

Skript zur Vorlesung T4p - Statistische Physik
Michael Haack - WiSe 10/11

15. Oktober 2012

Inhaltsverzeichnis

0	Übersicht	4
1	Einführung	4
1.1	Das (klassische) ideale Gas	6
1.1.1	Wärmekapazität	7
1.1.2	Adiabatische Prozesse	8
1.2	2. HS der Thermodynamik	10
1.2.1	Zusammenhang von Multiplizität und Wärmezufuhr . .	12
1.2.2	Beispiel: Schmelzendes Eis	15
1.2.3	Bemerkungen zur Entropie	15
1.3	Kreisprozesse	16
1.3.1	Carnot-Prozess	16
1.3.2	Der Otto-Zyklus	20
2	Kanonische Wahrscheinlichkeitsverteilung und Zustandssummen	23
2.1	Quantenmechanik	23
2.1.1	Zustandsdichte	26
2.1.2	Definition der Temperatur	28
2.2	Kanonische Wahrscheinlichkeitsverteilung	29
2.2.1	Beispiel: Spin- $\frac{1}{2}$ Atom im Magnetfeld	30
2.2.2	Zustandssumme	32
2.2.3	Energieschwankung	33
2.2.4	Ideales Gas, semiklassisch	34
2.2.5	Klassischer Grenzfall	37
2.2.6	Gleichverteilungssatz	41
2.2.7	Wärmekapazität zweiatomiger Moleküle	44
2.3	Anwendung: Photonen und Phononen	45
2.3.1	Photonengas	47
2.3.2	Schwarzkörperstrahlung	49
2.4	Phononengas	51
3	Das chemische Potential	53
3.1	Anwendung: Chemische Reaktionen	58
3.2	Freie Energien	60
4	Anwendungen	64
4.1	Phasengleichgewichte	64
4.1.1	Latente Wärme	65

4.1.2	Phasenkoexistenz	66
4.1.3	Van der Waals Zustandsgleichung	69
4.1.4	Isotherme	71
4.2	Ideale Quantengase	74
4.2.1	Besetzungszahlen	74
4.2.2	Fermionen und Bosonen bei tiefen Temperaturen	78

0 Übersicht

1. Einführung bzw. Wiederholung (Hauptsätze der Thermodynamik, Entropie,...)
2. kanonische Wahrscheinlichkeitsverteilung + Zustandssumme
3. chemisches Potential (verschiedene Phasen, Teilchentransport)
4. Anwendungen

Literatur: *Thermal Physics* von Ralph Baierlein, Cambridge University Press

1 Einführung

Thermodynamik

↔ statistische Physik

makroskopische Eigenschaften eines Vielteilchensystems ($\approx 10^{23}$ Teilchen) im Gleichgewicht

mikroskopische Begründung der Thermodynamik

Makrozustand wird durch einige wenige Zustandsgrößen beschrieben (wichtig: Gleichgewicht); z.B.: p: Druck; V: Volumen; T: Temperatur; S: Entropie; μ : Chemisches Potential; N: Teilchenzahl; B: Magnetfeld; M: Magnetisierung

Wahrscheinlichkeiten von Mikrozuständen, die einem bestimmten Makrozustand entsprechen.

Zustandsgrößen im Gleichgewicht zeitlich konstant

Makrozustände zeitlich variabel

Bemerkungen:

1. Zustandsgrößen sind nicht alle unabhängig (von System abhängige Zustandsgleichung); z. B für ideales Gas:

$$E = E(N, T) = \frac{3}{2} NkT \quad (1.0.1)$$

Boltzmannkonstante $k = 1,381 \cdot 10^{-23} J/K$

2. extensive Variablen (V, S, N, M, \dots) skalieren mit Systemgröße bzw. Menge, intensive Variablen (p, T, μ, B, \dots) nicht.
3. Zustandsgröße hängt nur vom Zustand des Systems ab, nicht davon, wie Zustand erreicht wurde (Gegenbeispiele: Wärme Q , Arbeit W)

Thermodynamik als axiomatische Theorie: Drei Hauptsätze

Mechanik: Newton $\vec{F} = m\vec{a}$

Elektrodynamik: Maxwell

Quantenmechanik: Schrödingergleichung

Thermodynamik: ?

→ **1.HS:** Jedes thermodynamische System besitzt eine Zustandsgröße E (innere) Energie
Energieerhaltung:

$$\Delta E = q - w \quad (\text{alternativ infinitesimal: } dE = \delta Q - \delta W) \quad (1.0.2)$$

q : zugeführte Wärme

w : geleistete Arbeit

Bemerkungen:

1. q, w klein (infinitesimal), Δ kann kleine oder große Änderung bedeuten
2. Q, W keine Zustandsgrößen
3. Teilchenzahl variabel \Rightarrow Einfluß auf ΔE (s. später)
4. Beiträge zu E z. B:
 - (a) Translations-/ Vibrations-/ Rotationsenergie der Moleküle
 - (b) intermolekulare potentielle Energie
 - (c) Anregungsenergie der Elektronen im Molekül

Aber nicht: Translationsenergie des Gesamtsystems

→ **2.HS:** Jedes thermodynamische System besitzt Zustandsgröße S : Entropie; GG $\Rightarrow S$ maximal

→ **3.HS:** $T \rightarrow 0 \Rightarrow S \rightarrow S_0 = konst$ (S_0 unabh. von anderen Zustandsvariablen p, V, \dots)

1.1 Das (klassische) ideale Gas

- * „klassisch“: Vernachlässigung von Quanteneffekten
- * „ideal“: Wechselwirkung zwischen Molekülen vernachlässigt
- * empirisches Gasgesetz (17.-19. Jahrh. Boyle-Mariotte, Gay-Lussac)

$$p = \frac{N}{V}kT = \nu \frac{RT}{V} \quad (1.1.1)$$

ν : Molanzahl; 1Mol $\hat{=}$ Anzahl von Atomen in 12g ^{12}C

1Mol = $6,022 \cdot 10^{23} = N_A$ (Avogadro Zahl)

$R = N_A k$ (Gaskonstante)

- * kinetische Gastheorie

$$p = \frac{2}{3} \cdot \underbrace{\frac{1}{2}m \langle v^2 \rangle}_{\text{mittlere kinet. Energie der Moleküle}} \cdot \frac{N}{V} \quad (1.1.2)$$

p : Kraft pro Fläche, wobei die Kraft gegeben ist durch $\vec{F} = \frac{\partial \vec{p}}{\partial t}$

$$\text{Kraft auf A} = \frac{\left(\begin{array}{c} \text{Impulstransfer} \\ \text{auf A} \\ \text{pro Kollision} \end{array} \right) \cdot \left(\begin{array}{c} \text{Anzahl der} \\ \text{Kollisionen} \\ \text{in } \Delta t \end{array} \right)}{\Delta t} \quad (1.1.3)$$

Impulstransfer pro Kollision = $2mv_x$

Anzahl der Kollisionen in Δt : $v_x \Delta t A \cdot \frac{N}{V} \cdot \frac{1}{2}$

→ Annahme im Moment: $|v_x|$ gleich für alle Moleküle

→ Faktor $\frac{1}{2}$: Hälfte der Moleküle hat $v_x < 0$

$$\Rightarrow p = \frac{2mv_x \cdot (v_x \Delta t A \frac{1}{2} \frac{N}{V})}{\Delta t \cdot A} = mv_x^2 \frac{N}{V} \quad (1.1.4)$$

Mittelung:

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle = 3 \langle v_x^2 \rangle \quad (1.1.5)$$

$$p = m \langle v_x^2 \rangle \frac{N}{V} \stackrel{1.1.5}{=} \frac{1}{3} m \langle v^2 \rangle \frac{N}{V} \quad (1.1.6)$$

Vergleich mit Gasgesetz:

$$\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} kT \quad (1.1.7)$$

Ideales Gas aus Atomen:

$$E = \frac{1}{2}Nm \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2}NkT \quad (1.1.8)$$

Die Formel 1.1.8 wird auch kalorische Zustandsgleichung genannt. Das ideale Gas wird beschrieben durch E, N, T, p, V . Wegen der thermischen und kalorischen Zustandsgleichungen sind aber nur 3 unabh.

Zum 1. Hauptsatz ($\Delta E = q - w$) für das ideale klassische Gas: w hängt allgemein davon ab

1. welche äußeren Parameter sich ändern
2. ob System in Nähe von thermischem Gleichgewicht bleibt

Wir betrachten einen Kolben der ein abgeschlossenes Volumen, mit Gas gefüllt, nach oben beschränkt:

ΔV klein, langsame Expansion

$$w = F_{\text{Kolben}} \cdot \Delta h = p \cdot A \cdot \Delta h = p \cdot \Delta V \quad (1.1.9)$$

* ΔV klein $\Rightarrow p$ (näherungsweise) konstant

* **quasistatisch:** so langsam, dass das System eine Folge von Gleichgewichtszuständen durchläuft

$$\Rightarrow \Delta E = q - p\Delta V \quad (1.1.10)$$

1.1.1 Wärmekapazität

$$C_x = \text{Wärmekapazität bei konstantem } x = \left(\frac{q}{\Delta T} \right)_x \quad (1.1.11)$$

$$C_V = \left(\frac{q}{\Delta T} \right)_V = \left(\frac{\Delta E + p\Delta V}{\Delta T} \right)_V = \left(\frac{\Delta E}{\Delta T} \right)_V \quad (1.1.12)$$

$$\xrightarrow{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \quad (1.1.13)$$

Atomares ideales Gas:

$$E = \frac{3}{2}NkT \quad (1.1.14)$$

$$C_V = \frac{3}{2}Nk \quad (1.1.15)$$

spezifische Wärmekapazität:

$$c_V = \frac{C_V}{N} = \frac{3}{2}k \quad (1.1.16)$$

Jetzt Wärmekapazität bei konstantem Druck p . Wir müssen wissen, wie V von T abhängt. Dazu benutzen wir wieder die Relationen für ein ideales Gas.

$$V = \frac{N}{p}kT \Rightarrow \Delta V = \frac{N}{p}k\Delta T \quad (1.1.17)$$

$$E = E(N, T) \stackrel{\text{atomare Gase}}{=} \frac{3}{2}NkT \quad (1.1.18)$$

$$C_p = \left(\frac{\Delta E + p\Delta V}{\Delta T} \right)_p \stackrel{1.1.17}{=} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p + Nk = C_V + Nk \quad (1.1.19)$$

$$\boxed{C_p = C_V + Nk} \quad (1.1.20)$$

1.1.2 Adiabatische Prozesse

Adiabatisch $\Leftrightarrow q = 0$, $\Delta E = -w$

isotherm $\Leftrightarrow T = \text{const}$ (NB: isobar $\Leftrightarrow p = \text{const}$)

Betrachte jetzt eine langsame Expansion.

$$p = \frac{N}{V}kT \Rightarrow$$

1. isotherm $p \sim \frac{1}{V}$

2. adiabatisch

$$\Delta E = -w = -p\Delta V < 0 \quad (1.1.21)$$

$$\stackrel{E \sim T}{\Rightarrow} T \text{ nimmt ab}$$

$$\Rightarrow p \sim \frac{T}{V} \text{ fällt schneller ab als bei } T = \text{const}$$

isotherm: $p \sim V^{-1}$

adiabatisch: $p \sim V^{-\gamma}, \gamma > 1$

$$\begin{aligned} \Delta E + p\Delta V = 0 &= C_V\Delta T + \frac{N}{V}kT\Delta V \\ \Rightarrow 0 &= \int \frac{dT}{T} + \frac{Nk}{C_V} \int \frac{dV}{V} \end{aligned} \quad (1.1.22)$$

Definiere:

$$\frac{Nk}{C_V} = \frac{C_p - C_V}{C_V} = \frac{C_p}{C_V} - 1 \equiv \gamma - 1 \quad (1.1.23)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \underbrace{\ln T + (\gamma - 1) \ln V}_{\ln(T \cdot V^{\gamma-1})} &= \text{const} \\ \Rightarrow T \cdot V^{\gamma-1} &= \text{const} \\ \Rightarrow T_i V_i^{\gamma-1} &= T_f V_f^{\gamma-1}, \end{aligned} \quad (1.1.24)$$

wobei der Index i für *initial* und f für *final* steht. Benutze Gasgesetz (1.1.1):

$$\rightarrow pV^\gamma = \text{const} \text{ mit } \gamma = \frac{C_p}{C_V} \quad (1.1.25)$$

Nebenbemerkung: Wärme keine Zustandsgröße
Betrachte:

- a) Ein Volumen V gefüllt mit Gas, das von einem gleich großen evakuierten Volumen V durch eine Wand getrennt ist. \rightarrow Trennwand wird entfernt.

$$q = 0 = w ; E_i = E_f \quad (1.1.26)$$

- b) statt schnellem Entfernen einer Trennwand wird ein Kolben quasistatisch verschoben

1.

$$w = p \cdot \Delta V ; q = 0$$

(ΔV klein sonst $p(V)$!)

2.

$$w = 0 ; q = p \cdot \Delta V$$

$$\Rightarrow \Delta E = 0$$

Daher Endzustand gleich, aber:

(a) $q = 0$

(b) $q \neq 0$

1.2 2. HS der Thermodynamik

Betrachte Volumen, das zur Hälfte mit Gas bzw. Vakuum gefüllt ist. Nach Öffnung der Schleuse verteilt sich das Gas gleich auf das ganze Volumen. Der umgekehrte Prozess ist nach Newton theoretisch möglich, aber praktisch nicht zu beobachten.

Grund: viel mehr Mikrozustände, die zu Gleichverteilung führen. (Wichtige Annahme: Jeder zugängliche Mikrozustand ist gleich wahrscheinlich)

* Grundlegendes Postulat: Ein isoliertes System im GG ist gleichwahrscheinlich in jedem seiner zugänglichen Mikrozustände
 Polstulat: kann nicht bewiesen werden

* isoliert: E konstant

Mikrozustand: Positionen und Impulse aller Moleküle

Makrozustand: wenige Parameter (z.B. p, V, T)
 hier: Anzahl links oder rechts

2. HS: Ein isoliertes System mit sehr vielen Teilchen entwickelt sich (mit großer Wahrscheinlichkeit) zum Makrozustand mit größter Multiplizität (und bleibt dort).

Definition:

$$\left(\frac{\text{Multiplizität}}{\text{eines Makrozustands}} \right) \leftrightarrow \left(\text{Anzahl der Mikrozustände} \right. \\ \left. \text{zum selben Makrozustand} \right)$$

Bsp.: Analogie: N Bälle (A,B,C,D,...) auf 2 Töpfe verteilt.

Makrozustand		Mikrozustand		Multiplizität	
links	rechts	links	rechts		
	4	0	A,B,C,D	1	
N=4	3	1	B,C,D	A	4
			A,C,D	B	
			A,B,D	C	
			A,B,C	D	
	2	2		6	
	1	3		4	
	0	4		1	

	Makrozustand	Multiplizität
N=6	6-0	1
	5-1	6
	4-2	15
	3-3	20
	2-4	15
	1-5	6
	0-6	1

Allgemeines N; Anzahl links: N_L

Multiplizität von Makrozuständen mit N_L ; Binomialkoeffizienten:

$$\binom{N}{N_L} = \frac{N!}{N_L!(N - N_L)!} \quad (1.2.1)$$

Gesamtzahl der Zustände: 2^N ; Wahrscheinlichkeit für N_L :

$$W_N(N_L) = \frac{\binom{N}{N_L}}{2^N} \quad (1.2.2)$$

Definiton: Mittelwert:

$$\langle N_L \rangle = \sum_{N_L=0}^N N_L W_N(N_L) \quad (1.2.3)$$

mittlere quadratische Schwankung:

$$\overline{\Delta N_L} \equiv \sqrt{\langle (N_L - \langle N_L \rangle)^2 \rangle} \quad (1.2.4)$$

dann folgt: $\langle N_L \rangle = \frac{N}{2}$ und relative Schwankung:

$$\frac{\overline{\Delta N_L}}{\langle N_L \rangle} = \frac{1}{\sqrt{N}} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0 \quad (1.2.5)$$

Nebenbemerkung: Ideales Gas

Voraussetzung GG und isoliert

\Rightarrow alle Impulszustände mit $\sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} = E$ sind gleich wahrscheinlich.

Notwendig: Teilchen können Impuls austauschen d.h. Wechselwirkungspotential zwischen Molekülen trägt nicht zu E_i bei, aber muss angenommen werden \rightarrow Impulsaustausch

1.2.1 Zusammenhang von Multiplizität und Wärmezufuhr

Betrachte beheiztes Volumen das noch oben durch Kolben abgeschlossen ist.

* $\Delta V \ll V$

* langsame Ausdehnung

Multiplizität \Rightarrow Positionen und Geschwindigkeiten der Teilchen
 zunächst $T = \text{const}$ (d.h. beim idealen Gas auch, daß die mittleren Geschwindigkeiten der Teilchen konstant sind und sich daher der Beitrag der Geschwindigkeiten zur Multiplizität nicht ändert)

$$\begin{aligned} \Delta E = 0 &= q - p\Delta V \\ \Rightarrow q &= p\Delta V \end{aligned} \tag{1.2.6}$$

mögliche Positionen \sim Volumen
 bei N Molekülen:

$$\begin{aligned} \frac{\text{finale Multiplizität}}{\text{anfängliche Multiplizität}} &= \frac{(V + \Delta V)^N}{V^N} = \left(1 + \frac{\Delta V}{V}\right)^N \\ &\stackrel{1.2.6}{=} \left(1 + \frac{q}{pV}\right)^N \stackrel{p = \frac{N}{V}kT}{=} \left(1 + \frac{q}{NkT}\right)^N \\ \ln\left(\frac{\text{finale Multiplizität}}{\text{anfängliche Multiplizität}}\right) &\stackrel{\frac{\Delta V}{V} \ll 1}{=} N \cdot \ln\left(1 + \frac{q}{NkT}\right) \approx \frac{q}{kT} \end{aligned}$$

Definiton: Entropie

$$S = k \cdot \ln(\text{Multiplizität}) \tag{1.2.7}$$

$$\Rightarrow \Delta S = \frac{q}{T} \tag{1.2.8}$$

schnelle Ausdehnung (z. B.: Entfernen einer Trennwand) eines idealen Gases und $q = 0$

$$\Delta E = 0 \rightarrow \Delta T = 0$$

Selber Endzustand wie beim quasistatische Prozeß

$$\rightarrow \Delta S > 0 \text{ aber } q = 0$$

Zusammen:

$$\Delta S \geq \frac{q}{T} \tag{1.2.9}$$

(„ \geq “ für quasistatische Prozesse)

Jetzt: $\Delta T \neq 0$, klassisches atomares ideales Gas. Wie hängt Multiplizität von

T ab?

Multiplizität \sim verschiedene mögliche Werte für die Impulse der N Teilchen, unter der Bedingung:

$$E = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} \Rightarrow 2mE = \sum_{i=1}^{3N} p_i^2 \quad (1.2.10)$$

$3N - 1$ dimensionale Sphäre vom Radius $\sqrt{2mE}$

Multiplizität \sim Oberfläche $\sim E^{\frac{3N-1}{2}}$

Für atomares Gas:

$$\begin{aligned} E &= \frac{3}{2} NkT \sim T \\ \rightarrow S &= k \cdot \ln \left(\text{const } V^N E^{\frac{3N-1}{2}} \right) \\ &\approx k \cdot \ln \left(\text{const } V^N E^{\frac{3N}{2}} \right) \end{aligned} \quad (1.2.11)$$

$$= k \cdot \ln \left(\widetilde{\text{const}} V^N T^{\frac{3N}{2}} \right) \quad (1.2.12)$$

Die von N abhängige Konstante (const bzw. $\widetilde{\text{const}}$) wird später berechnet.

Nebenbemerkung: Multiplizität $\sim V^N E^{\frac{3N}{2}} \sim$ zugängliches Phasenraumvolumen

Jetzt: Betrachte Prozess mit $\Delta T \neq 0$ aber $\Delta V = 0$, quasistatisch und $\Delta T \ll T$

z. B. durch $q \neq 0$

$$S = kN \ln V + \frac{3}{2} Nk \ln T + \text{const} \quad (1.2.13)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \Delta S &= \frac{3}{2} Nk \underbrace{\frac{1}{T}}_{\partial/\partial T \ln T} \Delta T \\ &\stackrel{E=3/2NkT}{=} \frac{1}{T} \Delta E \stackrel{1.\text{HS}; \Delta V=0}{=} \frac{q}{T} \end{aligned} \quad (1.2.14)$$

Bisher Kontext ideales Gas

Jetzt: $\Delta S \geq \frac{q}{T}$ gilt allgemein

Benutze: 2.HS \leftarrow gilt für isolierte Systeme

\Rightarrow Betrachte interessierendes System „IS“ zusammen mit Wärmereservoir: insgesamt isoliert. Man betrachte ein nach außen isoliertes System,

gefüllt mit Helium als ideales Gas. In diesem System sei ein weiteres nicht isoliertes System, IS genannt; langsamer Wärmeaustausch zwischen IS und Helium möglich.

2. HS \Rightarrow bei jedem Prozess in IS gilt im neuen GG Zustand:

$$\Delta S \stackrel{\text{Entropie}}{=} \stackrel{\text{additiv}}{=} \Delta S_{IS} + \Delta S_{He} \geq 0 \quad (1.2.15)$$

Annahme:

1. nur langsamer Wärmeaustausch
2. $\Delta T \ll T$ für Helium (große Menge)

$$\Rightarrow \Delta S_{He} = -\frac{q}{T} \quad (1.2.16)$$

(q Wärmemenge, die in IS hineinfließt)
in Gleichung 1.2.15:

$$\begin{aligned} \Delta S_{IS} - \frac{q}{T} &\geq 0 \\ \Rightarrow \boxed{\Delta S_{IS} \geq \frac{q}{T}} \end{aligned} \quad (1.2.17)$$

„=“: nur für reversible Prozesse

reversibel

- $\Leftrightarrow \Delta S_{\text{ges}} = 0$
- \Leftrightarrow (a) quasistatisch
- (b) keine Reibung

Bemerkungen:

1. T ist Temperatur des Heliums
2. ΔS_{IS} kann negativ sein

Endlicher Fall

$$\Delta S = \int_{\text{Anfangszustand}}^{\text{Endzustand}} \frac{q}{T} \quad (1.2.18)$$

z. B.: falls sich T ändert (von T_i zu T_f):

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C(T)}{T} dT \quad (1.2.19)$$

1.2.2 Beispiel: Schmelzendes Eis

Um welchen Faktor ändert sich die Multiplizität beim Schmelzen eines Eiswürfels von 18cm^3 bei 0°C .

$$\begin{aligned}\Delta S &\stackrel{\text{langsames Schmelzen}}{=} \frac{Q}{T} \\ &= \frac{\left(3,34 \cdot 10^5 \frac{\text{J}}{\text{kg}}\right) \cdot (18 \cdot 10^{-3} \text{kg})}{273\text{K}} \\ &\approx 22 \frac{\text{J}}{\text{K}} \\ \Delta S &= k \ln \left(\frac{\text{Mult. flüssig}}{\text{Mult. fest}} \right)\end{aligned}$$

$$\Rightarrow (\text{Mult. flüssig}) = e^{\frac{\Delta S}{k}} (\text{Mult. fest})$$

$$\begin{aligned}k &= 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}} \\ \Rightarrow e^{\frac{\Delta S}{k}} &\approx e^{1,6 \cdot 10^{24}} \approx 10^{6,5 \cdot 10^{23}}\end{aligned}$$

1.2.3 Bemerkungen zur Entropie

1. Multiplizität \sim Phasenraumvolumen $\approx V^N E^{\frac{3N}{2}}$
 Phasenraum kontinuierlich
 Warum Multipl. endlich?
 Erklärung: Heisenbergsche Unschärferelation $\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$
 \Rightarrow jeder Mikrozustand nimmt in Phasenraum Volumen $\approx (\hbar)^{3N}$ ein.
2. Entropiemaximierung
 - (a) „S ist nur im GG definiert“
 - (b) „S ist maximal im GG“

Widerspruch? Nein, S auch definiert für Systeme im lokalen GG

$$\text{Sys A} \rightarrow \boxed{E_A \mid E_B} \leftarrow \text{Sys B}$$

ΔQ geht über von Sys B nach Sys A: quasistatischer Wärmeaustausch
 (Gesamtsystem sei isoliert, d.h. $E_A + E_B = E$ ist konstant)

\rightarrow A,B durchlaufen Folge von GG-Zuständen

→ $S_A(E_A), S_B(E_B)$ definiert (ebenso T_A, T_B)

→ $S(E_A) = S_A(E_A) + S_B(E - E_A)$ definiert nicht nur im globalen GG (d.h. $T_A = T_B$), aber maximal im globalen GG (2.HS)

NB: später $\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V$
 $S(E_A)$ maximal

$$\rightarrow 0 = \left(\frac{\partial S}{\partial E_A}\right)_V = \left(\frac{\partial S_A}{\partial E_A}\right)_{V_A} + \left(\frac{\partial S_B}{\partial E_B}\right)_{V_B} \underbrace{\left(\frac{\partial E_B}{\partial E_A}\right)}_{=-1}$$

$$\rightarrow T_A = T_B$$

3. Entropie und Unordnung

Vollkommene Ordnung \Leftrightarrow eindeutige Korrelation zwischen Zuständen einzelner Teilchen

\Leftrightarrow nur 1 Mikrozustand

$$\Leftrightarrow S = k \cdot \ln 1 = 0$$

$S \gg 1 \Leftrightarrow$ sehr viele Mikrozustände

\Leftrightarrow geringe Korrelation zwischen Teilchen

\Leftrightarrow grosse Unordnung

4. Entropie und Richtung der Zeit

Grundgleichungen der Mechanik, QM, E-Dynamik sind zeitungkehrinvariant.

2. HS \rightarrow Zeitrichtung, denn $\frac{\partial S}{\partial t} \geq 0$ für ein isoliertes System.

1.3 Kreisprozesse

1.3.1 Carnot-Prozess

1 \rightarrow 2: isotherme Expansion, $T = T_H (= T_{\text{heiss}})$

$$p \sim \frac{1}{V}, \quad W = \int_1^2 p(V) dV > 0 \quad (1.3.1)$$

\Rightarrow Wärmezufuhr ($Q_H = Q_{\text{heiss}}$), nötig für $T = \text{const}$

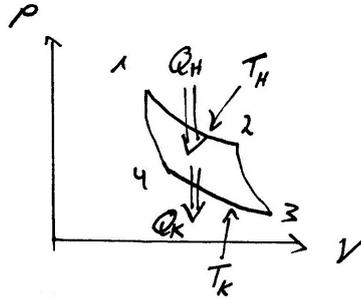


Abbildung 1: Carnot-Prozess im (p, V) -Diagramm.

2 \rightarrow 3: adiabatische Expansion, $q = 0$

$$p \sim V^{-\gamma}, \quad \gamma > 1 \quad (1.3.2)$$

und $\Delta T < 0$

3 \rightarrow 4: isotherme Kompression

$$W < 0 \quad (1.3.3)$$

\Rightarrow Wärmeabfuhr ($Q_K = Q_{\text{kalt}}$)

4 \rightarrow 1: adiabatische Kompression

- (i) Alle Schritte quasistatisch
- (ii) Rückkehr zum Ausgangszustand des Gases
(gilt nicht notwendigerweise für Umgebung)
- (iii) Art des Gases irrelevant

1. Gesamte geleistete Arbeit (pro Zyklus)

$$W_{\text{ges}} = \int_{\text{Kreisprozess}} p(V) dV \quad (1.3.4)$$

= Flächeninhalt, der vom Polygon eingeschlossen wird

$\Rightarrow W_{\text{ges}} > 0$ (aber Gas kehrt zum selben Zustand zurück $\Rightarrow W$ keine Zustandsgröße)

2. Gesamte Entropieänderung?

Schritt	ΔS_{Gas}	$\Delta S_{\text{heisses Reservoir}}$	$\Delta S_{\text{kalt Reservoir}}$
1 → 2	$\frac{Q_H}{T_H}$	$-\frac{Q_H}{T_H}$	-
2 → 3	0	-	-
3 → 4	$-\frac{Q_K}{T_K}$	-	$\frac{Q_K}{T_K}$
4 → 1	0	-	-

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{ges}} = \Delta S_{\text{Gas}} + \Delta S_{\text{heisses Reservoir}} + \Delta S_{\text{kalt Reservoir}} = 0 \quad (1.3.5)$$

Aber auch $\Delta S_{\text{Gas}} = 0$ (für gesamten Zyklus), denn Endzustand = Anfangszustand

$$\Rightarrow \frac{Q_K}{T_K} = \frac{Q_H}{T_H} \quad (1.3.6)$$

Definition:

$$\text{Wirkungsgrad} = \frac{\text{Gesamtarbeit}}{\text{Wärmezufuhr bei } T_H} = \frac{W_{\text{ges}}}{Q_H} \quad (1.3.7)$$

$$\text{Energieerhaltung} \Rightarrow W_{\text{ges}} + Q_K = Q_H \quad (1.3.8)$$

$$\Rightarrow \eta_{\text{Carnot}} = \frac{Q_H - Q_K}{Q_H} = 1 - \frac{Q_K}{Q_H} = 1 - \frac{T_K}{T_H} < 1 \quad (1.3.9)$$

für $T_K > 0$

$$\eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_K}{T_H} \quad (1.3.10)$$

Frage: Gegeben zwei Wärmereservoirs bei T_H und T_K . Was ist der maximale Wirkungsgrad einer Wärmekraftmaschine, die thermodynamisch möglich ist?

Wärmekraftmaschine:

- zyklisch
- absorbiert Energie durch Wärmeaufnahme in einem Teil des Zyklus
- verliert Energie durch Abkühlen in einem anderen Teil
- leistet positive Arbeit

(Nebenbemerkung: Arbeitssubstanz muss kein Gas sein)

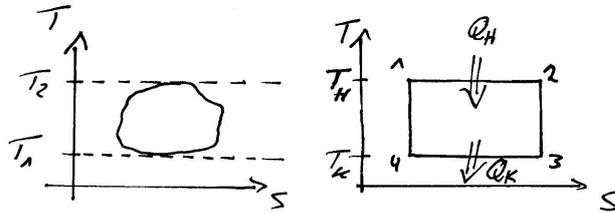


Abbildung 2: Beliebiger Kreisprozess (links) und Carnot-Prozess (rechts) im (T, S) -Diagramm.

Zunächst: Carnot-Prozess reversibel, d.h. $\Delta S_{\text{ges}} = 0$

⇒ kann rückwärts ablaufen

(Aber: Arbeit, die in Vorwärtsrichtung gewonnen wurde, muss vollständig wieder aufgewendet werden.)

Reibung: Nötige Arbeit rückwärts $>$ gewonnene Arbeit vorwärts

⇒ nicht reversibel

Behauptung: Eine reversible Wärmekraftmaschine hat maximalen Wirkungsgrad

Betrachte dazu einen beliebigen Kreisprozess im (T, S) -Diagramm, s. linke Seite in fig. 2. Der dargestellte Prozess arbeitet zwischen der Minimaltemperatur T_1 und der Maximaltemperatur T_2 . Als Beispiel ist auf der rechten Seite der Carnot Prozess dargestellt.

Energieerhaltung:

$$\underbrace{W}_{\text{gesamte von Arbeitssubstanz geleistete Arbeit}} = \underbrace{Q}_{\text{gesamte von Substanz aufgenommene Wärme}}$$

$$Q = \oint q = \int_{\text{Abschnitte des Kreisprozesses mit } q>0} q + \int_{q<0} q \quad (1.3.11)$$

$$\equiv \underbrace{Q_2}_{>0} + \underbrace{Q_1}_{<0} \equiv W \quad (1.3.12)$$

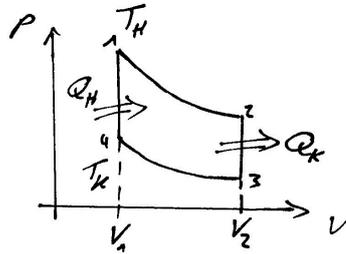


Abbildung 3: Otto-Zyklus

Wir wissen $\Delta S_{\text{Gas}} \geq \frac{q}{T}$, Kreisprozess $\Rightarrow \Delta S_{\text{Gas}}^{(\text{ges})} = 0$

$$\Rightarrow 0 \geq \oint \frac{q}{T} = \int_{q>0} \frac{q}{T} + \int_{q<0} \frac{q}{T} \stackrel{T_1 \leq T \leq T_2}{\geq} \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1} \quad (1.3.13)$$

$$\Rightarrow \frac{Q_1}{Q_2} \leq -\frac{T_1}{T_2} \quad (1.3.14)$$

$$\Rightarrow \eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_2} = 1 + \frac{Q_1}{Q_2} \leq 1 - \frac{T_1}{T_2} = \eta_{\text{Carnot}} \quad (1.3.15)$$

mit $T_K = T_1$ und $T_H = T_2$

„ = “ \Leftrightarrow Wärmeaustausch nur bei Maximaltemperaturen T_1, T_2 und Prozess reversibel (2. und 1. „ \geq “ in Gl. 1.3.13)

Also: Maximaler Wirkungsgrad einer Wärmekraftmaschine mit Reservoirren bei T_H, T_K :

$$\eta_{\text{max}} = \frac{T_H - T_K}{T_H} \quad (1.3.16)$$

Bemerkung: $T_K = 0$ praktisch nicht erreichbar $\rightarrow \eta_{\text{max}} < 1$
 \rightarrow „Unmöglichkeit“ eines perpetuum mobile 2. Art

Anwendung: Kraftwerk (Atomkraftwerk):

$$T_H \approx 530K, T_K \approx 285K ; \eta_{\text{max}} \approx 0,46$$

tatsächlicher Wirkungsgrad $\sim 1/3$

(Kohlekraftwerk ähnlich)

1.3.2 Der Otto-Zyklus

Arbeitssubstanz ist ein ideales Gas

1 \rightarrow 2: adiabatisch, langsam

2 → 3: schnelles Abkühlen durch Kontakt mit Reservoir bei $T_K < T_2$

3 → 4: adiabatisch, langsam

4 → 1: schnelles Erwärmen durch Kontakt mit Reservoir bei T_H

schneller Prozess → Erwartung:

1. nicht reversibel ($\Leftrightarrow \Delta S_{\text{ges}} > 0$)

2. $\eta < \eta_{\text{Carnot}}$

ideales Gas mit $C_V = \text{const}$ und $C_p = \text{const}$
 $\Delta S = ?$

Wir brauchen: T_2, T_4, Q_H, Q_K

Adiabatengleichung:

$$\begin{aligned} pV^\gamma &= \text{const} \Leftrightarrow TV^{\gamma-1} = \text{const} \\ T_2V_2^{\gamma-1} &= T_HV_1^{\gamma-1} \\ \rightarrow T_2 &= T_H \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \end{aligned} \quad (1.3.17)$$

ebenso:

$$\begin{aligned} T_4 &= T_K \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} \\ \rightarrow \frac{T_2}{T_K} &= \frac{T_H}{T_4} \end{aligned} \quad (1.3.18)$$

$$Q_H = C_V(T_H - T_4) \quad (1.3.19)$$

$$Q_K = C_V(T_2 - T_K) \quad (1.3.20)$$

Jetzt: $\Delta S_{\text{ges}} = ?$

1 → 2: langsam + adiabatisch: $\Delta S = \frac{q}{T} = 0$

2 → 3: schneller Prozess

aber: S ist eine Zustandsgröße → schneller Prozess kann durch idealisierten quasistatischen Prozess ersetzt werden.

idealisierte Prozess: Ersetze kaltes Reservoir durch eine Folge von Reservoirs mit $T_2 \gtrsim T_{\text{Res},1} \gtrsim T_{\text{Res},2} \gtrsim \dots \gtrsim T_K$
 \rightarrow im n-ten Schritt: $\Delta S_{\text{ges}} = q/T_{\text{Res},n}$

$$\Delta S_{\text{Gas}}^{(\text{ges})} = \int_{T_2}^{T_K} \frac{q}{T} = \int_{T_2}^{T_K} \frac{C_V}{T} dT = -C_V \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_K}\right) < 0 \quad (1.3.21)$$

und

$$\Delta S_{\text{kaltes Res}} = \frac{Q_K}{T_K} = \frac{C_V(T_2 - T_K)}{T_K} \quad (1.3.22)$$

Beachte:

$$-\Delta S_{\text{Gas}} = \int_{T_K}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT < \int_{T_K}^{T_2} \frac{C_V}{T_K} dT = C_V \frac{T_2 - T_K}{T_K} = \Delta S_{\text{kaltes Res}} \\ \rightarrow \Delta S_{\text{Gas}} + \Delta S_{\text{kaltes Res}} > 0 \quad (1.3.23)$$

3 \rightarrow 4: langsam + adiabatisch $\rightarrow \Delta S = 0$

4 \rightarrow 1:

$$\Delta S_{\text{Gas}} = \int_{T_4}^{T_H} \frac{C_V}{T} dT = C_V \cdot \ln\left(\frac{T_H}{T_4}\right) > \int_{T_4}^{T_H} \frac{C_V}{T_H} dT = \frac{Q_H}{T_H} = -\Delta S_{\text{heisses Res}} \\ \rightarrow \Delta S_{\text{Gas}} + \Delta S_{\text{heisses Res}} > 0 \quad (1.3.24)$$

Also: $\Delta S_{\text{ges}} > 0$

Check:

$$\Delta S_{\text{Gas}} = 0? \quad (1.3.25)$$

$$\Delta S_{\text{Gas}} = C_V \cdot \ln\left(\frac{T_H}{T_4}\right) - C_V \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_K}\right) \stackrel{1.3.18}{=} 0 \quad (1.3.26)$$

Wirkungsgrad:

$$W = Q_H - Q_K \\ \rightarrow \eta = \frac{Q_H - Q_K}{Q_H} = 1 - \frac{Q_K}{Q_H} = 1 - \frac{T_2 - T_K}{T_H - T_4} = \dots = \\ = 1 - \frac{T_K}{T_H} \frac{T_2}{T_K} \frac{1 - T_K/T_2}{1 - T_4/T_H} \stackrel{1.3.18}{=} 1 - \frac{T_K}{T_H} \underbrace{\frac{T_2}{T_K}}_{>1} < 1 - \frac{T_K}{T_H} \\ = \eta_{\text{Carnot}} \quad (1.3.27)$$

2 Kanonische Wahrscheinlichkeitsverteilung und Zustandssummen

2.1 Quantenmechanik

zunächst 1-Teilchen:

Zustand \Leftrightarrow Wellenfunktion $\Psi(\vec{r}, t) \in \mathbb{C}$

$$1 = \int d^3r \underbrace{|\Psi(\vec{r}, t)|^2}_{\text{Wahrscheinlichkeitsdichte}} \quad (2.1.1)$$

erfüllt Schrödingergleichung:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = \hat{H} \Psi(\vec{r}, t) \quad (2.1.2)$$

z. B. Teilchen im Potential $V(\vec{r})$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\vec{r}} + V(\vec{r}) \quad (2.1.3)$$

$$p_x \leftrightarrow i\hbar \partial_x, \quad E = \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}), \quad \Delta_{\vec{r}} = (\partial_x^2 + \partial_y^2 + \partial_z^2)$$

Physikalische Operatoren \leftrightarrow Operatoren mit reellen Eigenwerten

$$\hat{A} \Psi(\vec{r}, t) = a \Psi(\vec{r}, t), \quad a \in \mathbb{R} \quad (2.1.4)$$

\hat{A} enthält nur Ableitungen $\partial_x, \partial_y, \partial_z$ bzw. Funktionen von x, y, z , aber nicht von ∂_t

z. B.: $\hat{A} = \hat{H}$ mögliche Eigenwerte reell

Wichtige Klasse von Zuständen: Energieeigenzustände $\hat{H} \Psi(\vec{r}, t) = \varepsilon \Psi(\vec{r}, t)$ beschreibt Teilchen mit Energie ε

Vergleich mit Schrödingergleichung:

$$\Psi(\vec{r}, t) = \varphi(\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} \varepsilon t} \quad (2.1.5)$$

Wahrscheinlichkeitsdichte $|\Psi(\vec{r}, t)|^2 = |\varphi(\vec{r})|^2$ zeitunabhängig

Ebenso Erwartungswerte von Observablen:

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle &= \int d^3r \psi^*(\vec{r}, t) \hat{A} \psi(\vec{r}, t) \\ &= \int d^3r \varphi^*(\vec{r}) e^{\frac{i}{\hbar} \varepsilon t} e^{-\frac{i}{\hbar} \varepsilon t} \hat{A} \varphi(\vec{r}) \\ &= \int d^3r \varphi^*(\vec{r}) \hat{A} \varphi(\vec{r}) \end{aligned} \quad (2.1.6)$$

Bsp.: freies Teilchen in einem Kasten mit Seitenlänge L
Energieeigenfunktion:

$$\hat{H}\varphi(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}(\partial_x^2 + \partial_y^2 + \partial_z^2)\varphi(\vec{r}) \stackrel{!}{=} \varepsilon\varphi(\vec{r}) \quad (2.1.7)$$

gilt innerhalb des Kastens und

$$\varphi(\vec{r}) = 0 \quad (2.1.8)$$

außerhalb.

Verwende Stetigkeit der Wellenfunktion:

$$\rightarrow \varphi(\vec{r}) = 0 \text{ für } x, y, z = 0 \text{ oder } L \quad (2.1.9)$$

Lösungen:

$$\varphi_{n_x, n_y, n_z} = \text{const} \cdot \sin\left(\frac{n_x \pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{L}\right) \sin\left(\frac{n_z \pi z}{L}\right) \quad (2.1.10)$$

$\int d^3r |\psi(\vec{r})|^2 = 1 \rightarrow \text{const} = \sqrt{8/L^3}; n_x, n_y, n_z \in \mathbb{N}$
mit Energie

$$\varepsilon_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \underbrace{\frac{1}{L^3}}_{V^{2/3}} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (2.1.11)$$

\rightarrow Diskrete Energieeigenwerte (direkte Folge von endlichem Volumen)

Bemerkung:

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} \rightarrow p_x = \hbar \frac{n_x \pi}{L} \text{ diskret. } p_y, p_z \text{ analog} \quad (2.1.12)$$

Eigenfunktion durch Quantenzahlen (p_x, p_y, p_z) bestimmt.

Bisher: Spin-0 Teilchen, Beispiel eines Teilchens mit ganzzahligem Spin:

Bosonen z.B. Photon, ^4He -Atome.

Halbzahligem Spin (z.B. Spin $1/2$): Fermionen z.B. Elektron, Proton, Neutron, ^3He -Atome

Generell: Spinzustand eines Teilchens mit Spin S durch Spinkomponente S_z in z -Richtung (z. B.) bestimmt

⇒ Energie-Eigenfunktion aus Bsp → φ_a
mit $a = \{p_x, p_y, p_z, S_z\}$, $S_z \in \{-s, -s + 1, \dots, s\}$

Unterscheidung wichtig für Systeme mit mehreren Teilchen
N-Teilchen-Zustand ↔ Wellenfunktion $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, t)$
Schrödingergleichung:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, t) = \hat{H} \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, t) \quad (2.1.13)$$

z. B.: N nicht wechselwirkende Teilchen

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i \quad \text{mit } \hat{h}_i := -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\vec{r}_i} + V(\vec{r}_i) \quad (2.1.14)$$

Energieeigenzustände:

$$\hat{H} \varphi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = E \varphi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (2.1.15)$$

⇒ Relevant für Thermodynamik:

1. Mikrozustände bestimmter Energie
2. Observablen zeitunabhängig

Energieeigenzustände können aus Einteilchen-Energieeigenzustände $\varphi_a(\vec{r})$ aufgebaut werden.

Bsp.: N=2 zwei identische Teilchen (identisch: selbe Masse, Spin, Ladung),
haben Impulse \vec{p}_a, \vec{p}_b und Spinkomponenten S_z^a, S_z^b

$\underbrace{\varphi_a(\vec{r}_1)}_{\{\vec{p}_a, S_z^{(a)}\}} \varphi_b(\vec{r}_2)$ und $\varphi_b(\vec{r}_1) \varphi_a(\vec{r}_2)$ sind Energieeigenzustände

z. B.:

$$\begin{aligned} \hat{H} \varphi_a(\vec{r}_1) \varphi_b(\vec{r}_2) &= (\hat{h}_1 + \hat{h}_2) \varphi_a(\vec{r}_1) \varphi_b(\vec{r}_2) \\ &= (\varepsilon_a + \varepsilon_b) \varphi_a(\vec{r}_1) \varphi_b(\vec{r}_2) \end{aligned} \quad (2.1.16)$$

Aber: Ununterscheidbarkeit identischer Teilchen (Unmöglichkeit zu sagen,
welches Teilchen Eigenschaften $\{\vec{p}_a, S_z^{(a)}\}$ und welches $\{\vec{p}_a, S_z^{(a)}\}$ hat)

⇒ 2-Teilchen-Wellenfunktion:

$$\varphi_{\pm}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \varphi_a(\vec{r}_1) \varphi_b(\vec{r}_2) \pm \varphi_a(\vec{r}_2) \varphi_b(\vec{r}_1) \quad (2.1.17)$$

„+“ für Bosonen und „-“ für Fermionen

Zusammenfassung QM:

1. Energieeigenzustände: Mikroskopische Beschreibung von Makrozustand fester Energie
2. Endliches Volumen \rightarrow diskrete Energieeigenwerte
3. Quantenzahl Spin
4. Ununterscheidbarkeit identischer Teilchen
 \Rightarrow 2 Teilchenwellenfunktion

$$\varphi_{\pm}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \underbrace{\varphi_a(\vec{r}_1)}_{\{\vec{p}_a, S_z^{(a)}\}} \underbrace{\varphi_b(\vec{r}_2)}_{\{\vec{p}_b, S_z^{(b)}\}} \pm \varphi_b(\vec{r}_1)\varphi_a(\vec{r}_2) \quad (2.1.18)$$

„+“: Bosonen (symmetrisch $1 \leftrightarrow 2$)

„-“: Fermionen (antisymmetrisch $1 \leftrightarrow 2$)

Gilt:

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle &= \int d^3r_1 d^3r_2 \varphi_{\pm}^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \hat{A} \varphi_{\pm}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \\ &= \int d^3r_1 d^3r_2 \varphi_{\pm}^*(\vec{r}_2, \vec{r}_1) \hat{A} \varphi_{\pm}(\vec{r}_2, \vec{r}_1) \end{aligned} \quad (2.1.19)$$

Verallgemeinerung zu N-Teilchen $\varphi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_2)$ Bosonen:

$$\varphi_+(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N) = +\varphi_+(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N) \quad (2.1.20)$$

Fermionen:

$$\varphi_-(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N) = -\varphi_-(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N) \quad (2.1.21)$$

5. Pauliprinzip: Identische Fermionen, die sich im selben Volumen bewegen, können nicht in allen Quantenzahlen übereinstimmen.

z. B.: $N = 2: a = b \Rightarrow \varphi_-(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \equiv 0$

2.1.1 Zustandsdichte

QM im endlichen Volumen \Rightarrow diskrete Energieeigenwerte, aber Abstand der Energiewerte $\sim \frac{1}{V^{2/3}}$

Summen über Energieeigenwerte $\xrightarrow{V \rightarrow \infty}$ Integrale

Bsp.: $N = 1$, freies Spin=0 Teilchen in Kasten der Seitenlänge L

$$\begin{aligned} \varepsilon_{n_x, n_y, n_z} &= \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \frac{1}{L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2); \quad n_x, n_y, n_z \in \mathbb{N} \\ &= \varepsilon_{\vec{n}} \end{aligned} \quad (2.1.22)$$

$$\sum_{\{\vec{n}\}} A(\varepsilon_{\vec{n}}) ; \quad \text{z.B. } A(\varepsilon) = \varepsilon e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$$

$\int_0^\infty d\varepsilon A(\varepsilon)$ zu einfach, Grund: $\varepsilon_{\vec{n}}$ degeneriert \rightarrow Multiplizität

z. B.: Nur ein Zustand mit $\varepsilon = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \frac{1}{L^2} \cdot 3$

$\rightarrow n_x = n_y = n_z = 1$ aber 3 Zustände mit $\varepsilon = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \frac{1}{L^2} \cdot 6$
 n_x oder n_y oder $n_z = 2$, alle anderen = 1

Erwartung: $\int_0^\infty d\varepsilon A(\varepsilon) D(\varepsilon)$

$$\begin{aligned} \sum_{\text{Zustände } \varphi_{\vec{n}}} A(\varepsilon_{\vec{n}}) &= \sum_{\{\vec{n} \in \mathbb{N}^3\}} A(\varepsilon_{\vec{n}}) \\ &= \sum_{p_x} \sum_{p_y} \sum_{p_z} A\left(\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}\right) \\ &= \frac{L^3}{\hbar^3 \pi^3} \underbrace{\sum_{p_x} \Delta p_x \sum_{p_y} \Delta p_y \sum_{p_z} \Delta p_z}_{\xrightarrow{L \rightarrow \infty} \int_0^\infty dp_x \int_0^\infty dp_y \int_0^\infty dp_z} A\left(\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}\right) \\ &\stackrel{\text{Integrand abh. nur von } |\vec{p}|^2 = p^2}{=} \frac{1}{8} \int_{\mathbb{R}^3} d^3 p A\left(\frac{p^2}{2m}\right) \end{aligned} \quad (2.1.23)$$

Jetzt:

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} \rightarrow p = \sqrt{2m\varepsilon} \rightarrow dp = \sqrt{\frac{m}{2}} \varepsilon^{-1/2} d\varepsilon \quad (2.1.24)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \sum_{n \in \mathbb{N}^3} A(\varepsilon_{\vec{n}}) &\stackrel{L \gg \lambda}{\approx} \frac{V}{\hbar^3 \pi^3} \frac{\pi}{2} \int_0^\infty d\varepsilon \cdot \varepsilon^{1/2} \sqrt{2m}^{3/2} A(\varepsilon) \\ &\equiv \int_0^\infty d\varepsilon D(\varepsilon) A(\varepsilon) \quad \text{mit } D(\varepsilon) = \frac{m^{3/2}}{\hbar^3 \pi^2 \sqrt{2}} V \varepsilon^{1/2} \end{aligned} \quad (2.1.25)$$

$D(\varepsilon)$ heisst *Zustandsdichte*: $D(\varepsilon)d\varepsilon$ ist Anzahl der Zustände mit Energie ε im Intervall $[\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon]$

$$\sum_j A(\varepsilon_j) = \int_0^\infty d\varepsilon D(\varepsilon) A(\varepsilon) \quad (2.1.26)$$

Verallgemeinerung zu N freien Teilchen

$$D(E) = \text{const}(N) \cdot V^N E^{\frac{3N}{2}-1} \quad (2.1.27)$$

Damit

$$S = k \ln(D(E)\delta E) \quad (2.1.28)$$

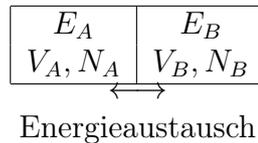
$\delta E \hat{=}$ Unsicherheit bei Energiebestimmung (später mehr)

Check: $\delta E \sim E \Rightarrow S = k \ln(\text{const}(N)V^N E^{\frac{3N}{2}})$

2.1.2 Definition der Temperatur

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

Betrachte:



isoliert:

$$E_{\text{tot}} = E_A + E_B = \text{const} \quad (2.1.29)$$

$$\begin{aligned} S_{\text{tot}} &= S_A(E_A) + S_B(E_B) = S_A(E_A) + S_B(E_{\text{tot}} - E_A) \\ &= S_{\text{tot}}(E_A) \end{aligned} \quad (2.1.30)$$

2.HS \Rightarrow im GG S_{tot} maximal

$$\begin{aligned} \Rightarrow 0 &= \frac{\partial S_{\text{tot}}}{\partial E_A} = \frac{\partial S_A(E_A)}{\partial E_A} + \frac{\partial S_B(E_B)}{\partial E_B} \underbrace{\frac{\partial E_B}{\partial E_A}}_{=-1} \\ &= \frac{\partial S_A}{\partial E_A} - \frac{\partial S_B}{\partial E_B} \end{aligned}$$

\Rightarrow im GG:

$$\frac{\partial S_A}{\partial E_A} = \frac{\partial S_B}{\partial E_B} \quad (2.1.31)$$

Ebenso: im GG: $T_A = T_B$

Vermutung:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} = f(T) \quad (2.1.32)$$

Wissen: $\Delta S = \frac{q}{T}$ für reversible Prozesse

vgl. mit 2.1.32 für ΔE durch Wärmeaustausch $\Rightarrow f(T) = \frac{1}{T}$

Definition: absolute Temperatur

$$\boxed{\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{\text{externe Parameter wie } N, V, (\vec{B}, \vec{E}, \dots)}} \quad (2.1.33)$$

- intrinsische Definition
- konsistent mit 2.HS

Angenommen $\left(\frac{\partial S_A}{\partial E_A} \right)_{V_A, N_A} > \left(\frac{\partial S_B}{\partial E_B} \right)_{V_B, N_B}$

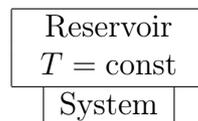
\Rightarrow Gesamtsystem $A + B$ kann Entropie vergrößern durch Energiezufuhr zu A (Energieabnahme von B)

\Rightarrow Wärme fließt von B nach A

Konsistent mit Definition von T: $\frac{1}{T_A} > \frac{1}{T_B} \Rightarrow T_B > T_A$

2.2 Kanonische Wahrscheinlichkeitsverteilung

Ziel: Gegeben T, berechne physikalische Eigenschaften wie Energie, Druck, Magnetisierung, Verteilung der Molekülgeschwindigkeiten... System bei $T = \text{const}$?



insgesamt isoliert; $\text{const} = E_{\text{tot}} = E_{\text{Res}} + E_{\text{Sys}}$
Reservoir beliebig groß

$$E_{\text{tot}} \approx E_{\text{Res}} \text{ bzw. } E_{\text{Res}} \gg E_{\text{Sys}} \quad (2.2.1)$$

System mikroskopisch beschreibbar durch Energieeigenzustände Ψ_j zur Energie $E_{\text{Sys}} = E_j$

Frage: Was ist Wahrscheinlichkeit $P(\Psi_j)$, System im Zustand Ψ_j zu finden? Wellenfunktion des Gesamtsystems (näherungsweise):

$$\Psi_{\text{tot}} = \Psi_j \cdot \Psi_\alpha \quad (2.2.2)$$

$\Psi_\alpha :=$ beliebige Eigenfunktion des Reservoirs zur Energie $E_{\text{tot}} - E_j$

Grundlegendes Postulat: Jeder Mikrozustand eines isolierten Systems ist gleichwahrscheinlich
 $\Rightarrow P(\Psi_j)$ proportional zur Anzahl der Eigenzustände des Reservoirs zur Energie $E_{\text{tot}} - E_j$

$$P(\Psi_j) = \text{const} \cdot e^{\frac{1}{k} S_{\text{Res}}(E_{\text{tot}} - E_j)} \quad (2.2.3)$$

$$\begin{aligned} S_{\text{Res}}(E_{\text{tot}} - E_j) &\approx S_{\text{Res}}(E_{\text{tot}}) + \left. \frac{\partial S_{\text{Res}}}{\partial E_{\text{Res}}} \right|_{E_{\text{tot}}} (-E_j) + \dots \\ &= S_{\text{Res}}(E_{\text{tot}}) - \frac{E_j}{T} \end{aligned} \quad (2.2.4)$$

$$P(\Psi_j) = \text{const} \cdot e^{-\frac{E_j}{kT}} \quad (2.2.5)$$

Bestimmung von const:

$$\sum_j P(\Psi_j) \stackrel{!}{=} 1 \Rightarrow \boxed{P(\Psi_j) = \frac{e^{-\frac{E_j}{kT}}}{\sum_l e^{-\frac{E_l}{kT}}}} \quad (2.2.6)$$

kanonische Wahrscheinlichkeitsverteilung

Bezeichnungen:

1. $e^{-\frac{E_l}{kT}}$: „Boltzmann-Faktor“,
2. $Z = \sum_l e^{-\frac{E_l}{kT}}$: „Zustandssumme“,

2.2.1 Beispiel: Spin- $\frac{1}{2}$ Atom im Magnetfeld

In einem Kristallgitter ($\hat{=}$ Reservoir) ist ein Atom mit Spin $s = \frac{1}{2}$ lokalisiert. B-Feld in z-Richtung

Atom: (Spin-)Drehimpuls: $S_z = \pm \frac{\hbar}{2}$
 \Rightarrow magn. (Dipol-)Moment $\mu_z = \pm \frac{e\hbar}{2m_e} \equiv \pm m_B$

e : Elektronenladung

m_e : Elektronenmasse

m_B : Bohr'sches Magneton

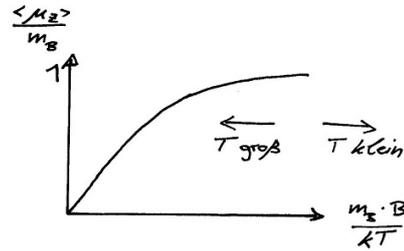


Abbildung 4: Magnetisches Moment tendiert in Richtung von $B \Rightarrow$ paramagnetisch

Energie eines magnetischen Moments im Magnetfeld \vec{B} : $E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$
 Quantenmechanik: nur 2 mögliche Energien (Spin $\frac{1}{2}$)

$$\mu_z = +m_B \Rightarrow \underbrace{E_{\parallel}}_{\vec{\mu}, \vec{B} \text{ parallel}} = -m_B \cdot B \quad (2.2.7)$$

$$\mu_z = -m_B \Rightarrow E_{\text{anti-}\parallel} = +m_B \cdot B \quad (2.2.8)$$

Frage: Was ist der zeitliche Mittelwert für μ_z bei festem T ?

$$\begin{aligned} \langle \mu_z \rangle &= \sum_{j=1}^2 (\mu_z \text{ im Zustand } \Psi_j) \cdot P(\Psi_j) \\ &= m_B P(\Psi_{\parallel}) - m_B P(\Psi_{\text{anti-}\parallel}) \end{aligned} \quad (2.2.9)$$

$$P(\Psi_{\parallel}) = \frac{e^{\frac{m_B B}{kT}}}{Z} \quad (2.2.10)$$

$$P(\Psi_{\text{anti-}\parallel}) = \frac{e^{-\frac{m_B B}{kT}}}{Z} \quad (2.2.11)$$

$$Z = e^{\frac{m_B B}{kT}} + e^{-\frac{m_B B}{kT}} = 2 \cosh\left(\frac{m_B B}{kT}\right) \quad (2.2.12)$$

$$\Rightarrow \langle \mu_z \rangle = m_B \frac{e^{\frac{m_B B}{kT}} - e^{-\frac{m_B B}{kT}}}{Z} = m_B \tanh\left(\frac{m_B B}{kT}\right) \quad (2.2.13)$$

Bei $N(\gg 1)$ Spin- $\frac{1}{2}$ Atom:

$$\langle \mu_z \rangle = N m_B \tanh\left(\frac{m_B B}{kT}\right) \quad (2.2.14)$$

Erwartungswert einer einmaligen Messung

2.2.2 Zustandssumme

Berechnung von Erwartungswerten

1. Energie

$$\langle E \rangle = \sum_j E_j P(\Psi_j) = \frac{1}{Z} \sum_j E_j e^{-\frac{E_j}{kT}} \quad (2.2.15)$$

Beachte:

$$\frac{\partial}{\partial T} \exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right) = \frac{E_j}{kT^2} \exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right) \quad (2.2.16)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow kT^2 \frac{\partial Z}{\partial T} &= \sum_j E_j \exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right) \\ \Rightarrow \langle E \rangle &= \frac{1}{Z} kT^2 \frac{\partial Z}{\partial T} = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \quad (2.2.17) \\ &\hat{=} E \text{ von Thermodynamik} \end{aligned}$$

2. Druck

System im Zustand Ψ_j - Eigenzustand zur Energie E_j , $E_j = E_j(V)$

ΔV adiabatisch

\Rightarrow System leistet Arbeit $p(\Psi_j)\Delta V$

\Rightarrow verliert Energie $\frac{\partial E_j}{\partial V}\Delta V$

Energieerhaltung:

$$p(\Psi_j)\Delta V + \frac{\partial E_j}{\partial V}\Delta V = 0 \quad (2.2.18)$$

$$\begin{aligned} p(\Psi_j) &= -\frac{\partial E_j}{\partial V} \\ \langle p \rangle &= \sum_j p(\Psi_j) \frac{e^{-\frac{E_j}{kT}}}{Z} \\ &= \sum_j -\frac{\partial E_j}{\partial V} \frac{e^{-\frac{E_j}{kT}}}{Z} \quad (2.2.19) \end{aligned}$$

Aber:

$$-\frac{\partial E_j}{\partial V} \exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right) = kT \frac{\partial}{\partial V} \exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right) \quad (2.2.20)$$

$$\Rightarrow \boxed{\langle p \rangle = kT \frac{\partial}{\partial V} \ln Z} \hat{=} p \text{ in Thermodynamik} \quad (2.2.21)$$

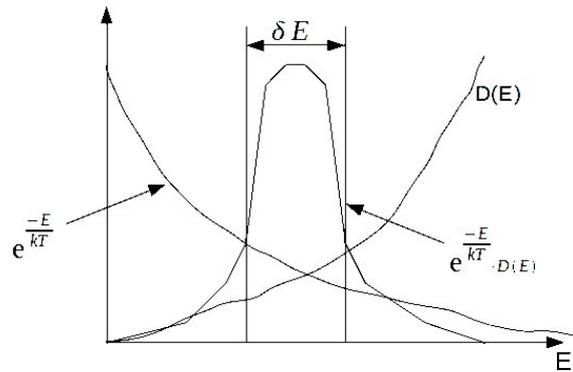


Abbildung 5: grobe Darstellung der Funktionen der Energieschwankung

3. Magnetisierung
siehe Bsp. 2.2.1

$$\begin{aligned}
 Z &= 2 \cosh\left(\frac{m_B B}{kT}\right) \\
 \langle \mu_z \rangle &= m_B \tanh\left(\frac{m_B B}{kT}\right) \\
 &= kT \frac{\partial \ln Z}{\partial B}
 \end{aligned}
 \tag{2.2.22}$$

2.2.3 Energieschwankung

Bisher

$$S = k \ln(D(E)\delta E)$$

In statistischer Physik bei festem T

$$S = k \ln(D(\langle E \rangle) \underbrace{\delta E}_{\text{hängt von } \langle E \rangle \text{ und } N \text{ ab}})$$

$$\langle E \rangle = \sum_j E_j P(\Psi_j) = \frac{\int_0^\infty dE E e^{-\frac{E}{kT}} D(E)}{Z}
 \tag{2.2.23}$$

Nun: $e^{-\frac{E}{kT}}$: sehr schnell abnehmend als Funktion von E
 $D(E)$: sehr schnell wachsend (z. B. $\sim E^{\frac{3N}{2}-1}$; $N \gg 1$)

Definiere δE über

$$\begin{aligned}
 Z &= \int dE e^{-\frac{E}{kT}} D(E) \\
 &\equiv \underbrace{\delta E}_{\text{Breite}} \underbrace{e^{-\frac{E}{kT}} D(E)}_{\text{Höhe}} \Big|_{E=E_{\text{peak}} \approx \langle E \rangle} \\
 &= \delta E e^{-\frac{\langle E \rangle}{kT}} D(\langle E \rangle)
 \end{aligned} \tag{2.2.24}$$

$$\ln Z = -\frac{\langle E \rangle}{kT} + \ln(\delta E D(\langle E \rangle)) \tag{2.2.25}$$

$$\Rightarrow S = k \ln(\delta E D(\langle E \rangle)) = \boxed{\frac{\langle E \rangle}{T} + k \ln Z = S} \tag{2.2.26}$$

2.2.4 Ideales Gas, semiklassisch

„semiklassisch“: Quanteneffekte werden teilweise berücksichtigt (z. B. Ununterscheidbarkeit)

Zustandssumme:

$$Z = \sum_j \exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right) \tag{2.2.27}$$

E_j : Energie des N-Teilchen Zustands

Zunächst Annahme: Teilchen unterscheidbare Bosonen

$$E_j = \underbrace{\varepsilon_a(1)}_{\text{Energie von Molekül 1}} + \varepsilon_b(2) + \dots \tag{2.2.28}$$

Benutze

$$e^{\alpha+\beta} = e^\alpha \cdot e^\beta \tag{2.2.29}$$

$$\begin{aligned}
 \Rightarrow Z &= \sum_{\text{Zust } \Psi_j} e^{-\frac{\varepsilon_a(1)}{kT}} \cdot e^{-\frac{\varepsilon_b(2)}{kT}} \cdot \dots \\
 &= \left(\sum_{\Psi_a} e^{-\frac{\varepsilon_a(1)}{kT}} \right) \left(\sum_{\Psi_b} e^{-\frac{\varepsilon_b(2)}{kT}} \right) \cdot \dots \\
 &= (Z_1)^N
 \end{aligned} \tag{2.2.30}$$

mit $Z_1 = \sum_a e^{-\frac{\varepsilon_a(1)}{kT}}$ Einteilchen-Zustandssumme

Aber: identische Teilchen ununterscheidbar

D.h.: $\varepsilon_a(1) + \varepsilon_b(2) + \dots$ und $\varepsilon_a(2) + \varepsilon_b(1) + \dots$ quantenmechanisch ununterscheidbar \Rightarrow nur 1 Zustand
 \Rightarrow müssen durch Anzahl der Permutationen der N Teilchen teilen: N!

$$\boxed{Z = \frac{(Z_1)^N}{N!}} \quad (2.2.31)$$

Bemerkungen:

1. Gleichung 2.2.31 nur Approximation („semiklassisch“)
2. nur Zustände N!-fach zu oft gezählt, für die alle Einteilchenzustände verschieden sind, d.h. $a \neq b \neq c \neq \dots$
z. B. $N = 2$, $E = \varepsilon_a + \varepsilon_b$; $a \neq b$:

$$\left. \begin{array}{l} \varepsilon_a(1) + \varepsilon_b(2) \\ \varepsilon_a(2) + \varepsilon_b(1) \end{array} \right\} \Rightarrow 2! \text{ klassische Zustände} \quad (2.2.32)$$

$E = 2\varepsilon_a$: $\varepsilon_a(1) + \varepsilon_a(2)$ nur 1 klassischer Zustand

3. für Fermionen kommt $\varepsilon_a(1) + \varepsilon_a(2) + \dots$ quantenmechanisch gar nicht vor (aber enthalten in Gl. 2.2.31)
4. Gl. 2.2.31 gute Näherung für nicht zu tiefe Temperaturen und nicht zu hohe Dichten

Jetzt (für Spin 0):

$$\begin{aligned} Z_1 &= \sum_a e^{-\frac{\varepsilon_a}{kT}} = \int_0^\infty d\varepsilon e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} D(\varepsilon) \\ &= \int_0^\infty e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \frac{2\pi(2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3} V \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon \\ &\stackrel{d\varepsilon=2kTx dx}{=} \frac{2\pi(2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3} V (kT)^{\frac{3}{2}} \cdot 2 \underbrace{\int_0^\infty e^{-x^2} x^2 dx}_{\frac{1}{4}\sqrt{\pi}} \\ &= \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} V \end{aligned} \quad (2.2.33)$$

Definiere „thermische de Broglie-Wellenlänge“:

$$\lambda_{th} = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad (2.2.34)$$

Anlehnung an quantenmechanische de Broglie-Wellenlänge $\lambda = \frac{h}{p}$

Erinnerung: kinetische Gastheorie $\frac{1}{2}m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2}kT$

$$\Rightarrow \langle p \rangle = m\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{3mkT} \approx \sqrt{2\pi mkT} \quad (2.2.35)$$

Damit: $Z_1 = \frac{V}{\lambda_{th}^3}$ und $Z = \frac{\left(\frac{V}{\lambda_{th}^3}\right)^N}{N!}$

Bemerkung: Z „semiklassisch“

1. hängt explizit von h ab
2. $\frac{1}{N!}$: Ununterscheidbarkeit

$$\Rightarrow \ln Z = N \ln V + \frac{3}{2}N \ln T + \underbrace{\text{const}}_{\text{unab. von } V, T} \quad (2.2.36)$$

(a) Energie $\langle E \rangle = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = \frac{3}{2}NkT$

(b) Druck $\langle p \rangle = kT \frac{\partial \ln Z}{\partial V} = \frac{N}{V}kT$

(c) Entropie

$$\begin{aligned} S &= \frac{\langle E \rangle}{T} + k \ln Z = k \left(\frac{3}{2}N + \ln \left(\frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda_{th}^3} \right)^N \right) \right) \\ &= k \ln \left(\frac{1}{N!} \left(\frac{V e^{3/2}}{\lambda_{th}^3} \right)^N \right) \end{aligned} \quad (2.2.37)$$

Bemerkungen:

1. λ_{th}^3 : Maß für typische Ausdehnung eines Wellenpakets
 $\Rightarrow \frac{V}{\lambda_{th}^3}$: Abschätzung für Anzahl der Möglichkeiten, ein Molekül in V zu platzieren
 Exponent N : Multiplizität multiplikativ
 $\frac{1}{N!}$: Ununterscheidbarkeit

2. Stirling's Formel

$$\ln(N!) \stackrel{N \gg 1}{\approx} N \ln N - N = N \ln \left(\frac{N}{e} \right) \quad (2.2.38)$$

$$\Rightarrow S = kN \ln \left(\frac{V/N}{\lambda_{th}^3} e^{\frac{5}{2}} \right) \quad (2.2.39)$$

$\frac{N}{V}$: Teilchendichte

$$\boxed{\begin{matrix} N, V \\ T \end{matrix}} \quad \boxed{\begin{matrix} N, V \\ T \end{matrix}} \quad \longrightarrow \quad \boxed{\begin{matrix} 2N, 2V \\ T \end{matrix}}$$

Verdopplung des Systems

$\Rightarrow T, \frac{N}{V} \text{ const} \Rightarrow$ intensiv

$S \rightarrow 2S$ extensiv

$\frac{1}{N!}$ notwendig, damit S extensiv

2.2.5 Klassischer Grenzfall

Klassische Physik gut bei nicht zu kleinen T und hohen $\frac{N}{V}$
 Klassisches Analogon zu Wahrscheinlichkeitsverteilung (WV)

Im Folgenden $N = 1$

QM: Ψ_a Energieeigenzustand gute Beschreibung der Mikrophysik

$$\begin{aligned} Z_1 &= \sum_a e^{-\frac{\epsilon_a}{kT}} \stackrel{\text{freies Teilchen}}{=} \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} V \\ &= \int d\epsilon e^{-\frac{\epsilon}{kT}} D(\epsilon) \end{aligned} \quad (2.2.40)$$

$D(\epsilon)d\epsilon$: Anzahl der Zustände in $[\epsilon - \frac{d\epsilon}{2}, \epsilon + \frac{d\epsilon}{2}]$

Wahrscheinlichkeit für Energie $\in [\epsilon - \frac{d\epsilon}{2}, \epsilon + \frac{d\epsilon}{2}]$:

$$d\epsilon P(\epsilon) \equiv d\epsilon D(\epsilon) \frac{e^{-\frac{\epsilon}{kT}}}{Z_1} \quad (2.2.41)$$

klassisch:

Mikrozustand \leftrightarrow Punkt im Phasenraum

\leftrightarrow charakterisiert durch (x, y, z, p_x, p_y, p_z)

(semi-)klassisches Analogon zur Zustandssumme (freies Teilchen)

$$Z_{\text{semiklassisch}} = \int \underbrace{d^3x d^3p D}_{\text{Anzahl Zust. in } d^3x d^3p} e^{-\frac{p^2/2m}{kT}} \quad (2.2.42)$$

D bestimmt durch Unschärferelation

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{h}{4\pi} \quad (2.2.43)$$

d.h. Erwartung: $D \sim \frac{1}{h^3}$
genauer Proportionalitätsfaktor durch

$$\begin{aligned} Z_1 &\stackrel{!}{=} Z_{\text{semiklassisch}} \\ &= DV \int d^3p \exp\left(-\frac{p^2}{2m/kT}\right) \\ &\quad \text{Integrand nur abh. von } |\vec{p}|=p \stackrel{!}{=} DV 4\pi \int dp p^2 \exp\left(-\frac{p^2}{2m/kT}\right) \\ &\quad \stackrel{p=\sqrt{2mkT}\alpha}{=} DV 4\pi (2mkT)^{3/2} \underbrace{\int_0^\infty d\alpha \alpha^2 e^{-\alpha^2}}_{\frac{\sqrt{\pi}}{4}} \\ &= DV (2\pi mkT)^{3/2} \\ &\stackrel{!}{=} \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V = Z_1 \end{aligned} \quad (2.2.44)$$

$\Rightarrow D = \frac{1}{h^3}$, d.h.:

Anzahl Zustände in $d^3x d^3p$ ist $\frac{d^3x d^3p}{h^3}$

(2.2.45)

Bsp.: Verdünntes Gas (d.h. ideales Gas)

Wahrscheinlichkeit, ein bestimmtes Molekül in d^3x um \vec{x} und d^3p um \vec{p} zu finden:

$$P(\vec{x}, \vec{p}) d^3x d^3p \quad (2.2.46)$$

$P(\vec{x}, \vec{p})$: Wahrscheinlichkeitsdichte

Analogie zur Quantenmechanik:

$$P(\varepsilon)d\varepsilon = \underbrace{\frac{e^{-\varepsilon/kT}}{Z_1}}_{\text{W'keit für Zust. der Energie } \varepsilon} \underbrace{D(\varepsilon)d\varepsilon}_{\text{Anzahl d. Zust. in } [\varepsilon - \frac{d\varepsilon}{2}, \varepsilon + \frac{d\varepsilon}{2}]} \quad (2.2.47)$$

$$\Rightarrow P(\vec{x}, \vec{p}) d^3x d^3p = \frac{e^{-\varepsilon(\vec{x}, \vec{p})/kT}}{Z_{\text{semiklassisch}}} \cdot \frac{d^3x d^3p}{h^3} \quad (2.2.48)$$

$$Z_{\text{semiklassisch}} = \int \frac{d^3x d^3p}{h^3} e^{-\varepsilon(\vec{x}, \vec{p})/kT} \quad (2.2.49)$$

$\varepsilon(\vec{x}, \vec{p})$: kinetische + potentielle Energie
Bsp. Gas im Schwerfeld

Bemerkungen:

1. h fällt aus Gleichung 2.2.48 raus \Rightarrow hat klassische Interpretation

2. Spezialfall: $\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$

$$P(\vec{x}, \vec{p}) d^3x d^3p = \frac{e^{-\frac{p^2}{2m}/kT}}{V(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}} d^3x d^3p \quad (2.2.50)$$

3. Man hätte Gleichung 2.2.48 in 2 Schritten bestimmen können.

(a) $P(\vec{x}, \vec{p}) d^3x d^3p = C e^{-\varepsilon(\vec{x}, \vec{p})/kT} d^3x d^3p$

(b) $\int P(\vec{x}, \vec{p}) d^3x d^3p \stackrel{!}{=} 1 \Rightarrow C$

Vorsicht bei Analogon von $d^3x d^3p$ in nicht-kartesischen Koordinaten:

z. B.: $d^3x = r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$

Neue Wahrscheinlichkeitsverteilung durch:

1. Reduktion: Integration über nicht-interessierende Variablen

$$\begin{aligned} P(\vec{p}) d^3p &= \int_{\text{Volumen}} P(\vec{x}, \vec{p}) d^3x d^3p \\ &= \frac{\exp\left(-\frac{p^2}{2m}/kT\right)}{(2\pi mkT)^{3/2}} \end{aligned} \quad (2.2.51)$$

2. Transformation: Variablenwechsel

$$\begin{aligned} \vec{p} &\rightarrow \vec{v} \\ \vec{p} &= m\vec{v} \\ \Rightarrow d^3p &= dp_x dp_y dp_z = m^3 d^3v \end{aligned} \quad (2.2.52)$$

$$f(\vec{v}) d^3v \stackrel{!}{=} P(\vec{p}) d^3p \stackrel{\vec{p}=m\vec{v}}{=} P(\vec{p}) m^3 d^3v \quad (2.2.53)$$

$f(\vec{v})$ Wahrscheinlichkeitsdichte für Geschwindigkeit (f aus historischen Gründen)

$$\rightarrow \boxed{f(v) d^3v = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(\frac{-\frac{1}{2}mv^2}{kT}\right) d^3v} \quad (2.2.54)$$

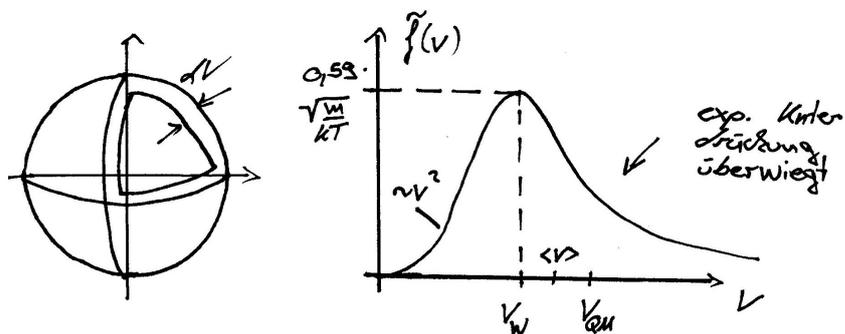


Abbildung 6: Geschwindigkeitsverteilung

Dies ist die *Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung*. Die Funktion $f(\vec{v})$ hängt nur von $|\vec{v}| = v$ ab.

Reduktion \Rightarrow Wahrscheinlichkeitsverteilung, dass Molekül-Geschwindigkeit in $[v, v + dv]$ hat:

$$\begin{aligned} \tilde{f}(v)dv &= \int_{\text{Winkel}} f(\vec{v})d^3\vec{v} \\ &= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(\frac{-\frac{1}{2}mv^2}{kT}\right) 4\pi v^2 dv, \end{aligned} \quad (2.2.55)$$

wobei der Faktor $4\pi v^2 dv$ das Volumen der Schale im \vec{v} -Raum angibt, s. den linken Teil der fig. 6.

Alternativ: $\tilde{f}(v)dv = C \exp\left(\frac{-\frac{1}{2}mv^2}{kT}\right) v^2 dv$

$\tilde{f}(v)$ hängt von m, T nur über $\frac{kT}{m}$ ab

$$\left[\sqrt{\frac{kT}{m}}\right] = \frac{m}{s}; \quad [k] = \frac{J}{K} = \frac{kg \cdot m^2}{s^2 K}$$

\Rightarrow charakteristische Geschwindigkeit $\sim \sqrt{\frac{kT}{m}}$

1. Wahrscheinlichste Geschwindigkeit.: $v_w = v_{\text{peak}}$

$$\begin{aligned} 0 &\stackrel{!}{=} \frac{d\tilde{f}(v)}{dv} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{m}{kT}\right)^{\frac{3}{2}} \left[\left(-\frac{mv}{kT}\right) v^2 + 2v \right] \exp\left(\frac{-\frac{1}{2}mv^2}{kT}\right) \\ &\Rightarrow v_w = \sqrt{2} \sqrt{\frac{kT}{m}} \approx 1.4 \sqrt{\frac{kT}{m}} \end{aligned} \quad (2.2.56)$$

2. Mittlere Geschwindigkeit:

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} dv v \tilde{f}(v) = \dots = \int_0^{\infty} da e^{-a^2} a^3 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{8}{\pi}} \sqrt{\frac{kT}{m}} \approx 1.6 \sqrt{\frac{kT}{m}} \quad (2.2.57)$$

3. Quadratischer Mittelwert:

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^\infty dv v^2 \tilde{f}(v) \stackrel{\int_0^\infty d\alpha e^{-\alpha^2} \alpha^4 = \frac{3}{8}\sqrt{\pi}}{=} 3 \frac{kT}{m} \quad (2.2.58)$$

$$\Rightarrow \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} kT \quad (\text{vgl. kin. Gastheorie}) \quad (2.2.59)$$

$$\Rightarrow v_{\text{qm}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{3} \sqrt{\frac{kT}{m}} \approx 1.7 \sqrt{\frac{kT}{m}} \quad (2.2.60)$$

Bsp.: Stickstoff N_2 bei $T = 293K$: $v_{\text{qm}} \approx 511 \frac{m}{s} \approx 340 \frac{m}{s}$ (Schallgeschwindigkeit)

Unterschied:

$\langle v \rangle$: Einteilcheneigenschaft \rightarrow starke Schwankung

$\langle E \rangle$: Makroskopische Eigenschaft (thermodynamische Zustandsgröße)

Generell: Fluktuation makroskop. Größe A

$$\frac{\delta A}{\langle A \rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (2.2.61)$$

2.2.6 Gleichverteilungssatz

Kinetische Energie:

$$\frac{1}{2} \frac{\langle p_x^2 \rangle}{m} = \frac{1}{2} \frac{\langle p_y^2 \rangle}{m} = \frac{1}{2} \frac{\langle p_z^2 \rangle}{m} = \frac{1}{2} kT$$

Grund: kinetische Energie quadratisch im Impuls

$$E_{\text{kin}} = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}$$

Allgemeiner: Gleichverteilungssatz

1. Voraussetzung: System kann durch klassische kanonische Wahrscheinlichkeitsverteilung beschrieben werden.

2. $E = a\alpha^2 + E_{\text{Rest}}$ mit
 a: positive Konstante
 α : eine Phasenraumvariable, z. B. p_x, p_y, p_z, x, y, z
 $\alpha \in] - \infty, \infty[$ oder $] - \infty, 0]$ oder $[0, \infty[$
 E_{Rest} : unabhängig von α
 Dann gilt, unabhängig von a und E_{Rest}

$$\langle a\alpha^2 \rangle = \frac{1}{2}kT \quad (2.2.62)$$

Beweis.

$$\begin{aligned} \langle a\alpha^2 \rangle &\stackrel{\text{Vor.1}}{=} \frac{\int d\alpha d(\text{andere}) a\alpha^2 e^{-E/kT}}{\int d\alpha d(\text{andere}) e^{-E/kT}} \\ &\stackrel{\text{Vor.2}}{=} \frac{\int d\alpha a\alpha^2 e^{-a\alpha^2/kT} \cdot \int d(\text{andere}) e^{-E_{\text{Rest}}/kT}}{\int d\alpha e^{-a\alpha^2/kT} \cdot \int d(\text{andere}) e^{-E_{\text{Rest}}/kT}} \\ &\stackrel{q^2 = \frac{a\alpha^2}{kT}}{=} kT \underbrace{\frac{\int dq q^2 e^{-q^2}}{\int dq e^{-q^2}}}_{=\frac{1}{2}} = \frac{1}{2}kT \end{aligned}$$

denn

$$\begin{aligned} \int_0^\infty dq q^2 e^{-q^2} &= \frac{\sqrt{\pi}}{4} \\ \int_0^\infty dq e^{-q^2} &= \frac{\sqrt{\pi}}{2} \end{aligned}$$

und Integrand hängt nur von q^2 ab

$$\begin{aligned} \int_0^\infty dq f(q^2) &= \int_{-\infty}^0 dq f(q^2) \\ &= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^\infty dq f(q^2) \end{aligned}$$

□

Bemerkung zu Annahme 1: Bsp. harmonischer Oszillator

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}\kappa x^2 \quad (2.2.63)$$

Modell für Vibration eines 2-atomigen Moleküls, z.B. N_2

$p = m \cdot \dot{x}$; $m = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$ reduzierte Masse

x : Auslenkung aus Ruhelage

Annahme: T so klein, dass $\exp\left(-\frac{\frac{1}{2}\kappa x^2}{kT}\right) \approx 0$ außer für x so klein, dass $\frac{1}{2}\kappa x^2$ aus (2.2.63) eine gute Näherung an das tatsächliche Potential darstellt
 $\Rightarrow x$ kann bei Berechnung von $\langle \varepsilon \rangle$ über $]-\infty; \infty]$ integriert werden.

$$\langle \frac{1}{2}\kappa x^2 \rangle = \frac{\int dx \frac{\kappa}{2} x^2 \exp\left(\frac{\frac{1}{2}\kappa x^2}{kT}\right)}{\int dx \exp\left(\frac{\frac{1}{2}\kappa x^2}{kT}\right)} \quad (2.2.64)$$

Gleichverteilungssatz:

$$\langle \varepsilon \rangle_{\text{klass}} = \left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2}\kappa x^2 \right\rangle = 2 \cdot \frac{1}{2}kT = kT \quad (2.2.65)$$

Quantenmechanik (später):

$$\langle \varepsilon \rangle_{\text{QM}} = \frac{1}{2}h\nu + \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1} ; 2\pi\nu = \sqrt{\frac{\kappa}{m}} \quad (2.2.66)$$

1. $kT \ll h\nu : \frac{h\nu}{kT} \gg 1$

$$\frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1} \approx h\nu \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)$$

$$\Rightarrow \langle \varepsilon \rangle_{\text{QM}} \approx \frac{1}{2}h\nu \quad (2.2.67)$$

2. $kT \gg h\nu : \frac{h\nu}{kT} \ll 1$

$$\frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1} \approx \frac{h\nu}{1 + \frac{h\nu}{kT} - 1} = kT$$

$$\Rightarrow \langle \varepsilon \rangle_{\text{QM}} \approx \frac{1}{2}h\nu + kT \approx kT = \langle \varepsilon \rangle_{\text{klass}} \quad (2.2.68)$$

Bsp.: N_2 bei $T \approx 293\text{K}$, $\nu \approx 7 \cdot 10^{13}\text{Hz}$

$\Rightarrow \frac{kT}{h\nu} \approx \frac{1}{10} \Rightarrow$ tiefe Temperatur. Beachte für $\frac{kT}{h\nu} \ll 1$:

$$\frac{d\langle \varepsilon \rangle}{dT} = \begin{cases} k & \text{klassisch} \\ 0 & \text{QM} \end{cases}$$

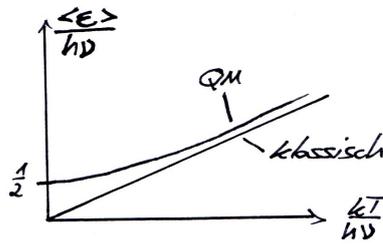


Abbildung 7: Thermische Energie eines harmonischen Oszillators, quantenmechanisch und klassisch.

2.2.7 Wärmekapazität zweiatomiger Moleküle

ideales Gas, z. B. N_2

innere Energie des Gases = \sum innere Energien der Moleküle

Einzelnes Molekül (hat 3 Translationsfreiheitsgrade, 1 Vibrationsfreiheitsgrad und 2 Rotationsfreiheitsgrade):

1. Translationsenergie des Schwerpunkts:

$$\langle \epsilon_{\text{trans}} \rangle \stackrel{\text{Gleichverteilungssatz}}{=} 3 \times \frac{1}{2} kT \quad (2.2.69)$$

$$\epsilon_{\text{trans}} = \frac{1}{2M} \left[(p_x^{(S)})^2 + (p_y^{(S)})^2 + (p_z^{(S)})^2 \right] \quad (2.2.70)$$

$m \equiv m_{N_2}$; $M = 2m$; $\vec{p}^{(S)}$ Schwerpunktsimpuls

2. Vibrationen

Zimmertemperatur ist niedrig, s. Bsp. oben, d.h. Vibration muß quantenmechanisch beschrieben werden

$$\langle \epsilon_{\text{vib}} \rangle \stackrel{\text{Zimmertemp}}{\approx} \frac{1}{2} h\nu \quad (2.2.71)$$

3. Rotation: Orientierung der Achse (2 Winkel ϑ, φ)

$$\langle \epsilon_{\text{rot}} \rangle = \frac{1}{2I} (p_{\vartheta}^2 + p_{\varphi}^2) \quad (2.2.72)$$

$$p_{\vartheta} = I\dot{\vartheta}$$

$$p_{\varphi} = I \sin \vartheta \dot{\varphi}$$

I : Trägheitsmoment

einzelner Massepunkt: $I = mr^2$

hier: $I = 2m \left(\frac{d}{2}\right)^2$, wobei d der Abstand der beiden Stickstoffatome

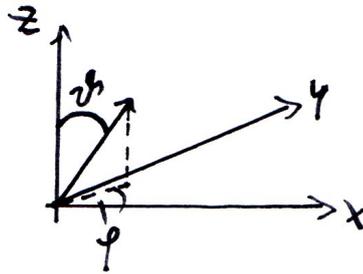


Abbildung 8: Achsenorientierung

voneinander ist

Rotation klassisch beschreibbar bei Zimmertemperatur (experimenteller Befund)

Gleichverteilungssatz:

$$\langle \varepsilon_{\text{rot}} \rangle = 2 \cdot \frac{1}{2} kT = kT \quad (2.2.73)$$

Gesamt:

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= N \left(\frac{3}{2} kT + \frac{1}{2} h\nu + kT \right) \\ &= \frac{5}{2} NkT + \frac{1}{2} Nh\nu \end{aligned} \quad (2.2.74)$$

$$\begin{aligned} C_V &= \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = \frac{5}{2} Nk \\ \gamma &= \frac{C_p}{C_V} = \frac{C_V + Nk}{C_V} = \frac{7}{5} = 1.4 \end{aligned}$$

$$\text{vgl. mit } \begin{cases} \text{einatomigem Gas: } \gamma = \frac{5}{3} = 1.67 \\ \text{klassischem 2-atomigen Gas: } \gamma = \frac{9}{7} \approx 1.29 ; \text{ da } \langle E_{\text{vib}} \rangle = NkT \end{cases}$$

2.3 Anwendung: Photonen und Phononen

Phononen: Quanten von Gitterschwingungen

Auslenkung aus Ruhelage

Dichteschwankungen $\hat{=}$ Schallwellen in Festkörper

Photonengas in Hohlraum mit Metallwänden und Phononengas in Kristall:

Wellenphänomene

Amplituden der Wellen bestimmter Frequenz $\nu \hat{=}$ Anzahl der Photonen/Phononen

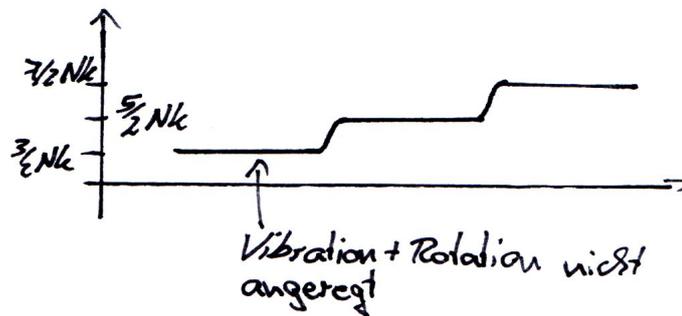


Abbildung 9: Temperaturabhängigkeit von C_V

der Frequenz ν

wichtig: Anzahl nicht erhalten

⇒ Summe über alle Zustände involviert Summe über Anzahl

hier: indirekter Zugang

allgemeine Eigenschaften:

1. Endliche Ausdehnung des Hohlraumresonators/Kristalls
⇒ EM-Wellen/Gitterschwingungen sind stehende Wellen (Moden) mit diskreten Frequenzen
2. Quantisierte Energie

$$\left(\begin{array}{l} \text{Energie in Welle} \\ \text{mit Frequenz } \nu \end{array} \right) = n(\nu)h\nu + \underbrace{\frac{1}{2}h\nu}_{\text{Nullpunktsenergie}} \quad (2.3.1)$$

$$n(\nu) = 0, 1, 2, \dots$$

$$\langle n(\nu) \rangle = ?$$

Für festes ν :

$$\langle \varepsilon \rangle = \langle n(\nu) \rangle h\nu + \frac{1}{2}h\nu \stackrel{!}{=} kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z \quad (2.3.2)$$

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(\frac{-(n + \frac{1}{2})h\nu}{kT}\right) \\ &= \exp\left(\frac{-\frac{1}{2}h\nu}{kT}\right) \sum_{n=0}^{\infty} \left(\exp\left(\frac{-h\nu}{kT}\right)\right)^n \\ &\stackrel{\text{geom. Reihe}}{=} \exp\left(\frac{-\frac{1}{2}h\nu}{kT}\right) \frac{1}{1 - \exp\left(\frac{-h\nu}{kT}\right)} \end{aligned} \quad (2.3.3)$$

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{h\nu}{2} + \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1} \cdot h\nu \quad (2.3.4)$$

vergleiche mit Gl. 2.3.2:

$$\boxed{\langle n(\nu) \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1}} \quad (2.3.5)$$

Erwartungswert: Anzahl Photonen/Phononen mit Frequenz ν für einen Hohlraum bzw. einen Kristall der Temperatur T .

2.3.1 Photonengas

Stehende EM-Wellen im Hohlraum ($V = L^3$)

$$\left(\Delta - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) \vec{E}(\vec{r}, t) = 0 \quad (2.3.6)$$

mit Randbedingung: $\vec{E}_{\text{tangential}} = 0$ d.h. zum Beispiel:

$$\begin{aligned} E_x(z=0, t) &= E_x(z=L, t) = \\ E_x(y=0, t) &= E_x(y=L, t) \stackrel{!}{=} 0 \end{aligned}$$

\Rightarrow allg. Lösung ist Überlagerung von

$$\begin{aligned} E_x &= A_x \cos\left(\frac{n_x \pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{L}\right) \sin\left(\frac{n_z \pi z}{L}\right) \sin(\omega t + \varphi) \\ E_y &= A_y \sin\left(\frac{n_x \pi x}{L}\right) \cos\left(\frac{n_y \pi y}{L}\right) \sin\left(\frac{n_z \pi z}{L}\right) \sin(\omega t + \varphi) \\ E_z &= A_z \sin\left(\frac{n_x \pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{L}\right) \cos\left(\frac{n_z \pi z}{L}\right) \sin(\omega t + \varphi) \end{aligned}$$

mit $\omega^2 = c^2 \vec{k}^2 = \frac{c^2 \pi^2}{L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$

$n_x, n_y, n_z = 0, 1, 2, \dots$

und $\vec{E} \perp \vec{k}$ (Transversalität)

Energie eines Photons: $h\nu = h \frac{\omega}{2\pi}$

$$\Rightarrow \nu = \frac{c}{2L} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)^{\frac{1}{2}} \quad (2.3.7)$$

vgl. freies Teilchen im Kasten:

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \frac{1}{L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (2.3.8)$$

Analog:

$$\sum_{\text{EM-Wellen}} A(\nu) = \int_0^{\infty} d\nu A(\nu) D_{\text{EM}}(\nu) \quad (2.3.9)$$

$$D_{\text{EM}}(\nu) = \frac{8\pi}{c^3} V \nu^2 \quad (2.3.10)$$

$D_{\text{EM}}(\nu)$: Dichte der EM-Moden

$$\left(\begin{array}{c} \text{Anzahl EM-Moden} \\ \text{in } [\nu, \nu + d\nu] \end{array} \right) = D_{\text{EM}}(\nu) d\nu \quad (2.3.11)$$

Erinnerung:

$$D(\varepsilon) = \frac{m^{3/2}}{\hbar^3 \pi^2 \sqrt{2}} V \varepsilon^{1/2} \quad (2.3.12)$$

Mode mit Frequenz ν kann unterschiedliche Energien haben:

$\frac{1}{2}h\nu + nh\nu$ mit n : Anzahl der Photonen

Gesamtenergie (minus Nullpunktsenergie):

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \sum_{\text{EM-Moden}} h\nu \langle n(\nu) \rangle = \int_0^{\infty} d\nu h\nu \langle n(\nu) \rangle D_{\text{EM}}(\nu) \\ &= \int_0^{\infty} d\nu V \left(\frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1} \right) \end{aligned} \quad (2.3.13)$$

$$\Rightarrow \boxed{\left(\begin{array}{c} \text{Energiedichte pro} \\ \text{Frequenzintervall} \end{array} \right) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1}} \quad (2.3.14)$$

Planck'sche Strahlungsverteilung

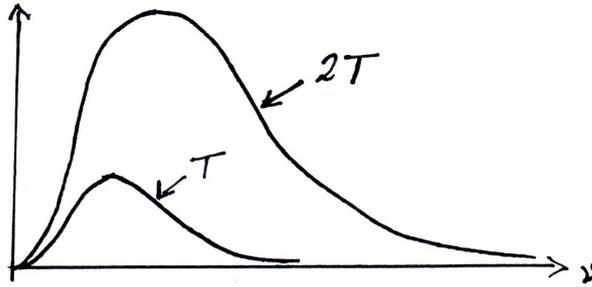


Abbildung 10: Energiedichte pro Frequenzintervall

Für kleine Werte von ν kann dies entwickelt werden:

$$\frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{1 + \frac{h\nu}{kT} - 1} = \frac{8\pi}{c^3} kT \nu^2 = \frac{D_{EM}(\nu)}{V} kT \quad (2.3.15)$$

klassisches Ergebnis (h -unabhängig, Rayleigh-Jeans-Gesetz)

$$\langle E \rangle \stackrel{x=\frac{h\nu}{kT}}{=} \left(\frac{8\pi V k^4}{c^3 h^3} \right) T^4 \underbrace{\int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1}}_{=\frac{\pi^4}{15}} \quad (2.3.16)$$

$$\Rightarrow \langle E \rangle = \left(\frac{8\pi^5 k^4}{15 c^3 h^3} \right) V T^4 \quad (2.3.17)$$

$$\langle N \rangle = \int_0^\infty d\nu \langle n(\nu) \rangle D_{EM}(\nu) = \int_0^\infty d\nu \frac{8\pi}{c^3} V \frac{\nu^2}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \sim T^3 \quad (2.3.18)$$

Typische Photonenenergie:

$$\frac{\langle E \rangle}{\langle N \rangle} \approx 2.7kT \approx 2.82kT = (h\nu)_{\text{peak}} \quad (2.3.19)$$

Wien'sches Verschiebungsgesetz

2.3.2 Schwarzkörperstrahlung

Definition: Ein Schwarzkörper absorbiert die gesamte auf ihn einfallende Strahlung.

Welche Strahlung sendet Schwarzkörper aus?

Zunächst Annahme, dass EM-Wellen nur nach links oder rechts laufen

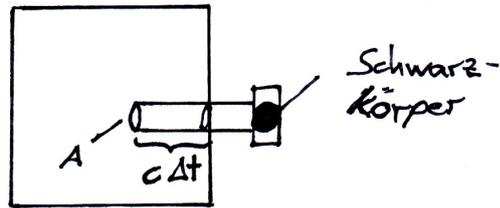


Abbildung 11: Hohlraum und Rohr mit idealen Metallwänden

1. Loch mit Fläche A

Energiefluß = Energie pro Fläche und Zeit

$$\begin{aligned}
 &= \frac{\langle E \rangle}{V} \cdot c\Delta t \cdot A \cdot \frac{1}{\Delta t \cdot A} \cdot \underbrace{\frac{1}{2}}_{\text{nur Hälfte Photonen nach rechts}} \\
 &= \frac{1}{2} \frac{\langle E \rangle}{V} \cdot c \quad (2.3.20)
 \end{aligned}$$

Tatsächlich:

$$\text{Energiefluß} = \frac{1}{4} \frac{\langle E \rangle}{V} \cdot c \quad (2.3.21)$$

$$= \sigma_B \cdot T^4 \quad (2.3.22)$$

$$\sigma_B = \frac{2\pi^5 k^4}{15c^2 h^3} \text{ Stefan-Boltzmann-Konstante} \quad (2.3.23)$$

2. Rohr & Schwarzkörper

Thermisches Gleichgewicht \Rightarrow Energiefluß von Schwarzkörper = $\sigma_B T^4$
(Stefan-Boltzmann-Gesetz)

Realistischer:

Absorption: Anteil $a \in [0, 1]$

Reflektion: $1 - a$

Thermisches Gleichgewicht:

$$\begin{aligned}
 \left(\begin{array}{c} \text{Einfallender} \\ \text{Fluss} \end{array} \right) &= \left(\begin{array}{c} \text{Emittierter} \\ \text{Fluss} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{Reflektierter} \\ \text{Fluss} \end{array} \right) \\
 \Rightarrow \left(\begin{array}{c} \text{Emittierter} \\ \text{Fluss} \end{array} \right) &= \sigma_B T^4 - (1 - a)\sigma_B T^4 = a\sigma_B T^4 \quad (2.3.24)
 \end{aligned}$$

Gilt auch ohne einfallenden Fluss \Rightarrow gute Absorber emittieren besser.

Häufig: $a = a(\nu)$

$$\left(\begin{array}{c} \text{Energiefluss von Oberfläche} \\ \text{in } [\nu, \nu + d\nu] \end{array} \right) = \underbrace{a(\nu)}_{\in[0,1]} \cdot \frac{1}{4} c \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1} d\nu \quad (2.3.25)$$

2.4 Phononengas

Unterschied zu Photonen:

1. 3 (statt 2) Polarisationsrichtungen (auch longitudinale Wellen)
2. Minimale Wellenlänge $\hat{=}$ maximale Frequenz (benachbarte Atome schwingen entgegengesetzt)

$$\lambda_{\min} = 2a \Rightarrow \nu_{\max} = \frac{c_s}{\lambda_{\min}} = \frac{c_s}{2a} \quad (2.4.1)$$

a : Gitterabstand

Debye-Modell: c_s konstant (gleich für alle Polarisierungen)

$$\nu = \frac{c_s}{2L} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)^{1/2} \quad (2.4.2)$$

Modendichte:

$$D_{\text{Debye}} \stackrel{!}{=} \frac{3}{2} \times \underbrace{D_{\text{EM}}(\nu)}_{c \rightarrow c_s} = \frac{12\pi}{c_s} V \nu^2 \quad (2.4.3)$$

3.

$$\Rightarrow \left(\begin{array}{c} \text{Gesamtzahl} \\ \text{der Moden} \end{array} \right) = \int_0^{\nu_{\max}} d\nu D_{\text{Debye}} \quad (2.4.4)$$

$$= 3N \left(\begin{array}{c} N \text{ Atome, die in 3} \\ \text{unabh. Richtungen schwingen} \end{array} \right) \quad (2.4.5)$$

$$\Rightarrow \nu_{\max} = \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \frac{c_s}{\left(\frac{V}{N} \right)^{1/3}} \quad (2.4.6)$$

Definition: Debye-Temperatur Θ_D : $k\Theta_D = h\nu_{\max}$

Gesamtenergie (minus Nullpunktsenergie)

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \int_0^{\nu_{\max}} d\nu h\nu \langle n(\nu) \rangle D_{\text{Debye}}(\nu) \\ &= \int_0^{\nu_{\max}} d\nu \frac{12\pi h}{c_s^3} V \frac{\nu^3}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1} \end{aligned} \quad (2.4.7)$$

1. $T \gg \Theta_D$, d.h. $\frac{h\nu}{kT} \ll 1$ bzw. $\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) \approx 1 + \frac{h\nu}{kT}$

$$\langle E \rangle = \frac{12\pi}{c_s^3} V kT \underbrace{\int_0^{\nu_{\max}} d\nu \nu^2}_{= \frac{1}{3} \nu_{\max}^3} \quad (2.4.8)$$

$$\langle E \rangle = 3NkT \quad (2.4.9)$$

$$C_V = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = 3Nk \quad (2.4.10)$$

2. $T \ll \Theta_D$: $x = \frac{h\nu}{kT}$

$$\langle E \rangle = \frac{12\pi hV}{c_s^3} \left(\frac{kT}{h}\right)^4 \underbrace{\int_0^{\frac{h\nu_{\max}}{kT} = \frac{\Theta_D}{T}} dx \frac{x^3}{e^x - 1}}_{\approx \int_0^{\infty} dx \frac{x^3}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}}$$

$$\Rightarrow C_V = \left(\frac{48\pi^5 k^4}{15c_s^3 h^3}\right) T^3 V \quad (2.4.11)$$

alle Zustände Ψ_j mit N_u unten und N_o oben.
Wie sehen die Energieeigenzustände aus?

$$E_j = \underbrace{\varepsilon_a(1) + \varepsilon_b(2) + \dots + \varepsilon_c(N_u)}_{\text{Teilchenenergie für die unteren Teilchen}} + \underbrace{\varepsilon'_\alpha(1') + \varepsilon'_\beta(2') + \dots + \varepsilon'_\gamma(N_o)}_{\text{Teilchenenergie für die oberen Teilchen}} \quad (3.0.13)$$

$$\varepsilon_a = \frac{h^2}{8m} \frac{1}{V_u^{2/3}} (n_x^{(a)^2} + n_y^{(a)^2} + n_z^{(a)^2}) \leftarrow \text{unten} \quad (3.0.14)$$

$$\varepsilon'_\alpha = \frac{h^2}{8m} \frac{1}{V_o^{2/3}} (n_x^{(\alpha)^2} + n_y^{(\alpha)^2} + n_z^{(\alpha)^2}) + \underbrace{mgH}_{E_{pot}} \leftarrow \text{oben} \quad (3.0.15)$$

$$\equiv \varepsilon_\alpha + mgH \quad (3.0.16)$$

Den Nullpunkt der potentiellen Gravitations-Energie legen wir auf Höhe des unteren Volumens.

Berechnung von $Z(N_u, N_o)$:

$$\begin{aligned} Z(N_u, N_o) &= \sum_{\Psi_j(N_u, N_o)} e^{-\frac{E_j}{kT}} \\ &= \sum_{\Psi_j(N_u, N_o)} e^{-\frac{\varepsilon_a(1)}{kT}} e^{-\frac{\varepsilon_b(2)}{kT}} \dots e^{-\frac{\varepsilon_c(N_u)}{kT}} \\ &\quad \cdot e^{-\frac{\varepsilon'_\alpha(1)}{kT}} e^{-\frac{\varepsilon'_\beta(2)}{kT}} \dots e^{-\frac{\varepsilon'_\gamma(N_o)}{kT}} \left(e^{-\frac{mgH}{kT}} \right)^{N_o} \end{aligned} \quad (3.0.17)$$

$$= \left(\frac{V_u}{\lambda_{th}^3} \right)^{N_u} \left(\frac{V_o}{\lambda_{th}^3} \right)^{N_o} \left(e^{-\frac{mgH}{kT}} \right)^{N_o} \quad (3.0.18)$$

Beachte: Dies berücksichtigt noch nicht, dass es sich um identische UND ununterscheidbare Teilchen handelt

Also:

$$\begin{aligned} Z(N_u, N_o) &= \underbrace{\frac{1}{N_u!} \left(\frac{V_u}{\lambda_{th}^3} \right)^{N_u}}_{Z_u(N_u)} \underbrace{\frac{1}{N_o!} \left(\frac{V_o}{\lambda_{th}^3} \right)^{N_o} \left(e^{-\frac{mgH}{kT}} \right)^{N_o}}_{Z_o(N_o)} \\ &= Z_u(N_u) Z_o(N_o) \end{aligned} \quad (3.0.19)$$

Frage: Wo liegt der Peak? Wo ist $P(N_u, N_o)$ maximal?

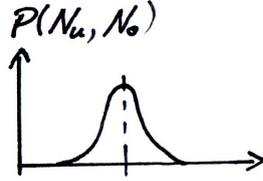


Abbildung 12: $P(N_u, N_o) = \frac{Z(N_u, N_o)}{Z}$

$$\begin{aligned} \max &\Leftrightarrow Z(N_u, N_o) \max \\ &\Leftrightarrow \ln Z(N_u, N_o) = \ln Z_u(N_u) + \ln Z_o(N_o) \max \end{aligned}$$

Extremwert (Maximumsbestimmung):

$$\begin{aligned} 0 &\stackrel{!}{=} \frac{\partial}{\partial N_u} \ln Z(N_u, N_o) \\ &= \frac{\partial \ln Z_u}{\partial N_u} + \frac{\partial \ln Z_o}{\partial N_o} \frac{\partial N_o}{\partial N_u} \\ &\quad N_o = \underline{N_{\text{total}} - N_u} \quad \frac{\partial \ln Z_u}{\partial N_u} - \frac{\partial \ln Z_o}{\partial N_o} \\ &\Rightarrow \frac{\partial \ln Z_u}{\partial N_u} = \frac{\partial \ln Z_o}{\partial N_o} \end{aligned} \quad (3.0.20)$$

$$\text{Maximum von } P(N_u, N_o) \Rightarrow \left(\frac{\partial \ln Z_u}{\partial N_u} \right)_{V_u, T} = \left(\frac{\partial \ln Z_o}{\partial N_o} \right)_{V_o, T}$$

Aber: Teilchenzahlen N_u und N_o sind ganzzahlig

Diskretisierung (da N_u ganze Zahl):

$$\frac{\partial \ln Z_u}{\partial N_u} = \frac{\Delta \ln Z_u}{\Delta N_u} = \frac{\ln Z_u(N_u) - \ln Z_u(N_u - 1)}{1} \quad (3.0.21)$$

Verwende:

$$\begin{aligned} \ln Z_u(N_u) &= \ln \left(\frac{1}{N_u!} \left(\frac{V_u}{\lambda_{\text{th}}^3} \right)^{N_u} \right) \\ &\stackrel{a! = a(a-1)!}{=} -\ln(N_u) - \ln(N_u - 1)! + N_u \ln \left(\frac{V_u}{\lambda_{\text{th}}^3} \right) \end{aligned} \quad (3.0.22)$$

$$\ln Z_u(N_u - 1) = -\ln(N_u - 1)! + (N_u - 1) \ln \left(\frac{V_u}{\lambda_{\text{th}}^3} \right) \quad (3.0.23)$$

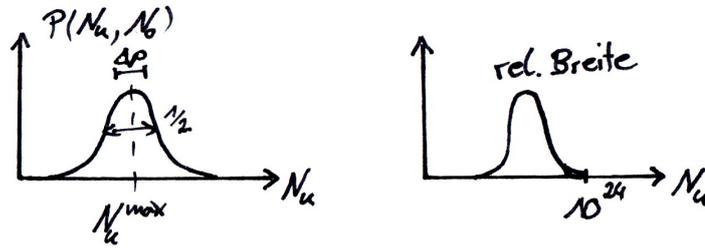


Abbildung 13: $P(N_u, N_o)$ ist scharfer Peak um N_u^{\max}

$$\begin{aligned} \rightarrow \frac{\partial \ln Z_u}{\partial N_u} &= \dots = \ln \left(\frac{V_u}{\lambda_{\text{th}}^3} \right) - \ln(N_u) \\ &= \ln \left(\frac{V_u}{N_u} \frac{1}{\lambda_{\text{th}}^3} \right) \end{aligned} \quad (3.0.24)$$

Analog:

$$\frac{\partial \ln Z_o}{\partial N_o} = \ln \left(\frac{V_o}{N_o} \frac{1}{\lambda_{\text{th}}^3} e^{-\frac{mgH}{kT}} \right) \quad (3.0.25)$$

$$\stackrel{!}{=} \ln \left(\frac{V_u}{N_u} \frac{1}{\lambda_{\text{th}}^3} \right) = \frac{\partial \ln Z_u}{\partial N_u} \quad (3.0.26)$$

$$\Rightarrow \frac{V_o}{N_o} e^{-\frac{mgH}{kT}} = \frac{V_u}{N_u} \quad \text{Wahrscheinlichkeitsmaximum} \quad (3.0.27)$$

$$\Rightarrow \underbrace{\frac{N_o^{\max}}{V_o}}_{\text{Teilchendichte oben}} = \underbrace{\frac{N_u^{\max}}{V_u}}_{\text{Teilchendichte unten}} e^{-\frac{mgH}{kT}} \quad (3.0.28)$$

Man kann zeigen, dass $P(N_u, N_o)$ einen scharfen Peak um N_u^{\max} hat, wenn $N_{\text{tot}} = N_u + N_o \gg 1$

relative Breite:

$$\frac{\Delta P}{N_{\text{tot}}} \sim \frac{1}{\sqrt{N_{\text{tot}}}} \stackrel{10^{25}}{\rightarrow} \Delta P \sim \sqrt{N_{\text{tot}}} \quad (3.0.29)$$

Nächster Schritt: Drücke die Wahrscheinlichkeits-Maximum-Gleichung durch thermodynamische Zustandsgröße aus.

bekannt:

$$S = \frac{\langle E \rangle}{T} + k \ln Z \Leftrightarrow \langle E \rangle - ST = -kT \ln Z \quad (3.0.30)$$

neue thermodynamische Zustandsgröße:

$$F \equiv \langle E \rangle - ST = -kT \ln Z \quad (3.0.31)$$

Helmholtzsche freie Energie

„freie Energie“ $\hat{=}$ Anteil der Energie, die bei konstantem T in Arbeit umgewandelt werden kann

mit $F_u(N_u, V_u, T) = -kT \ln Z_u$ und $F_o(N_o, V_o, T) = -kT \ln Z_o$

→ unsere vorherige Maximumsbedingung:

$$\left(\frac{\partial F_u}{\partial N_u} \right)_{V_u, T} = \left(\frac{\partial F_o}{\partial N_o} \right)_{V_o, T} \quad (3.0.32)$$

Aber: Definiere eine weitere thermodynamische Zustandsgröße

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V, T} \quad \text{chemisches Potential} \quad (3.0.33)$$

Anwendung auf vorheriges Problem:

$$\frac{\partial \ln Z_u}{\partial N_u} = \frac{\partial \ln Z_o}{\partial N_o} \Rightarrow \frac{\partial F_u}{\partial N_u} = \frac{\partial F_o}{\partial N_o} \Rightarrow \mu_u = \mu_o \quad (3.0.34)$$

$$\mu_u = kT \ln \left(\frac{N_u}{V_u} \lambda_{\text{th}}^3 \right) \quad (3.0.35)$$

$$\begin{aligned} \mu_o &= -kT \ln \left(\frac{V_o}{N_o} \frac{1}{\lambda_{\text{th}}^3} e^{-\frac{mgH}{kT}} \right) \\ &= kT \ln \left(\frac{N_o}{V_o} \lambda_{\text{th}}^3 \right) + mgH \end{aligned} \quad (3.0.36)$$

Effektiv: vergleiche mit Abbildung 14: Teilchen bewegen sich („diffundieren“) vom Gebiet mit höherem chemischen Potential μ zu niedrigerem chemischen Potential hin. GG: $\mu_u = \mu_o$ (chemisches Potential überall gleich)

Anschaulich: chemisches Potential nimmt zu durch Erhöhung der

1. potentiellen Energie mgH
2. Dichte $\frac{N}{V}$

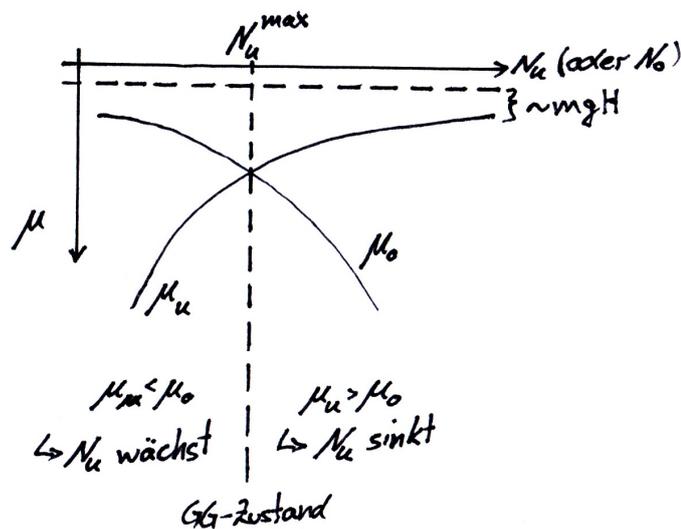


Abbildung 14: chemisches Potential

Analogie: Temperatur ungleichmäßig → Wärmetransport
 chemisches Potential ungleichmäßig → Teilchentransport

Bemerkung: F_u, F_o : freie Energie der Subsysteme

Gesamtsystem:

$$\begin{aligned}
 F(N_u, F_o) &= F_u(N_u) + F_o(N_o) \\
 &= -kT \ln Z(N_u, N_o)
 \end{aligned}
 \tag{3.0.37}$$

GG $\Leftrightarrow P(N_u, N_o)$ maximal
 $\Leftrightarrow Z(N_u, N_o)$ maximal
 $\Leftrightarrow -kT \ln Z(N_u, N_o) = F(N_u, N_o)$ minimal

Helmholtz freie Energie minimal im Gleichgewicht
 (bei festem T, V und Gesamtzahl der Teilchen)

3.1 Anwendung: Chemische Reaktionen

Bsp.: $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2 \text{HCl}$ oder $-\text{H}_2 - \text{Cl}_2 + 2 \text{HCl} = 0$

Allg.: $b_1 B_1 + b_2 B_2 + \dots + b_n B_n = 0$

b_i : stöchiometrische Faktoren

$\left. \begin{array}{l} \text{positiv} \\ \text{negativ} \end{array} \right\}$ für $\left\{ \begin{array}{l} \text{Produkte} \\ \text{Reaktionspartner} \end{array} \right\}$ der Reaktion

Im thermischem GG: $F(N_1, \dots, N_n)$ minimal; (T, V) fest
für eine weitere Reaktion folgt:

$$\begin{aligned}
 0 = \Delta F &= \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_j, j \neq i} \Delta N_i = \sum_{i=1}^n \mu_i \Delta N_i \\
 \Rightarrow 0 &= \sum_{i=1}^n \mu_i b_i
 \end{aligned} \tag{3.1.1}$$

Wenn B_i semiklassische ideale Gase (d.h. $Z_i = \frac{(Z_{1i})^{N_i}}{N_i!}$):

$$\stackrel{\text{Übung 10.2}}{\Rightarrow} \mu_i = -kT \ln \left(\frac{Z_{1i}}{N_i} \right) \tag{3.1.2}$$

Außerdem $Z_{1i} \sim V$, denn

$$Z_{1i} = \int d^\#(\text{Phasenraumvariablen}) \frac{1}{h^{\#/2}} \exp \left(-\frac{\varepsilon}{kT} \right) \tag{3.1.3}$$

Aber: Phasenraumvariablen enthalten Schwerpunktskoordinaten \vec{x}

Und: ε unabhängig von \vec{x} (äußere Potentiale wie Gravitation vernachlässigt)

$$\Rightarrow Z_{1i} = V Z_{1i}^{(0)} \tag{3.1.4}$$

$Z_{1i}^{(0)}$ = Zustandssumme eines B_i -Moleküls im Einheitsvolumen

$$\begin{aligned}
 \Rightarrow \mu_i &= kT \ln \frac{N_i}{V} - kT \ln Z_{1i}^{(0)} \\
 &= kT \ln ([B_i]) + \langle \varepsilon_i \rangle - T \tilde{s}_i
 \end{aligned} \tag{3.1.5}$$

$[B_i]$: Teilchendichte

$\langle \varepsilon_i \rangle$: Energieerwartungswert bei Temperatur T eines B_i -Moleküls im Einheitsvolumen

\tilde{s}_i : Entropie eines B_i -Moleküls, das sich allein im Einheitsvolumen befindet.

$$\stackrel{(3.1.1)}{\Rightarrow} 0 = \sum_{i=1}^n b_i \left(\ln [B_i] + \frac{\langle \varepsilon_i \rangle - T \tilde{s}_i}{kT} \right) \quad (3.1.6)$$

$$\stackrel{e^{l.s.} \equiv e^{r.s.}}{\Rightarrow} 1 = \prod_{i=1}^n [B_i]^{b_i} \exp \left(\frac{b_i}{kT} (\langle \varepsilon_i \rangle - T \tilde{s}_i) \right)$$

$$\Rightarrow \prod_{i=1}^n [B_i]^{b_i} = \exp \left(\frac{1}{kT} \sum_i b_i (-\langle \varepsilon_i \rangle + T \tilde{s}_i) \right) \equiv K(T) \quad (3.1.7)$$

$$\Rightarrow \boxed{\prod_{i=1}^n [B_i]^{b_i} = K(T)} \quad \text{Massenwirkungsgesetz} \quad (3.1.8)$$

z. B.: $\frac{[\text{HCl}]^2}{[\text{H}_2][\text{Cl}_2]} = K(T)$

Interpretation:

1. Wenn Produkte (gewichtet mit b's) niedrigere Energie haben als Reaktanten

$$\Rightarrow \sum_{i=i}^n b_i \langle \varepsilon_i \rangle < 0 \quad (3.1.9)$$

$$\Rightarrow \text{Produkte bevorzugt} \quad (3.1.10)$$

2. Wenn Produkte (gewichtet mit b's) größere Entropie haben als Reaktanten

$$\Rightarrow \sum_{i=i}^n b_i \tilde{s}_i > 0 \quad (3.1.11)$$

$$\Rightarrow \text{Produkte bevorzugt} \quad (3.1.12)$$

Wechselspiel zwischen Energieminimierung und Entropiemaximierung
 \Rightarrow GG-Konzentration

3.2 Freie Energien

Erinnerung:

1.HS: (für feste Teilchenzahl)

$$\underbrace{q}_{\text{Wärmezufuhr}} = \Delta E + \underbrace{w}_{\text{Arbeit, die System leistet}}$$

2.HS:

$$\Delta S \geq \frac{q}{T} \quad \text{und} \quad \Delta S = \frac{q}{T} \quad \text{für reversible Prozesse}$$

$$\Rightarrow T\Delta S \geq \Delta E + w \quad (3.2.1)$$

und „=“ für reversible Prozesse (Folge von GG-Zuständen)

Im Folgenden:

1. nur reversible Prozesse
2. nur $w = p\Delta V$

Bemerkung: weitere Arten von Arbeit möglich, z. B. Magnetisierungsarbeit

$$w = p\Delta V + \underbrace{m}_{\text{Magnetisierung in Richtung } \vec{B}} \cdot \Delta \underbrace{B}_{\text{Magnetfeld } |\vec{B}|}$$

denn: $E_{\text{magn}} = -mB$

$$B \rightarrow B + \Delta B \Rightarrow \Delta E_{\text{magn}} = -m\Delta B = -w_{\text{magn}} \quad (3.2.2)$$

1. + 2.:

$$\Rightarrow \Delta E = T\Delta S - p\Delta V \quad (3.2.3)$$

Jetzt variable Teilchenzahl:

$$\Rightarrow \Delta E = T\Delta S - p\Delta V + X\Delta N \quad ; \quad X = ? \quad (3.2.4)$$

Interpretation der rechten Seite: $E = E(S, V, N)$

Erinnerung: $S = k \ln [D(E)\delta E] = S(E, V, N)$, Auflösen nach $E = E(S, V, N)$

$$\begin{aligned} \rightarrow \Delta E &= E(S + \Delta S, V + \Delta V, N + \Delta N) - E(S, V, N) \\ &= \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,N} \Delta S + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,N} \Delta V + \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{V,S} \Delta N \end{aligned} \quad (3.2.5)$$

vergleiche mit Gleichung (3.2.4):

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,N} \quad (\text{vgl. 2.1.2}) \quad (3.2.6)$$

$$p = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,N} \quad (\text{vgl. 2.2.2}) \quad (3.2.7)$$

$$X = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S,V} \quad (3.2.8)$$

Vermutung: Zusammenhang von X und $\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V}$, da μ relevant ist zur Beschreibung prozessen mit variabler Teilchenzahl.

$$\begin{aligned} F = E - TS &\Rightarrow \Delta F = \Delta E - S\Delta T - T\Delta S \\ &= -S\Delta T - p\Delta V + \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S,V} \Delta N \end{aligned} \quad (3.2.9)$$

D.h.:

$$\begin{aligned} F &= F(T, V, N) \\ \Rightarrow \Delta F &= \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} \Delta T + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} \Delta V + \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{V,T} \Delta N \end{aligned} \quad (3.2.10)$$

$$\Rightarrow S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} \quad (3.2.11)$$

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} \quad (3.2.12)$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \mu \quad (3.2.13)$$

$$\Delta E = \boxed{T\Delta S} - p\Delta V + \mu\Delta N \quad (3.2.14)$$

$$\Delta F = \boxed{-S\Delta T} - p\Delta V + \mu\Delta N \quad (3.2.15)$$

\hookrightarrow Unterschied zwischen ΔE und ΔF

$E \rightarrow F = E - TS = E - S \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,N}$ bedeutet Variablenwechsel von (S, V, N) nach $\left(\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,N} = T, V, N\right)$

\Rightarrow „Legendre-Transformation“

$$\mu = \begin{cases} \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} \\ \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S,V} \end{cases} \quad (3.2.16)$$

Bsp: semi-klassisches ideales Gas

$\mu = \Delta E$ für Prozess (N Moleküle $\rightarrow (N + 1)$ Moleküle)

aber: S muss fest gehalten werden!

Räumlicher Anteil der Multiplizität ($\sim V^N$) nimmt zu.

$S = \text{konst} \rightarrow$ Energieanteil der Multiplizität muss abnehmen ($\sim E^{3/2N}$)

$\Rightarrow \Delta E < 0 \rightarrow \mu < 0$

Bemerkungen:

1. Verallgemeinerung zu mehreren Teilchenarten

$$\Delta E = T\Delta S - p\Delta V + \sum_{i=1}^n \mu_i \Delta N_i \quad (3.2.17)$$

2. **Hier:** $E = E(S, V, N)$

Früher (ideales Gas): $E = \frac{3}{2}NkT = E(N, T)$

Aber: Nur aus $E = E(S, V, N)$ kann man T, p, μ durch ableiten nach unabhängigen Variablen S, V, N berechnen
 $\Rightarrow S, V, N$ „natürliche“ Variablen

Ebenso: (T, V, N) natürliche Variablen von F

3. **Mechanik:** $\underbrace{F_i}_{\text{Kraft}} = -\frac{\partial U}{\partial x_i}$, U Potential

Analogie: E, F als „thermodynamische Potentiale“
 (Ableitung \rightarrow übrige Zustandsgrößen)

Weitere thermodynamische Potentiale

1. Enthalpie H : Variablen S, p, N
2. Gibb's freie Energie G : Variablen T, p, N

Legendre-Transformation:

$$G = F + pV = E - TS + pV \quad (3.2.18)$$

$$\begin{aligned} \Delta G &= \underbrace{\Delta F}_{-S\Delta T - p\Delta V + \mu\Delta N} + p\Delta V + V\Delta p \\ &= -S\Delta T + V\Delta p + \mu\Delta N \end{aligned} \quad (3.2.19)$$

Insbesondere:

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,p} \quad (3.2.20)$$

- 1.

$$\begin{aligned} G &= E - TS + pV && \text{extensiv} \\ G &= G(\underbrace{T, P}_{\text{intensiv}}, \underbrace{N}_{\text{extensiv}}) && \Rightarrow G \sim N + f(p, T) \\ \stackrel{(3.2.20)}{\Rightarrow} & \boxed{G = \mu N} && \Rightarrow \mu \text{ intensiv} \end{aligned} \quad (3.2.21)$$

$$2. \mu = \mu(T, p, N), \mu \text{ intensiv} \Rightarrow \mu = \mu(T, p)$$

Nebenbemerkung: mehrere Teilchenarten, z.B. zwei
 $G = G(T, p, N_1, N_2) \equiv \mu_1 N_1 + \mu_2 N_2 \rightarrow \mu_{1/2} = \mu_{1/2}(T, p, \frac{N_1}{N_2})$

3. G im Gleichgewicht (bei festem p, T Gesamtteilchenzahl) minimal

4. „Freie“ Energie: F, G haben Dimension Energie
 z.B.: $F = E - TS = E - \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V, N} S$

1.HS:

$$\underbrace{q}_{\leq T\Delta S} - \Delta E = w \qquad \Rightarrow T\Delta S - \Delta E \geq w$$

$$\begin{aligned} \text{Zu } F : \text{ sei } T = \text{konst} &\Rightarrow \Delta(TS - E) \geq w \\ &\Rightarrow w \leq -\Delta F \end{aligned} \qquad (3.2.22)$$

$$\xrightarrow{\text{reversibel}} w = -\Delta F \qquad (3.2.23)$$

$\Rightarrow \Delta F =$ Teil der Energie, der bei $T = \text{konst}$ für Arbeit zur Verfügung steht (frei ist).

Zu G : Sei $T = \text{konst}$ und $p = \text{konst}$

$$\begin{aligned} &\Rightarrow \Delta(TS - E) \geq p\Delta V + w_{\text{Rest}} \\ &\Rightarrow \Delta(-E + TS - pV) \geq w_{\text{Rest}} \\ &\Rightarrow -\Delta G \geq w_{\text{Rest}} \end{aligned} \qquad (3.2.24)$$

$\Rightarrow \Delta G =$ Teil der Energie, die bei konstantem T und p zur Arbeit minus Druckarbeit „frei“ zur Verfügung steht.

4 Anwendungen

4.1 Phasengleichgewichte

Phasendiagramm von Wasser in $p - T$ Ebene (Vorteil: p, T intensiv \rightarrow unabhängig von Wassermenge)

Tripelpunkt: Koexistenz aller 3 Phasen

Kritischer Punkt: Endpunkt der Verdunstungskurve

$T_{\text{Tripel}} < T < T_c$: Flüssigkeit und Dampf koexistieren entlang Verdunstungskurve mit unterschiedlichen Dichten

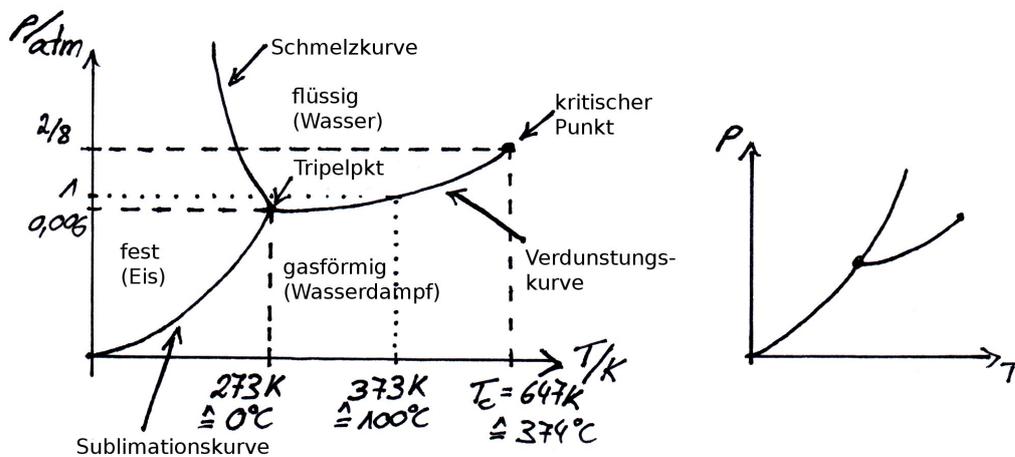


Abbildung 15: anomale (Wasser) und übliche Koexistenzkurven

$T \geq T_c$: Nur noch eine Phase (Fluid) (am kritischen Punkt sind Dichten von Flüssigkeit und Dampf gleich $400 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
am Triplepunkt: $1000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ (flüssig) und $5 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ (gasförmig))

Bemerkungen:

1. Verdunstungstemperatur: p -abhängig

$$\Rightarrow T_{\text{verd}} \approx \begin{cases} 363\text{K} & (3000\text{m}) \\ 347\text{K} & (8854\text{m, Mt. Everest}) \end{cases}$$

2. Schmelzkurve von Wasser anomal, s. Diagramm 15

Beschreibung der Koexistenzkurven?

4.1.1 Latente Wärme

z. B. Verdunstung:

L_{verd} = Energiezufuhr in Form von Wärme, um ein Molekül von flüssiger in gasförmige Phase zu bringen bei konstanten T und p .

mit $\varepsilon = \frac{E}{N}$ Energie pro Molekül und $v = \frac{V}{N}$ Volumen pro Molekül

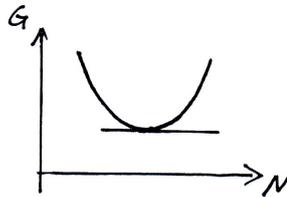


Abbildung 16: Gibb's freie Energie

1.HS:

$$L_{\text{verd}} = \Delta\varepsilon + p\Delta V = \Delta(\varepsilon + pV) \quad (4.1.1)$$

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\text{gas}} - \varepsilon_{\text{fl}} \quad (4.1.2)$$

$$\Delta v = v_{\text{gas}} - v_{\text{fl}} \quad \underbrace{\geq 0}_{\text{Teil der zugeführten Energie} \rightarrow \text{Expansionsarbeit}} \quad (4.1.3)$$

→ L_{verd} = Änderung der Enthalpie pro Molekül

Bemerkungen:

1. „latent“: Wärmezufuhr ohne T -Änderung
2. reversibel $\Rightarrow L_{\text{verd}} = \frac{q}{N} = T\Delta\left(\frac{S}{N}\right)$ mit $s = \frac{S}{N}$
 $\Rightarrow L_{\text{verd}} = T(s_{\text{gas}} - s_{\text{fl}})$
3. vgl. mit Wärmekapazität

$$c_X = \frac{C_X}{N} = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_X \quad (4.1.4)$$

$$X = p, V$$

4.1.2 Phasenkoexistenz

Bsp. Verdunstung

Punkt auf Verdunstungskurve: p, T fest

\Rightarrow Gibb's freie Energie G minimal

Verdunstung eines weiteren Moleküls

$$\begin{aligned} \Rightarrow 0 = \Delta G &= \left(\frac{\partial G}{\partial N_{\text{gas}}} \right)_{p,T} \Delta N_{\text{gas}} + \left(\frac{\partial G}{\partial N_{\text{fl}}} \right)_{p,T} \Delta N_{\text{fl}} \\ &= \mu_{\text{gas}}(p, T) \cdot 1 + \mu_{\text{fl}}(p, T) \cdot (-1) \end{aligned} \quad (4.1.5)$$

$$\Rightarrow \mu_{\text{gas}}(p, T) = \mu_{\text{fl}}(p, T) \quad (4.1.6)$$



Abbildung 17: zur Form der Koexistenzkurven

Beispiel: Aufgabe 3, Übungsblatt 10:

$$\mu_{\text{gas}} = -kT \ln \left(\frac{kT}{\lambda_{\text{th}}^3 p} \right) \quad (4.1.7)$$

$$\mu_{\text{fl}} = -kT \ln \left(\frac{v_0 e}{\lambda_{\text{th}}^3} \exp \left(\frac{\varepsilon_0}{kT} \right) \right) \quad (4.1.8)$$

v_0 : Molekülvolumen

ε_0 : Bindungsenergie in Flüssigkeit

$$\lambda_{\text{th}} = \frac{h}{\sqrt{2\pi m kT}} \quad (4.1.9)$$

$$\mu_{\text{gas}} = \mu_{\text{fl}} \Rightarrow p(T) = \frac{kT}{ev_0} \exp \left(\frac{\varepsilon_0}{kT} \right) \quad (4.1.10)$$

approximierte Verdunstungskurve

experimentell: $p \sim \exp \left(-\frac{\text{const}}{kT} \right)$

Generell: Koexistenzkurven zweier Phasen

$$\mu_{1.\text{Phase}}(p, T) = \mu_{2.\text{Phase}}(p, T) \quad (4.1.11)$$

Eine Bedingung an 2 Variablen (p, T) \Rightarrow Kurve in p, T -Ebene
Koexistenz aller drei Phasen

$$\mu_{1.\text{Phase}}(p, T) = \mu_{2.\text{Phase}}(p, T)$$

$$\mu_{2.\text{Phase}}(p, T) = \mu_{3.\text{Phase}}(p, T)$$

⇒ 2 Bedingungen an 2 Variablen ⇒ Tripelpunkt

$$G = \mu(T, p)N \quad (4.1.12)$$

$$\Rightarrow \Delta G = N \left(\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p \Delta T + \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T \Delta p \right) + \mu \Delta N \quad (4.1.13)$$

$$G = E - ST + pV \quad (4.1.14)$$

$$\Rightarrow \Delta G = -S\Delta T + V\Delta p + \mu\Delta N \quad (4.1.15)$$

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p &= -\frac{S}{N} = -s \\ \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T &= \frac{V}{N} = v \end{aligned} \right\} \Rightarrow \boxed{\Delta \mu = -s\Delta T + v\Delta p} \quad (4.1.16)$$

„Gibbs-Duhem-Beziehung“

Zur Bestimmung der Form der Koexistenzkurven betrachte zwei Punkte z.B. auf der Verdunstungskurve, s. rechten Teil der Abbildung 17.

$$\begin{aligned} \mu_{\text{gas}}(p_A, T_A) &= \mu_{\text{fl}}(p_A, T_A) \\ \mu_{\text{gas}}(\underbrace{p_A + \Delta p}_{p_B}, \underbrace{T_A + \Delta T}_{T_B}) &= \mu_{\text{fl}}(p_A + \Delta p, T_A + \Delta T) \end{aligned} \quad (4.1.17)$$

$$\begin{aligned} \text{Subtraktion} \Rightarrow \Delta \mu_{\text{gas}} &= \Delta \mu_{\text{fl}} \\ \Rightarrow -s_{\text{gas}}\Delta T + v_{\text{gas}}\Delta p &= -s_{\text{fl}}\Delta T + v_{\text{fl}}\Delta p \\ \stackrel{B \rightarrow A}{\Rightarrow} \boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{s_{\text{gas}} - s_{\text{fl}}}{v_{\text{gas}} - v_{\text{fl}}} = \frac{L_{\text{verd}}}{(v_{\text{gas}} - v_{\text{fl}})T}} & \quad (4.1.18) \end{aligned}$$

„Clausius-Clapeyron Gleichung“

wobei die zweite Form, ausgedrückt durch L_{verd} , im quasistatischen Fall gilt.

Bsp.: Annahme:

1. ideales Gasgesetz: $v_{\text{gas}} = \frac{V}{N} = \frac{kT}{p}$
2. $v_{\text{gas}} \gg v_{\text{fl}}$
3. $L_{\text{verd}} = \text{konst}$

$$\Rightarrow \frac{dp}{dT} \approx \frac{L_{\text{verd}}}{v_{\text{gas}} \cdot T} = \frac{L_{\text{verd}}}{\frac{kT}{p} \cdot T} \quad (4.1.19)$$

$$\Rightarrow p = \frac{p_A}{\exp\left(-\frac{L_{\text{verd}}}{kT_A}\right)} \exp\left(-\frac{L_{\text{verd}}}{kT}\right) \quad (4.1.20)$$

$p(T_A) = p_A$ für beliebigen Punkt A
 $p \sim \exp\left(-\frac{\text{const}}{kT}\right)$ wie ÜB 10.3 mit $L_{\text{verd}} \leftrightarrow \varepsilon_0$

Bemerkungen:

1. üblicherweise

$$v_{\text{gas}} - v_{\text{fl}} > 0 \quad s_{\text{gas}} - s_{\text{fl}} > 0 \quad (4.1.21)$$

$$v_{\text{gas}} - v_{\text{fest}} > 0 \quad s_{\text{gas}} - s_{\text{fest}} > 0 \quad (4.1.22)$$

$$v_{\text{fl}} - v_{\text{fest}} > 0 \quad s_{\text{fl}} - s_{\text{fest}} > 0 \quad (4.1.23)$$

$\Rightarrow \frac{dp}{dT} > 0$ für Koexistenzkurven

Ausnahmen:

(a) Wasser: $v_{\text{fl}} - v_{\text{fest}} < 0 \Rightarrow \left.\frac{dp}{dT}\right|_{\text{Schmelzkurve}} < 0$

(b) ${}^3\text{He}$: $s_{\text{fl}} - s_{\text{fest}} < 0 \Rightarrow \left.\frac{dp}{dT}\right|_{\text{Schmelzkurve}} < 0$
 $T < 0.3\text{K}$

2. Tripelpunkt: Koexistenzkurve ändert Steigung

$$v_{\text{gas}} \gg v_{\text{fl}}, v_{\text{fest}}$$

$$\Rightarrow \frac{\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{verd}}}{\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{subl}}} \approx \frac{L_{\text{verd}}}{L_{\text{subl}}} \approx \frac{0.47\text{eV}}{0.53\text{eV}} \approx 0.87$$

4.1.3 Van der Waals Zustandsgleichung

Ideales Gas: $p = \frac{N}{V}kT$

gute Approximation für verdünnte Gase

Nicht gut:

1. dichte Gase
2. Flüssigkeiten
3. Phasenübergang flüssig \leftrightarrow gasförmig

Verallgemeinerung: Van der Waals

Schwachpunkt: Koexistenzbereich von Flüssigkeit und Dampf

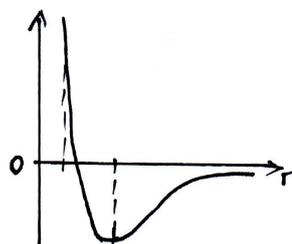


Abbildung 18: potentielle Energie

Startpunkt: $Z_{\text{ideal}} = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda_{\text{th}}^3} \right)^N$

Berücksichtigung intermolekularer Wechselwirkung

1. Abstoßung bei kleinen Abständen:
 $V \rightarrow V - Nb$
 $b > 0$: Maß für Molekülgröße
2. Anziehung: $E = \frac{3}{2}NkT - aN \cdot \frac{N}{V}$, $a > 0$; dies kann man wie folgt verstehen: Die Energiereduktion für jedes einzelne Molekül hängt von der Anzahl der anderen Moleküle ab, die sich in einem mittleren Abstand befinden, bei dem die 2-Teilchen potentielle Energie minimiert wird, s. Abb. 18. Diese Anzahl wiederum ist proportional zur Dichte, d.h. zu N/V . Die Proportionalitätskonstante wird mit a bezeichnet.

Bemerkung: $E_{\text{vdW}} = E(N, T, V)$; $E_{\text{ideal}} = E(N, T, V)$
 \Rightarrow Expansion bei $\Delta E = 0$: $\Delta T < 0$

$$E \equiv \langle E \rangle = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \quad (4.1.24)$$

$$kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \left(\frac{1}{N!} \left(\frac{V - Nb}{\lambda_{\text{th}}^3} \right)^N \right) = \frac{3}{2}NkT, \quad \lambda_{\text{th}} \sim T^{-1/2}$$

$$kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{aN^2}{VkT} \right) = -a \frac{N^2}{V}$$

$$\Rightarrow \ln Z_{\text{vdW}} = \ln \left[\frac{1}{N!} \left(\frac{V - Nb}{\lambda_{\text{th}}^3} \right)^N \right] + \frac{aN^2}{VkT} \quad (4.1.25)$$

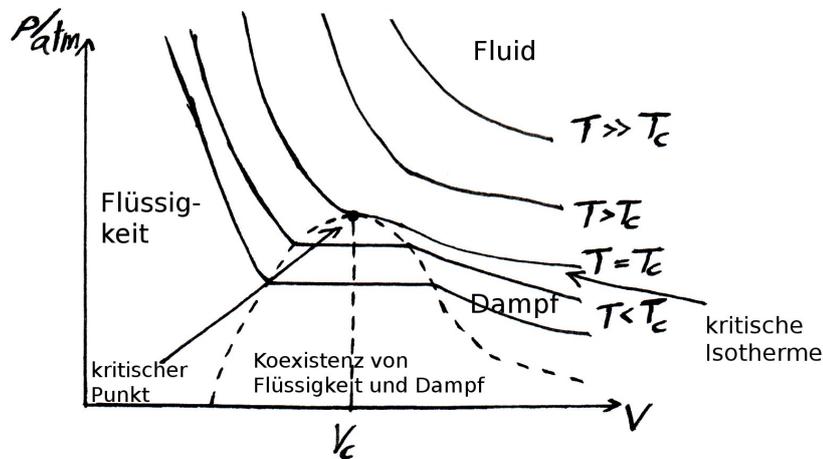


Abbildung 19: Phasendiagramm von Wasser in $p - V$ -Ebene

Van der Waals Zustandsgleichung:

$$p = kT \frac{\partial \ln Z_{\text{vdW}}}{\partial V} \quad (4.1.26)$$

$$\Rightarrow p = \frac{NkT}{V - Nb} - a \left(\frac{N}{V} \right)^2 \quad (4.1.27)$$

Bemerkung: Luft bei Zimmertemperatur

$$\frac{bN}{V} = 1.61 \cdot 10^{-3}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow (V - Nb)^{-1} &= V^{-1} \left(1 - \frac{Nb}{V} \right)^{-1} \\ &\approx V^{-1} \left(1 + \frac{Nb}{V} + \dots \right) \end{aligned} \quad (4.1.28)$$

$$\Rightarrow p \approx \frac{NkT}{V} \underbrace{\left[1 + \frac{Nb}{V} - a \frac{N/V}{kT} \right]}_{\approx 1 - 7 \cdot 10^{-4}} \quad (4.1.29)$$

4.1.4 Isotherme

Im $p - V$ -Diagramm von Wasser, fig. 19, ist der kritische Punkt ein Wendepunkt:

$$\frac{\partial p}{\partial V} = 0 \quad \frac{\partial^2 p}{\partial V^2} = 0 \quad (\text{Wendepunkt})$$

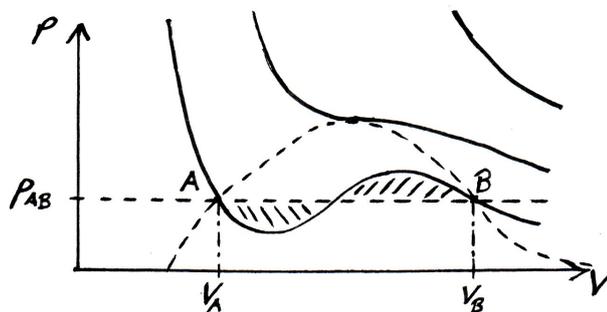


Abbildung 20: Van der Waals Isotherme

Die Isothermen der Van-der-Waals Zustandsgleichung (fig. 20) stimmen qualitativ mit dem Verlauf der tatsächlichen Isothermen außerhalb des Koexistenzbereichs recht gut überein. Innerhalb des Koexistenzbereiches sind die van der Waals Isothermen unphysikalisch und müssen durch Geraden ersetzt werden.

Bestimmung der Geraden, d.h. der Punkte A & B durch „Maxwellkonstruktion“

⇒ Flächeninhalte der beiden schraffierten Flächen gleich

Maxwellkonstruktion:

Koexistenz:

$$\mu_{fl} = \mu_{gas} \quad \Rightarrow \quad \underbrace{G_A}_{\mu_{fl} \cdot N} = \underbrace{G_B}_{\mu_{gas} \cdot N} \quad (4.1.30)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow F_A + p_{AB}V_A &= F_B + p_{AB}V_B \\ \Rightarrow F_A - F_B &= p_{AB}(V_A - V_B) \end{aligned}$$

mit $\Delta F = -p\Delta V$ und T fest:

$$F_A - F_B \stackrel{!}{=} - \int_{V_B}^{V_A} p_{vdW} dV = \int_{V_A}^{V_B} p_{vdW} dV \quad (4.1.31)$$

Koeffizienten a, b aus

$$\left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_{\text{krit}} = 0 = \left. \frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right|_{\text{krit}} \quad (4.1.32)$$

1.

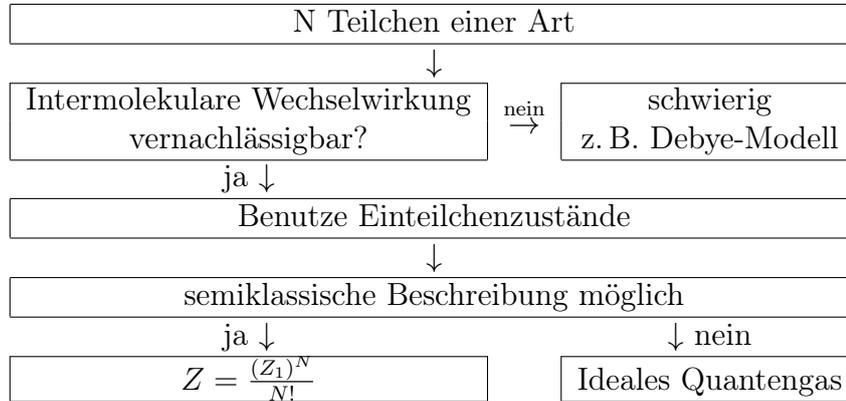
$$\left(\frac{V}{N} \right)_C = 3b \quad (4.1.33)$$

2.

$$kT_C = \frac{8}{27} \frac{a}{b} \quad (4.1.34)$$

4.2 Ideale Quantengase

Quanteneffekte berücksichtigt, intermolekulare Wechselwirkung nicht



Bemerkung: zu $Z = \frac{Z_1^N}{N!}$: oft $\frac{1}{N!}$ irrelevant, z. B. $E = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T}$
Aber $\frac{1}{N!}$ wichtig für N -Ableitung von $\ln Z$ (d.h. μ) und für $\ln Z$ selbst
(d.h. $S = \frac{E}{T} + k \ln Z$)
 $\Rightarrow \mu, S$ intrinsisch quantenmechanisch

4.2.1 Besetzungszahlen

N -Teilchen Energieeigenzustände Ψ_j bestimmt durch:

1. welche Einteilchenzustände φ_α besetzt
2. wie oft

Ununterscheidbarkeit: nicht möglich einzelne Teilchen den Einteilchenzuständen zuzuordnen

Besetzungszahlen:

$$n_\alpha(\Psi_j) = \begin{pmatrix} \text{Anzahl der Teilchen} \\ \text{im Einteilchenzustand} \\ \varphi_\alpha \text{ für Zustand } \Psi_j \end{pmatrix} \quad (4.2.1)$$

Bemerkungen:

1. Fermionen $n_\alpha(\Psi_j) \in \{0, 1\}$
Bosonen $n_\alpha(\Psi_j) \in \{0, 1, \dots, N\}$
2. $\sum_\alpha n_\alpha(\Psi_j) = N$

3. Energieeigenwert von Ψ_j :

$$E_j = \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} n_{\alpha}(\Psi_j) \quad (4.2.2)$$

ε_{α} : Energieeigenwert von φ_{α}

Gleichgewicht bei festem T : Ψ_j nicht fixiert \Rightarrow Erwartungswert

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \sum_j E_j P(\Psi_j) \\ &= \sum_j \left(\sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} n_{\alpha}(\Psi_j) \right) P(\Psi_j) \\ &= \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} \left[\sum_j n_{\alpha}(\Psi_j) P(\Psi_j) \right] \\ &= \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} \langle n_{\alpha} \rangle \end{aligned} \quad (4.2.3)$$

$$\boxed{\langle n_{\alpha} \rangle = \sum_j n_{\alpha}(\Psi_j) P(\Psi_j)} \quad (4.2.4)$$

Erwartungswert für Besetzungszahlen

Damit folgt leicht

$$\sum_{\alpha} \langle n_{\alpha} \rangle = N .$$

Wir wollen nun die Erwartungswerte $\langle n_{\alpha} \rangle$ für Fermionen und Bosonen nacheinander berechnen.

a) Fermionen

Zunächst $\alpha = 1$

$$\begin{aligned}
\langle n_1 \rangle &= \sum_j n_1(\Psi_j) P(\Psi_j) \\
&= \frac{1}{Z(N)} \sum_{n_1=0}^1 \sum_{n_2=0}^1 \dots n_1 \exp\left(-\frac{n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2 + \dots}{kT}\right) \quad \text{mit } n_1 + n_2 + \dots = N \\
&= \frac{e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}}}{Z(N)} \sum_{n_2=0}^1 \dots \exp\left(-\frac{n_2\varepsilon_2 + \dots}{kT}\right) \quad \text{mit } n_2 + \dots = N - 1 \\
&\stackrel{\text{Trick}}{=} \frac{1}{Z(N)} e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} \sum_{n_1=0}^1 \sum_{n_2=0}^1 \dots (1 - n_1) \exp\left(-\frac{n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2 + \dots}{kT}\right) \\
&\quad \text{mit } n_1 + n_2 + \dots = N - 1 \\
&= \frac{e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}}}{Z(N)} [Z(N-1) - \langle n_1 \rangle_{N-1} Z(N-1)] \quad (4.2.5)
\end{aligned}$$

Dieses Ergebnis ist unabhängig von der Wahl $\alpha = 1$:

$$\Rightarrow \langle n_\alpha \rangle_N = e^{-\frac{\varepsilon_\alpha}{kT}} \frac{Z(N-1)}{Z(N)} [1 - \langle n_\alpha \rangle_{N-1}] \quad (4.2.6)$$

Für $N \gg 1$ ($N \sim 10^{24}$): $\langle n_\alpha \rangle_N \approx \langle n_\alpha \rangle_{N-1}$

Außerdem:

$$\begin{aligned}
\mu &= \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = F(N) - F(N-1) \\
&= -kT[\ln Z(N) - \ln Z(N-1)] \quad (4.2.7)
\end{aligned}$$

$$\Rightarrow \frac{Z(N-1)}{Z(N)} = \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) \quad (4.2.8)$$

Insgesamt:

$$\boxed{\langle n_\alpha \rangle_F = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_\alpha - \mu}{kT}\right) + 1}} \quad (4.2.9)$$

$$\langle \mu_\alpha \rangle_F \leq 1$$

b) Bosonen

$$\begin{aligned}
\langle n_1 \rangle &= \frac{1}{Z(N)} \sum_{n_1=1}^N \sum_{n_2=0}^N \dots n_1 \exp\left(-\frac{n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2 + \dots}{kT}\right) \quad n_1 + n_2 + \dots = N \\
&\stackrel{n_1=1+n'_1}{=} \frac{e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}}}{Z(N)} \sum_{n'_1=0}^N \sum_{n_2=0}^N \dots (1 + n'_1) \exp\left(-\frac{n'_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2 + \dots}{kT}\right) \\
&\quad n'_1 + n_2 + \dots = N - 1
\end{aligned}$$

wie Fermionen $\Rightarrow \langle n_\alpha \rangle_N = e^{-\frac{\varepsilon_\alpha}{kT}} \frac{Z(N-1)}{Z(N)} \cdot \underbrace{[1 + \langle n_\alpha \rangle_{N-1}]}_{\text{„+“ einziger Unterschied zu Fermionen}} \quad (4.2.10)$

$$\langle n_\alpha \rangle_N \approx \langle n_\alpha \rangle_{N-1} \Rightarrow \langle n_\alpha \rangle_B = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_\alpha - \mu}{kT}\right) - 1} \quad (4.2.11)$$

Bemerkung:

1. $\langle n_\alpha \rangle_B \gg 1$ (möglich z. B. für $\varepsilon_\alpha - \mu \approx 0$)
2. vgl. Photonen/Phononen

$$\langle n(\nu) \rangle = \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (4.2.12)$$

\Rightarrow Bosonen mit $\mu = 0$

3. (semi-)klassischer Limes
kein Unterschied zwischen Fermionen und Bosonen

$$\begin{aligned} \Leftrightarrow e^{\frac{\varepsilon_\alpha - \mu}{kT}} &\gg 1 \\ \Leftrightarrow \langle n_\alpha \rangle &\approx \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_\alpha - \mu}{kT}}} \ll 1 \\ \Rightarrow \sum_\alpha \langle n_\alpha \rangle &\stackrel{!}{=} N = e^{\frac{\mu}{kT}} \underbrace{\sum_\alpha e^{-\frac{\varepsilon_\alpha}{kT}}}_{Z_1} \\ \Rightarrow e^{\frac{\mu}{kT}} = \frac{N}{Z_1} &\Rightarrow \mu = -kT \ln\left(\frac{Z_1}{N}\right) \\ &= -kT \ln\left(\underbrace{\frac{V}{N}}_v \frac{1}{\lambda_{\text{th}}^3}\right) \end{aligned} \quad (4.2.13)$$

\Rightarrow semi-klassischer Limes:

$$\frac{v}{\lambda_{\text{th}}^3} \gg 1$$

$$\begin{aligned} Z(N) &= e^{-\frac{\mu}{kT}} Z(N-1) = \frac{Z_1}{N} Z(N-1) \\ &= \frac{Z_1}{N} \frac{Z_1}{N-1} Z(N-2) = \dots \\ Z(N) &= \frac{Z_1^N}{N!} \end{aligned} \quad (4.2.14)$$

4.2.2 Fermionen und Bosonen bei tiefen Temperaturen

Anwendung: Metalle bei tiefen Temperaturen, Bose-Einstein Kondensation

Fermionen:

$$\langle n_\alpha \rangle_F = \frac{1}{\exp((\varepsilon_\alpha - \mu(T))/kT) + 1} = \langle n(\varepsilon_\alpha) \rangle_F \quad (4.2.15)$$

μ bestimmt durch $\sum_\alpha \langle n_\alpha \rangle_F = N$.

Gesamtenergie:

$$\langle E \rangle = \sum_\alpha \varepsilon_\alpha \langle n_\alpha \rangle_F \quad (4.2.16)$$

Summen \rightarrow Integrale: Zustandsdichte

$$\sum_\alpha A(\varepsilon_\alpha) = \int_0^\infty d\varepsilon A(\varepsilon) D(\varepsilon) \quad (4.2.17)$$

$$D(\varepsilon) = \underbrace{(2s+1)}_{s=1/2} \frac{2\pi(2m)^{3/2}}{h^3} V \varepsilon^{1/2} = C \varepsilon^{1/2} \quad (4.2.18)$$

Bezeichnung:

$$\langle n(\varepsilon) \rangle_F \equiv f(\varepsilon) = \frac{1}{\exp((\varepsilon - \mu)/kT) + 1} \quad (4.2.19)$$

1. $T \rightarrow 0$: $P(\Psi_j) = \frac{\exp(-E_j/kT)}{Z}$
 \Rightarrow System im Grundzustand Ψ_{GZ} (mit Energie E_{GZ})
 (anderer Zustand $E_j > E_{GZ}$: $\frac{P(\Psi_j)}{P(\Psi_{GZ})} = \exp(-\frac{E_j - E_{GZ}}{kT}) \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$)
 Pauliprinzip \Rightarrow nicht alle Teilchen im niedrigsten Einteilchenzustand

Grundzustand: Fülle Einteilchenzustände beginnend bei niedrigster Energie bis $\varepsilon_F =$ „Fermi-Energie“

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{2} \Leftrightarrow \varepsilon = \mu \quad (4.2.20)$$

D.h.:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \mu(T) = \varepsilon_F \quad (4.2.21)$$

$$\varepsilon_F = ?$$

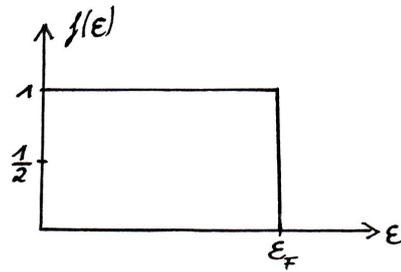


Abbildung 21: zum Grundzustand

$$\begin{aligned}
 \sum_{\alpha} \langle n_{\alpha} \rangle &= N \\
 \Rightarrow \int_0^{\infty} d\varepsilon f(\varepsilon) D(\varepsilon) &= N \\
 \xrightarrow{T \rightarrow 0} \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon D(\varepsilon) &= C \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon \varepsilon^{\frac{1}{2}} \\
 &= \frac{2}{3} C \varepsilon_F^{\frac{3}{2}} \stackrel{!}{=} N \quad (4.2.22)
 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \varepsilon_F = \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{h^2}{2m} \left(\frac{N}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \propto \frac{1}{m} \left(\frac{N}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (4.2.23)$$

Definiere: Fermi-Temperatur: $kT_F = \varepsilon_F$
 typischerweise $T_F \sim 10^4\text{K}$, z. B. Ag: $T_F = 6.4 \cdot 10^4\text{K}$

Grundzustandsenergie:

$$E_{\text{GZ}} = \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon \varepsilon D(\varepsilon) = \frac{2}{5} C \varepsilon_F^{\frac{5}{2}} \stackrel{(4.2.22)}{=} \frac{3}{5} N \varepsilon_F \quad (4.2.24)$$

Bemerkungen:

(a) große kinetische Energie pro Teilchen

$$\frac{\left(\frac{\langle E \rangle}{N} \right)_{\text{Ferm}}}{\left(\frac{\langle E \rangle}{N} \right)_{\text{klass}}} = \frac{\frac{3}{5} \varepsilon_F}{\frac{3}{2} kT} = \frac{2 T_F}{5 T} \quad (4.2.25)$$

(b)

$$D(\varepsilon_F) = C \varepsilon_F^{\frac{1}{2}} \stackrel{(4.2.22)}{=} \frac{3}{2} \frac{N}{\varepsilon_F} \quad (4.2.26)$$

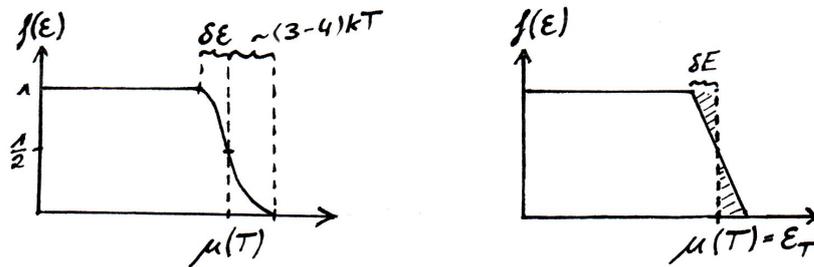


Abbildung 22: zur Sommerfeldentwicklung und Energie-Approximation

2. $0 < T \ll T_F$

Sommerfeldentwicklung:

$$\mu(T) \approx \varepsilon_F - \frac{\pi^2}{12} \frac{(kT)^2}{\varepsilon_F} = \varepsilon_F - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \varepsilon_F \quad (4.2.27)$$

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= E_{GZ} + \left(\begin{array}{c} \text{Anzahl der} \\ \text{angeregten} \\ \text{Elektronen} \end{array} \right) \cdot \left(\begin{array}{c} \text{Energie} \\ \text{anregung} \end{array} \right) \\ &\approx E_{GZ} + \frac{1}{4} \delta\varepsilon D(\varepsilon_F) \cdot \delta E \end{aligned} \quad (4.2.28)$$

$$= E_{GZ} + \frac{1}{4} D(\varepsilon_F) \underbrace{\delta\varepsilon^2}_{\sim 10(kT)^2} \quad (4.2.29)$$

Genauer:

$$\langle E \rangle = E_{GZ} + \frac{\pi^2}{6} D(\varepsilon_F) (kT)^2 \quad (4.2.30)$$

$$\Rightarrow C_V = \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_V \quad (4.2.31)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{\pi^2}{3} D(\varepsilon_F) k^2 T \\ &= \frac{D(\varepsilon_F) = \frac{3}{2} \frac{N}{kT_F}}{=} \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{T}{T_F} \right) Nk \end{aligned} \quad (4.2.32)$$

Zusammen mit Beitrag von Phononen:

C_V von Metallen bei $T \ll \Theta_D$, Debye-Temperatur ($k\Theta_D = h\nu_{\max}$)

Ag: $\Theta_D = 225\text{K}$

$$\frac{C_V}{Nk} = \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{T}{T_F} \right) + \frac{12\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3$$

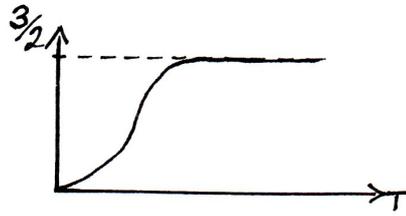


Abbildung 23: Wärmekapazität in Abhängigkeit der Temperatur

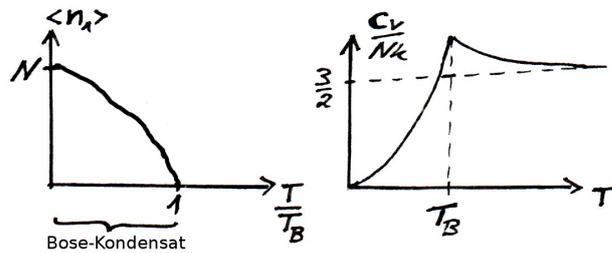


Abbildung 24: zum Bose-Kondensat

Bosonen:

$$\langle n_\alpha \rangle_B = \frac{1}{\exp((\varepsilon_\alpha - \mu(T))/kT) - 1} = \langle n(\varepsilon_\alpha) \rangle_B \quad (4.2.33)$$

(a) $T \rightarrow 0: E_{GZ} = N\varepsilon_1$

$$\varepsilon_1 = \frac{3h^2}{8m} \frac{1}{V^{2/3}} \quad V \approx 1 \text{cm}^3; m = m_{\text{He}} \approx 1.5 \cdot 10^{-18} \text{eV}$$

d.h.:

$$N = \lim_{T \rightarrow 0} \langle n_1 \rangle = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{1}{\underbrace{\exp\left(\frac{\varepsilon_1 - \mu}{kT}\right) - 1}_{\substack{e^x \approx 1+x \\ \approx \frac{1}{1 + \frac{\varepsilon_1 - \mu}{kT} - 1}}} = \frac{kT}{\varepsilon_1 - \mu} \quad (4.2.34)$$

$$\Rightarrow \mu \approx \varepsilon_1 - \frac{kT}{N} \quad (4.2.35)$$

(b) $T > 0$:

$$N = \langle n_1 \rangle + \underbrace{\int_0^\infty \frac{d\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon-\mu}{kT}\right) - 1} D(\varepsilon)}_{\substack{\mu \approx \varepsilon_1 \approx 0 \\ \approx \int_0^\infty d\varepsilon \frac{C\varepsilon^{1/2}}{\exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right) - 1} \equiv I(T) = \text{konst} \cdot T^{\frac{3}{2}}}} \quad (4.2.36)$$

Definiere: „Bose-Temperatur“ T_B : Integral $I(T_B) \stackrel{!}{=} N$

$$\Rightarrow \text{konst} = \frac{N}{T_B^{\frac{3}{2}}}$$

$$\Rightarrow \langle n_1 \rangle + \left(\frac{T}{T_B}\right)^{\frac{3}{2}} N = N \quad (4.2.37)$$

$$\langle n_1 \rangle = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_B}\right)^{\frac{3}{2}} \right] \quad (4.2.38)$$

$$\langle E \rangle = \varepsilon_1 \langle n_1 \rangle + \int_0^\infty d\varepsilon \frac{\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon-\mu}{kT}\right) - 1} D(\varepsilon) \quad (4.2.39)$$

$$\stackrel{\mu \approx 0}{\approx} \underbrace{\varepsilon_1 N \left[1 - \left(\frac{T}{T_B}\right)^{\frac{3}{2}} \right]}_{\approx 0, \text{ außer bei } T \approx 0 \text{ (da } \varepsilon_1 \approx 0)} + 0.77 \left(\frac{T}{T_B}\right)^{\frac{3}{2}} N kT$$

$$\Rightarrow \langle E \rangle \sim T^{5/2} \quad \Rightarrow C_V \sim T^{3/2} \quad (4.2.40)$$