_j = (\pi\hbar/L_j)n_j$ für makroskopische Boxen sehr dicht liegen, kann $\sum_{\mathbf{p}}$ durch das Integral $(V/(2\pi\hbar)^3) \int d^3p$ ersetzt werden (siehe auch Abschnitt 1.7, in dem ähnlich vorgegangen wurde).

– Ordnung $e^{\beta\mu}$ (führende Ordnung):

$$\sum_{\mathbf{p}} e^{-\beta\epsilon_{\mathbf{p}}} e^{\beta\mu} = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \left(\int d^3p e^{-\beta\mathbf{p}^2/2m} \right) e^{\beta\mu} = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} e^{\beta\mu} = \frac{V}{\lambda^3} e^{\beta\mu}.\quad (215)$$

Hier wurde die sogenannte **thermische Wellenlänge** λ eingeführt, die der Wellenlänge eines quantenmechanischen Teilchens mit Energie $\pi k_B T$ entspricht,

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{|\mathbf{p}|} = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2mE}} = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2\pi m k_B T}},\quad (216)$$

d.h. $\lambda \propto 1/\sqrt{T}$.

– Ordnung $(e^{\beta\mu})^2$ (Quantenkorrekturen):

$$\begin{aligned}\sum_{\mathbf{p}} \frac{1}{2} e^{-2\beta\epsilon_{\mathbf{p}}} (e^{\beta\mu})^2 &= \frac{V}{2(2\pi\hbar)^3} \left(\int d^3p e^{-\beta\mathbf{p}^2/m} \right) (e^{\beta\mu})^2 = \\ &= \frac{V}{2(2\pi\hbar)^3} \left(\frac{2\pi m}{2\beta} \right)^{3/2} (e^{\beta\mu})^2 = \frac{1}{2^{5/2}} \frac{V}{\lambda^3} (e^{\beta\mu})^2.\end{aligned}\quad (217)$$

– Insgesamt:

$$\ln(Y(T, V, \mu)) = (2s+1) \frac{V}{\lambda^3} \left(e^{\beta\mu} \pm \frac{1}{2^{5/2}} (e^{\beta\mu})^2 \right) + \mathcal{O}((e^{\beta\mu})^3),\quad (218)$$

wobei $\pm \equiv +$ für Bosonen und $\pm \equiv -$ für Fermionen. Außerdem wurde das Ergebnis geradlinig auf beliebigen Spin s erweitert (s ist ganzzahlig für Bosonen und halbzahlig für Fermionen).

- Thermische Zustandsgleichung:

- Zunächst N berechnen:

$$\begin{aligned} N &= k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \ln(Y(T, V, \mu)) = (2s + 1) \frac{V}{\lambda^3} \left(e^{\beta\mu} \pm \frac{2}{2^{5/2}} (e^{\beta\mu})^2 \right) + \mathcal{O}((e^{\beta\mu})^3) = \\ &= \ln(Y(T, V, \mu)) \pm (2s + 1) \frac{V}{\lambda^3} \frac{1}{2^{5/2}} (e^{\beta\mu})^2 + \mathcal{O}((e^{\beta\mu})^3). \end{aligned} \quad (219)$$

- Daraus lässt sich

$$(2s + 1) \frac{V}{\lambda^3} e^{\beta\mu} = N + \mathcal{O}((e^{\beta\mu})^2) \quad (220)$$

ablesen. Als Nebenprodukt folgt die eingangs behauptete Beziehung $e^{\beta\mu} \approx N\lambda^3/(2s + 1)V \propto 1/T^{3/2}v$, mit der verdeutlicht wurde, dass die Näherung dieses Abschnitts für hohe Temperaturen und geringe Teilchendichten geeignet sind.

***** 17. Januar 2023 (22. Vorlesung) *****

- Umstellen von (219) und Einsetzen von (220) (damit hängt $\ln(Y)$ nicht mehr von μ , stattdessen aber von N ab):

$$\begin{aligned} \ln(Y(T, V, \mu)) &= N \mp (2s + 1) \frac{V}{\lambda^3} \frac{1}{2^{5/2}} (e^{\beta\mu})^2 + \mathcal{O}((e^{\beta\mu})^3) = \\ &= N \left(1 \mp \frac{\lambda^3}{2^{5/2}(2s + 1)v} \right) + \mathcal{O}((e^{\beta\mu})^3). \end{aligned} \quad (221)$$

- Dann P berechnen und (221) einsetzen:

$$\begin{aligned} P &= k_B T \frac{\partial}{\partial V} \ln(Y(T, V, \mu)) = \frac{k_B T}{V} \ln(Y(T, V, \mu)) \approx \frac{N k_B T}{V} \left(1 \mp \frac{\lambda^3}{2^{5/2}(2s + 1)v} \right) = \\ &= \frac{N k_B T}{V} \left(1 + \frac{B_{\text{qm}}(T)}{v} \right) \end{aligned} \quad (222)$$

(für die Berechnung der partiellen Ableitung $\partial/\partial V$ wurde (218) verwendet). Dabei wurden die **quantenmechanischen Virialkoeffizienten** definiert,

$$B_{\text{qm}}(T) = -\frac{\lambda^3}{2^{5/2}} \quad (\text{für Spin-0-Bosonen}) \quad (223)$$

$$B_{\text{qm}}(T) = +\frac{\lambda^3}{2^{7/2}} \quad (\text{für Spin-1/2-Fermionen}) \quad (224)$$

(Virialgleichungen sind Erweiterungen der Gasgleichungen durch eine Reihenentwicklung nach Potenzen von $1/V$; die dabei auftretenden Koeffizienten nennt man Virialkoeffizienten; siehe auch [4]).

- Interpretation: Bei vorgegebenem T , V und N weist ein ideales Bose-Gas einen geringeren Druck als ein ideales Fermi-Gas auf.

- Kalorische Zustandsgleichung:

- Die kalorische Zustandsgleichung ergibt sich aus (207) und (222),

$$E = \frac{3PV}{2} \approx \frac{3Nk_B T}{2} \left(1 + \frac{B_{\text{qm}}(T)}{v} \right). \quad (225)$$

- Interpretation: Bei vorgegebenem T , V und N weist ein ideales Bose-Gas eine geringere Energie als ein ideales Fermi-Gas auf.

- Abschließende Bemerkungen:

- Die betrachteten Korrekturen werden groß bei niedrigen Temperaturen. Dann sind die Näherungen dieses Abschnitts, d.h. die Entwicklungen in führender Ordnung, nicht mehr gültig. Ab welchen Temperaturen $T \lesssim T'$ dies zu erwarten ist, kann mit (220) abgeschätzt werden,

$$1 \approx e^{\beta'\mu} \approx \frac{N\lambda^3}{(2s+1)V} = \frac{(2\pi)^{3/2}\hbar^3}{(2s+1)m^{3/2}(k_B T')^{3/2}v}$$

$$\rightarrow k_B T' \approx \frac{2\pi\hbar^2}{(2s+1)^{2/3}mv^{2/3}} = \mathcal{O}\left(\frac{\hbar^2}{mv^{2/3}}\right). \quad (226)$$

- * Für Luft $T' \approx 0.1$ K. Bei solchen Temperaturen befindet sich Luft in festem Zustand.
- * Für Helium $T' \approx 1$ K. Helium ist bei solchen Temperaturen zumindest noch flüssig. Im Bereich von $T \approx 2$ K beobachtet man drastische Unterschiede zwischen flüssigem ^3He (Fermionen) und ^4He (Bosonen).
- * Für z.B. ein Elektronengas liegt die Temperatur T' aufgrund der geringeren Masse von Elektronen viel höher (Faktor $\mathcal{O}(10^4)$). Die hier berechneten Quantenkorrekturen sind daher i.d.R. nicht brauchbar, vollständige näherungsfreie Rechnungen sind stattdessen erforderlich.
- Für reale Gase aus Atomen und Molekülen sind die Korrekturen aufgrund der Kräfte zwischen Atomen und Molekülen viel stärker und die hier berechneten quantenmechanischen Korrekturen sind fast immer vernachlässigbar.
- Eine ausführlichere Diskussion findet sich z.B. in [1], Kapitel 30.

3.2.4 Ideales Bose-Gas, Bose-Einstein-Kondensation

- In diesem Abschnitt wird erneut das ideale Bose-Gas betrachtet. Im Gegensatz zum vorausgegangenen Abschnitt 3.2.3 werden aber nicht nur Quantenkorrekturen berechnet, sondern es wird eine näherungsfreie Rechnung ausgeführt, die für beliebige Temperaturen gilt. Dies führt auf ein interessantes physikalisches Phänomen, die sogenannte Bose-Einstein-Kondensation.
- Ausgangspunkt:
 - Ideales Gas nicht-relativistischer Spin-0-Bosonen mit 1-Teilchen-Energien $\epsilon_{\mathbf{p}} = \mathbf{p}^2/2m$ gemäß (192).

- Makroskopisches aber endliches Volumen. Damit ist der Impuls des des 1-Teilchen-Grundzustands $\mathbf{p} \approx 0$ und seine Energie $\epsilon_0 \approx 0$. Außerdem sind die Impulse der 1-Teilchen-Zustände diskret. Insbesondere ist die Energiedifferenz des 1-Teilchen-Grundzustands zu den nächsten angeregten 1-Teilchen-Zuständen klein aber endlich, z.B. für eine kubische Box $\Delta\epsilon = \pi\hbar/L$ ⁵.
- Die genaue Form und Größe des Volumens ist nicht von Bedeutung. Der relevante fest vorgegebene Parameter ist stattdessen die Teilchendichte $1/v = N/V$.

***** 19. Januar 2023 (23. Vorlesung) *****

- Teilchenzahl:

- Den Startpunkt bilden (201) und (202):

$$N = \sum_{\mathbf{p}} \bar{n}_{\mathbf{p}} = \sum_{\mathbf{p}} \frac{e^{-\beta(\epsilon_{\mathbf{p}} - \mu)}}{1 - e^{-\beta(\epsilon_{\mathbf{p}} - \mu)}}. \quad (227)$$

- Teilchenzahl, Fall $\mu < 0$:

- $\mu < 0$ entspricht der in Abschnitt 3.2.2 diskutierten physikalischen Einschränkung für das chemische Potential von Bosonen.
- Fortsetzung von (227):

$$N = \sum_{\mathbf{p}} \sum_{l=1}^{\infty} \left(e^{-\beta(\epsilon_{\mathbf{p}} - \mu)} \right)^l = \sum_{l=1}^{\infty} e^{\beta\mu l} \sum_{\mathbf{p}} e^{-\beta\epsilon_{\mathbf{p}} l} \quad (228)$$

(es wurde die geometrische Reihe $\sum_{n=0}^{\infty} q^n = 1/(1-q)$ verwendet).

- Für makroskopisches V liegen die Impulse \mathbf{p} sehr dicht. Damit kann $\sum_{\mathbf{p}}$ durch $(V/(2\pi\hbar)^3) \int d^3p$ ersetzt werden,

$$N = \sum_{l=1}^{\infty} e^{\beta\mu l} \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p e^{-\beta\mathbf{p}^2 l/2m} = \frac{V}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{e^{\beta\mu l}}{l^{3/2}} = \frac{V \text{Li}_{3/2}(e^{\beta\mu})}{\lambda^3} \quad (229)$$

(es wurde die in (216) definierte thermische Wellenlänge $\lambda = 2\pi\hbar/\sqrt{2\pi m k_B T}$ eingesetzt), wobei

$$\text{Li}_{\nu}(z) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^{\nu}} \quad (230)$$

der **Polylogarithmus** ist [5] (für $\nu = 1$ entspricht der Polylogarithmus dem gewöhnlichen Logarithmus, $\text{Li}_1(z) = -\ln(1-z)$; für $z = 1$ entspricht der Polylogarithmus der **Riemannschen Zetafunktion** [6], $\text{Li}_{\nu}(1) = \zeta(\nu)$).

⁵Im weiteren Verlauf dieses Abschnitts wird für den 1-Teilchen-Grundzustand $\mathbf{p} = 0$ und $\epsilon_0 = 0$ verwendet, was unendlichem Volumen entspricht, aber gleichzeitig von diskreten Impulsen und einer endlichen Energiedifferenz $\Delta\epsilon$ ausgegangen, was endlichem (eventuell sehr großem) Volumen entspricht. Dieses Vorgehen ist nicht ganz korrekt, vereinfacht aber die Illustration der konzeptionell schwierigen Bose-Einstein-Kondensation.

– Division von (229) durch N liefert

$$1 = \frac{v \text{Li}_{3/2}(e^{\mu/k_B T})}{(\lambda(T))^3}, \quad (231)$$

eine Beziehung zwischen den Zustandsgrößen T , v (inverse Teilchendichte) und μ . Diese Beziehung kann durch Umstellen in die Form $\mu(T, v)$ gebracht werden.

– Diskussion von $\mu(T, v)$ für fest vorgegebenes v :

* Grenzfall $T \rightarrow \infty$:

$1/(\lambda(T))^3 \propto T^{3/2} \rightarrow \infty$, damit $\text{Li}_{3/2}(e^{\mu/k_B T}) \rightarrow 0$, damit $e^{\mu/k_B T} \rightarrow 0$ (ersichtlich aus (230)) und damit $\mu \rightarrow -\infty$.

* Abnehmendes T (ausgehend von sehr großem T):

$\text{Li}_{3/2}(e^{\mu/k_B T})$ nimmt zu, damit nimmt $e^{\mu/k_B T}$ zu (ersichtlich aus (230)), damit nimmt $|\mu|/k_B T$ ab und damit nimmt $|\mu|$ ab (d.h. μ bewegt sich in Richtung betragsmäßig kleinerer negativer Zahlen).

* Der hier betrachtete Fall $\mu < 0$ entspricht $e^{\beta\mu} < 1$. Die Temperatur im Grenzfall $\mu \rightarrow 0^-$ wird mit T_c bezeichnet (Index c für “critical”; siehe Diskussion unten), d.h. $\lim_{T \rightarrow T_c^+} \mu = 0^-$. Für diese kritische Temperatur gilt gemäß (231)

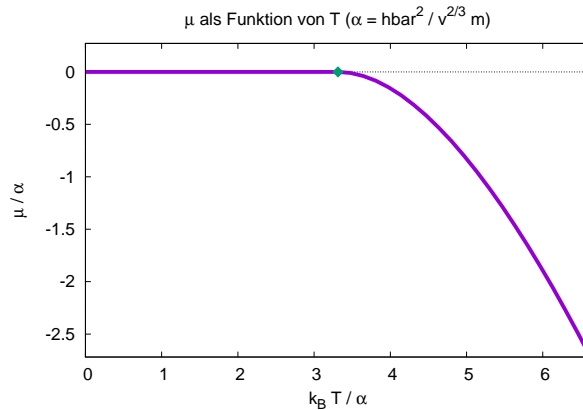
$$1 = \frac{v \text{Li}_{3/2}(1)}{(\lambda(T_c))^3} = \frac{v \zeta(3/2)}{(\lambda(T_c))^3} \quad (232)$$

bzw.

$$k_B T_c = \frac{2\pi\hbar^2}{(\zeta(3/2))^{2/3} m v^{2/3}}. \quad (233)$$

Die Riemannschen Zetafunktion kann numerisch berechnet werden (z.B. online mit Hilfe von `WolframAlpha` [7]), $\zeta(3/2) = 2.6123\dots$

* Damit ist die Beziehung zwischen chemischem Potential $-\infty < \mu < 0$ und Temperatur $T_c < T < +\infty$ hergestellt. Die Temperatur kann aber auch kleinere Werte $0 \leq T \leq T_c$ annehmen. Dies entspricht dem Fall $\mu = 0$ (der weiter oben diskutierten Obergrenze für das chemische Potential für Bosonen), der im Folgenden untersucht und erläutert wird.



• Teilchenzahl, Fall $\mu = 0$:

- Für den 1-Teilchen-Grundzustand mit $\mathbf{p} = 0$ und $\epsilon_0 = 0$ darf für $\mu = 0$ in (227) die geometrische Reihe nicht eingesetzt werden, d.h. der Übergang von (227) zu (228) ist für $\mu = 0$ nicht zulässig.
- Auch die Ersetzung von $\sum_{\mathbf{p}}$ durch $(V/(2\pi\hbar)^3) \int d^3p$ in (227) ist für $\mu = 0$ nicht erlaubt:

* Grund ist der Beitrag des 1-Teilchen-Grundzustands, d.h. des $\mathbf{p} = 0$ -Terms, zu $\sum_{\mathbf{p}} \dots$ in (227).

* Für kleine \mathbf{p} gilt

$$\bar{n}_{\mathbf{p}} = \frac{e^{-\beta\epsilon_{\mathbf{p}}}}{1 - e^{-\beta\epsilon_{\mathbf{p}}}} = \frac{e^{-\beta\mathbf{p}^2/2m}}{1 - e^{-\beta\mathbf{p}^2/2m}} \approx \frac{1}{\beta\mathbf{p}^2/2m} \quad (234)$$

(folgt aus einer Taylor-Entwicklung im kleinen Parameter $\beta\mathbf{p}^2/2m$).

* Der $\mathbf{p} = 0$ -Term in $\sum_{\mathbf{p}} \dots$ in (227) liefert damit einen unendlichen Beitrag.

* Ersetzt man $\sum_{\mathbf{p}}$ jedoch durch $(V/(2\pi\hbar)^3) \int d^3p$ ist der Beitrag im Bereich $\mathbf{p} = 0$ endlich,

$$\frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int_{|\mathbf{p}| < \epsilon} d^3p \frac{e^{-\beta\epsilon_{\mathbf{p}}}}{1 - e^{-\beta\epsilon_{\mathbf{p}}}} \approx \frac{4\pi V}{(2\pi\hbar)^3} \underbrace{\int_0^\epsilon dp p^2 \frac{1}{\beta p^2/2m}}_{=2m\epsilon/\beta} = \text{endlich} \quad (235)$$

(anschaulich: die Unendlichkeit $\propto 1/p^2$ tritt nur am Punkt $\mathbf{p} = 0$ auf, der verschwindend geringes Volumen aufweist; die Unendlichkeit wird durch die Jacobi-Determinante $\propto p^2$ gerade kompensiert und liefert damit nur einen endlichen Beitrag). Die Ersetzung ist damit offensichtlich unzulässig.

- N kann aber ähnlich wie im Fall $\mu < 0$ behandelt werden, wenn der problematische $\mathbf{p} = 0$ -Term aus der Summe entfernt wird:

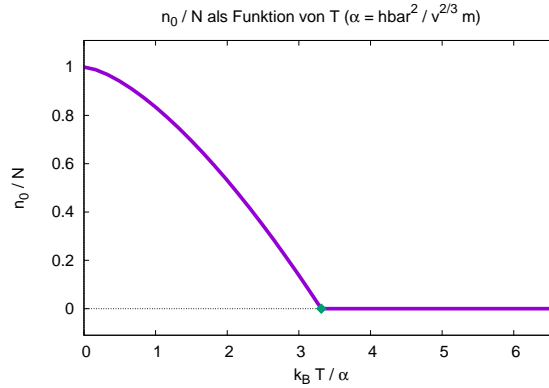
$$\begin{aligned} N &= \bar{n}_0 + \sum_{\mathbf{p} \neq 0} \sum_{l=1}^{\infty} \left(e^{-\beta\epsilon_{\mathbf{p}}} \right)^l = \bar{n}_0 + \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{\mathbf{p} \neq 0} e^{-\beta\epsilon_{\mathbf{p}} l} = \\ &= \bar{n}_0 + \sum_{l=1}^{\infty} \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p e^{-\beta\mathbf{p}^2 l/2m} = \bar{n}_0 + \frac{V\zeta(3/2)}{\lambda^3} \end{aligned} \quad (236)$$

(die Ersetzung von $\sum_{\mathbf{p} \neq 0}$ durch $(V/(2\pi\hbar)^3) \int d^3p$ ist weiterhin zulässig, da der Integrand im Bereich $\mathbf{p} = 0$ nur einen endlichen Beitrag liefert, der relativ betrachtet für makroskopisches V verschwindend gering ist).

- Einsetzen von (232) in (236):

$$\begin{aligned} N &= \bar{n}_0 + N \frac{(\lambda(T_c))^3}{\lambda^3} = \bar{n}_0 + N \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \\ \rightarrow \quad \bar{n}_0 &= N \left(1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \right). \end{aligned} \quad (237)$$

Diese Gleichung stellt eine Beziehung zwischen der Temperatur T im Bereich $0 \leq T \leq T_c$ und dem Prozentsatz der Teilchen im 1-Teilchen-Grundzustand her.



- Zum Vergleich: Für $T > T_c$ und damit $\mu < 0$ sind die Mittelwerte der Besetzungszahlen des 1-Teilchen-Grundzustands und der in der Nähe liegenden angeregten Zustände von gleicher Größenordnung (siehe (201) und die entsprechende Abbildung in Abschnitt 3.2.2); da die die Besetzungszahlen charakterisierenden Impulse im makroskopischen Volumen sehr dicht liegen folgt $\bar{n}_0/N \approx 0$

- Zusammenfassung der wesentlichen Ergebnisse bisher:

- Chemisches Potential bei vorgegebener Teilchendichte (oder vorgegebener Teilchenzahl und vorgegebenem Volumen) $1/v = N/V$:

$$\mu = \begin{cases} 0 & \text{für } T \leq T_c \\ \text{Lösung von (231)} & \text{für } T \geq T_c \end{cases} \quad (238)$$

(siehe auch Abbildung oben). T_c ist durch (233) festgelegt.

- Prozentsatz der Teilchen im 1-Teilchen-Grundzustand:

$$\frac{\bar{n}_0}{N} = \begin{cases} 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} & \text{für } T \leq T_c \\ 0 & \text{für } T \geq T_c \end{cases} \quad (239)$$

(siehe auch Abbildung oben).

- Für $T < T_c$ kommt es zu einer Anhäufung der Teilchen im 1-Teilchen-Grundzustand, während alle weiteren 1-Teilchen-Zustände (auch sehr nahe gelegene Anregungen) vergleichsweise dünn besetzt bleiben. Dieses Phänomen wird als **Bose-Einstein-Kondensation** bezeichnet. Bei $T = 0$ befinden sich alle Teilchen im 1-Teilchen-Grundzustand, d.h. $\bar{n}_0 = N$ (wie erwartet und nicht speziell, lediglich ein Cross-Check).
- Da sich das qualitative Verhalten des Systems bei Überschreiten bzw. Unterschreiten der kritischen Temperatur T_c schlagartig verändert, spricht man von einem **Phasenübergang**. Phasenübergänge werden in Kapitel 4 ausführlich diskutiert.

- Energie:

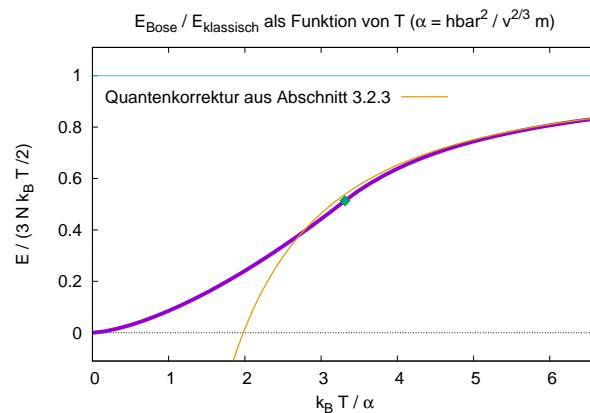
- Startpunkt ist

$$E = \sum_{\mathbf{p}} \epsilon_{\mathbf{p}} \bar{n}_{\mathbf{p}}. \quad (240)$$

- Die Rechnung ist geradlinig und unterscheidet sich nicht für $T \leq T_c$ und für $T \geq T_c$ (siehe Hausaufgabe).
- Ergebnis:

$$\frac{E}{N} = \frac{3k_B T}{2} \frac{\text{Li}_{5/2}(e^{\mu(T,v)/k_B T})v}{(\lambda(T))^3}. \quad (241)$$

Für hohe Temperaturen reduziert sich dieser Ausdruck auf $E/N \approx 3k_B T/2$, entspricht also dem für das klassische ideale Gas (siehe Hausaufgabe). Für $T \gtrsim T_c$ ist (241) den in Abschnitt 3.2.3 berechneten Quantenkorrekturen (225) sehr ähnlich.



***** 24. Januar 2023 (24. Vorlesung) *****

- Druck:

- Gemäß (207) ergibt sich

$$P = \frac{2E}{3V} = k_B T \frac{\text{Li}_{5/2}(e^{\mu(T,v)/k_B T})}{(\lambda(T))^3}. \quad (242)$$

Da die Teilchen im 1-Teilchen-Grundzustand aufgrund von $\epsilon_0 = 0$ nicht zur Energie beitragen, liefern sie auch keinen Beitrag zum Druck. Daher spricht man von “kondensierten Teilchen” bzw. von “Bose-Einstein-Kondensation”, in Analogie zur Kondensation beim Phasenübergang gasförmig zu flüssig, bei dem Teilchen im flüssigen Aggregatzustand nicht zum Druck beitragen.

- Spezifische Wärme:

- Die spezifische Wärme (= Wärmekapazität pro Teilchen) kann mit (129) berechnet werden,

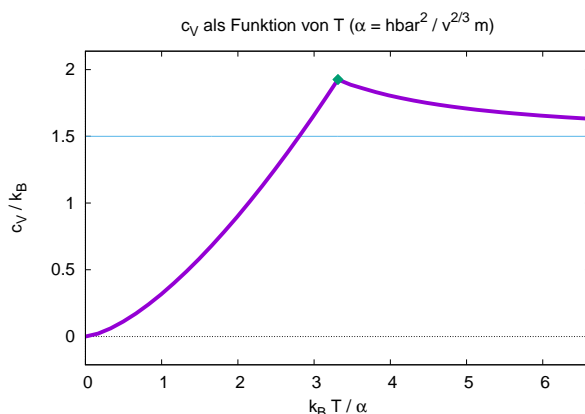
$$c_V = \frac{C_V}{N} = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N}. \quad (243)$$

- Die Rechnung ist geradlinig, sowohl für $T \leq T_c$ als auch für $T \geq T_c$ (empfiehlt sich als Hausaufgabe).

– Ergebnis:

$$\frac{c_V}{k_B} = \begin{cases} \frac{15\zeta(5/2)}{4\zeta(3/2)} \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} & \text{für } T \leq T_c \\ \frac{15\text{Li}_{5/2}(e^{\mu(T,v)/k_B T})}{4\text{Li}_{3/2}(e^{\mu(T,v)/k_B T})} - \frac{9\text{Li}_{3/2}(e^{\mu(T,v)/k_B T})}{4\text{Li}_{1/2}(e^{\mu(T,v)/k_B T})} & \text{für } T \geq T_c \end{cases} \quad (244)$$

($\zeta(3/2) = 2.6123\dots$, $\zeta(5/2) = 1.3415\dots$). Für Temperaturen $T \leq T_c$ deutet das Ergebnis an, dass nur die nicht-kondensierten Teilchen zur Wärmekapazität beitragen. Für hohe Temperaturen reduziert sich dieser Ausdruck auf $c_V/k_B = 3/2$, entspricht also dem für das klassische ideale Gas ([der Nachweis dieser Aussage ist Hausaufgabe](#)). Der Knick von c_V bei $T = T_c$ bzw. die Unstetigkeit der Ableitung von c_V bezüglich T zeigen den Phasenübergang an.



- Das in diesem Abschnitt studierte ideale Bose-Gas und die dabei auftretende Bose-Einstein-Kondensation weisen starke Ähnlichkeit mit dem bei flüssigem ^4He beobachteten λ -Übergang auf. Unterhalb von $T_c \approx 2.17\text{K}$ ist ^4He suprafluid (man bezeichnet es als Helium II), wohingegen oberhalb von T_c diese Eigenschaft nicht vorliegt (dort bezeichnet man es als Helium I). Eine ausführliche Darstellung findet sich z.B. in [1], Kapitel 38.

3.2.5 Ideales Fermi-Gas

- In diesem Abschnitt wird erneut das ideale Fermi-Gas betrachtet. Im Gegensatz zu Abschnitt 3.2.3 werden aber nicht Quantenkorrekturen für hohe Temperaturen und geringe Teilchendichten berechnet, sondern es werden vorwiegend niedrige Temperaturen studiert.
- Ausgangspunkt:
 - Ideales Gas nicht-relativistischer Spin-1/2-Fermionen mit 1-Teilchen-Energien $\epsilon_{(\mathbf{p},s_z)} = \epsilon_{\mathbf{p}} = \mathbf{p}^2/2m$ gemäß (192).
 - Makroskopisches aber endliches Volumen (d.h. Startpunkte sind Summen über die diskreten Impulse der Zustände, nicht Impulsintegrale).
 - Die genaue Form und Größe des Volumens ist nicht von Bedeutung. Der relevante fest vorgegebene Parameter ist stattdessen die Teilchendichte $1/v = N/V$.

- Vorgehen ähnlich wie beim idealen Bose-Gase in Abschnitt 3.2.4, d.h. zunächst $\mu(T, v)$ bestimmen, dann weitere Größen ausrechnen und $\mu(T, v)$ einsetzen, um μ zu eliminieren und diese Größen als Funktionen der Temperatur T und der inversen Teilchendichte v zu erhalten.
- Die Summe über alle Impulse, z.B. in (211), kann bei einem makroskopischen Volumen wieder durch ein Integral ersetzt werden. Für die folgenden Überlegungen ist außerdem der Übergang von $p = |\mathbf{p}|$ zu $\epsilon = \epsilon_{\mathbf{p}} = \mathbf{p}^2/2m$ zweckmäßig. Damit gilt

$$\begin{aligned} \sum_{(\mathbf{p}, s_z)} \dots &= \frac{2V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p \dots = \frac{V}{\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty dp p^2 \dots = \frac{\sqrt{2}m^{3/2}V}{\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty d\epsilon \sqrt{\epsilon} \dots = \\ &= N \int_0^\infty d\epsilon z(\epsilon) \dots \end{aligned} \quad (245)$$

($d\epsilon = (d\epsilon/dp)dp = (p/m)dp$ wurde verwendet), wobei die 1-Teilchen-Zustandsdichte

$$Nz(\epsilon) = \frac{\sqrt{2}m^{3/2}V}{\pi^2\hbar^3} \sqrt{\epsilon} \quad (246)$$

(Anzahl der 1-Teilchen-Zustände pro Energieintervall) eingeführt wurde. Hier ist es zweckmäßig, den Faktor N separat zu schreiben, da die 1-Teilchen-Zustandsdichte Nz eine extensive Größe ist, die von der 1-Teilchen-Energie ϵ und dem Volumen V abhängt. Damit ist z eine intensive Größe, die von der 1-Teilchen-Energie ϵ und dem Volumen pro Teilchen (bzw. der inversen Teilchendichte) v abhängt. Im Folgenden wird $z = z(\epsilon, v)$, der einfachen Sprechweise wegen, ebenfalls als 1-Teilchen-Zustandsdichte oder einfach nur als Zustandsdichte bezeichnet.

- Auch wenn die Zustandsdichte für den betrachteten Fall gemäß (246) bekannt ist, ist es zweckmäßig die folgenden Rechnungen allgemein für eine nicht näher spezifizierte Zustandsdichte auszuführen (dies erlaubt das einfache Übertragen von Rechnungen auf weitere, im Rahmen dieser Vorlesung nicht betrachtete Systeme).
- (210) und (211) lauten damit

$$\overline{n(\epsilon)} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1} \quad , \quad \frac{E}{N} = \int_0^\infty d\epsilon z(\epsilon) \overline{n(\epsilon)} \epsilon \quad , \quad 1 = \int_0^\infty d\epsilon z(\epsilon) \overline{n(\epsilon)}. \quad (247)$$

***** 26. Januar 2023 (25. Vorlesung) *****

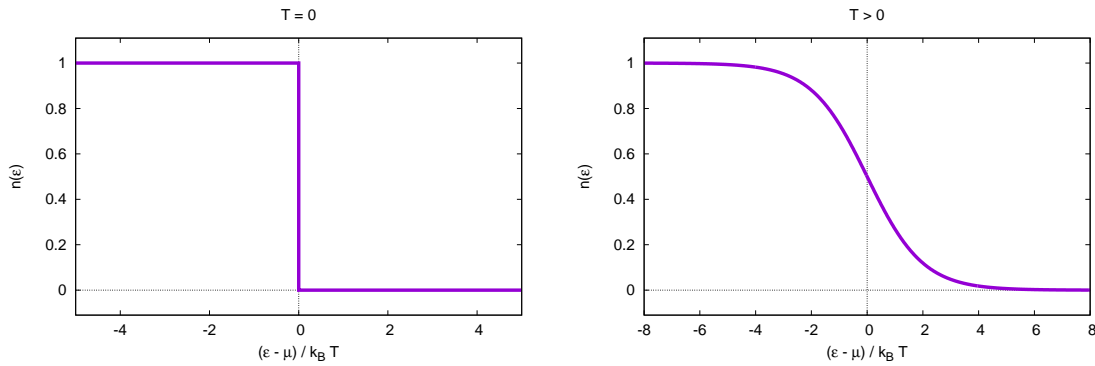
- Analog zum idealen Bose-Gas (siehe z.B. (231)) liefert die rechte Gleichung in (247) eine Beziehung zwischen den Zustandsgrößen T , v und μ , da $z(\epsilon) = z(\epsilon, v)$ und $\overline{n(\epsilon)} = \overline{n(\epsilon, T, \mu)}$. Nach Ausführung des ϵ -Integrals kann diese Beziehung durch Umstellen in die Form $\mu(T, v)$ gebracht werden, d.h. μ kann aus allen Gleichungen eliminiert und durch T und v ausgedrückt werden.
- Für $T = 0$ reduziert sich $\overline{n(\epsilon)}$ in (247) auf eine Stufenfunktion,

$$\overline{n(\epsilon)} = \Theta(\mu(T = 0, v) - \epsilon) \quad (\text{für } T = 0). \quad (248)$$

Man definiert

$$\epsilon_F = \frac{p_F^2}{2m} = \mu(T = 0, v). \quad (249)$$

ϵ_F wird als **Fermi-Energie** bezeichnet, p_F als **Fermi-Impuls**. Bei $T = 0$ sind alle 1-Teilchen-Zustände mit $\epsilon < \epsilon_F$ besetzt, alle 1-Teilchenzustände mit $\epsilon > \epsilon_F$ unbesetzt (dies entspricht dem Grundzustand des Vielteilchensystems). Man spricht auch von einem **Fermi-See**.



- Die Fermi-Energie bzw. der Fermi-Impuls kann für vorgegebene Teilchendichte $1/v$ und Zustandsdichte (246) mit (247) bis (249) berechnet werden:

$$\begin{aligned} 1 &= \int_0^\infty d\epsilon z(\epsilon) \overline{n(\epsilon)} = \int_0^\infty d\epsilon \frac{\sqrt{2}m^{3/2}v}{\pi^2\hbar^3} \sqrt{\epsilon} \Theta(\underbrace{\mu(T = 0, v)}_{=\epsilon_F} - \epsilon) = \frac{\sqrt{2}m^{3/2}v}{\pi^2\hbar^3} \int_0^{\epsilon_F} d\epsilon \sqrt{\epsilon} = \\ &= \frac{2\sqrt{2}m^{3/2}v}{3\pi^2\hbar^3} \epsilon_F^{3/2} \end{aligned} \quad (250)$$

$$\rightarrow \epsilon_F = \frac{(3\pi^2)^{2/3}\hbar^2}{2mv^{2/3}}, \quad p_F = \sqrt{2m\epsilon_F} = \frac{(3\pi^2)^{1/3}\hbar}{v^{1/3}}. \quad (251)$$

- Bei endlicher Temperatur ist die **Fermi-Kante** (die Stufe in (248)) aufgeweicht. Der Übergang von $\overline{n(\epsilon)} \approx 1$ zu $\overline{n(\epsilon)} \approx 0$ findet bei $\epsilon \approx \mu$ in einem Bereich weniger $k_B T$ statt. Für $k_B T \ll \epsilon_F$ gilt $\mu \approx \epsilon_F$ (siehe unten, z.B. (252) und (253) und zugehörige Abbildung), für $T \rightarrow \infty$ gilt $\mu \rightarrow -\infty$ (ergibt sich durch Einsetzen von z.B. (246) und der linken Gleichung in (247) in die rechte Gleichung in (247)).

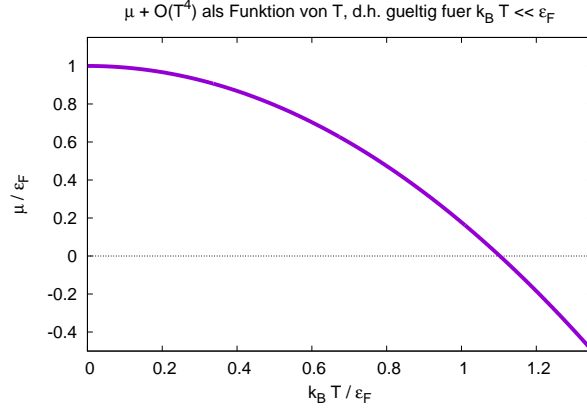
Niedrige Temperatur $k_B T \ll \epsilon_F$

- Die Fermi-Energie kann für viele Systeme abgeschätzt werden (siehe z.B. [1], Kapitel 32). Z.B. findet man für Elektronen im Leitungsband eines Metalls $\epsilon_F \approx k_B \times \mathcal{O}(10^5)$ K, womit der in diesem Unterabschnitt untersuchte Fall $k_B T \ll \epsilon_F$ für dieses System stets vorliegt.
- Mit der Sommerfeld-Technik (siehe Hausaufgabe) kann man für den Fall $k_B T \ll \epsilon_F$ folgende Beziehungen herleiten:

– Chemisches Potential (folgt aus rechter Gleichung in (247)):

$$\mu(T, v) = \epsilon_F - \frac{\pi^2 z'(\epsilon_F)}{6z(\epsilon_F)} (k_B T)^2 + \mathcal{O}(T^4) \quad (\text{allgemeines } z(\epsilon)) \quad (252)$$

$$\mu(T, v) = \epsilon_F \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^2 + \mathcal{O}(T^4) \right) \quad (z(\epsilon) \text{ gemäß (246)}). \quad (253)$$



– Energie (folgt aus mittlerer Gleichung in (247)):

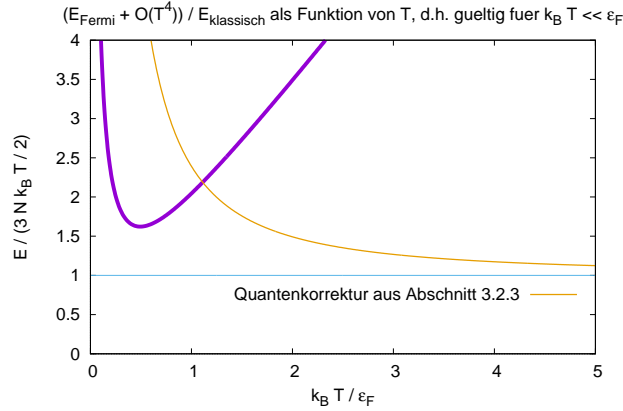
$$\frac{E}{N} = \frac{E_0}{N} + \frac{\pi^2 z(\epsilon_F)}{6} (k_B T)^2 + \mathcal{O}(T^4) \quad (\text{allgemeines } z(\epsilon)) \quad (254)$$

$$\frac{E}{N} = \frac{3\epsilon_F}{5} \left(1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^2 + \mathcal{O}(T^4) \right) \quad (z(\epsilon) \text{ gemäß (246)}) \quad (255)$$

(in (255) wurde $z(\epsilon) = 3\sqrt{\epsilon}/2\epsilon_F^{3/2}$ verwendet was aus (246) und (251) folgt) mit der Grundzustandsenergie E_0 , berechenbar mit dem Integral

$$\frac{E_0}{N} = \int_0^{\epsilon_F} d\epsilon z(\epsilon)\epsilon. \quad (256)$$

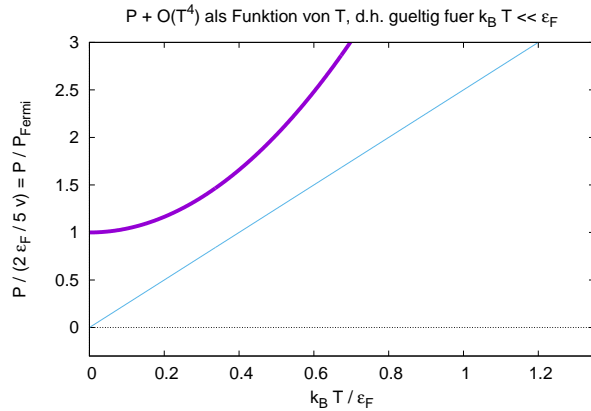
Es gibt keinen Temperaturbereich, für den die Tieftemperaturnäherung (255) und die Quantenkorrekturen für hohe Temperaturen (225) auch nur qualitativ übereinstimmen. Dies war zu erwarten, da der kleine Parameter für die Quantenkorrekturen $e^{\mu/k_B T}$ ist, was $\mu/k_B T \lesssim -1$ entspricht. Dies ist gemäß dem obigen Plot von μ aber frühestens für $k_B T \gtrsim 1.5 \times \epsilon_F$ zu erwarten, Temperaturen für die (255) längst keine gute Approximation mehr ist.



– Druck (folgt aus (207) und (255)):

$$P = \frac{2E}{3V} = \frac{2\epsilon_F}{5v} \left(1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^2 + \mathcal{O}(T^4) \right) \quad (z(\epsilon) \text{ gemäß (246)}). \quad (257)$$

Im Gegensatz zum klassischen idealen Gas, bei dem $P(T = 0) = 0$ gilt, weist der Druck des idealen Fermi-Gases auch bei $T = 0$ einen endlichen Wert auf, $P_{\text{Fermi}} = 2\epsilon_F/5v = (3\pi^2)^{2/3} \hbar^2/5mv^{5/3}$. Dieser sogenannte **Fermi-Druck** ist dafür verantwortlich, dass sich Festkörper und Flüssigkeiten nur sehr schwer komprimieren lassen. Er spielt auch bei verschiedenen Sternmodellen (weißer Zwerg, Neutronenstern) eine wichtige Rolle (siehe z.B. [1], Kapitel 32).

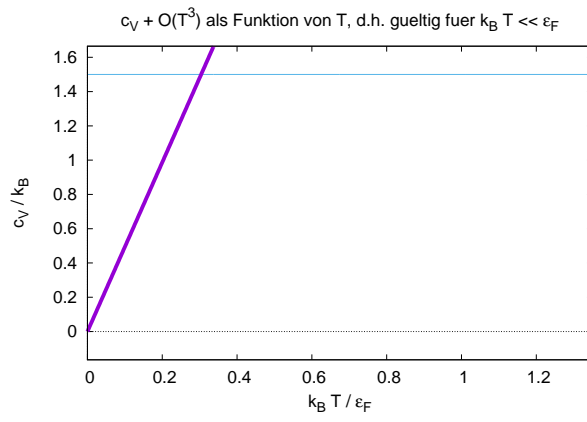


– Spezifische Wärme:

$$c_V = \frac{C_V}{N} = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{\pi^2 z(\epsilon_F)}{3} k_B^2 T + \mathcal{O}(T^3) \quad (\text{allgemeines } z(\epsilon)) \quad (258)$$

$$c_V = \frac{\pi^2}{2} k_B \frac{k_B T}{\epsilon_F} + \mathcal{O}(T^3) \quad (z(\epsilon) \text{ gemäß (246)}) \quad (259)$$

(in (255) wurde erneut $z(\epsilon) = 3\sqrt{\epsilon}/2\epsilon_F^{3/2}$ verwendet). Der Plot deutet an, dass die Tieftemperaturnäherungen dieses Abschnitts das tatsächliche Verhalten eines idealen Fermi-Gases bestenfalls bis $k_B T \approx 0.3 \times \epsilon_F$ halbwegs korrekt wiedergeben, da bei diesem Wert bereits das klassische Resultat überschritten wird.

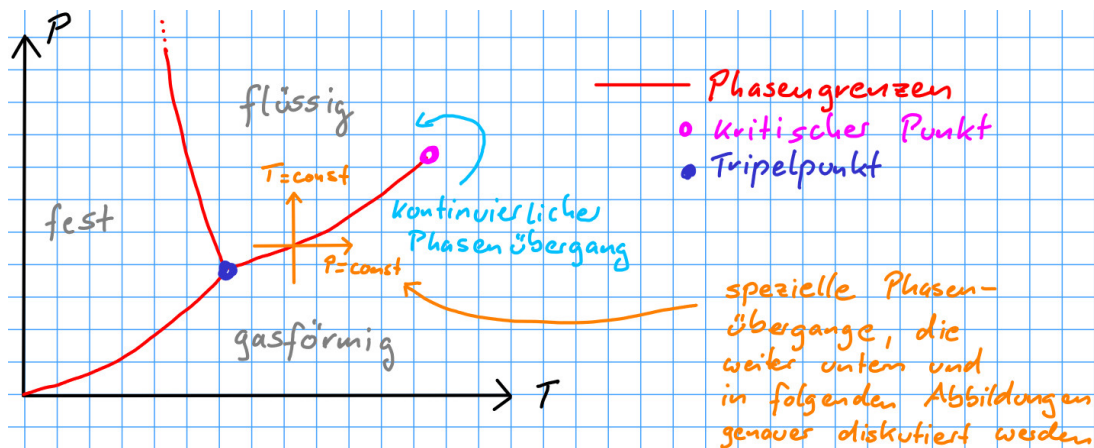


4 Phasenübergänge

- Phasenübergänge wurden teilweise bereits behandelt. Zum besseren Verständnis dieses Kapitels empfiehlt sich zunächst eine Wiederholung von Aufgabe 4 auf Aufgabenblatt 9 (Clausius-Clapeyron-Gleichung) und von Abschnitt 3.2.4 (Bose-Einstein-Kondensation).

4.1 Grundlagen, Klassifizierung

- Die folgende Diskussion bezieht sich auf homogene Stoffe, die aus einer einzigen Atom- oder Molekülsorte bestehen.
- Ein solcher Stoff kann, abhängig von den Werten der Zustandsvariablen, in verschiedenen **Phasen** vorliegen, z.B. als Festkörper, als Flüssigkeit, als Gas oder als Plasma (Ionen und Elektronen). Für spezielle Systeme gibt es weitere Phasen, z.B. beim Ferromagneten die paramagnetische und die ferromagnetische Phase (siehe Abschnitt 4.2) oder bei supraleitenden Materialien die normalleitende und die supraleitende Phase. Phasen unterscheiden sich durch ihr jeweils qualitativ verschiedenes Verhalten.
- Ziel dieses Kapitels ist es, Übergänge zwischen solchen Phasen zu verstehen und zu berechnen. **Phasenübergänge** treten auf, wenn man die Zustandsvariablen geeignet kontinuierlich verändert, z.B. die Temperatur oder den Druck erhöht oder erniedrigt.
- Häufig verwendet man T und P als Zustandsvariablen.
- Die Abbildung zeigt die typische Struktur von **Phasendiagrammen** in der T - P -Ebene, wobei es häufig noch weitere Unterteilungen, d.h. Phasen gibt. Es beschreibt z.B. grob die Phasenstruktur von Wasser (die gezeigte feste Phase ist bei Wasser allerdings noch weiter in verschiedene Phasen für Eis unterteilt).



- Ein Phasenübergang kann diskret oder kontinuierlich erfolgen.

- **Diskreter Phasenübergang:** Eine Linie im Phasendiagramm, eine sogenannte **Phasengrenze**, wird überschritten. Das Verhalten des Systems ändert sich dabei schlagartig.
 - **Kontinuierlicher Phasenübergang:** Es wird keine Phasengrenze überschritten. Das Verhalten des Systems ändert sich kontinuierlich.
 - Der Phasenübergang von flüssig zu gasförmig im gezeichneten Phasendiagramm kann sowohl diskret als auch kontinuierlich stattfinden.
 - Endet eine Phasengrenze, bezeichnet man den entsprechenden Punkt im Phasendiagramm als **kritischen Punkt**.
 - Auf einer Phasengrenze koexistieren die entsprechenden beiden Phasen.
 - Ein Punkt, an dem drei Phasengrenzen aufeinandertreffen, wird als **Tripelpunkt** bezeichnet. Dort koexistieren drei Phasen.
- Phasenübergänge wurden mit Methoden der Thermodynamik bereits teilweise in den [Hausaufgaben \(Aufgabenblatt 9, Aufgabe 4\)](#) diskutiert:

- Zustandsvariablen (T, P, N) .
- Zwei Phasen A und B , modelliert als zwei Teilsysteme bei vorgegebenem Druck P und vorgegebener Temperatur T , d.h. beide Teilsysteme sind an ein Wärme- und ein Volumenbad gekoppelt.
- Die jeweiligen chemischen Potentiale sind $\mu_A(P, T)$ bzw. $\mu_B(P, T)$ (diese können nicht von N_A bzw. N_B abhängen, da die Teilchenzahl die einzige extensive Zustandsvariable und das chemische Potential eine intensive Größe ist). Die Systeme können Teilchen austauschen, wobei die Gesamtzahl der Teilchen $N = N_A + N_B$ festgehalten ist. Im Gleichgewicht befinden sich alle N Teilchen in dem Teilsystem (d.h. in der Phase) mit dem geringeren chemischen Potential (bei gekoppelten Teilsystemen und ungleichen chemischen Potentialen werden solange Teilchen ausgetauscht, bis die chemischen Potentiale gleich sind; da im hier vorliegenden Fall die chemischen Potentiale teilchenzahlunabhängig sind, befinden sich die Teilchen im Gleichgewicht stets vollständig in einem der beiden Teilsysteme; Ausnahmen bilden Phasengrenzen, auf denen zwei oder mehr Phasen koexistieren [siehe oben]).

- Phasenübergänge finden bei

$$\mu_A(P, T) = \mu_B(P, T) \tag{260}$$

statt. Diese Gleichung definiert eine Kurve $P(T)$ (oder äquivalent $T(P)$), die Phasengrenze zwischen den Phasen A und B .

- In [Aufgabe 4](#) auf [Aufgabenblatt 9](#) wurde mit diesen Überlegungen die **Clausius-Clapeyron-Gleichung** hergeleitet, die die Steigung der Phasengrenze $P(T)$ angibt:

- * Zunächst eine Vorüberlegung: Analog zu Abschnitt 2.2.2 (siehe insbesondere (148)) sowie Verwendung der Duhem-Gibbs-Relation (158) folgt

$$s = - \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P, \quad v = + \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T, \tag{261}$$

wobei $s = S/N$ und $v = V/N$ ([Herleitung dieser beiden Beziehungen empfiehlt sich als freiwillige Hausaufgabe zur Klausurvorbereitung](#)).

- * Totale Ableitung von (260) nach T , wobei $P = P(T)$, wie oben genannt, die Phasengrenze bezeichnet:

$$\frac{d}{dT}\mu_A(P(T), T) = \frac{d}{dT}\mu_B(P(T), T)$$

$$\underbrace{\left(\frac{\partial\mu_A}{\partial P}\right)_T}_{=+v_A} \frac{dP}{dT} + \underbrace{\left(\frac{\partial\mu_A}{\partial T}\right)_P}_{=-s_A} = \underbrace{\left(\frac{\partial\mu_B}{\partial P}\right)_T}_{=+v_B} \frac{dP}{dT} + \underbrace{\left(\frac{\partial\mu_B}{\partial T}\right)_P}_{=-s_B}$$

- * Daraus folgt die Clausius-Clapeyron-Gleichung,

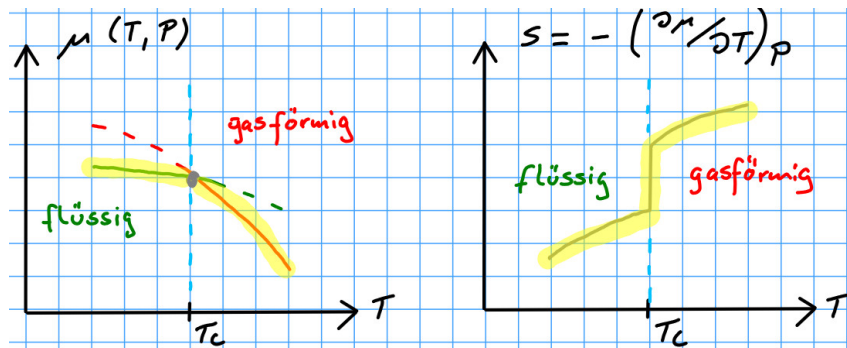
$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_A - s_B}{v_A - v_B} = \frac{q}{T(v_A - v_B)} \quad (262)$$

($q = (s_A - s_B)T$ ist die beim Phasenübergang zu- oder abgeführte Wärme pro Teilchen).

- Die Einstellung des Gleichgewichts, d.h. der Übergang von einer Phase zu einer anderen, kann unter Umständen sehr lang dauern. Es können demzufolge auch **Quasigleichgewichte** vorliegen. Beispiele hierfür sind Festkörper (liegen meist in polykristalliner Form vor, d.h. nicht als Einkristall) oder Kohlenstoff in Form eines Diamanten (der stabile Gleichgewichtszustand ist Graphit).
- Eine Phasengrenze kann auf verschiedenen Wegen in der T - P -Ebene überschritten werden, z.B. in T -Richtung oder in P -Richtung:

- * Veränderung von T bei $P = \text{const}$:

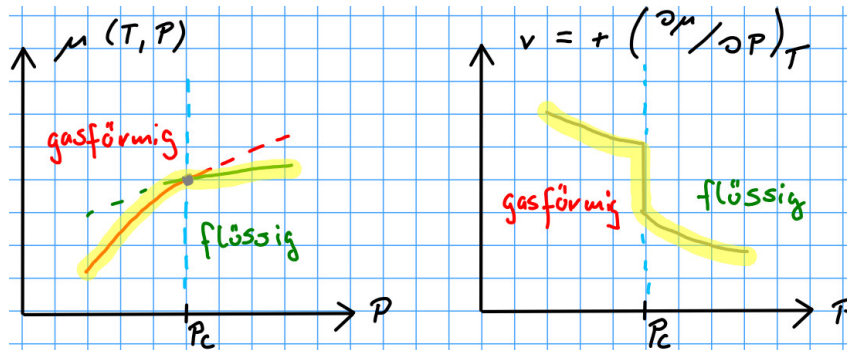
An der Phasengrenze ist $\mu(T, P)$ gemäß (260) stetig. Für die Ableitung $(\partial\mu/\partial T)_P$ ist dies nicht zu erwarten, d.h. entsprechend (261) mag s beim Phasenübergang einen Sprung aufweisen (der Sprung entspricht gerade q/T in der Clausius-Clapeyron-Gleichung (262)).



***** 02. Februar 2023 (27. Vorlesung) *****

- * Veränderung von P bei $T = \text{const}$:

An der Phasengrenze ist $\mu(T, P)$ gemäß (260) stetig. Für die Ableitung $(\partial\mu/\partial P)_T$ ist dies nicht zu erwarten, d.h. entsprechend (261) mag v beim Phasenübergang einen Sprung aufweisen (der Sprung entspricht gerade $v_A - v_B$ in der Clausius-Clapeyron-Gleichung (262)).



* Die diskutierten Sprünge in s und v entsprechen einem diskreten Phasenübergang. Je näher an einem kritischen Punkt die Phasengrenze überschritten wird, desto kleiner sind die Sprünge. An einem kritischen Punkt verschwinden die Sprünge. Jenseits eines kritischen Punktes finden kontinuierliche Phasenübergänge statt.

- Ein spezielles Beispiel für einen Phasenübergang, die Bose-Einstein-Kondensation, wurde mit Methoden der statistischen Physik in Abschnitt 3.2.4 untersucht. Ausgehend von der mikroskopischen Struktur, dem Hamilton-Operator des idealen Bose-Gases, wurden das chemische Potential μ , der Prozentsatz der Teilchen im 1-Teilchen-Grundzustand \bar{n}_0/N und die spezifische Wärme c_V als Funktionen von T berechnet. Diese Größen weisen bei einer speziellen Temperatur T_c , der sogenannten **kritischen Temperatur**, plötzliche Veränderungen auf und zeigen so einen Phasenübergang an.

- **Ehrenfest-Klassifizierung von Phasenübergängen:** Ein Phasenübergang ist von n -ter Ordnung, wenn

$$\left(\frac{\partial^m \mu_A}{\partial T^m}\right)_P = \left(\frac{\partial^m \mu_B}{\partial T^m}\right)_P \quad \text{für } m = 0, \dots, n-1 \quad , \quad \left(\frac{\partial^n \mu_A}{\partial T^n}\right)_P \neq \left(\frac{\partial^n \mu_B}{\partial T^n}\right)_P \quad (263)$$

gilt, d.h. die n -te partielle Ableitung von $\mu(T, P)$ nach T einen Sprung hat. Der oben skizzierte Phasenübergang ist nach dieser Klassifizierung von 1. Ordnung. Da gemäß (128) $c_P = T(\partial s/\partial T)_P = -T(\partial^2 \mu/\partial T^2)_P$ gilt, kann die Ordnung eines Phasenübergangs entsprechend der Ehrenfest-Klassifizierung auch mit Hilfe der vergleichsweise einfach messbaren Größe c_P (spezifische Wärme bei festgehaltenem Druck) bestimmt werden.

- **Heute übliche Klassifizierung von Phasenübergängen:** Man wählt eine Zustandsgröße y , die sich beim Phasenübergang charakteristisch verändert (z.B. Volumen beim Übergang flüssig zu gasförmig oder Magnetisierung beim Übergang paramagnetisch zu ferromagnetisch). y wird dann als **Ordnungsparameter** bezeichnet. Das Verhalten von y beim Phasenübergang legt dessen Ordnung fest,

$$y \text{ unstetig} \quad \rightarrow \quad 1. \text{ Ordnung} \quad (264)$$

$$y \text{ stetig} \quad \rightarrow \quad 2. \text{ Ordnung.} \quad (265)$$

Für $y = v$ stimmt diese Klassifizierung beim oben skizzierten Phasenübergang mit der Ehrenfest-Klassifizierung überein. Bei der in Abschnitt 3.2.4 diskutierten Bose-Einstein-Kondensation und Wahl von $y = \bar{n}_0/N$ ist der Phasenübergang von 2. Ordnung.

4.2 Ferromagnetismus

- Ziel dieses Abschnittes ist es, das Verhalten eines Ferromagneten in Abhängigkeit von der Temperatur, insbesondere die paramagnetische und die ferromagnetische Phase und den zugehörigen Phasenübergang, anhand eines einfachen Modells qualitativ zu verstehen.

- **Heisenberg-Modell:**

- N Spins, die auf einem kubischen d -dimensionalen Gitter angeordnet sind (repräsentieren z.B. ungepaarte Elektronen der Atome/Moleküle eines Kristalls). Die Spins wechselwirken mit einem äußeren Magnetfeld \mathbf{B} und auch mit ihren $2d$ nächsten Nachbarn.

- Hamilton-Operator:

$$H = -2\mu_B \sum_j \mathbf{s}_j \mathbf{B} - I \sum_{\{j,k\}} \mathbf{s}_j \mathbf{s}_k \quad (266)$$

($\mu_B = e\hbar/2m_e c$: Bohrsches Magneton; m_e : Elektronenmasse; $I > 0$: Stärke der Spin-Spin-Wechselwirkung; $\{j,k\}$ bezeichnet Paare benachbarter Spins; Spinvektoren \mathbf{s}_j sind dimensionslos, d.h. werden in Einheiten von \hbar angegeben und verwendet).

- Das negative Vorzeichen der Spin-Spin-Wechselwirkung mag zunächst erstaunlich erscheinen, da parallel ausgerichtete magnetische Momente einen positiven Beitrag zur Energie liefern. Dieser positive Beitrag wird aber von einem weitaus stärkeren negativen Beitrag überschattet, dessen Ursachen die Coulomb-Wechselwirkung und die in Abschnitt 3.1 diskutierte Antisymmetrie von fermionischen Wellenfunktionen sind (siehe [1], Kapitel 36 und Hausaufgabe, Aufgabenblatt 11, Aufgabe 1).

- **Molekularfeldnäherung:** Ersetze die $2d$ nächsten Nachbarn in der Spin-Spin-Wechselwirkung durch den Mittelwert aller Spins, d.h.

$$H = -2\mu_B \sum_j \mathbf{s}_j \mathbf{B} - 2Id \sum_j \mathbf{s}_j \bar{\mathbf{s}} = -2\mu_B \sum_j \mathbf{s}_j \left(\mathbf{B} + \frac{Id}{\mu_B} \bar{\mathbf{s}} \right) = -2\mu_B \sum_j \mathbf{s}_j \underbrace{\left(\mathbf{B} + WM \right)}_{=\mathbf{B}_{\text{eff}}}, \quad (267)$$

wobei die Magnetisierung (= magnetisches Moment pro Volumen) $\mathbf{M} = 2\mu_B N \bar{\mathbf{s}}/V$ eingesetzt und $W = IdV/2\mu_B^2 N > 0$ und das effektive Magnetfeld \mathbf{B}_{eff} definiert wurde.

- Ohne Beschränkung der Allgemeinheit kann das Magnetfeld parallel zur z -Richtung angelegt werden, d.h. $\mathbf{B} = (0, 0, B)$ mit $B \geq 0$. Die resultierende Magnetisierung wird dann ebenfalls parallel zur z -Richtung sein, d.h. $\mathbf{M} = (0, 0, M)$. Damit vereinfacht sich (267) zu

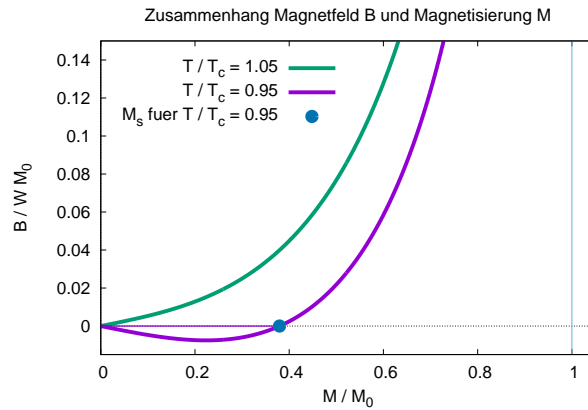
$$H = -2\mu_B B_{\text{eff}} \sum_j s_{z,j} \quad (268)$$

mit $B_{\text{eff}} = B + WM$ und $s_{z,j} = \pm 1/2$.

- Die Berechnung eines Ausdrucks für die Magnetisierung im kanonischen Ensemble ist damit so einfach, wie für N nicht miteinander wechselwirkende Spins. Dies war Teil der Hausaufgaben (Aufgabenblatt 6, Aufgabe 4),

$$M = \frac{2\mu_B N}{V} \overline{s_{z,j}} = \frac{\mu_B N}{V} \tanh\left(\frac{\mu_B B_{\text{eff}}}{k_B T}\right) = M_0 \tanh\left(\frac{\mu_B}{k_B T}(B + WM)\right), \quad (269)$$

wobei die maximal mögliche Magnetisierung $M_0 = \mu_B N/V$ definiert wurde. Im Gegensatz zum Fall nicht miteinander wechselwirkender Spins enthält dieser Ausdruck für die Magnetisierung aber nach Einsetzen von $B_{\text{eff}} = B + WM$ die Magnetisierung, d.h. es handelt sich um eine Bestimmungsgleichung für M , die leicht nach B aufgelöst und geplottet oder aber numerisch gelöst werden kann.



***** 07. Februar 2023 (28. Vorlesung) *****

- Löse diese Bestimmungsgleichung für zwei Extremfälle analytisch:

- Starkes äußeres Magnetfeld, $\mu_B B/k_B T \gg 1$:

$$\begin{aligned} \frac{M}{M_0} &= \frac{e^{+(\mu_B/k_B T)(B+WM)} - e^{-(\mu_B/k_B T)(B+WM)}}{e^{+(\mu_B/k_B T)(B+WM)} + e^{-(\mu_B/k_B T)(B+WM)}} \approx 1 - 2e^{-(2\mu_B/k_B T)(B+WM)} \approx \\ &\approx 1 - 2e^{-(2\mu_B/k_B T)(B+WM_0)}, \end{aligned} \quad (270)$$

d.h. M nähert sich exponentiell der maximalen möglichen Magnetisierung M_0 .

- Schwache Magnetisierung $M \ll M_0$:

$$\begin{aligned} \frac{\mu_B}{k_B T}(B + WM) &= \text{Artanh}\left(\frac{M}{M_0}\right) = \frac{M}{M_0} + \frac{1}{3}\left(\frac{M}{M_0}\right)^3 + \mathcal{O}\left(\left(\frac{M}{M_0}\right)^5\right) \\ \rightarrow B &= WM\left(\frac{k_B T}{\mu_B M_0 W} - 1\right) + \frac{k_B T}{3\mu_B}\left(\frac{M}{M_0}\right)^3 + \mathcal{O}\left(\left(\frac{M}{M_0}\right)^5\right) \approx \\ &\approx WM\left(\frac{T}{T_c} - 1\right) + \frac{k_B T}{3\mu_B}\left(\frac{M}{M_0}\right)^3 \end{aligned} \quad (271)$$

($\text{Artanh}(x) = x + x^3/3 + \mathcal{O}(x^5)$ wurde verwendet), wobei die kritische Temperatur

$$k_B T_c = \mu_B W M_0 = \frac{\mu_B^2 W N}{V} = \frac{Id}{2} \quad (272)$$

definiert wurde (T_c wird nicht durch die Taylor-Näherung von $\text{Artanh}(M/M_0)$ in (271) verfälscht, da sie über den Vorzeichenwechsel der Steigung von B bei $M = 0$ festgelegt ist). Dabei ist erneut eine Fallunterscheidung angebracht:

* $T > T_c$:

M und B stehen für kleine M bzw. B in näherungsweise linearer Beziehung. Für große B nähert sich dann M exponentiell der maximal möglichen Magnetisierung M_0 an, wie oben diskutiert.

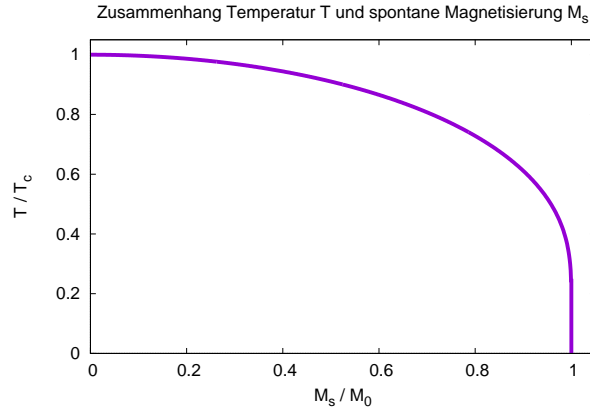
* $T < T_c$:

Für vorgegebenes kleines $B > 0$ liefert (271) drei mögliche Werte für M , zwei negative Werte und einen positiven Wert. Die negativen Werte werden aufgrund der physikalischen Erwartungshaltung, dass sich die Spins mit und nicht entgegen dem Magnetfeld ausrichten, ausgeschlossen. Der positive Wert für M wird im Limes $B \rightarrow 0^+$ als **spontane Magnetisierung** M_s bezeichnet.

- Verzichtet man auf die Taylor-Näherung von $\text{Artanh}(M/M_0)$, ist die spontane Magnetisierung M_s für $T < T_c$ durch (269) festgelegt,

$$\frac{M_s}{M_0} = \tanh\left(\frac{\mu_B W M_s}{k_B T}\right) = \tanh\left(\frac{T_c M_s}{T M_0}\right), \quad (273)$$

wobei (272) eingesetzt wurde. Diese Gleichung kann leicht nach T aufgelöst und geplottet oder aber numerisch gelöst werden.



- Das Verhalten von M_s kann für Grenzfälle analytisch bestimmt werden:

– $T \ll T_c$:

$$\begin{aligned} \frac{M_s}{M_0} &= \frac{e^{+T_c M_s/T M_0} - e^{-T_c M_s/T M_0}}{e^{+T_c M_s/T M_0} + e^{-T_c M_s/T M_0}} = \frac{1 - e^{-2T_c M_s/T M_0}}{1 + e^{-2T_c M_s/T M_0}} \approx 1 - 2e^{-2T_c M_s/T M_0} \approx \\ &\approx 1 - 2e^{-2T_c/T} \end{aligned} \quad (274)$$

(im letzten Schritt wurde die linke Seite von (274) in die rechte Seite von (274) eingesetzt und dabei die exponentiell kleine Korrektur vernachlässigt, d.h. $M_s \approx M_0$ verwendet).

– $T \rightarrow T_c^-$:

Dieser Fall entspricht $M_s/M_0 \rightarrow 0$. Damit kann in (273) der $\tanh(\dots)$ Taylor-genähert werden,

$$\begin{aligned} \frac{M_s}{M_0} &\approx \frac{T_c M_s}{T M_0} - \frac{1}{3} \left(\frac{T_c M_s}{T M_0} \right)^3 \\ \rightarrow \frac{M_s}{M_0} &= \left(3 \frac{T_c - T}{T} \right)^{1/2}. \end{aligned} \quad (275)$$

Da $M_s = 0$ für $T \geq T_c$, ist M_s als Funktion der Temperatur T stetig. Gemäß der Klassifikation von Phasenübergängen in Abschnitt 4.1 (siehe (264) und (265)) handelt es sich um einen Phasenübergang 2. Ordnung.

- Bezeichnung der beiden Phasen:

- $T < T_c$: **Ferromagnetische Phase.**

Es liegt auch im Grenzfall $B \rightarrow 0$ eine nicht-verschwindende Magnetisierung vor, die spontane Magnetisierung $M = M_s$.

- $T > T_c$: **Paramagnetische Phase.**

B und M stehen für kleine Werte in näherungsweise linearer Beziehung.

- **Magnetische Suszeptibilität:**

- Definition:

$$\chi_m = \left(\frac{\partial M}{\partial B} \right)_T. \quad (276)$$

- χ_m ist ein Materialparameter, der die Magnetisierbarkeit von Materie mit einem externen Magnetfeld charakterisiert.

- Für das vorliegende Heisenberg-Modell in der Molekularfeldnäherung ergibt sich für $T > T_c$ und im Grenzfall $B \rightarrow 0$ aus (271)

$$\chi_m = \frac{T_c}{W(T - T_c)}. \quad (277)$$

Bei Annäherung von T an T_c divergiert χ_m , d.h. ein schwaches Magnetfeld führt zu einer starken Magnetisierung. (277) entspricht dem **Curie-Weiss-Gesetz** für Ferromagneten.

5 Nichtgleichgewichts-Prozesse, Boltzmann-Gleichung

- Dieses Kapitel gibt einen kurzen exemplarischen Ausblick auf Nichtgleichgewichts-Prozesse. Dabei wird eine wichtige Gleichung aus diesem Gebiet, die Boltzmann-Gleichung, motiviert.
- Ausgangspunkt:
 - Ein einatomiges Gas (keine Rotations- oder Vibrations-FHGs) bestehend aus N gleichartigen Teilchen. Dieses wird klassisch betrachtet.
 - Ein Mikrozustand ist damit eindeutig durch Angabe der Positionen und Geschwindigkeiten der Teilchen beschrieben, d.h. $r \equiv (\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{v}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{v}_N)$.
 - Wechselwirkungen zwischen den Teilchen sind zugelassen (d.h. es handelt sich im Allgemeinen nicht um ein ideales Gas). Das Gas muss aber eine geringe Dichte aufweisen, sodass die mittlere Stoßdauer klein gegenüber der mittleren freien Flugzeit ist und es damit ausreicht, nur Zweiteilchen-Stöße zu betrachten (siehe auch [8]).
- Die wesentliche Information für die statistische zeitabhängige Behandlung eines solchen Gases ist in der mittleren Teilchendichte $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$, bezogen auf den Phasenraum (\mathbf{r}, \mathbf{v}) , enthalten, d.h.

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3r d^3v = \left\{ \begin{array}{l} \text{mittlere Anzahl der Teilchen im Phasenraumvolumen} \\ d^3r d^3v \text{ bei } (\mathbf{r}, \mathbf{v}) \text{ zum Zeitpunkt } t \end{array} \right. . \quad (278)$$

- Die **Boltzmann-Gleichung** ist eine partielle Differentialgleichung, mit der $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ bestimmt werden kann:

$$\begin{aligned} \left(\mathbf{v} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}(\mathbf{r}, t)}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} + \frac{\partial}{\partial t} \right) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = \\ = \int d^3v_1 \int d\Omega |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| \frac{d\sigma(\Omega)}{d\Omega} \left(f(\mathbf{r}, \mathbf{v}', t) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}'_1, t) - f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t) \right) \end{aligned} \quad (279)$$

(Notation: $\partial/\partial \mathbf{a} = (\partial/\partial a_x, \partial/\partial a_y, \partial/\partial a_z)$; Diskussion der auftretenden Größen und physikalische Interpretation der einzelnen Terme folgt weiter unten).

- **Wesentlicher Unterschied zu allen bisherigen Kapiteln:** f ist zeitabhängig und enthält damit Informationen zur zeitlichen Entwicklung eines statistischen Systems, d.h. gibt Aufschluss über die zeitliche Entwicklung während Nichtgleichgewichts-Prozessen und liefert damit nicht nur Informationen über den Gleichgewichtszustand, der sich nach langer Wartezeit einstellt.
- Linke Seite von (279): Beschreibt die zeitliche Veränderung von f ohne Wechselwirkungen zwischen den Teilchen aber bei vorliegender äußerer Kraft \mathbf{F} (z.B. elektrisches Feld bei geladenen Teilchen oder Gravitationsfeld).

- Teilchen zum Zeitpunkt t am Ort \mathbf{r} mit Geschwindigkeit \mathbf{v} befinden sich zum infinitesimal späteren Zeitpunkt $t + dt$ am Ort $\mathbf{r} + \mathbf{v} dt$ und haben dann die Geschwindigkeit $\mathbf{v} + \mathbf{a} dt = \mathbf{v} + (\mathbf{F}/m)dt$ (hier wurde das Newtonsche Gesetz $\mathbf{F} = m\mathbf{a}$ verwendet).

- Dies bedeutet

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3r d^3v = f(\mathbf{r} + \mathbf{v} dt, \mathbf{v} + (\mathbf{F}/m)dt, t + dt) d^3r' d^3v' \quad (280)$$

mit $\mathbf{r}' = \mathbf{r} + \mathbf{v} dt$ und $\mathbf{v}' = \mathbf{v} + (\mathbf{F}/m)dt$.

- Man kann zeigen, dass $d^3r d^3p = d^3r' d^3p'$ gilt (die entsprechende Jacobi-Determinante ist $1 + \mathcal{O}(dt^2)$).

- Damit ergibt sich

$$\begin{aligned} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) &= f(\mathbf{r} + \mathbf{v} dt, \mathbf{v} + (\mathbf{F}/m)dt, t + dt) = \\ &= f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) + \frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial \mathbf{r}} \mathbf{v} dt + \frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial \mathbf{v}} \frac{\mathbf{F}(\mathbf{r}, t)}{m} dt + \frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial t} dt. \end{aligned} \quad (281)$$

- Da diese Gleichung für beliebige infinitesimale dt gilt, folgt die sogenannte **stoßfreie Boltzmann-Gleichung**

$$\left(\mathbf{v} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}(\mathbf{r}, t)}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} + \frac{\partial}{\partial t} \right) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = 0, \quad (282)$$

die der linken Seite von (279) entspricht.

- Rechte Seite von (279): Beschreibt Wechselwirkungen zwischen zwei Teilchen, d.h. Streu- bzw. Stoßprozesse, wird daher auch **Stoßterm** genannt.

- Im Folgenden keine rigorose Herleitung, sondern lediglich eine Motivation und Diskussion der auftretenden Terme.

- **Verlustterm** (der zweite Term auf der rechten Seite $\propto -f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t)$):

- * Beschreibt die Anzahl der Teilchen am Ort \mathbf{r} mit Geschwindigkeit \mathbf{v} , die durch Stoßprozesse ihre Geschwindigkeit verändern, d.h. $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ mit der Zeit absinken lassen (daher negatives Vorzeichen).

- * Es muss über alle möglichen Stoßpartner am Ort \mathbf{r} summiert werden, daher $\int d^3v_1$ (die Stoßpartner haben vor dem Stoß Geschwindigkeit \mathbf{v}_1).

- * Anzahl der Kollisionen ist proportional zur Anzahl der Teilchen mit (\mathbf{r}, \mathbf{v}) und zur Anzahl der Stoßpartner mit $(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1)$, d.h. zu $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t)$.

- * Anzahl der Kollisionen ist proportional zur einlaufenden Stromdichte im Schwerpunktsystem und damit proportional zum Betrag der Relativgeschwindigkeit $|\mathbf{v} - \mathbf{v}_1|$.

- * Es muss über alle möglichen Streurichtungen Ω summiert werden, daher $\int d\Omega$. $d\sigma(\Omega)/d\Omega$ ist der differentielle Wirkungsquerschnitt, der die Wahrscheinlichkeit einer Streuung in eine bestimmte Richtung Ω im Schwerpunktsystem angibt⁶.

- **Gewinnterm** (der erste Term auf der rechten Seite $\propto +f(\mathbf{r}, \mathbf{v}', t)f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1', t)$):

- * Beschreibt die Anzahl der Teilchen am Ort \mathbf{r} mit Geschwindigkeit $\mathbf{v}' \neq \mathbf{v}$, die durch Stoßprozesse ihre Geschwindigkeit zu \mathbf{v} verändern, d.h. $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ mit der Zeit anwachsen lassen (daher positives Vorzeichen).

⁶Eine elementare Einführung in Streutheorie im Rahmen der Mechanik findet sich z.B. in [9], Abschnitt 8.2.

- * Es muss über alle möglichen Stoßpartner am Ort \mathbf{r} summiert werden, daher $\int d^3v_1$ (die Stoßpartner haben nach dem Stoß die Geschwindigkeit \mathbf{v}_1).
- * Anzahl der Kollisionen ist proportional zur Anzahl der Teilchen mit $(\mathbf{r}, \mathbf{v}')$ (diese verändern ihre Geschwindigkeit durch den Stoß zu \mathbf{v}) und zur Anzahl der Stoßpartner mit $(\mathbf{r}, \mathbf{v}'_1)$, d.h. zu $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}', t)f(\mathbf{r}, \mathbf{v}'_1, t)$.
- * Anzahl der Kollisionen ist proportional zur einlaufenden Stromdichte im Schwerpunktsystem und damit proportional zum Betrag der Relativgeschwindigkeit $|\mathbf{v}' - \mathbf{v}'_1|$. Da sich der Betrag der Relativgeschwindigkeit durch den Stoß nicht verändert, kann $|\mathbf{v}' - \mathbf{v}'_1|$ durch $|\mathbf{v} - \mathbf{v}_1|$ ersetzt werden.
- * Es muss über alle möglichen Streurichtungen Ω summiert werden, daher $\int d\Omega$. Der differentielle Wirkungsquerschnitt $d\sigma(\Omega)/d\Omega$ gibt die Wahrscheinlichkeit einer Streuung in eine bestimmte Richtung Ω im Schwerpunktsystem an.
- * \mathbf{v}' und \mathbf{v}'_1 sind durch \mathbf{v} , \mathbf{v}_1 und Ω festgelegt, d.h. können aus diesen drei Größen berechnet werden.

• In [1], Kapitel 42 finden sich einige Anwendungen der Boltzmann-Gleichung:

- Es wird gezeigt, dass die Boltzmann-Gleichung im Fall $\mathbf{F} = 0$ die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung als Gleichgewichtsverteilung enthält, d.h. $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \propto e^{-m\mathbf{v}^2/2k_B T}$ (siehe Abschnitt 1.13.2).
- Eine Näherung für den schwierig zu behandelnden Stoßterm (rechte Seite von (279)) wird diskutiert.
- Die Boltzmann-Gleichung erlaubt die Berechnung von **Transportphänomenen** und **Transportkoeffizienten**. Exemplarisch wird die elektrische Leitfähigkeit eines Gases geladener Teilchen wie folgt berechnet:

- * Die elektrische Leitfähigkeit σ_{el} ist definiert durch

$$\mathbf{j} = \sigma_{\text{el}} \mathbf{E}, \quad (283)$$

wobei \mathbf{j} die elektrische Stromdichte und \mathbf{E} die elektrische Feldstärke ist.

- * Für die Kraft auf der linken Seite der Boltzmann-Gleichung (279) gilt damit $\mathbf{F} = q\mathbf{E}$, wobei q die Ladung eines Teilchens bezeichnet.

- * Mit der Boltzmann-Gleichung (279) wird $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ bestimmt.

- * Mit

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = q \int d^3v \mathbf{v} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \quad (284)$$

wird die elektrische Stromdichte berechnet.

- * Die Leitfähigkeit kann dann mit Hilfe von (283) abgelesen werden. Für homogenes $\mathbf{E} = (0, 0, E_z)$ ergibt sich nach gewissen Näherungen

$$\sigma_{\text{el}} = \frac{nq^2\tau}{m} \quad (285)$$

mit der mittleren Teilchendichte n , der Teilchenmasse m und der mittleren Stoßzeit $\tau = 1/\bar{v}n\sigma$, wobei \bar{v} die mittlere Teilchengeschwindigkeit und $\sigma = \int d\Omega d\sigma/d\Omega$ den totalen Wirkungsquerschnitt bezeichnet.

Literatur

- [1] T. Fließbach, “Statistische Physik – Lehrbuch zur Theoretischen Physik IV,” 3. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag.
- [2] https://de.wikipedia.org/wiki/Adiabatisches_Theorem_der_Quantenmechanik.
- [3] https://de.wikipedia.org/wiki/Gibbssches_Paradoxon.
- [4] <https://de.wikipedia.org/wiki/Virialgleichungen>.
- [5] <https://de.wikipedia.org/wiki/Polylogarithmus>.
- [6] https://de.wikipedia.org/wiki/Riemannsche_Zeta-Funktion.
- [7] <https://www.wolframalpha.com/examples/mathematics/mathematical-functions/special-functions/zeta-functions>.
- [8] <https://de.wikipedia.org/wiki/Boltzmann-Gleichung>.
- [9] M. Wagner, “Theoretische Physik 1 – Mathematische Methoden,” Vorlesungsnotizen vom Wintersemester 2021/22,
https://itp.uni-frankfurt.de/~mwagner/teaching/theo1.WS21/Theo1_MathMeth.pdf.