

Skript zur Vorlesung :

Theoretische Physik IV Statistische Physik

Vorlesung WS 17/18

Prof. Dr. Jens Timmer

9. Februar 2018

Ernst gemeint bis zum bitteren Ende

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>5</b>
<b>I</b>	<b>Thermodynamik</b>	<b>9</b>
<b>2</b>	<b>Thermodynamische Systeme</b>	<b>9</b>
<b>3</b>	<b>Der 1. Hauptsatz der Thermodynamik</b>	<b>10</b>
3.1	Thermodynamische Zustandsgleichungen . . . . .	10
3.2	Mathematisches Vorspiel . . . . .	14
3.3	Innere Energie und Temperatur, 0. Hauptsatz . . . . .	18
3.4	Arbeit . . . . .	18
3.5	Wärme . . . . .	22
3.6	Der 1. Hauptsatz . . . . .	24
<b>4</b>	<b>Der 2. Hauptsatz der Thermodynamik</b>	<b>29</b>
4.1	Reversible und irreversible Prozesse . . . . .	30
4.2	Carnot'scher Kreisprozess . . . . .	33
4.3	Thermodynamische Definition der Entropie . . . . .	36
4.4	Der 2. Hauptsatz . . . . .	39
4.5	Fundamentalrelationen . . . . .	43
4.6	Euler-Gleichung und Gibbs-Duhem-Relation . . . . .	46
<b>5</b>	<b>Der 3. Hauptsatz der Thermodynamik</b>	<b>49</b>
<b>6</b>	<b>Thermodynamische Potentiale</b>	<b>53</b>
6.1	Prinzip der maximalen Entropie – Prinzip der minimalen Energie . .	54
6.2	Freie Energie . . . . .	56
6.3	Legendre-Transformation . . . . .	59
6.4	Enthalpie . . . . .	62
6.5	Freie Enthalpie . . . . .	65
6.6	Großkanonisches Potential . . . . .	67
6.7	Maxwell-Relationen . . . . .	68
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung Thermodynamik</b>	<b>71</b>
<b>II</b>	<b>Statistische Mechanik</b>	<b>72</b>

<b>8</b>	<b>Ein bißchen Statistik</b>	<b>72</b>
8.1	Verteilungen . . . . .	72
8.2	Beispiele für Verteilungen . . . . .	77
<b>9</b>	<b>Entropie revisited</b>	<b>92</b>
9.1	Vorspiel . . . . .	93
9.2	Formalisierung . . . . .	97
9.3	Entropie . . . . .	100
9.4	Zustandssumme und Entropie des idealen Gases . . . . .	101
9.5	Shannon-Information . . . . .	112
9.6	Prinzip der maximalen Entropie . . . . .	118
9.7	3. Hauptsatz revisited . . . . .	121
9.8	Entropische Kräfte revisited . . . . .	123
<b>10</b>	<b>Gesamtheiten</b>	<b>125</b>
10.1	Ergodenhypothese . . . . .	126
10.2	Mikrokanonische Gesamtheit . . . . .	129
10.3	Kanonische Gesamtheit . . . . .	130
10.4	Großkanonische Gesamtheit . . . . .	136
10.5	Äquivalenz der Gesamtheiten . . . . .	140
10.6	Fluktuationen . . . . .	141
<b>11</b>	<b>Anwendungen</b>	<b>143</b>
11.1	Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung . . . . .	143
11.2	Barometrische Höhenformel . . . . .	144
11.3	Gleichverteilungs- und Virialsatz . . . . .	145
11.4	Thermodynamische Freiheitsgrade in Quantensystemen . . . . .	148
11.5	Zwei-Niveau Systeme . . . . .	151
11.6	Negative Temperaturen . . . . .	153
11.7	Relativistisches ideales Gas . . . . .	156
<b>12</b>	<b>Quantengase</b>	<b>160</b>
12.1	Symmetrie der Vielteilchenwellenfunktionen . . . . .	160
12.2	Besetzungszahl-Darstellung . . . . .	164
12.3	Ideales Fermi-Gas . . . . .	166
12.4	Ideales Bose-Gas . . . . .	168
12.5	Das Planck'sche Strahlungsgesetz . . . . .	171
12.6	Phononen und spezifische Wärme von Festkörpern . . . . .	177

<b>13 Näherungsverfahren</b>	<b>181</b>
13.1 Virialentwicklung . . . . .	182
13.2 Molekularfeldnäherung . . . . .	186
13.3 Renormierungsgruppentheorie . . . . .	192
<b>14 Phasenübergänge</b>	<b>197</b>
14.1 Klassifikation von Phasenübergängen . . . . .	197
14.2 Skalierungen . . . . .	199
14.3 Landau-Theorie . . . . .	200
<b>15 Danksagung</b>	<b>203</b>

# 1 Einleitung

Technicalities:

- Welche Semester ?
- Skript, Übungsanmeldung und Kommunikation über homepage
- Skript ist dünn, ersetzt nicht das Studium von Lehrbüchern !  
Hierarchie
  - Vorlesung: Konzepte
  - Bücher: Konzepte und Details
  - Übungen rechnen: Verständnis
- Was schon in der Experimental-Physik gehört ?
- Inhaltsverzeichnis
- Wenn etwas unklar: Fragen !
- Kurzklausuren
- Münsteraufgaben, Münsterführung

Literatur:

- W. Greiner, L. Neise, H. Stöcker. Thermodynamik und Statistische Mechanik  
Englische Version liegt kostenfrei auf dem Netz
- T. Fließbach. Statistische Physik
- J. Honerkamp. Statistical Physics
- W. Nolting. Theoretische Physik 6. Statistische Physik
- F. Schwabl. Statistische Mechanik

Unterschiede der Bücher:

- Verhältnis Text zu Gleichungen
- Systematik der Trennung zwischen Thermodynamik und Statistischer Physik

Diese Vorlesung: Fast komplette Trennung

Was bisher geschah:

- Klassische Mechanik

$$\text{Newton: } F = ma, \quad \text{z.B. } F = -\frac{Gm_1m_2}{r^3}\vec{r}$$

$$\text{Lagrange: } \frac{d}{dt} \frac{\partial}{\partial \dot{q}} L(q, \dot{q}) - \frac{\partial}{\partial q} L(q, \dot{q}) = 0$$

$$\text{Hamilton: } \dot{q} = \frac{\partial}{\partial p} H(q, p), \quad \dot{p} = -\frac{\partial}{\partial q} H(q, p)$$

- Elektrodynamik

Maxwell'sche Gleichungen

$$\nabla E = \frac{1}{\epsilon_0} \rho, \quad \nabla B = 0, \quad \nabla \times E = -\frac{\partial}{\partial t} B, \quad \nabla \times B = \mu_0 j + \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial}{\partial t} E$$

Ergeben z.B.:

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} E = \frac{\partial^2}{\partial x^2} E$$

- Quantenmechanik

Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V \right) \psi$$

Das sind alles deterministische Bewegungsgleichungen. Machen die Physik quantitativ und prädiktiv.

And now for something completely different ...

- In der Statistischen Physik werden keine Bewegungsgleichungen, z.B. für die Wärme, abgeleitet
- Stattdessen: Verständnis des kollektiven Verhaltens vieler Teilchen

Beispiele:

- Neue Begriffe wie Temperatur

- Wirkungsgrad von Wärmemaschinen
- Eis, Wasser, Gas: Phasenübergänge
- Fermionische und bosonische Systeme
- ...

Statistische Physik besteht aus

- Thermodynamik, allerdings nicht sehr dynamisch
- Statistische Mechanik
- Nicht-Gleichgewichtssysteme
- Stochastische Prozesse

Thermodynamik und Statistische Mechanik

- Gleichgewichtszustände
- Anzahl Teilchen makroskopischer Systeme ist in der Größenordnung  $10^{23}$
- Orte und Impulse definieren Mikrozustand
- Mikroskopische Dynamik ist chaotisch, i.e. nicht periodisch.  
Frage: Chaos klar ?
- Detaillierte Lösung der Bewegungsgleichungen hoffungslos ...
- ... und auch sinnlos, Anspielung auf Human Brain Project
- Beobachtung: Makrozustand beschreibbar durch wenige Zustandsvariablen wie Volumen, Druck, Temperatur, Energie

Thermodynamik:

- Theorie von Makrosystemen
- Beschreibt Abhängigkeiten der Zustandsvariablen
- Beschreibt mögliche Zustandsänderungen

- Partiiell prädiktiv, partiiell beschreibend

Statistische Mechanik:

- Stellt Zusammenhang zwischen Mikro- und Makrozuständen her
- Leitet makroskopische Eigenschaften aus mikroskopischen Eigenschaften/Wechselwirkungen ab, Anspielung auf emergentes Verhalten
- Prädiktiv, obwohl statistisch

Bonbon: Es wird sich zeigen, dass es eine konsistente konsequent klassische Statistische Mechanik nicht geben kann, essentiell quantenmechanisch

Stichworte

- Gibbs'sches Paradoxon
- Spezifische Wärme großer Moleküle
- Normierung der Zustandssumme
- Planck'sches Strahlungsgesetz



## Teil I

# Thermodynamik

## 2 Thermodynamische Systeme

Thermodynamisches System:

Eine Menge von Materie - Gase, Fluide, Festkörper - deren physikalischen Eigenschaften eindeutig und vollständig durch Angabe bestimmter makroskopischer Variablen beschrieben werden kann.

Ein thermodynamisches System heißt

- abgeschlossen oder isoliert, wenn es nichts mit Umwelt austauscht.  
Gesamtenergie, Teilchenzahl und Volumen sind erhalten und damit zur Beschreibung des Systems geeignet.  
Beispiel: Perfekte Thermoskanne
- geschlossen, wenn es keine Materie mit Umwelt austauscht.  
Energieaustausch ist erlaubt. Temperatur wird wichtige Grösse  
Beispiel: Milchtüte
- offen, sonst. Austausch von Energie und Teilchen erlaubt.  
Chemisches Potential wird wichtige Grösse
- homogen, wenn es in allen Bereichen gleich ist
- inhomogen, wenn es verschiedene Phasen aufweist  
Beispiel: flüssige und gasförmige Phase
- Workhorse der Thermodynamik: Das ideale Gas

Zustandsgrößen sind makroskopische Variablen, die den Zustand des Systems charakterisieren.

Beispiele: Volumen, Energie, Entropie, Temperatur, Druck

- Sie sind wegunabhängig, hängen nicht davon ab, wie das System in seinen Zustand gekommen ist

- extensiv: proportional zur Systemgröße  
Beispiele: Volumen, Energie
- intensiv: unabhängig von Systemgröße  
Beispiele: Temperatur, Druck

### Thermodynamische Zustandsgleichungen

- stellen Beziehungen zwischen Zustandsgrößen dar
- werden in der Thermodynamik meist empirisch bestimmt
- haben eingeschränkten Gültigkeitsbereich
- Systematische Ableitung in der Statistischen Mechanik

### Thermodynamischer Limes:

$$N \rightarrow \infty, \quad V \rightarrow \infty, \quad \frac{N}{V} = \rho = \text{const.}$$

### Thermodynamisches Gleichgewicht:

- Die (makroskopischen) Zustandsgrößen ändern sich nicht.
- Die Mikrozustände natürlich dauernd.

## 3 Der 1. Hauptsatz der Thermodynamik

### 3.1 Thermodynamische Zustandsgleichungen

Thermische Zustandsgleichung setzt  $p$ ,  $V$ ,  $T$  und  $N$  in Beziehung

- Beispiel: Ideales Gas
  - Boyle (1664) und Mariotte (1676):  $pV = \text{const.}$  für  $T = \text{const.}$
  - Gay-Lussac: (1802):  $\frac{V}{T} = \text{const.}$  für  $p = \text{const.}$

Zusammen, siehe Übung:

$$\frac{pV}{T} = \text{const.} \propto N, \text{ da extensiv}$$

ergibt Gasgleichung:

$$pV = NkT \quad \text{oder} \quad p = \rho kT$$

mit Boltzmann-Konstante

$$k = 1.38 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}$$

Gilt für geringe Drücke, geringe Dichte, hohe Temperaturen und im thermodynamischen Limes

- Beispiel: Reales Gas

Ideales Gas vernachlässigt:

- Eigenvolumen  $b$  der Teilchen

$$V \rightarrow V - Nb$$

Kleiner Effekt

- Attraktive Wechselwirkung der Teilchen bewirkt Druckminderung  $p_{\text{innen}}$   
Proportional zur quadrierten Dichte :  $\left(\frac{N}{V}\right)^2$

$$p_{\text{ideal}} = p_{\text{real}} + p_{\text{innen}}, \quad p \rightarrow p + \left(\frac{N}{V}\right)^2 a$$

Relevanter Effekt

- Ergibt van der Waals Gleichung (1873), siehe Übung

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

Systematische Herleitung in Kap. 13.1.1

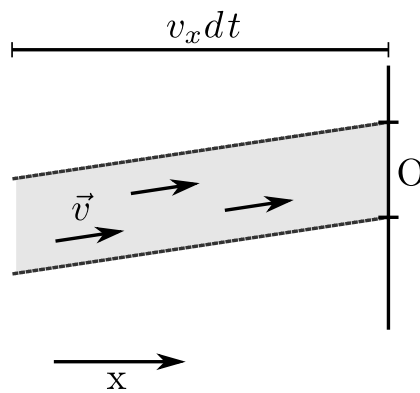
## Kalorische Zustandsgleichung: Eine Energiegleichung

Betrachte Ideales Gas in abgeschlossenem System:

- Im thermischen Gleichgewicht ändern sich die Geschwindigkeiten der Teilchen ständig
- Aber im Mittel werden immer gleich viele Teilchen in einem Geschwindigkeitskubus  $d^3v$  vorliegen
- Geschwindigkeits-Verteilung  $f(\vec{v})$  ändert sich nicht  
Es gilt  $\int_{-\infty}^{\infty} f(\vec{v})d^3v = 1$  und Anzahl  $dN$  von Teilchen im Kubus  $d^3v$

$$dN = N f(\vec{v})d^3v$$

- Druck entsteht durch Impulsübertrag bei Reflexion an Wänden  
Sei  $x$ -Achse senkrecht zu Wand-Flächenelement  $O$ , Impulsübertrag:  $2mv_x$
- Frage: Wieviele Teilchen mit Geschwindigkeit  $\vec{v}$  treffen in  $dt$  auf  $O$  ?



Anzahl der Teilchen in Parallelepiped

$$dN = N \frac{dV}{V} f(\vec{v})d^3v$$

mit  $dV/V$  Bruchteil des Volumens des Epipeds vom Gesamtvolumen mit  $dV = O v_x dt$

- Damit Kraftstoß  $dF_O$  auf Fläche  $O$

$$dF_O dt = 2mv_x dN = 2Nm v_x^2 f(\vec{v}) d^3v \frac{O dt}{V}$$

”Kürze”  $dt$  und sammle alle Teilchen mit positiver Geschwindigkeit  $v_x$  auf:

$$p = \frac{1}{O} \int dF_0 = \frac{N}{V} \int_0^\infty dv_x \int_{-\infty}^\infty dv_y \int_{-\infty}^\infty dv_z f(\vec{v}) 2mv_x^2$$

Beachte:  $f(\vec{v})$  kann nicht von Richtung von  $\vec{v}$  abhängen, nur von  $|\vec{v}|$

Folge:

$$\int_0^\infty dv_x \dots = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^\infty dv_x \dots$$

- Damit

$$pV = mN \int_{-\infty}^\infty d^3v f(\vec{v}) v_x^2$$

Integral: Mittlere quadradratische Geschwindigkeit senkrecht zur Fläche

- Wegen Isotropie

$$\int_{-\infty}^\infty d^3v f(\vec{v}) v_x^2 = \langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$$

Erwartungswert klar ?

Wegen

$$\vec{v}^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

gilt

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle \vec{v}^2 \rangle$$

und

$$pV = mN \frac{1}{3} \langle \vec{v}^2 \rangle = \frac{2}{3} N \langle \epsilon_{kin} \rangle, \quad \langle \epsilon_{kin} \rangle : \text{ mittlere kinetische Energie eines Teilchens}$$

- Mit  $pV = NkT$  und  $E = N\langle\epsilon_{kin}\rangle$  erhalten wir

$$E = \frac{3}{2}NkT$$

- Beachte:  $f(\vec{v})$  muss nicht bekannt sein
- Schöner Herleitung in Kap. 9.4

### 3.2 Mathematisches Vorspiel

- Erinnere Taylorentwicklung

$$f(x) = f(x_0) + f'(x_0)(x - x_0) + \dots$$

Taylor-Entwicklung 1. Ordnung

- gültig für kleine  $\Delta x = x - x_0$
- $\Delta f = f(x_0 + \Delta x) - f(x_0) \approx f'(x_0)\Delta x$
- beste lineare Näherung
- Infinitesimal:  $df = f'(x)dx$

- Mehr-dimensionaler Fall

$$\begin{aligned}\Delta f(x, y) &= f(x_0 + \Delta x, y_0 + \Delta y) - f(x_0, y_0) \\ df(x, y) &= \left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_y dx + \left. \frac{\partial f}{\partial y} \right|_x dy\end{aligned}$$

Beschreibt Tangentialebene

- Definition: Das totale (oder vollständige oder exakte) Differential einer differenzierbaren Funktion ist

$$df = \sum_{i=1}^N \frac{\partial f}{\partial x_i} dx_i$$

- Erinnere 1. Semester  
Kurvenintegration

$$\begin{aligned}
 f &= f(x, y) = f(\vec{x}), \quad \vec{x} = \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} \\
 df &= \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy \\
 &= \vec{\nabla} f \cdot d\vec{x}
 \end{aligned}$$

mit

$$\vec{\nabla} = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad d\vec{x} = \begin{pmatrix} dx \\ dy \end{pmatrix}$$

- Für vollständiges Differential

$$df = \vec{F}(\vec{x}) \cdot d\vec{x}$$

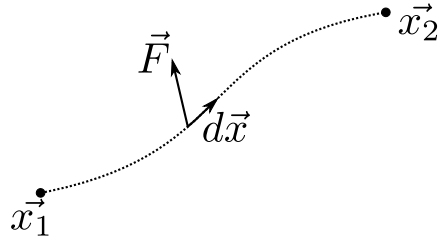
gilt

$$\vec{F}(\vec{x}) = \vec{\nabla} f(\vec{x})$$

$f$  ist Stammfunktion von  $\vec{F}$

- Wegintegral über  $\vec{F}$  hängt nur von Anfangs- und Endpunkt ab, aber nicht vom Integrationsweg.
- Beispiel: Arbeit  $W$  an Teilchen entlang einer Kurve  $C$  von  $\vec{x}_1$  nach  $\vec{x}_2$  in konservativem Kraftfeld  $\vec{F}(\vec{x})$  mit Potential  $V(\vec{x})$

$$W = \int_C \vec{F}(\vec{x}) \cdot d\vec{x} = - \int_C \vec{\nabla} V(\vec{x}) \cdot d\vec{x} = -V(\vec{x}_2) + V(\vec{x}_1)$$



- Test auf Exaktheit:

Sei  $f(x, y)$  zweimal differenzierbare Funktion mit

$$df(x, y) = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy = \begin{pmatrix} F_x \\ F_y \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} dx \\ dy \end{pmatrix} = \vec{F} \cdot d\vec{x}$$

Es gilt der Satz von Schwarz

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$$

oder

$$\frac{\partial F_y}{\partial x} = \frac{\partial F_x}{\partial y}$$

Damit: Drehe es herum. Gehe von beliebigem Differential und damit  $\vec{F}(\vec{x})$  aus und teste, ob es exakt ist.

- Beispiele:
  - In 1-D ist jedes Differential trivial exakt
  - Betrachte

$$\vec{F} \cdot d\vec{x} = y dx + x dy$$

Dann gilt



$$\frac{\partial F_x}{\partial y} - \frac{\partial F_y}{\partial x} = 1 - 1 = 0$$

und das Differential ist exakt

– Betrachte

$$\vec{F} \cdot d\vec{x} = yx dx + x^2 dy$$

Es folgt

$$\frac{\partial F_x}{\partial y} - \frac{\partial F_y}{\partial x} = x - 2x = -x \neq 0$$

und das Differential ist nicht exakt.

- Nicht-exakte Differentiale:
  - Wegintegral hängt vom Weg ab
  - werden mit  $\delta f$  bezeichnet
- In drei Dimensionen

$$df = \begin{pmatrix} F_x \\ F_y \\ F_z \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} dx \\ dy \\ dz \end{pmatrix} = \vec{F} \cdot d\vec{x}$$

$$\text{rot}\vec{F} = 0 \implies df \text{ ist vollständiges Differential}$$

- Integrierender Faktor
  - Trick, aus einem nicht-exakten Differential ein exaktes zu machen
  - Betrachte zweites Beispiel und ergänze  $\frac{1}{x}$

$$\frac{1}{x} (yx dx + x^2 dy)$$

– Es folgt

$$\frac{\partial F_x}{\partial y} - \frac{\partial F_y}{\partial x} = 1 - 1 = 0$$

ein exaktes Differential.

- $\frac{1}{x}$  ist der integrierende Faktor für nicht exaktes Differential  $yx dx + x^2 dy$
- Siehe Übung

### 3.3 Innere Energie und Temperatur, 0. Hauptsatz

Ein isoliertes System erhält die Gesamtenergie.

Diese innere Energie  $U$  ist

- die Summe aller Energien
- eine Zustandsgröße
- extensiv
- im allgemeinen in Bezug auf ihre Änderung interessant

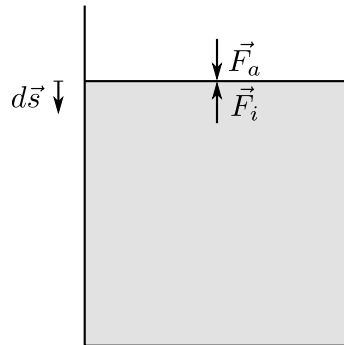
Beispiel: Ideales Gas

$$U = \frac{3}{2}NkT, \quad \text{mit Boltzmann-Konstante } k = 1.38 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}$$

- Der 0. Hauptsatz: Es gibt eine intensive Zustandsvariable Temperatur  $T$ , so dass sich Systeme genau dann miteinander im thermischen Gleichgewicht befinden, wenn sie den selben Wert von  $T$  aufweisen.
- Bei einem isolierten System ist die innere Energie identisch mit der aus Mechanik und Elektrodynamik bekannten Gesamtenergie.
- Für nicht-isolierte Systeme kommt noch Arbeit und/oder Wärmeaustausch hinzu.

### 3.4 Arbeit

- Die innere Energie  $U$  ist im isolierten System erhalten.
- $U$  ändert sich aber bei Interaktion mit Umgebung.  
Betrachte Kolben, der mit Kraft  $\vec{F}_a$  auf System drückt



Im Gleichgewicht:  $\vec{F}_a = -\vec{F}_i$

Verschiebe Kolben um  $d\vec{s}$

$$\delta W = \vec{F}_a \cdot d\vec{s} = -\vec{F}_i \cdot d\vec{s}$$

Vorzeichenkonvention:

- System leistet Arbeit, Energie wird abgeführt:  $\delta W < 0$
- Am System wird Arbeit geleistet, Energie wird zugeführt:  $\delta W > 0$

Da  $\vec{F}_a \parallel d\vec{s}$  und  $dV = A ds$ , folgt

$$\vec{F}_i \cdot d\vec{s} = \frac{F_i}{A} A ds = p dV$$

und somit:

$$\delta W = -p dV, \quad \text{beachte: } dV < 0$$

Beachte: Die Arbeit ist keine Zustandsgröße

Beispiel: Kompression eines Gases

$$V_1 \rightarrow V_2, \quad V_2 < V_1$$

$$\Delta W = - \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV$$

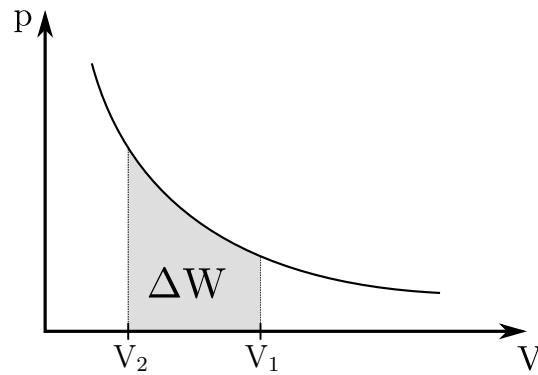
Proof by examples:

- Isotherme Kompression

$$N = \text{const.}, \quad T = \text{const.}$$

Mit

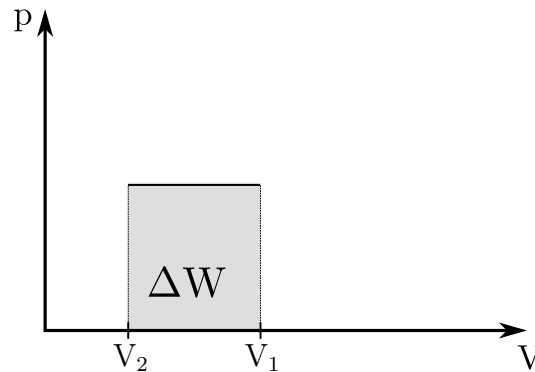
$$\begin{aligned} pV &= NkT \\ p(V) &= \frac{NkT}{V} \\ \Delta W &= - \int_{V_1}^{V_2} \frac{NkT}{V} dV \\ &= NkT \log \left( \frac{V_1}{V_2} \right) \end{aligned}$$



- Isobare Kompression

$$N = \text{const.}, \quad p = p_0 = \text{const.}$$

$$\Delta W = - \int_{V_1}^{V_2} p_0 dV = -p_0(V_2 - V_1)$$



- Ergo:  $\Delta W$  hängt vom Vorgehen ab.

Es gilt:

- Die Größe  $X$  ist genau dann eine Zustandsgröße, wenn sie ein vollständiges Differential  $dX$  besitzt.

1. week

Weitere Beispiele für Arbeit

- Änderung der elektrischen Ladung  $q$  im elektrischen Potential  $\phi$

$$\delta W = \phi dq$$

Widerstand des Systems gegen Zuführung weiterer Ladung analog zu Druck als Widerstand gegen Kompression

- Änderung der Teilchenzahl  $N$ , mit chemischem Potential  $\mu$

$$\delta W = \mu dN$$

Widerstand gegen Zuführung von weiteren Teilchen

- $\delta W$  ist immer ein Produkt aus einer intensiven und einer extensiven Zustandsgröße, Energie-konjugierte Variablen
- Alle Arten von Arbeit können (im Prinzip) ineinander überführt werden

Integrierender Faktor revisited:

- $\delta W$  kein exaktes Differential

$$\delta W = -pdV$$

- $1/p$  ist integrierender Faktor

$$dV = -\frac{1}{p}\delta W$$

### 3.5 Wärme

Antoine Laurent de Lavoisier (1787) Kalorische Theorie: Wärme als Substanz

- Ein weiteres Element, nicht zu erzeugen, nicht zu vernichten
- Unsichtbar
- Gewichtlos
- Selbstabstoßend, darum gleichen sich Temperaturunterschiede aus
- Lockerung der Moleküle durch Ansammlung der kalorischen Substanz führt zum Schmelzen/Verdampfen
- Widerlegung der Theorie: Sir Benjamin Thompson, Graf Rumford (1789) Gegenbeispiel: Reibung (beim Bohren von Kanonen)

Mayer (1845):

Wärme ist eine Form der Energie(änderung), keine Zustandsgröße.

Definition:

$\delta Q$  ist die Wärmemenge, die eine Temperaturänderung einer Substanz von  $dT$  bewirkt

$$\delta Q = C(T) dT$$

mit  $C$ , der totalen Wärmekapazität der erwärmten Substanz

- $C$  ist extensive Größe, da  $\delta Q$  extensiv und  $dT$  intensiv

- Zur Charakterisierung einer Substanz besser intensive Größe:

$$c = \frac{C}{N} \quad \text{spezifische Wärme(kapazität)}$$

oder

$$c_M = \frac{N_A}{N} C \quad \text{molare spezifische Wärme(kapazität)}$$

mit Avogadro-Konstante  $N_A \approx 6 \cdot 10^{23}$  die Anzahl der Teilchen pro Mol (12 g C<sup>12</sup>)

$C_V$  und  $C_p$

- Wärmekapazität hängt von Prozessführung ab,  $p = \text{konstant}$  ( $C_p$ ) oder  $V = \text{konstant}$  ( $C_V$ )
- Allgemeinen gilt  $C_p > C_V$ , da bei  $p = \text{const.}$  auch Volumenausdehnungsarbeit geleistet werden muss
- Betrachte ideales Gas bei  $V = \text{const.}$  und Temperaturänderung  $dT$

$$dU = \delta Q = dQ = C_V dT$$

Dann gilt

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

Ideales Gas:

$$\begin{aligned} U &= \frac{3}{2} NkT \\ C_V &= \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} Nk \\ c_V &= \frac{C_V}{N} = \frac{3}{2} k \end{aligned}$$

### 3.6 Der 1. Hauptsatz

Ein System, das mit Umgebung Arbeit  $\delta W$  und Wärme  $\delta Q$  austauscht, verändert seine innere Energie  $U$  nach

$$dU = \delta W + \delta Q$$

Vorzeichenkonvention:

- $\delta Q > 0$  : dem System zugeführte Wärme
- $\delta Q < 0$  : vom System abgegebene Wärme
- $\delta W > 0$  : dem System zugeführte Arbeit
- $\delta W < 0$  : vom System abgegebene Arbeit

Beachte:

- Energieerhaltung
- Innere Energie  $U$  ist eine Zustandsgröße
- $dU$  damit ein vollständiges Differential
- $\delta W$  und  $\delta Q$  im allgemeinen pfadabhängig, keine vollständigen Differentiale
- Erinnerung kalorische Theorie:  $U$  ist global erhalten, aber keine Substanz, sondern eine Eigenschaft der Materie
- Interpretation: Es gibt kein Perpetuum mobile (sich ständig Bewegendes) 1. Art, d.h. keine Maschine, die nichts anderes macht als Arbeit zu leisten
- Seit 1775: Französische Akademie der Wissenschaften nimmt keine Vorschläge mehr an

Anwendung:

Betrachte Zustandsgleichung des idealen Gases

$$pV = NkT$$

- Im folgenden  $N$  konstant.
- 3 Variablen:  $p$ ,  $V$  und  $T$

Hält man jeweils eine konstant, ergeben sich drei mögliche Prozesse.



- 4. Prozess: Adiabatischer Prozess mit  $\delta Q=0$

Ausgangspunkt: 1. Hauptsatz mit  $U(V, T)$

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

Betrachte ideales Gas

$$\begin{aligned} U &= \frac{3}{2} NkT \\ C_V &= \frac{3}{2} Nk \\ pV &= NkT \end{aligned}$$

- $V = V_0 = \text{konstant}$ . Isochore Zustandsänderung

Experiment: Erhitzen von Gas in geschlossenem Gefäß von  $T_1$  nach  $T_2$

$$(V_0, p_1, T_1) \xrightarrow{\Delta Q} (V_0, p_2, T_2)$$

In Abhängigkeit von Änderung von  $T$

$$\begin{aligned} dU &= \delta Q - p \underbrace{dV}_{=0} = \delta Q = dQ = C_V dT \\ \Delta U &= U_2 - U_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = C_V (T_2 - T_1) = \Delta Q \end{aligned}$$

In Abhängigkeit von Änderung von  $p$

Mit  $T_i = \frac{p_i V_0}{Nk}$  folgt:

$$\Delta U = \frac{C_V V_0}{Nk} (p_2 - p_1)$$

Merke :

$$\Delta U = \Delta Q = C_V (T_2 - T_1) \tag{1}$$

- $p = p_0 = \text{konstant}$ . Isobare Zustandsänderung

$$(V_1, p_0, T_1) \xrightarrow{\Delta Q, \Delta W} (V_2, p_0, T_2)$$

Experiment: Gefäß mit flexibler masseloser Abdeckung unter Luftdruck

$$dU = \delta Q + \delta W$$

$$\Delta W = - \int_{V_1}^{V_2} p_0 dV = -p_0(V_2 - V_1)$$

- Beachte:  $\delta Q = C_V dT$  nicht anwendbar, da  $p = \text{const.}$
- Für ideales Gas:  $U = \frac{3}{2}NkT$ , unabhängig vom Volumen
- Damit gilt allgemein

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT = C_V dT$$

Gilt auch für adiabatische Prozesse.

- Damit

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = C_V(T_2 - T_1) = \frac{C_V p_0}{Nk}(V_2 - V_1)$$

Damit Wärmeänderung:

$$\Delta Q = \Delta U - \Delta W = p_0 \left( \frac{C_V}{Nk} + 1 \right) (V_2 - V_1)$$

Mit

$$V_i = \frac{NkT_i}{p_0}$$

folgt

$$\Delta Q = (C_V + Nk)(T_2 - T_1)$$

Merke:

- $\Delta Q$  ist wegen Ausdehnungsarbeit im isobaren Fall größer als in isochoren, Gl. (1).
- Für ideales Gas gilt, Beweis folgt:

$$C_p = C_V + Nk = \frac{5}{2}Nk$$

- $T = T_0 = \text{konstant}$ . Isotherme Zustandsänderung

$$(V_1, p_1, T_0) \xrightarrow{\Delta Q, \Delta W} (V_2, p_2, T_0)$$

Experiment: Expansion in Gefäß im Wärmebad

$$U = \frac{3}{2}NkT_0 \rightarrow dU = 0$$

$$\Delta W = - \int_{V_1}^{V_2} p(V)dV = -NkT_0 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -NkT_0 \log \left( \frac{V_2}{V_1} \right) = NkT_0 \log \left( \frac{p_2}{p_1} \right)$$

$$\Delta Q = -\Delta W = NkT_0 \log \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$$

- $\delta Q=0$ . Adiabatischer Prozess, kein Wärmeaustausch

Experiment: Isoliertes Gefäß

$$(V_1, p_1, T_1) \xrightarrow{\Delta W} (V_2, p_2, T_2)$$

Mit

$$dU = \delta W + \underbrace{\delta Q}_{=0} = \delta W = dW$$

$$dU = C_V dT$$

$$dW = -pdV = -\frac{NkT}{V}dV$$

folgt:

$$\begin{aligned} \frac{C_V}{T}dT &= -\frac{Nk}{V}dV \\ C_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} &= -Nk \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \\ C_V \log \left( \frac{T_2}{T_1} \right) &= -Nk \log \left( \frac{V_2}{V_1} \right) \\ \frac{T_2}{T_1} &= \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{-\frac{Nk}{C_V}} = \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{2/3} \end{aligned}$$

Entsprechend, mit Hilfe der Gasgleichung: Die Adiabatengleichungen:

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{5/2} = \frac{p_2}{p_1}, \quad \frac{p_1}{p_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{5/3}$$

$pV$ -Adiabaten (Isentropen) verlaufen steiler als Isothermen:  $pV^{5/3} = \text{const.}$

#### Lessons learned

- Für ideales Gas gilt:

$$pV = NkT, \quad U = \frac{3}{2}NkT, \quad C_V = \frac{3}{2}Nk$$

- Wärme ist kein Stoff
- Wärme und Arbeit sind keine exakten Differentiale
- Innere Energie ist exaktes Differential
- Adiabaten verlaufen steiler als Isothermen

Die d-Zoologie<sup>1</sup>:  $\partial$ ,  $d$ ,  $\delta$ ,  $\Delta$

- $\partial$ : partielle Ableitung

$$\frac{d}{dx}f(y(x)) = \frac{\partial f}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial x}$$

- $d$ : exaktes Differential

$$df(x, y) = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy$$

mit

$$\frac{\partial f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial f}{\partial y \partial x}$$

- $\delta$ : nicht exaktes Differential

$$\delta f(x, y) = g(x, y)dx + h(x, y)dy$$

---

<sup>1</sup>Auch als Deologie bezeichnet

mit

$$\frac{\partial g}{\partial y} \neq \frac{\partial h}{\partial x}$$

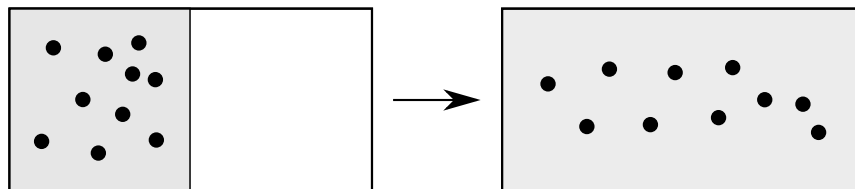
- $\Delta$ : Endliche Änderung

$$\Delta W = \int_{V_1}^{V_2} dV \dots$$

## 4 Der 2. Hauptsatz der Thermodynamik

Extremalprinzipien in der Physik:

- Klassische Mechanik: Minimierung der Wirkung, Hamilton'sches Prinzip, Euler-Lagrange Gleichungen
- Optik: Fermat'sches Prinzip: Kürzeste optische Weglänge
- Dissipatives mechanisches System: Minimierung der Energie
- Globales "als ob" vs. lokales "what's next"
- Was ist Extremalprinzip für Ausdehnung eines Gases ?



Beachte: Für ideales Gas ändert sich hierbei die innere Energie nicht

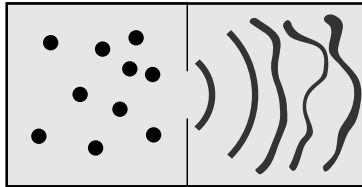
- Allgemein: Gibt es ein Extremalprinzip, das für die Einstellung eines Gleichgewichtes "verantwortlich" ist ?

## 4.1 Reversible und irreversible Prozesse

- Beobachtung: Im isoliertem System laufen Zustandsänderungen "von selbst" "spontan" ab, bis Gleichgewichtszustand erreicht ist. Diese Art von Änderungen sind irreversibel, d.h. kehren sich von selbst nicht um.

Beispiele:

- Aus der Thermodynamik:
  - \* Ausdehnung eines Gases von kleinem in grosses Volumen



- \* Temperatenausgleich
- Aus der Mechanik: Pendel mit Reibung

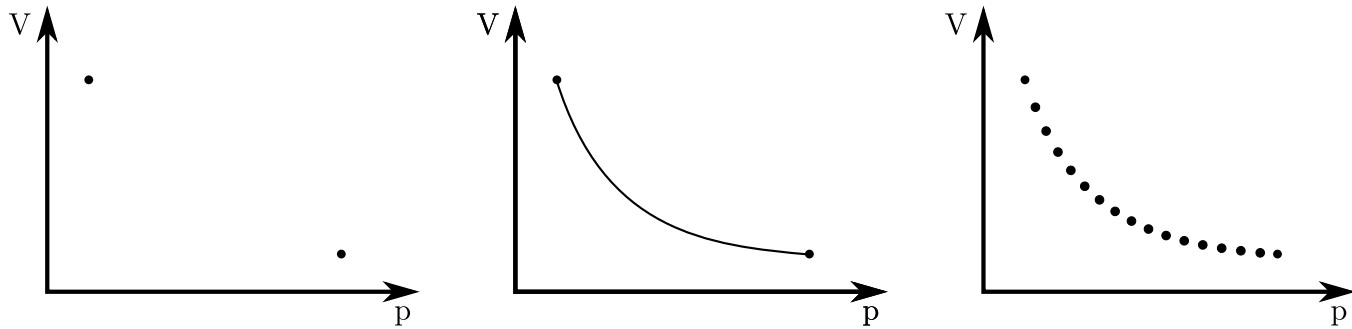
Spontane Umkehrung ist nie beobachtet wurden. Ist aber energetisch (1. Hauptsatz) möglich

- Eigenschaften von irreversiblen thermodynamischen Prozessen:
  - Irreversible Prozesse laufen über Nichtgleichgewichtszustände ab
  - Zustandsgrößen, z.B.  $p$ , haben während des Prozesses keine definierten Werte. Es gibt räumliche Inhomogenitäten
  - Reales Gas: Turbulenz kann entstehen, die am Ende Wärme produziert.
  - Klar machen an Ausdehnung von kleinem in grosses Volumen
- Reversible Prozesse laufen über Gleichgewichtszustände
  - Idealisierung: Ist System im Gleichgewicht, passiert nix
  - Zustandsgrößen haben zu jedem Zeitpunkt definierte Werte.

- Totale Änderung der Zustandsgrößen kann über Integration bestimmt werden.

- Realistische Näherung: Quasi-reversible Prozesse

- Infinitesimale, langsame quasi-statische Änderung der Zustandsgrößen
- "Langsam": Änderung langsamer als Relaxationszeit des Systems



Beispiel: Isotherme Expansion

Irreversible Prozessführung (Graphik ist suboptimal, bessere Graphik in Vorlesung)

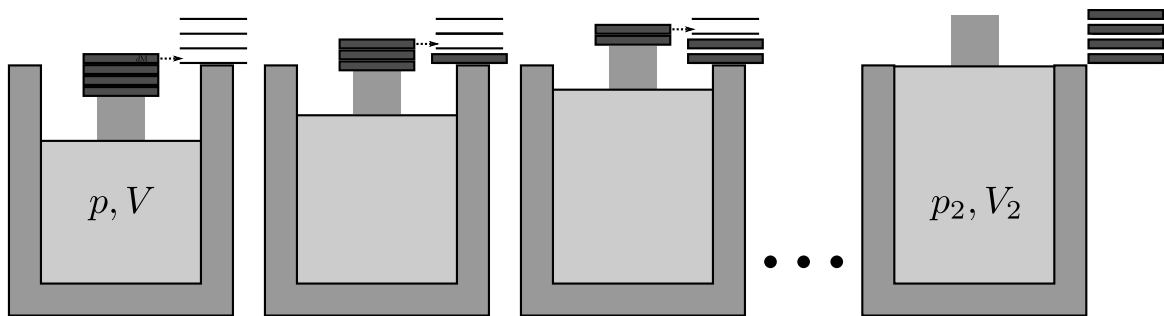
- Abrupte Wegnahme des Gewichtes, zur Seite stellen
- Gas dehnt sich (turbulend) auf Volumen  $V_2$  aus (minimalstes Restgewicht)



- Es wird keine Arbeit geleistet,  $\delta W = 0$ .
- Prozess irreversibel, da zur Seite gelegtes Gewicht nicht nach oben hüpfen kann

Reversible Prozessführung

- Verkleinere Masse schrittweise um  $dM$  und hebe Massestücke an entsprechender Höhe auf
- Mache dies so langsam, dass System stets im (Quasi-)Gleichgewicht bleibt



- System leistet Arbeit

$$\Delta W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = -NkT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -NkT \log \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$$

- Prozess reversibel, da man Massenstücke  $dM$  sukzessive wieder auflegen kann.

Der 1. Hauptsatz gilt unabhängig von Prozessführung

- Damit

$$dU = \delta W_{rev} + \delta Q_{rev} = \delta W_{irr} + \delta Q_{irr}$$

- Unter Berücksichtigung des Vorzeichens, Kompression, Expansion

$$\begin{aligned} \delta W_{irr} &\geq \delta W_{rev} = -pdV \\ \delta Q_{irr} &\leq \delta Q_{rev} = \text{siehe Kap. 4.3} \end{aligned}$$

- Beachte:  $\delta W = -pdV$  gilt nur bei reversibler Prozessführung



- Bei reversibler Prozessführung wird am wenigsten Arbeit benötigt, bzw. am meisten verrichtet
- Bei irreversibler Prozessführung wird Teil der Arbeit in (Ab-)wärme verwandelt
- Wieder einmal:  
 $\delta W$  und  $\delta Q$  hängen von der Prozessführung ab.  
 Sie können daher keine Zustandsgrößen sein

Der 1. Hauptsatz reicht zur Beschreibung irreversibler Prozesse nicht aus, da er sie nicht verbietet:  
Es braucht weitere Zustandsgröße

## 4.2 Carnot'scher Kreisprozess

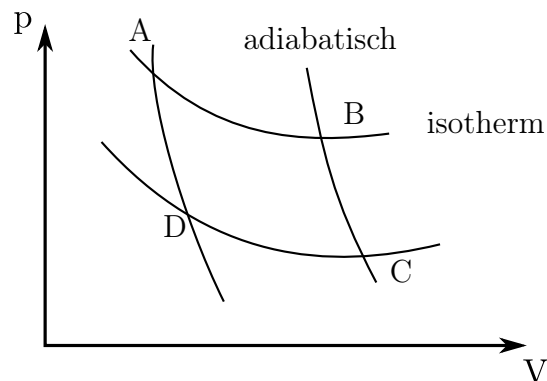
Betrachte Kreisprozess

- Arbeitsmedium wird nach Reihe von Zustandsänderungen wieder in Ausgangszustand gebracht
- Es gilt

$$\oint dU = 0$$

Carnot'scher Kreisprozess (1824)

- Beispiel für Wärmekraftmaschine
- Arbeitsmedium: Ideales Gas
- Besteht aus zwei isothermen und zwei adiabatischen Prozessen



Die vier Prozesse:

- $A \rightarrow B$ : Isotherme Expansion,  $T = T_h$

$$dU_{AB} = \Delta U_{AB} = 0$$

$$\Delta Q_{AB} = -\Delta W_{AB} = \int_{V_A}^{V_B} p dV = NkT_h \log\left(\frac{V_B}{V_A}\right) > 0$$

System verrichtet Arbeit,  $\Delta Q_{AB}$  wird aus dem Wärmebad aufgenommen.

- $B \rightarrow C$ : Adiabatische Expansion,  $\Delta Q_{BC} = 0$

$$\frac{T_l}{T_h} = \left(\frac{V_B}{V_C}\right)^{2/3}$$

System verrichtet Arbeit und kühlt ab. Geleistete Arbeit wird der inneren Energie entnommen

$$\Delta U_{BC} = \Delta W_{BC} = \int_{T_h}^{T_l} C_V dT = C_V(T_l - T_h) < 0$$

- $C \rightarrow D$ : Isotherme Kompression,  $T = T_l$ ,  $\Delta U_{CD} = 0$

$$\Delta Q_{CD} = -\Delta W_{CD} = NkT_l \log\left(\frac{V_D}{V_C}\right) < 0$$

Arbeit wird zugeführt, Wärme ans Wärmebad abgegeben

- $D \rightarrow A$ : Adiabatische Kompression,  $\Delta Q_{DA} = 0$

$$\frac{T_h}{T_l} = \left(\frac{V_D}{V_A}\right)^{2/3}$$

$$\Delta U_{DA} = \Delta W_{DA} = C_V(T_h - T_l) > 0$$

Dem System wird Arbeit zugeführt

Energiebilanz:

$$\Delta U_{total} = \sum_{i=1}^4 \Delta U_{i,i+1_{\text{modulo } 4}} = C_V(T_l - T_h) + C_V(T_h - T_l) = 0$$

Glück gehabt ! :-)

Wärme und Arbeit:

$$\Delta Q_{AB} = NkT_h \log\left(\frac{V_B}{V_A}\right) > 0 \quad (2)$$

$$\Delta Q_{CD} = NkT_l \log\left(\frac{V_D}{V_C}\right) < 0 \quad (3)$$

- Mit

$$\left(\frac{T_h}{T_l}\right)^{3/2} = \frac{V_B}{V_C} = \frac{V_A}{V_D}$$

folgt

$$\Delta Q_{total} = Nk \log\left(\frac{V_B}{V_A}\right) (T_h - T_l) > 0 \quad (4)$$

- Wärme wird zugeführt
- Und damit wegen  $\Delta U = 0$

$$\Delta W_{total} = -\Delta Q_{total} < 0$$

Arbeit wird verrichtet.

- Eine Maschine, die Wärme in Arbeit umwandelt !

Aber wie gut ?

- Wirkungsgrad  $\eta$ : Der in Arbeit umgewandelte Teil der aufgenommenen Wärme

$$\eta = \frac{|\Delta W_{total}|}{\Delta Q_{AB}} = \frac{\Delta Q_{AB} + \Delta Q_{CD}}{\Delta Q_{AB}} = 1 + \frac{\Delta Q_{CD}}{\Delta Q_{AB}} = 1 - \frac{T_l}{T_h} < 1 \quad (5)$$

Wärme kann nie vollständig in Arbeit umgewandelt werden.

- Übung: Man kann zeigen: Im beliebigen Kreisprozess bildet Gl. (5) obere Schranke für  $\eta$
- Beispiel Wärmekraftwerk:  
 $T_h = 800K, T_l = 300K$

$$\begin{aligned} \eta_{ideal} &= 1 - \frac{300K}{800K} = \frac{5}{8} \approx 60\% \\ \eta_{real} &\approx 45\% \end{aligned}$$

2. week

### 4.3 Thermodynamische Definition der Entropie

- Gl. (4): Wie zu erwarten:  $Q$  im Carnot-Prozess keine Zustandsgröße
- Aus Gl. (2, 3) folgt aber

$$\frac{\Delta Q_{AB}}{T_h} + \frac{\Delta Q_{CD}}{T_l} = 0$$

- Zerlege den Prozess in infinitesimal kleine Teilstücke, so folgt:

$$\oint \frac{\delta Q_{rev}}{T} = 0$$

$\frac{1}{T}$  ist der integrierende Faktor, der aus dem nicht-exakten Differential  $\delta Q_{rev}$  ein exaktes und damit eine Zustandsgröße macht !

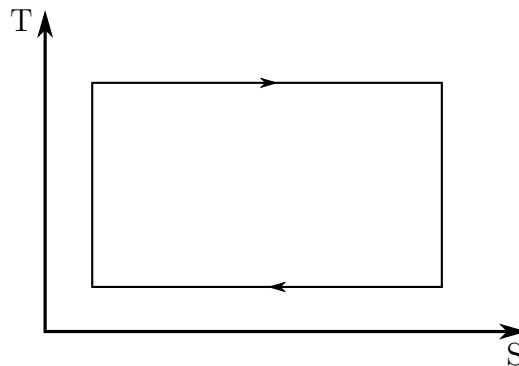
- Man kann zeigen:
  - $\frac{\delta Q}{T}$  ist für jeden reversiblen Kreisprozess ein exaktes Differential, Übung ?

- Ebenso für jeden reversiblen thermodynamischen Prozess
- Ergo: Es muss eine Zustandsvariable geben, die durch

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}, \quad S_B - S_A = \int_{ZustandA}^{ZustandB} \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

definiert ist

- Die Größe  $S$  heißt Entropie, Clausius (1865)
  - Kunstwort aus  $\epsilon\nu =$  in und  $\tau\rho\sigma\pi\eta =$  Verwandlung: Entropie
  - "Da die Entropie ebenso wichtig ist, soll sie auch so ähnlich heissen wie die Energie"
  - "Wandlungspotential", misst "Energieentwertung"
  - Damit wird auch "Isentrope" bei adiabatischer Zustandsänderung klar
- Carnot-Maschine im S-T Diagramm



- Für reversible Prozesse gilt

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

- $S$  ist extensiv

- Bei irreversibler Prozessführung gilt

$$\delta Q_{irr} \leq \delta Q_{rev} = TdS$$

- In Kapitel 9 "Entropie revisited" werden wir einen komplett anderen - mikroskopischen, statistischen - Zugang zur Entropie kennenlernen und mit dem hiesigen - makroskopisch, thermodynamischen - zusammenführen

Entropie des idealen Gases in Abhängigkeit von  $T$  und  $V$

- Sei  $N = \text{const.}$
- 1. Hauptsatz

$$dU = TdS - pdV$$

mit Zustandsgleichungen

$$U = \frac{3}{2}NkT, \quad pV = NkT$$

- Damit 1. Hauptsatz aufgelöst nach  $dS$

$$dS = \frac{3}{2}Nk \frac{dT}{T} + Nk \frac{dV}{V}$$

Startend von Zustand  $(T_0, V_0)$  mit Entropie  $S_0$ , integriere auf

$$S(T, V) - S_0(T_0, V_0) = \frac{3}{2}Nk \log \frac{T}{T_0} + Nk \log \frac{V}{V_0} = Nk \log \left[ \left( \frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \left( \frac{V}{V_0} \right) \right] \quad (6)$$

Ergebnis: Entropie nimmt mit  $T$  und  $V$  zu

- Beachte: Nicht die komplette  $N$ -Abhängigkeit, weil Term  $\mu dN$  in 1. Hauptsatz fehlte
- Betrachte (irreversible) freie Ausdehnung eines idealen Gases von kleinem in grosses Volumen in geschlossenem System
  - Thermisch isoliert:  $\Delta Q = 0$

- Volumenerhöhung:  $\Delta V > 0$
- Es wird keine Arbeit verrichtet:  $\Delta W = 0$
- 1. Hauptsatz:  $\Delta U = 0$ . Ideales Gas:  $U = U(T)$ , damit  $\Delta T = 0$
- Aber Entropieänderung

$$\Delta S = S(T, V_1, N) - S(T, V_0, N) = Nk \log \frac{V_1}{V_0} > 0$$

- Erster Hinweis: Entropie auch jenseits von  $\frac{\delta Q_{rev}}{T}$  wichtig

- In Abhängigkeit von  $(T, p)$

$$S(T, p) - S_0(T_0, p_0) = Nk \log \left[ \left( \frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left( \frac{p_0}{p} \right) \right]$$

- Da Entropie extensiv muss gelten

$$S(T, p) = Nk \left( s_0(T_0, p_0) + \log \left[ \left( \frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left( \frac{p_0}{p} \right) \right] \right) \quad (7)$$

Details in der Statistischen Physik

#### 4.4 Der 2. Hauptsatz

- Clausius (1850)
- Betrachte abgeschlossenes System, es gilt

$$\delta Q_{irr} \leq \delta Q_{rev} = TdS$$

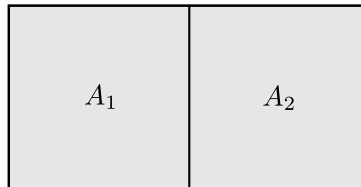
- Im Gleichgewicht:

$$\delta Q_{irr} = \delta Q_{rev} = 0 \implies dS = 0$$

Ergo: Die Entropie ist in einem abgeschlossenen System im Gleichgewicht extremal.

Minimum oder Maximum ?

- Betrachte ein zusammengesetztes, insgesamt isoliertes System



$$T_A \neq T_B$$

$t < 0$ : Subsysteme seien isoliert

$t \geq 0$ : Subsysteme gehen ins thermische Gleichgewicht

- Da

$$U_A + U_B = \text{const.} \implies dU_A = -dU_B$$

Mit

$$dU_A = \delta Q + \delta W = dQ = T_A dS_A$$

$$dU_B = T_B dS_B$$

- Entropie ist extensiv:

$$dS = dS_A + dS_B = \frac{dU_A}{T_A} + \frac{dU_B}{T_B}$$

$$dS = dU_B \left( \frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_A} \right)$$

Die Entropie ist nicht erhalten !

- Für  $T_B > T_A$ : Wärme fließt von  $B$  nach  $A \rightarrow dU_B < 0 \rightarrow dS > 0$
- Für  $T_B < T_A$ : Wärme fließt von  $A$  nach  $B \rightarrow dU_B > 0 \rightarrow dS > 0$
- Ist  $T_A \neq T_B$  läuft spontaner Prozess ab und es gilt  $dS > 0$



- Ist  $T_A = T_B$ : Thermisches Gleichgewicht und  $dS = 0$

2. Hauptsatz:

In einem abgeschlossenen System im thermischen Gleichgewicht gilt:

$$dS = 0, \quad S = \textit{maximal}$$

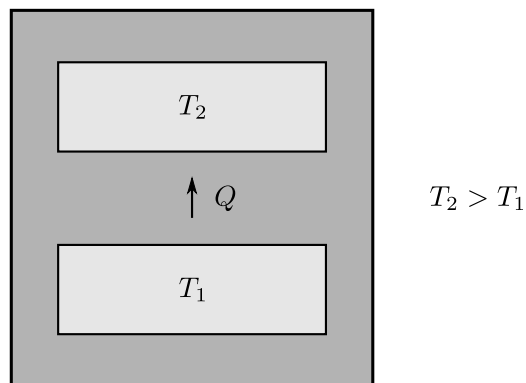
Für spontane Prozesse gilt:

$$dS > 0$$

Entropie definiert über ein Extremalprinzip den Gleichgewichtszustand.

Alternative Formulierungen

- Clausius: "Es gibt keinen thermodynamischen Prozess, der ausschließlich Wärme von einem kälterem in ein wärmeres Reservoir überführt. Es existiert keine ideale Kältemaschine"



Beweis:

- Da Gesamtsystem keine Arbeit leistet noch Wärme austauscht, kann es als abgeschlossen betrachtet werden.
- Sei  $T_1 < T_2$

– Dann:

$$dS_1 = -\frac{\delta Q}{T_1}, \quad dS_2 = \frac{\delta Q}{T_2}$$

Damit

$$dS = dS_1 + dS_2 = -\frac{\delta Q}{T_1} + \frac{\delta Q}{T_2} = \delta Q \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} < 0$$

Widerspruch

– Beachte: Wärme vom wärmeren zum kälteren Reservoir fließen lassen geht :-)

- Kelvin: "Es gibt keinen periodischen<sup>2</sup> thermodynamischen Prozess, der ausschließlich Wärme in Arbeit verwandelt. Es existiert keine ideale Wärmekraftmaschine"

oder

Planck: "Es gibt kein Perpetuum mobile 2. Art: Periodisch arbeitende Maschine, die Wärme zu 100 % in Arbeit umwandelt und speichert"

Beweis:



- Nach einem Arbeitszyklus

$$\begin{aligned} \Delta U_M &= \underbrace{\Delta Q}_{>0} + \underbrace{\Delta W}_{<0} = 0 \\ \Delta U_{total} &= \Delta Q + \Delta W = 0 \end{aligned}$$

1. Hauptsatz ist erfüllt

Betrachte 2. Hauptsatz

---

<sup>2</sup>periodisch ist wichtig, einzelne Prozesse können das. Erwähne isotherme Expansion

Nach einem Arbeitszyklus:

$$\begin{aligned}\Delta S_{total} &= \Delta S_B + \Delta S_M + \Delta S_S \geq 0 \\ \Delta S_B &= -\frac{\Delta Q}{T} < 0 \\ \Delta S_M &= 0 \\ \Delta S_S &= 0 \\ \implies \Delta S_{total} &< 0\end{aligned}$$

Widerspruch zum 2. Hauptsatz

- Mit Entropie lautet der 1. Hauptsatz für reversible Zustandsänderungen:

$$dU = \delta Q_{rev} + \delta W_{rev} = TdS - pdV + \mu dN + \dots$$

Analogie:

Entropie für Austausch von Wärme entspricht Volumen bei Kompressionsarbeit gegen Druck

- "Wärmewertigkeit"

Für  $T_2 > T_1$  gilt

$$dS_1 = \frac{\delta Q}{T_1} > \frac{\delta Q}{T_2} = dS_2$$

Wärme bei höherer Temperatur ist "mehr wert" als bei niedriger.

An Beispiel Sonne => Erde => Weltraum klarmachen

3. Halb-  
woche

## 4.5 Fundamentalrelationen

- Betrachte Kombination von 1. Hauptsatz mit Entropie-Definition für reversible Prozesse

$$dU = \delta Q_{rev} + \delta W_{rev} = TdS - pdV + \mu dN$$

Innere Energie  $U$  in Abhängigkeit der extensiven Zustandsgrößen  $S, V, N$ .

- $S, V, N$  werden als die natürlichen Variablen der inneren Energie bezeichnet
- Mit

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} dV + \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{V,S} dN$$

ergeben sich die intensiven Zustandsgrößen

$$T(S, V, N) = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N}, \quad p(S, V, N) = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N}, \quad \mu(S, V, N) = \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{V,S} \quad (8)$$

- Die Kenntnis von  $U(S, V, N)$  bestimmt das thermodynamische System komplett

Daher wird

$$dU = TdS - pdV + \mu dN \quad (9)$$

auch als Fundamentalrelation oder Gibbs'sche Fundamentalform bezeichnet.

### Entropie-Darstellung

- Umstellen der Fundamentalrelation nach  $dS$  liefert Fundamentalrelation in der Entropie-Darstellung

$$dS(U, V, N) = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN \quad (10)$$

$$dS = \underbrace{\left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N}}_{1/T} dU + \underbrace{\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N}}_{p/T} dV + \underbrace{\left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V}}_{-\mu/T} dN$$

mit

$$T = T(U, V, N), \quad p = p(U, V, N), \quad \mu = \mu(U, V, N)$$

- $U, V, N$  sind die natürlichen Variablen der Entropie

## Zustandsgleichungen revisited

- Zustandsgleichungen: Relationen, die im Gleichgewicht zwischen den thermodynamischen Variablen eines Systems bestehen
- Bestimmungsgleichungen der intensiven Zustandsvariablen Gl. (8) liefern Zustandsgleichungen
- Beispiel: Ideales Gas
  - Rechnung analog zu Gl. (6, 7) liefert für Entropie in den natürlichen Variablen  $U, V, N$  :

$$S(U, V, N) = Nk \left( s_0(U_0, V_0, N_0) + \log \left[ \left( \frac{U}{U_0} \right)^{3/2} \left( \frac{V}{V_0} \right) \left( \frac{N_0}{N} \right)^{5/2} \right] \right)$$

– Damit

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} = \frac{3}{2} Nk \frac{1}{U} \implies U = \frac{3}{2} NkT$$

$$\frac{p}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N} = \frac{Nk}{V} \implies pV = NkT$$

## Variablentransformation

- Gleichungen (9) und (10) gehen direkt auseinander hervor
- Beachte:  $T$ ,  $p$ , und  $\mu$  hängen nicht von denselben Variablen ab
- Beispiel Temperatur

$$T(S, V, N) =: f(S, V, N) \quad \text{Energie-Darstellung}$$

$$T(U, V, N) =: g(U, V, N) \quad \text{Entropie-Darstellung}$$

- Sei  $N = \text{const.}$
- Umrechnung  $T(S, V)$  in  $T(U, V)$  per Variablentransformation

- Start:  $T(S, V)$

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

Für  $S \rightarrow U$ , betrachte  $S(U, V)$

$$dS(U, V) = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U dV$$

- Eingesetzt:

$$\begin{aligned} dT(U, V) &= \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left[ \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U dV \right] + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S dV \\ &= \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V dU + \left[ \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \right] dV \end{aligned}$$

- Ergo:  $f(S, V, N) \neq g(U, V, N)$

## 4.6 Euler-Gleichung und Gibbs-Duhem-Relation

- Extensive Variablen sind homogene Funktionen 1. Grades

Beispiel: Innere Energie

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda^1 U(S, V, N) \quad (11)$$

- Intensive Variablen sind homogene Funktionen 0. Grades, z.B. Temperatur

$$T(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda^0 T(S, V, N)$$

Homogenität hat weitreichende Folgen

- Differentiation von Gl. (11) nach  $\lambda$  ergibt:

$$\frac{d}{d\lambda} U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \frac{\partial U}{\partial(\lambda S)} \underbrace{\frac{\partial(\lambda S)}{\partial \lambda}}_{=S} + \frac{\partial U}{\partial(\lambda V)} \underbrace{\frac{\partial(\lambda V)}{\partial \lambda}}_{=V} + \frac{\partial U}{\partial(\lambda N)} \underbrace{\frac{\partial(\lambda N)}{\partial \lambda}}_{=N} = U(S, V, N)$$

- Gilt  $\forall \lambda$ , setze  $\lambda = 1$ . Ergibt Euler-Gleichung

$$U = TS - pV + \mu N \quad (12)$$

- Bedeutung: Fundamentalrelation kann trivial integriert werden, obwohl  $T$ ,  $p$  und  $\mu$  Funktionen von  $S$ ,  $V$  und  $N$  sind.
- Betrachte totales Differential der Euler-Gleichung:

$$dU = TdS + SdT - pdV - Vdp + \mu dN + Nd\mu = TdS - pdV + \mu dN + SdT - Vdp + Nd\mu$$

Vergleich mit 1. Hauptsatz:

$$dU = TdS - pdV + \mu dN$$

Es gilt die Gibbs-Duhem-Relation:

$$SdT - Vdp + Nd\mu = 0 \quad (13)$$

- Bedeutung: Die zu den extensiven Variablen Energie-konjugierten intensiven Variablen können nicht unabhängig sein.
- Anschauung:  
Aus den drei extensiven Zustandsgrößen  $S$ ,  $V$ , und  $N$  lassen sich nur zwei intensive  $S/N$  und  $V/N$  ableiten.

Chemisches Potential des idealen Gases

- Gibbs-Duhem-Relation:

$$SdT - Vdp + Nd\mu = 0$$

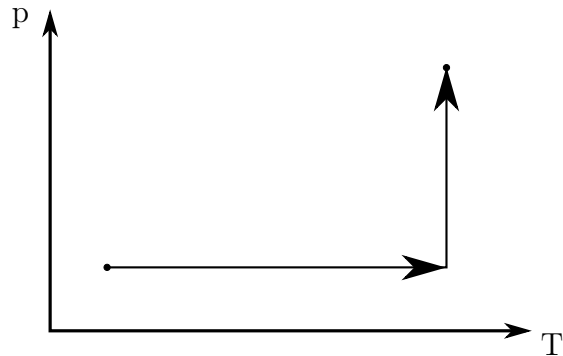
oder

$$d\mu(p, T) = -\frac{S(p, T)}{N}dT + \frac{V(p, T)}{N}dp$$

Mit Gl. (7) und Gasgleichung folgt

$$d\mu(p, T) = -k \left( s_0(T_0, p_0) + \log \left[ \left( \frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left( \frac{p}{p_0} \right) \right] \right) dT + kT \frac{dp}{p}$$

- $\mu$  ist Zustandsgröße, Übung ?, hat exaktes Differential, darf über beliebigen Weg integriert werden
- Wähle Weg (i) isobar von  $T_0$  nach  $T$  und Weg (ii) isotherm von  $p_0$  nach  $p$



$$\mu(p, T) = \mu_o(p_0, T_0) - \int_{T_0}^T \left( s_0 k + \frac{5}{2} k \log \left( \frac{T}{T_0} \right) \right) dT + kT \int_{p_0}^p \frac{dp}{p}$$

Mit

$$\int dx \log x = x \log x - x$$

folgt

$$\begin{aligned} \mu(p, T) &= \mu_o(p_0, T_0) - s_0 k (T - T_0) - \frac{5}{2} k T \log \left( \frac{T}{T_0} \right) + \frac{5}{2} k (T - T_0) + kT \log \frac{p}{p_0} \\ &= \mu_o(p_0, T_0) - kT \log \left( \left( \frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \frac{p_0}{p} \right) + k(T - T_0) \left( \frac{5}{2} - s_0 \right) \end{aligned}$$

Chemisches Potential hängt im wesentlichen von  $kT$  ab, d.h. der mittleren kinetischen Energie der Teilchen ab



- Um neues Teilchen im Gleichgewicht bei Temperatur  $T$  und Druck  $p$  einem idealen Gas hinzuzufügen, muss unabhängig der Anzahl bereits vorhandener Teilchen, die Energie  $\mu(p, T)$  aufgebracht werden.

Übung: Massenwirkungsgesetz

Lessons learned

- Reversible und irreversible Prozesse
- Carnot'scher Kreisprozess funktioniert nur, weil Arbeit und Wärme keine exakten Differentiale sind
- Entropie als exaktes Differential und Zustandsgröße
- 2. Hauptsatz:  $dS \geq 0$ , im Gleichgewicht:  $S = \text{maximal}$
- Fundamentalrelationen
- Zustandsgleichungen folgen aus Bestimmungsgleichungen der intensiven Variablen
- Euler-Gleichung und Gibbs-Durhem Relation

## 5 Der 3. Hauptsatz der Thermodynamik

Auch als Nernst'sches Theorem (1918) bezeichnet.

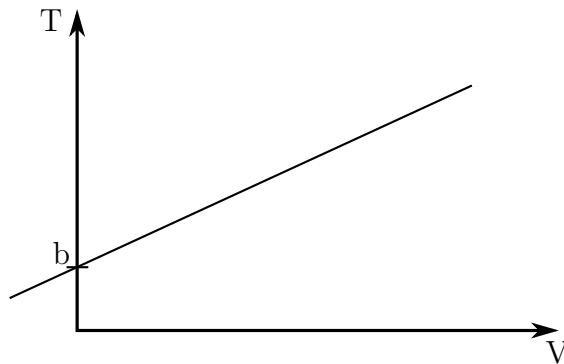
- Vor der Hand Existenz eines absoluten Nullpunktes der Temperatur nicht klar.
- Früher Verdacht: Erinnere Gay-Lussac: (1802)

$$\frac{V}{T} = \text{const. für } p = \text{const.}$$

Eingeschränkter Gültigkeitsbereich ?

- Ergibt affine Beziehung, Celsius, Fahrenheit, Kelvin

$$V = a(T - b)$$



- Er kann keine negativen Volumina geben:  $b = T_{min} = 0^\circ$  Kelvin

### 3. Hauptsatz

- Nernst: Für  $T \rightarrow 0$  gilt für isotherme Prozesse:

$$\Delta S \rightarrow 0$$

- Später von Planck verschärft:

$$T \rightarrow 0 \implies S \rightarrow 0$$

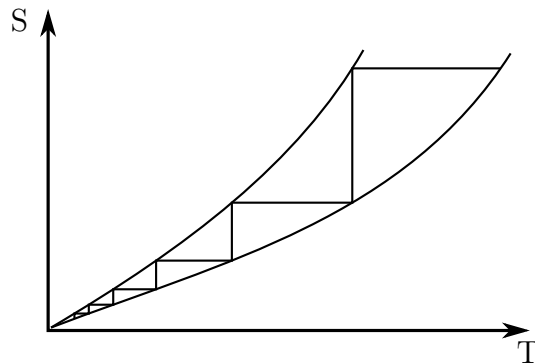
Impliziert Nernst'sche Formulierung

- Begründung und Ausnahmen in der Statistischen Mechanik

Drei Implikationen:

Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes

- Es ist unmöglich, den absoluten Nullpunkt der Temperatur in endlich vielen Schritten zu erreichen
- Beispiel: Abfolge von isothermer Kompression und adiabatischer Expansion zwischen zwei Volumina  $V_1$  und  $V_2$



- Allgemeinheit des Argumentes:

Egal was man macht, z.B. adiabatische Entmagnetisierung, alle Kurven gehen nach  $(S(T=0), T=0) = (0,0)$

Carnot Prozess mit  $T_l = 0$

- Erinnere:

Wirkungsgrad Carnot-Prozess:

$$\eta = 1 - \frac{T_l}{T_h}$$

Für  $T_l = 0 \implies \eta = 1$

- Entropie-Beiträge:

- isotherme Expansion bei  $T_h$ :  $\Delta S_{AB} = \frac{\Delta Q_{AB}}{T_h}$
- isotherme Kompression bei  $T_l$ :  $\Delta S_{CD} = \frac{\Delta Q_{CD}}{T_l}$
- Entropie in einem Zyklus:  $\Delta S_{total} = 0$

- Nun aber  $\Delta S_{CD} = 0$ , da  $T_l = 0$ , es knirscht im Gebälk
- Damit  $\Delta S_{AB} = 0$
- Maschine setzt keine Wärme um  $\implies \Delta W = \Delta Q = 0$

- Von Wirkungsgrad kann keine Rede sein
- Ergebnis gegen jede (klassische) Intuition
- Irgendwas stimmt da nicht !

Spezifische Wärme

- Erinnere

$$\delta Q = C_V dT, \quad dS = \frac{\delta Q}{T}, \quad \text{ideales Gas: } C_V = \frac{3}{2} Nk = \text{const.}$$

- Damit

$$dS = C_V \frac{dT}{T}$$

und

$$S(T) = S(T=0) + \int_0^T dT' \frac{C_V}{T'}$$

3. Hauptsatz:  $S(T=0) = 0$

- Aber Integral

$$\int_0^T dT' \frac{C_V}{T'} = C_V \log\left(\frac{T}{0}\right)$$

divergiert !

$$S(T) = S(T_0) + \int_{T_0}^T dT' \frac{C_V}{T'}$$

sieht für  $T_0 \rightarrow 0$  auch nicht gut aus

- Einzige Chance für Konvergenz:  $C_V$  ist  $C_V(T)$  mit

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

und zwar schneller als der Logarithmus für  $T \rightarrow 0$  divergiert, also schneller als linear

- Reminder: Das gilt nicht für das ideale Gas.

- Noch schlimmer: Gilt nicht für jedes klassische thermodynamische System, siehe Kap. 11.3 Gleichverteilungssatz
- $C_V(T) \rightarrow 0$  für  $T \rightarrow 0$  löst auch das Problem des Wirkungsgrades des Carnot-Prozesses für  $T = 0$ , da er unter der Annahme  $C_V = \text{const.}$  abgeleitet wurde.
- Kann erst in der Quantenmechanik verstanden werden, Kap. 11.4
- Visionäres Ergebnis vor Einführung der Quantenmechanik

Lessons learned

- In der Regel:  $\lim_{T \rightarrow 0} S(T) = 0$
- Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes
- Wärmekapazität:  $\lim_{T \rightarrow 0} C(T) = 0$  in Widerspruch zu klassischer Physik

## 6 Thermodynamische Potentiale

Innere Energie  $U$  wird als thermodynamisches Potential bezeichnet, da

- sie eine Energie ist
- ihre Ableitung durch Vergleich der Fundamentalrelation mit den exakten Differentialen "Kräfte" liefern á la  $F = -\frac{\partial V}{\partial x}$
- Beispiel:  $U$  in Abhängigkeit von  $S$ :

$$dU(S) = \frac{\partial U}{\partial S} dS = T dS$$

Erster Teil Mathematik, zweiter Teil Physik

- Für alle Variablen:

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N}, \quad T \text{ treibende Kraft für Wärmeaustausch}$$

$$-p = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N}, \quad p \text{ treibende Kraft für Volumenaustausch}$$

$$\mu = \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{V,S}, \quad \mu \text{ treibende Kraft für Teilchenaustausch}$$

- Allgemein: Alle Größen, die eine Fundamentalrelation besitzen, werden als thermodynamisches Potential bezeichnet, z.B. auch die Entropie  $S = S(U, V, N)$ .

## 6.1 Prinzip der maximalen Entropie – Prinzip der minimalen Energie

Klassische Mechanik: Nicht abgeschlossene Systeme streben nach einem Minimum der Energie

- Regentropfen: Potentielle Energie  $\rightarrow$  kinetische Energie  $\rightarrow$  Aufprall  $\rightarrow$  Dissipation der Energie in Wärme
- Pendel: Durch Reibung irgendwann in Ruhelage. Wieder Arbeit in Wärme verwandelt.
- Energie des Teilsystems wird minimiert. Entropie des Gesamtsystems wird maximiert. Gesamtenergie ist erhalten.

Formalisierung:

- Betrachte insgesamt abgeschlossenes System mit zwei (nicht abgeschlossenen) Teilsystemen  $A$  (das Pendel) und  $B$  (die umgebene Luft), das Bad.

$$U_{total} = U_A + U_B, \quad S_{total} = S_A + S_B$$

- Teilsystem  $A$  leiste Arbeit  $\delta W_A < 0$  an  $B$ , tausche aber keine Wärme mit  $B$  aus:

$$\delta Q_A = T dS_A = 0, \quad dS_A = 0$$

Pendel kühlt nicht ab.

$$dU_A = \delta W_A < 0$$

- Teilsystem  $B$ , das Bad, nimmt im Allgemeinen
  - einen Teil  $\alpha$  von  $dU_A$  als Wärme auf

$$\delta Q_B = -\alpha dU_A$$

– den Rest als Arbeit

$$\delta W_B = -(1 - \alpha)dU_A$$

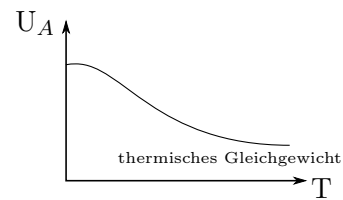
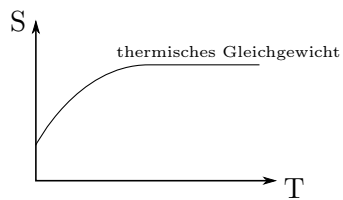
Beim Pendel:  $\alpha = 1$

$dU_A = \delta W_a$ $\delta Q_A = 0$	$dU_B =$ $\delta W_b + \delta Q_B$
---	---------------------------------------

– Damit

$$\begin{aligned}dU_B &= \delta Q_B + \delta W_B = -dU_A = -\delta W_A > 0 \\ \delta Q_B &= -\alpha\delta W_A = TdS_B > 0 \\ dS_{total} &= dS_A + dS_B > 0\end{aligned}$$

- Gesamtentropie nimmt zu durch Umwandlung von Arbeit von  $A$  in Wärme in  $B$ .
- Prozess läuft ab, so lange  $A$  Arbeit leisten kann.
- Am Ende hat
  - $A$  Zustand minimaler Energie erreicht
  - Gesamtsystem Zustand maximaler Entropie erreicht.



$$T \Rightarrow t$$

- Wichtig: Ein Teil der Arbeit von  $A$  muss in Wärme für  $B$  verwandelt werden, sonst ist Prozess reversibel und läuft nicht von selbst ab.

Bis hier im wesentlichen: System abgeschlossen

- Thermodynamische Potentiale  $U(S, V, N)$  &  $S(T, V, N)$
- Gleichgewicht durch Extremalprinzip für Entropie gegeben

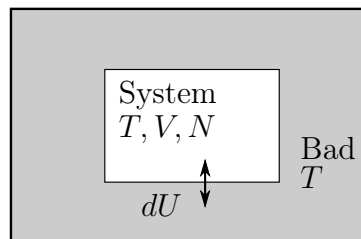
Ist das System nicht abgeschlossen, definiere andere thermodynamische Potentiale, für die andere Extremalbedingungen gelten.

- Abhängig von den experimentell zu kontrollierenden Größen
- Entropie in  $U(S, V, N)$  schwer experimentell zu kontrollieren
- Relevante Fälle:
  - System im Wärmebad:  $T = \text{const.}$
  - Offenes Reagenzglas:  $p = \text{const.}$
- Im folgenden: Die möglichen Kombinationen extern konstant gehaltenen Größen
- Idee: Konstant gehaltene Größen vereinfachen die thermodynamischen Potentiale

4. Woche

## 6.2 Freie Energie

Betrachte geschlossenes System  $S$  im Wärmebad  $B$ , ersters durch  $(T, V, N) = \text{const.}$  charakterisiert.





- Wärmebad bei z.B. 273 K durch Wasser/Eis-Gemisch
- Energieaustausch zwischen System  $S$  und Bad  $B$ .

$$\text{Erster Hauptsatz: } dU_S + dU_B = 0 \quad (14)$$

$$\text{Zweiter Hauptsatz: } dS = dS_S + dS_B \geq 0 \quad (15)$$

$$\text{Fundamentalrelation: } dS_B = \frac{1}{T}dU_B + \underbrace{\frac{p}{T}dV_B}_{=0} - \underbrace{\frac{\mu}{T}dN_B}_{=0} = \frac{1}{T}dU_B \quad (16)$$

Aus Gl. (16) und Gl. (14) folgt:

$$dS_B = -\frac{1}{T}dU_S$$

Eingesetzt in Gl. (15) folgt:

$$dS_S - \frac{1}{T}dU_S \geq 0 \quad \rightarrow \quad dU_S - TdS_S \leq 0$$

oder

$$d(U_S - TS_S) \leq 0$$

- Bedeutung: Im Gleichgewicht wird die Größe  $U_S - TS_S$  minimiert.
- Um dies als Extremalprinzip eines thermodynamischen Potentials auszudrücken, definiere (Helmholtz'sche) freie Energie:

$$F = U - TS$$

Es gilt

$$dF = dU - TdS \leq 0$$

Im Gleichgewicht wird:

- innere Energie minimiert
- Entropie maximiert

Die beiden Ziele sind in der Regel gegenläufig

- Balance zwischen energetischem Anteil  $U$  und entropischem Anteil  $-TS$ , so dass Summe minimal wird

- bei niedrigen Temperaturen dominiert energetischer Anteil
- bei hohen Temperaturen dominiert entropischer Anteil
- Isotherme Prozesse, die innere Energie vergrößern, also unter Energieaufwand ablaufen, sind spontan möglich, wenn Entropiegewinn  $TdS$  größer als Energieaufwand  $dU$ .
- Energie kommt aus Wärmebad.

Merke: Freie Energie für isotherme geschlossene Systeme hat analoge Bedeutung wie Entropie für abgeschlossene Systeme

Warum "freie" Energie ?

- System mit Wärmebad,  $T = \text{const.}$
- Erinnere

$$TdS = \delta Q_{rev} \geq \delta Q_{irr}$$

Vom Systems  $S$  aus gesehen:

$$dU_S - TdS_S = \delta W_S^{rev} \leq \delta W_S^{irr}$$

oder

$$dF_S = d(U_S - TS_S) = \delta W_S^{rev} \leq \delta W_S^{irr}$$

"Freie" Energie, weil die Änderung der freien Energie bei konstanter Temperatur der maximal möglich zu verrichtenden Arbeit entspricht.

Fundamentalrelation der freien Energie

- Erinnere Euler-Gleichung

$$\begin{aligned} F &= U - TS \\ dF &= dU - TdS - SdT \\ dU &= TdS - pdV + \mu dN = dU(S, V, N) \end{aligned}$$

ergibt für  $dF$ :

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN = dF(T, V, N)$$

- Aus den partiellen Ableitungen:

$$dF = \underbrace{\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N}}_{=-S(T,V,N)} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N}}_{=-p(T,V,N)} dV + \underbrace{\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V}}_{=\mu(T,V,N)} dN$$

ergeben sich die Zustandsgleichungen für  $S$ ,  $V$  und  $\mu$ .

### 6.3 Legendre-Transformation

- Der Übergang von der inneren auf die freie Energie geschieht durch eine Legendre-Transformation.
- Erinnere Übergang von Lagrange-Funktion  $L(q, \dot{q})$  auf Hamilton-Funktion  $H(q, p)$  in der Klassischen Mechanik.
- Legendre-Transformation ist eine Berührungstransformation
- Allgemein wichtig für Variablen-Transformationen.
- Legendre-Transformation überführt  $f(x)$  in Funktion  $g(u) = L(f(x))$

Herleitung der Legendre-Transformation:

Formal:

- Gegeben eine Funktion  $f(x)$  mit

$$df = \frac{df}{dx} dx =: u(x) dx, \quad u = f'(x)$$

- Gesuchte Funktion  $g(u)$  soll

$$x(u) = -\frac{dg}{du}, \quad dg = -x du, \quad \text{Vorzeichen je nachdem}$$

erfüllen

- Bilde totales Differential von  $ux$

$$d(ux) = x du + u dx = -dg + df$$

Umstellen

$$dg = d(f - ux)$$

- Integration:

$$g(u) = f(x(u)) - ux(u)$$

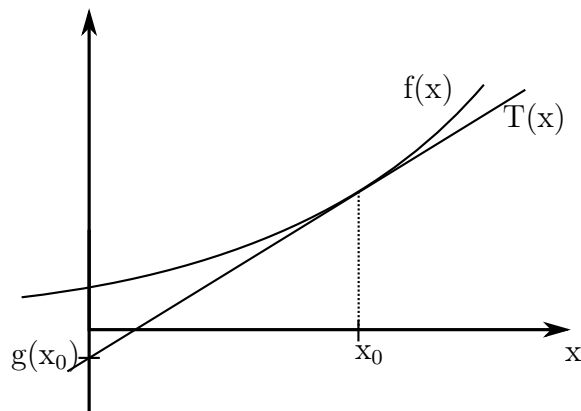
- Zur konkreten Berechnung muss  $u = f'(x)$  invertiert werden:

$$g(u) = f(f'^{-1}(u)) - uf'^{-1}(u)$$

- Rücktransformation:

$$f(x) = g(u(x)) + u(x)x$$

Graphische Interpretation



$$g(x_0) = g(u)$$

- Damit

$$T(x) = f(x_0) + f'(x_0)(x - x_0), \quad u = f'(x_0)$$

$$g(u) = T(0) = f(x_0) - f'(x_0)x_0 = f(x_0) - ux_0$$

- Lass  $x_0$  laufen. Tangente  $T(x)$  mit Steigung  $u = f'(x_0)$ , die  $f(x)$  in  $x = x_0$  tangiert, schneidet in  $g(u)$  die  $y$ -Achse.
- Legendre-Transformierte  $g(u)$  ordnet der Steigung  $u$  einer jeden Tangente deren  $y$ -Achsenabschnitt zu.

- Beschreibung derselben Kurve, nur über andere Variable,  $u$  statt  $x$ .

Kurzfassung Legendre-Transformation

- Definition:

$$g(u) = f(x) - ux, \quad u = \frac{df}{dx}$$

- Wegen

$$dg(u) = df(x) - \underbrace{u dx}_{=df(x)} - x du = -x du$$

hängt  $g$  von  $u$ , aber nicht von  $x$  ab.

Beispiel:

- Betrachte

$$f(x) = x^2, \quad x \in \mathbb{R}_0^+ \quad f'(x) = 2x = u$$

- Legendre-Transformation:

$$\begin{aligned} g(u) &= f(x(u)) - ux(u) = x^2(u) - ux(u) \\ x = f'^{-1}(u) &: \quad x = \frac{u}{2} \\ g(u) &= f(u/2) - u \frac{u}{2} = \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{2}\right) u^2 = -\frac{u^2}{4} \\ dg &= \frac{\partial g}{\partial u} du = -\frac{u}{2} du = -x du \end{aligned}$$

- Rücktransformation:

$$\begin{aligned} f(x) &= g(u(x)) + u(x)x = -\frac{u^2(x)}{4} + u(x)x \\ u(x) &= 2x \\ f(x) &= -x^2 + 2x^2 = x^2 \end{aligned}$$

Legendre-Transformation von der inneren Energie  $U(S, V, N)$  auf die freie Energie  $F(T, V, N)$ ,  $V$  und  $N$  unterdrückt

$$dU(S) = \frac{\partial U}{\partial S} dS = T dS \stackrel{T = \frac{\partial U}{\partial S}}{\rightarrow} dF(T) = \frac{\partial F}{\partial T} dT = -S dT$$

Beachte:

- $S$  und  $T$  Energie-konjugiert
- Erinnerung: Lagrange nach Hamilton:  $\dot{q}$  und  $p$  Wirkungs-konjugiert

$$p := \frac{\partial L(q, \dot{q})}{\partial \dot{q}}, \quad H(q, p) = \dot{q}(q, p)p - L(q, \dot{q}(q, p))$$

Physikalisch:

- Praktisch einfacher Temperatur als Entropie zu kontrollieren.
- Das heisst geschlossenes statt abgeschlossenes System
- Für diesen Fall ist freie Energie  $F(T, V, N)$  das natürliche thermodynamische Potential

## 6.4 Enthalpie

Wird statt des Volumens der Druck kontrolliert, ergibt sich die Enthalpie  $H(S, p, N)$  als natürliches Potential.

- Wichtig für chemische Prozesse, die bei konstantem Atmosphärendruck, offenes Reagenzglas, durchgeführt werden.
- Ausgehend von der inneren Energie  $U(S, V, N)$  muss die  $V$ -Abhängigkeit durch die  $p$ -Abhängigkeit ersetzt werden
- Von  $dV$  zu  $dp$

$$dU(V) = \frac{\partial U}{\partial V} dV = -p dV \xrightarrow{-p = \frac{\partial U}{\partial V}} dH(p) = \frac{\partial H}{\partial p} dp = V dp$$

- Legendre-Transformation

$$\begin{aligned} H &= U + pV \\ dU &= TdS - pdV + \mu dN = dU(S, V, N) \\ dH &= dU + pdV + Vdp \end{aligned}$$

Ergibt

$$dH = TdS + Vdp + \mu dN = dH(S, p, N)$$

- Zustandsgleichungen aus

$$dH = \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{P,N}}_{=T(S,p,N)} dS + \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S,N}}_{=V(S,p,N)} dp + \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{S,P}}_{=\mu(S,p,N)} dN$$

- Innere und freie Energie praktisch zur Beschreibung isochorer Prozesse wegen  $dV = 0$ , Enthalpie praktisch wegen  $dp = 0$  für isobare Prozesse.
- System kann gegen konstanten äußern Druck Volumenarbeit leisten

$$\delta W_{vol}^{rev} = -pdV$$

1. Hauptsatz (nur Volumenarbeit)

$$dU = \delta Q - pdV$$

Bei konstantem Druck:

$$dH|_p = d(U + pV) = \delta Q - pdV + pdV + Vdp = \delta Q + Vdp$$

Damit

$$dH|_p = \delta Q$$

analog zu

$$dU|_V = \delta Q$$

- Betrachte isobaren und adiabatischen Prozess, der aber sonstige Arten von Arbeit mit der Umgebung austauschen kann. Es gilt:

$$dH|_{p,adia} = \delta W_{sonst}^{rev} \leq \delta W_{sonst}^{irr}$$

- Enthalpieänderung ist bei isobarer, adiabatischer Zustandsänderung die maximal vom System leistbare Arbeit
- In einem sich selbst überlassenen isobaren und adiabatischen System laufen nur irreversible Prozesse ab. Es gilt

$$dH \leq 0$$

Im Gleichgewicht gilt

$$dH = 0, \quad H = \text{minimal}$$

Enthalpie des idealen Gases:

$$U = \frac{3}{2}NkT$$
$$pV = NkT$$
$$H = U + pV = \frac{3}{2}NkT + NkT = \frac{5}{2}NkT$$

Spezifische Wärme:

- Mit  $dH|_p = \delta Q$

$$C_p = \left. \frac{\partial Q}{\partial T} \right|_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

$$C_p = \frac{5}{2}Nk$$

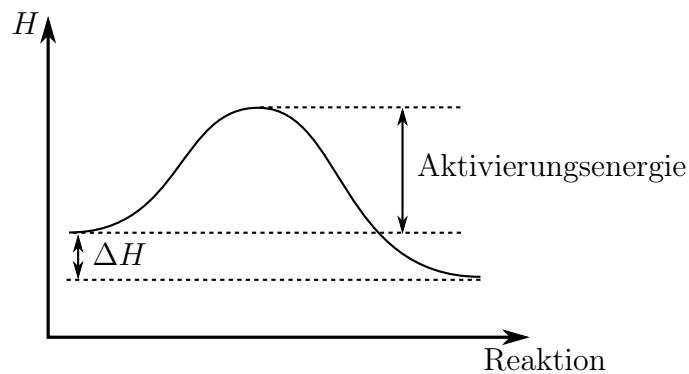
- Erinnerung:  $C_V = \frac{3}{2}Nk$ .  $C_p > C_V$  wegen Volumenarbeit

Praktische Bedeutung der Enthalpie:

- Bei isobaren Prozessen gilt:  $\Delta H = \Delta Q$
- Enthalpieänderung entspricht dem Wärmeumsatz
- Wichtig bei chemischen Reaktionen

$$\Delta H = H_{\text{Produkte}} - H_{\text{Edukte}} \begin{cases} < 0 & \rightarrow \text{Reaktion läuft spontan ab, exotherm} \\ > 0 & \rightarrow \text{Reaktion läuft nicht spontan ab, endotherm} \end{cases}$$

- Aber: Wichtig bei chemischen Reaktionen: Aktivierungsenergie





- Thermodynamik sagt Enthalpieänderung voraus, aber nicht die Aktivierungsenergie.
- Aktivierungsenergie keine Folge von Gleichgewichtstheorie, da dynamischer Prozess
- Enthalpien von vielen Stoffen bekannt
- Da  $H$  extensiv und damit additiv, kann Enthalpieänderung leicht vorhergesagt werden.

Daher hat Enthalpie große Bedeutung in der Chemie.

## 6.5 Freie Enthalpie

- Die freie Enthalpie  $G(T, p, N)$  ergibt sich für Abhängigkeit der experimentell zu kontrollierenden Größen Temperatur  $T$  und Druck  $p$ .
- Legendre-Transformation:

$$G(T, p, N) = U - TS + pV = H - TS = F + pV \quad (17)$$

- Differentiell:

$$dG = dU - TdS - SdT + Vdp + pdV$$

- Ergibt Fundamentalrelation:

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN$$

- Zustandsgleichungen folgen aus

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

Extremalbedingung der freien Enthalpie

- 1. Hauptsatz

$$dU = \delta Q + \delta W = TdS - pdV$$

- 2. Hauptsatz

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

Damit

$$\frac{dU - \delta W}{T} = \frac{\delta Q}{T} \leq dS$$

oder

$$dU + pdV - TdS \leq 0$$

für  $dT = dp = 0$  ist dies grade das Differential der freien Enthalpie

$$dG = d(U - TS + pV) = dU - TdS - S \underbrace{dT}_{=0} + pdV + V \underbrace{dp}_{=0}$$

- Es gilt

$$dG \leq 0, \quad \text{Im Gleichgewicht: } G = \textit{minimal}$$

- Wegen

$$G = F + pV$$

entspricht die freie Enthalpie  $G$  der freien Energie  $F$  mit zusätzlicher Volumenarbeit bei  $p = \text{const.}$

Änderung der freien Enthalpie ist maximal leistbare Arbeit bei isothermer und isobarer reversibler Prozessführung

Erinnere Euler-Gleichung:

$$U = TS - pV + \mu N$$

Mit Gl. (17) folgt:

$$G(T, p, N) = U - TS + pV = \mu(T, p)N$$

Bedeutung: Freie Enthalpie pro Teilchen entspricht chemischem Potential.

Daher freie Enthalpie wichtig bei

- Phasenübergängen, Kap. 14
- Langsamen chemischen Reaktionen, z.B. in Batterien, die stets im thermischen Gleichgewicht mit der Umgebung sind,  $T = \text{const.}$

## 6.6 Großkanonisches Potential

Die letzte Übung ...

- Bisher stets  $N = \text{const.}$
- Jetzt offenes System mit Teilchenaustausch  $dN \neq 0$
- Gesucht: Thermodynamisches Potential mit  $d\mu$  statt  $dN$

Beachte:

- Die Transformation aller Variablen

$$\Psi = U - TS + pV - \mu N$$

macht keinen Sinn, da wegen Euler-Gleichung (12) gilt

$$U = TS - pV + \mu N$$

- Folge:

$$\Psi \equiv 0$$

Was ist gute Transformation ?

- Chemisches Potential durch "Teilchenbad" fixieren.
- Analogie: Austausch von Wärme mit Wärmebad führt zu konstanter Temperatur, Austausch von Teilchen mit Teilchenbad führt zu konstantem chemischen Potential
- Teilchenaustausch in der Regel mit Wärmeaustausch verbunden
- Daher liegt Transformation der inneren Energie  $U(S, V, N)$  auf Potential  $\Phi(T, V, \mu)$  nahe
- $\Phi(T, V, \mu)$  heißt großkanonisches Potential
- Legendre-Transformation:

$$\Phi = U - TS - \mu N$$

Fundamentalrelation:

$$d\Phi = -SdT - pdV - Nd\mu$$

- Praktisch für isothermische Systeme mit festem chemischen Potential
- Auf Grund der Euler-Gleichung

$$U = TS - pV + \mu N$$

gilt

$$\Phi = -p(T, \mu)V$$

- In Analogie zu vorigen Potentialen gilt für bei konstanter Temperatur und chemischem Potential:

$$d\Phi \leq 0$$

Im Gleichgewicht

$$d\Phi = 0, \quad \Phi = \Phi_{\text{minimal}}$$

## 6.7 Maxwell-Relationen

- Auf Grund der Differenzierbarkeit der thermodynamischen Potentiale gilt der Satz von Schwarz, d.h. die 2. Ableitungen vertauschen
- Daraus folgen Beziehungen zwischen thermodynamischen Größen.
- Betrachte die Fundamentalform der inneren Energie:

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdV + \mu dN \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} dN \end{aligned}$$

Alles hinreichend differenzierbar: Satz von Schwarz:

$$\frac{\partial}{\partial V} \left( \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} \right)_{S,N} = \frac{\partial}{\partial S} \left( \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} \right)_{V,N}$$

ergibt sich mit

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

die Maxwell-Relation

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

Beachte: Ableitungen der nicht-natürlichen Variablen

- Analog:

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

Entsprechend für die anderen thermodynamischen Potentiale:

- Freie Energie:  $dF = -SdT - pdV + \mu dN$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N}$$

- Enthalpie:  $dH = TdS + Vdp + \mu dN$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{S,N} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{p,N}$$

- Freie Enthalpie:  $dG = -SdT + Vdp + \mu dN$

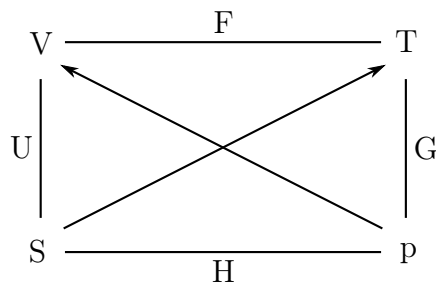
$$-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N}$$

- Großkanonisches Potential:  $-SdT - pdV - Nd\mu$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,\mu} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,\mu}$$

- Allgemein: Nützlich zur Berechnung unbekannter Größen aus bekannten, resp. nicht messbarer aus messbaren

Guggenheim-Quadrat:



- Ecken: die Variablen
- Kanten: die Potentiale der Variablen an den jeweiligen Ecken
- Ableitung eines Potentials nach einer Variablen ist gegenübergelegene Variable
- Pfeile bestimmen Vorzeichen
- Beispiel  $\frac{\partial F}{\partial V} = -p$
- Maxwell-Relationen: Ableitung von Variablen längs einer Kante, z.B.  $\frac{\partial V}{\partial S}$ , bei konstant gehaltenen Variablen in der diagonalen Ecken, hier  $p$ , ist gleich der Ableitung auf der Kante der gegenüberliegenden Seite, hier  $\left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_S$

#### Lessons learned

- Extremalbedingungen :
  - Mechanik: Hamilton'sches Prinzip der minimalen/stationären Wirkung  $S = \int_{t_1}^{t_2} L(x, \dot{x}) dt \rightarrow$  Euler-Lagrange Gleichung
  - Optik: Fermat'schen Prinzip des kürzesten optischen Weges
  - Thermodynamik: Für abgeschlossenes System gilt:  $dS \geq 0$ . Entropie wird maximiert, Energie von Teilsystemen wird minimiert
- Gegeben die unabhängigen Variablen, folgen verschiedene thermodynamische Potentiale mit ihren Extremalbedingungen
- Hin- und herschalten mit Legendre-Transformation
- Idee: Wähle Variablen, die sich konstant halten lassen, macht das Leben einfacher.
- Maxwell-Relationen koppeln über Satz von Schwarz partielle Ableitungen der nicht-natürlichen Variablen

Kurz-  
Klausur

## 7 Zusammenfassung Thermodynamik

- Gleichgewichtszustände definiert über Zustandsgrößen
  - Diese sind exakte Differentiale
- Zustandsgleichungen, Beispiel ideales Gas:

$$\begin{array}{ll} \text{kalorisch :} & U = \frac{3}{2}NkT \\ \text{thermisch :} & pV = NkT \end{array}$$

- 1. Hauptsatz: Energieerhaltung
  - Wärme ist keine Substanz, sondern Form von Energie(austausch)
  - Arbeit und Wärme sind keine exakten Differentiale
- 2. Hauptsatz: Entropie kann in abgeschlossenem System nur erzeugt werden
  - Reversible und irreversible Prozesse
  - Carnot'scher Kreisprozess, Grenze der Umwandlung von Wärme in Arbeit
  - Geht über alle bisherige Physik hinaus.
  - Effekt kollektiven Verhaltens vieler Teilchen

- 3. Hauptsatz

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T) = 0$$

- Unerreichbarkeit des absoluten Temperaturnullpunktes
- Wärmekapazität muss in Widerspruch zur klassischen Theorie temperaturabhängig sein.
- Thermodynamische Potentiale
  - Sag mir Deine konstant gehaltenen Größen, und ich sage Dir Dein bequemstes thermodynamisches Potential
  - Legendre-Transformation
  - Erfüllen Extremaleigenschaften.

5. Woche

## Teil II

# Statistische Mechanik

Aufgabe: Ableitung der makroskopischen Eigenschaften aus den mikroskopischen

Starte mit  $N$ -Teilchen Hamiltonian

$$H(q_1, \dots, q_N, p_1, \dots, p_N) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + V(q_1, \dots, q_N, p_1, \dots, p_N)$$

Berechne makroskopische Zustandsgrößen wie Entropie, Temperatur etc.

Inhaltsverzeichnis

Seien Sie verwirrt !

- $C_V = \frac{3}{2}Nk$  für ideales Gas passt nicht zur Einsicht, dass  $C_V$  temperaturabhängig sein muss
- "Entropische Kräfte" bei der freien Energie können nicht verständlich sein
- And, ... there is more to come !

## 8 Ein bißchen Statistik

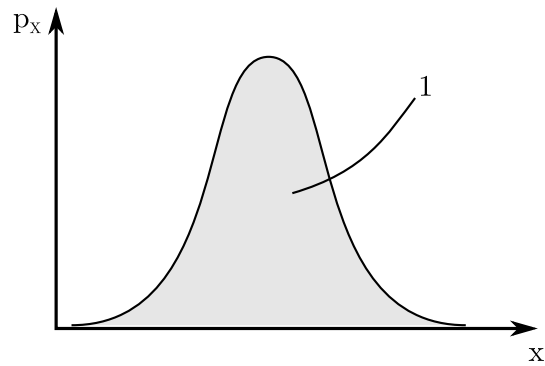
### 8.1 Verteilungen

#### 8.1.1 Zufallsvariablen

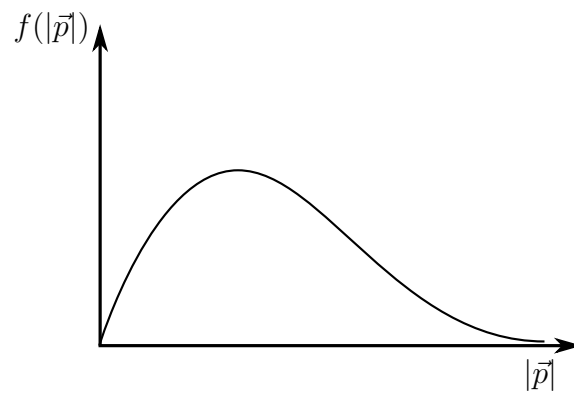
Zufallsvariable  $X$ :

- Etwas, das eine Wahrscheinlichkeitsdichte oder auch Verteilung  $p_X(x)$  hat
- Wahrscheinlichkeit, eine Realisierung  $x$  in  $(x, x+dx)$  zu beobachten, ist  $p_X(x)dx$
- $p_X(x) \geq 0$ ,  $\int p_X(x) dx = 1$



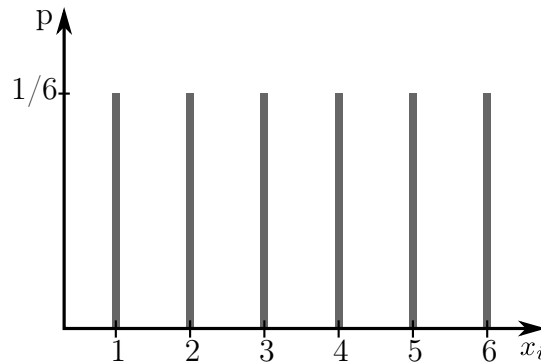


Beispiele:  $\vec{p}$  im idealen Gas, Maxwell-Verteilung  $f(|\vec{p}|)$



- Es gibt auch diskrete Verteilungen  $p(x_i)$ , denke an Würfel

$$p(x_i) = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 \delta(x - i)$$



- Andersrum, vom endlichen kommend, für diskrete Verteilungen:

Bei  $N$  Versuchen mit  $N_i$  Ereignissen  $x_i$  ist

$$H_N(x_i) = \frac{N_i}{N}$$

die relative Häufigkeit.

Es gilt

$$\lim_{N \rightarrow \infty} H_N(x_i) = p(x_i)$$

- Physikalisch entsteht Zufall durch
  - Quantenmechanik
  - Chaos, bei Würfel realisiert, hier molekulares Chaos
  - viele Einflüsse á la Brownian Motion

Im folgenden, wenn Bezug klar:  $p_X(x) = p(x)$ ,  $X = x$

Rechnen mit Wahrscheinlichkeiten:

- Betrachte Würfel, gegeben zwei mögliche Ereignisse  $A$  und  $B$
- Schließen sich  $A$  und  $B$  wechselseitig aus, addieren sich die Wahrscheinlichkeiten

$$p(\text{"1" oder "2"}) = \frac{1}{6} + \frac{1}{6} = \frac{1}{3}$$

- Sind  $A$  und  $B$  unabhängig, multiplizieren sich die Wahrscheinlichkeiten

$$p(\text{erst "1" dann "2"}) = \frac{1}{6} \cdot \frac{1}{6} = \frac{1}{36}$$

### 8.1.2 Momente und Kumulanten

Momente

- Erwartungswert  $\langle f(x) \rangle$

$$\langle f(x) \rangle := \int f(x) p(x) dx$$

Erwartungswert ist eine Zahl

- Momente  $\mu_k$

$$\mu_k = \langle x^k \rangle = \int x^k p(x) dx$$

- 1. Moment: Mittelwert

$$\mu_1 = \bar{x} = \mu = \langle x \rangle = \int x p(x) dx$$

- 2. Moment

$$\mu_2 = \langle x^2 \rangle = \int x^2 p(x) dx$$

– Varianz:  $\sigma^2 = \langle (x - \bar{x})^2 \rangle = \mu_2 - \mu_1^2$

– Standardabweichung:  $\sigma$

– Addiert man unabhängige Zufallsvariablen, so sind Varianzen, nicht Standardabweichungen additiv.

- 3. Moment

$$\mu_3 = \langle x^3 \rangle = \int x^3 p(x) dx$$

Schiefe:  $\kappa = \langle (x - \mu)^3 \rangle$ , Maß für Asymmetrie.

- 4. Moment

Kurtosis (Bauchigkeit):  $\gamma = \langle (x - \mu)^4 \rangle / \sigma^4 - 3$

“3” erklärt sich weiter unten

Kumulanten

- Charakteristische Funktion oder Erzeugende Funktion

$$G(k) = \langle e^{ikx} \rangle = \int dx e^{ikx} p(x)$$

Fouriertransformierte der Dichte  $p(x)$

- Existieren die Momente, i.e.  $\langle x^n \rangle < \infty$ , Taylor-Entwicklung

$$G(k) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(ik)^n}{n!} \langle x^n \rangle$$

Ist  $G(k)$  bekannt, berechnen sich Momente durch:

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

- Entwickelt man  $\log(G(k))$  nach  $k$ , folgt:

$$\log(G(k)) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(ik)^n}{n!} \kappa_n, \quad G(k) = \exp \left( ik\kappa_1 - \frac{1}{2} k^2 \kappa_2 - \frac{i}{6} k^3 \kappa_3 + \dots \right) \quad (18)$$

und man erhält die Kumulanten  $\kappa_n$  aus:

$$\left. \frac{d^n \log G(k)}{dk^n} \right|_{k=0} = i^n \kappa_n$$

Die ersten 3 lauten

$$\begin{aligned} \kappa_1 &= \mu_1 \\ \kappa_2 &= \mu_2 - \mu_1^2 = \sigma^2 \\ \kappa_3 &= \mu_3 - 3\mu_2\mu_1 + 2\mu_1^3 \end{aligned}$$

Wichtige Eigenschaften:

- Kumulanten sind additiv, daher natürliche Größen  
Sei

$$y = \sum_{i=1}^N x_i$$

dann folgt

$$\kappa_n(y) = \sum_{i=1}^N \kappa_n(x_i)$$

Varianzen sind additiv, nicht Standardabweichungen

- Man kann zeigen:
  - \* Entweder: Alle Kumulanten außer den ersten beiden verschwinden
  - \* Oder: Es existieren  $\infty$  viele

## 8.2 Beispiele für Verteilungen

- Gaußverteilung oder Normalverteilung:

$$p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}$$

- Bezeichnung:  $N(\mu, \sigma^2)$   
Standard-Gaußverteilung  $\mu = 0, \sigma^2 = 1$ :  $N(0, 1)$   
In  $\pm 1\sigma$  liegt 68 % der Masse  
In  $\pm 1.96\sigma$  liegt 95 % der Masse
- Momente von  $N(0, 1)$  :

$$\langle x^k \rangle = \begin{cases} 0 & \text{für k ungerade} \\ 1 \times 3 \times \dots \times (k-1) & \text{für k gerade} \end{cases}$$

Damit klar, warum bei Kurtosis "-3"

- Charakteristische Funktion

$$G(k) = e^{i\mu k - \frac{1}{2}\sigma^2 k^2}$$

Nur die ersten zwei Kumulanten sind ungleich null.  
Macht klar, warum Gaußverteilung so besonders

Zentraler Grenzwertsatz:

Existieren die ersten beiden Momente, so strebt für  $N \rightarrow \infty$  die (normierte) Summe von unabhängigen, identisch verteilten (independent, identically distributed: iid) Zufallsvariablen gegen eine Gaußverteilung.

– Betrachte  $N$  identische Zufallsvariablen  $x_i$  mit

\* O.B.d.A.:  $\kappa_1(x_i) = \langle x_i \rangle = 0$

\*  $\kappa_2(x_i) = \mu_2 - \mu_1^2 = \sigma^2$

– Bilde:

$$y = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^N x_i$$

Normierung damit  $\sigma_y^2 = \sigma_{x_i}^2$

– Für  $y$  gilt:

$$p(y) = \int dx_1 \dots dx_N p(x_1) \dots p(x_N) \delta \left( y - \left( \frac{x_1 + \dots + x_N}{\sqrt{N}} \right) \right)$$

Mit, erinnere QM

$$\delta(z) = \int \frac{dk}{2\pi} e^{-ikz}$$

folgt

$$p(y) = \int \frac{dk}{2\pi} e^{-iky} \int dx_1 \dots dx_N p(x_1) \dots p(x_N) \exp \left( \frac{ik(x_1 + \dots + x_N)}{\sqrt{N}} \right)$$

– Mit Erzeugender Funktion

$$\int dx_i p(x_i) e^{\frac{ikx_i}{\sqrt{N}}} = G \left( \frac{k}{\sqrt{N}} \right)$$

faktoriert Integral:

$$p(y) = \int \frac{dk}{2\pi} e^{-iky} G^N \left( \frac{k}{\sqrt{N}} \right)$$

– Mit Gl. (18)

$$G(k) = \exp \left( ik \underbrace{\kappa_1}_{=\mu=0} - \frac{1}{2} k^2 \underbrace{\kappa_2}_{=\sigma^2} - \frac{i}{6} k^3 \kappa_3 + \dots \right) \quad (19)$$

und

$$G^N \left( \frac{k}{\sqrt{N}} \right) = \exp \left( -\frac{1}{2} \frac{k^2}{N} N \sigma^2 - \frac{i}{6} \frac{k^3}{N^{3/2}} N \kappa_3 + \dots \right) \quad (20)$$

folgt

$$p(y) = \int \frac{dk}{2\pi} e^{-iky} \exp \left( -\frac{1}{2} k^2 \sigma^2 - \underbrace{\frac{i}{6} \frac{k^3}{\sqrt{N}} \kappa_3 + \dots}_{\rightarrow 0 \text{ für } N \rightarrow \infty} \right)$$

Somit folgt für  $N \rightarrow \infty$

$$p(y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} e^{-\frac{y^2}{2\sigma^2}}$$

Wenn  $\langle x_i \rangle = \mu \neq 0$  entsprechend

$$p(y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} e^{-\frac{(y-\mu)^2}{2\sigma^2}}$$

- Die höheren Kumulanten  $n > 2$  verschwinden mit  $N$ .
- Verteilung geht gegen Gauß-Verteilung  
Darum sind die beiden Größen  $\mu$  und  $\sigma$  so wichtig.
- Gilt auch wenn  $x_i$  nicht identisch
- Konvergenzrate, i.e. wie schnell geht es zur Gaußverteilung, hängt i.w. von der Schiefe ab.
- Bedeutung von Zentralem Grenzwertsatz nicht zu unterschätzen.

### Gesetz der großen Zahl

- Mitteln:

5. week  
15

$$y = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i$$

Analog zu Gl. (19, 20) mit  $\mu$  und  $N$  statt  $\sqrt{N}$ , folgt:

$$\kappa_n(y) = \frac{1}{N^{n-1}} \kappa_n(x_i)$$

Speziell

$$\kappa_2(y) = \frac{\sigma_x^2}{N}$$

– Ergo:

$$\langle y \rangle = \langle x \rangle, \quad \sigma_y = \frac{1}{\sqrt{N}} \sigma_x$$

respektive:

$$\frac{\sigma_y}{\langle y \rangle} = \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{\sigma_x}{\langle x \rangle}$$

Die Schwankung und die relative Schwankung um den Mittelwert verschwindet für  $N \rightarrow \infty$  mit  $1/\sqrt{N}$

- Oder: Für  $N \rightarrow \infty$  geht das arithmetische Mittel von identischen, unabhängigen Zufallsvariablen (auf Gauß'sche Weise) mit Wahrscheinlichkeit 1 gegen ihrem Mittelwert.
- Sollte in der Regel für  $N = 10^{23}$  gelten und rechtfertigt die Verwendung deterministischer Zustandsgrößen
- Ausnahme: Lang-reichweitige Korrelationen bei Phasenübergängen

- Gleichverteilung  $U(a, b)$  :

$$p(x) = \begin{cases} 1/(b-a) & \text{für } a \leq x \leq b \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

- Exponential-Verteilung

$$p(x) = \frac{1}{\tau} e^{-x/\tau}$$



Es gilt:

$$\begin{aligned}\mu &= \tau \\ \sigma^2 &= \tau^2\end{aligned}$$

Erwartungswert und Varianz sind keine unabhängigen Parameter.

Ergibt sich bei "konstanter Ausfallrate"

- $\chi_r^2$  Verteilung mit  $r$  Freiheitsgraden:  
Summe von  $r$  quadrierten Gaußverteilungen

$$"\chi_r^2 = \sum_{i=1}^r (N(0, 1))^2"$$

$$y \sim \chi_r^2, \quad x_i \sim N(0, 1) = p_G(x_i)$$

$$\begin{aligned}p(y) &= \int dx_1 \dots dx_r \delta(y - (x_1^2 + \dots + x_r^2)) \prod_{i=1}^r p_G(x_i) \\ &= \int dx_1 \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-x_1^2/2} dx_2 \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-x_2^2/2} \dots dx_r \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-x_r^2/2} \delta(y - (x_1^2 + \dots + x_r^2)) \\ &= \frac{y^{r/2-1} e^{-y/2}}{2^{r/2} \Gamma(r/2)}, \quad \Gamma(z) = \int_0^\infty t^{z-1} e^{-t} dt\end{aligned}$$

Es gilt:

$$\begin{aligned}\langle \chi_r^2 \rangle &= r \\ \text{Var}(\chi_r^2) &= 2r,\end{aligned}$$

d.h. Erwartungswert und Varianz sind keine unabhängigen Parameter.

FOLIE  $\chi_r^2$  Verteilungen

$\chi^2$  Verteilungen sind additiv:

$$"\chi_{r_1}^2 + \chi_{r_2}^2 = \chi_{r_1+r_2}^2"$$

Aus dem zentralen Grenzwertsatz folgt:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \chi_r^2 = N(r, 2r)$$

Beachte :

–  $\chi_2^2 = \frac{1}{2}e^{-x/2}$  ist Exponential-Verteilung mit  $\tau = 2$ .

- $t$ -Verteilung

$$t(r, x) = \frac{N(0, 1)}{\sqrt{\chi_r^2/r}} = \frac{1}{\sqrt{r}} \frac{1}{B(1/2, r/2)} \left(1 + \frac{x^2}{r}\right)^{-\frac{1}{2}(r+1)}, \quad B(a, b) = \frac{\Gamma(a)\Gamma(b)}{\Gamma(a+b)}$$

$r$ : Anzahl der Freiheitsgrade

Wichtig beim  $t$ -Test: Test auf Gleichheit von Mittelwerten zweier Gaußverteilungen.

$$\lim_{r \rightarrow \infty} t(r, x) = N(0, 1), \quad \text{gute Näherung ab } N = 30$$

- $F$ -Verteilung

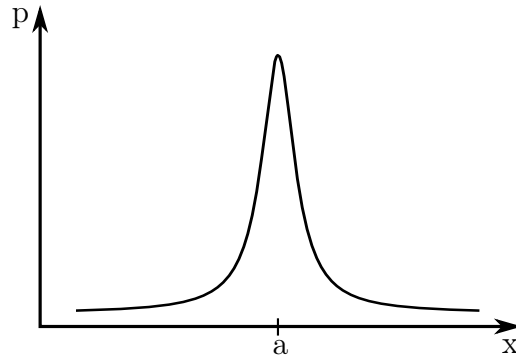
$$F(r_1, r_2, x) = \frac{\chi_{r_1}^2/r_1}{\chi_{r_2}^2/r_2} = \dots$$

$r_1, r_2$ : Jeweilige Anzahl der Freiheitsgrade

Wichtig beim  $F$ -Test: Test auf Gleichheit von Varianzen zweier Gaußverteilungen.

- Cauchy(Lorenz)-Verteilung:

$$p_{Cauchy}(x, a, \gamma) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma}{(x - a)^2 + \gamma^2}$$



- O.B.d.A  $a = 0$

Momente

$$\langle x^n \rangle = \frac{1}{\pi} \int x^n \frac{\gamma}{x^2 + \gamma^2}$$

existieren nicht!

- Charakteristische Funktion:

$$G(k) = e^{ika - |k|\gamma}$$

Es existiert keine Taylor-Entwicklung um  $k = 0$   
 $a$  ist Lokalisationsparameter, aber kein Mittelwert.

- Cauchy-Verteilung spielt bei den Zuwächsen der Aktienkurse eine Rolle.  
Eventuell Ausflug: Black-Scholes
- Zentraler Grenzwertsatz gilt nicht für Cauchy-Verteilung.  
Aber auch für Verteilungen mit nicht-existenten Momenten gibt es Grenzwertsätze. Stichwort “Stabile Verteilungen”
- Bezug zur t-Verteilung:

$$t(1, x) = p_{Cauchy}(x, 0, 1)$$

Mit  $t$ -Verteilung kann man also zwischen Cauchy (keine Momente existieren) und Gauß (alle Momente existieren) hin- und herfahren.

- Cauchy-Verteilung in der Physik bekannt als Breit-Wigner-Verteilung.

- Multivariate Gaußverteilung

$$p(\vec{x}) = \frac{1}{(2\pi)^{d/2} \sqrt{|C|}} \exp\left(-\frac{1}{2}(\vec{x} - \vec{\mu})^T C^{-1}(\vec{x} - \vec{\mu})\right), \quad d = \dim(\vec{x})$$

mit Kovarianzmatrix  $C$

$$C = \langle(\vec{x} - \vec{\mu})(\vec{x} - \vec{\mu})^T\rangle = \begin{pmatrix} \text{Cov}(X_1, X_1) & \cdots & \text{Cov}(X_1, X_n) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \text{Cov}(X_n, X_1) & \cdots & \text{Cov}(X_n, X_n) \end{pmatrix}$$

Kovarianz, Korrelation allgemein:

Zwei Ereignisse  $x$  und  $y$  sind statistisch unabhängig, wenn die gemeinsame Dichte  $p(x, y)$  in die Marginalverteilungen faktorisiert

$$p(x, y) = p(x) p(y)$$

Folge: Erwartungswerte faktorisieren

$$\langle xy \rangle = \langle x \rangle \langle y \rangle$$

Maß für statistische (Un)abhängigkeit

- Kovarianz

$$\text{cov}(x, y) = \langle xy \rangle - \langle x \rangle \langle y \rangle$$

- Normiert auf  $[-1, 1]$ : Korrelation

$$\text{corr}(x, y) = \frac{\text{cov}(x, y)}{\sigma_x \sigma_y}$$

- 1 D Normalverteilung:

68 % der Masse in  $[-\sigma, \sigma]$

99 % der Masse in  $[-3\sigma, 3\sigma]$

- 10 D Normalverteilung,  $C = \mathbb{1}$ :

99 % der Masse außerhalb der  $[-3\sigma, 3\sigma]$ -Kugel.

- Intuition:

\* Integration über die Winkel ausführen

\* Verbleibt,  $d = \dim(\vec{x})$

$$\text{Masse innerhalb von Radius } r \sim \int_0^r r^{d-1} e^{-r^2/2} dr$$

- Es gibt praktisch nur die längsten Abstände, der Raum ist leer, "curse of dimensionality".

FOLIE  $\chi_r^2$  Verteilungen nochmal

6. Woche

- Binomial Verteilung

$$B(n, p, k) = \binom{n}{k} p^k (1-p)^{n-k}, \quad k = 0, 1, \dots, n \quad (21)$$

Zwei mögliche Ereignisse:  $x_1, x_2$ ;  $p = \text{prob}(x_1)$

Bei  $n$ -maliger Durchführung des Experimentes ist  $B(n, p, k)$  die Wahrscheinlichkeit,  $x_1$   $k$ -mal zu realisieren.

Anwendung: Random Walk

- Die Mutter aller stochastischen Prozesse
- Brown'sche Molekularbewegung
- Diffusion
- Wärmeleitung
- Volltrunkenheit

Betrachte eindimensionalen Random Walk

Physikalische Herleitung:

- $N$  Schritte entlang  $x$ -Achse
- $m$  in  $+x$ -Richtung,  $N - m$  in  $-x$ -Richtung
- $p_{+x} = p_{-x} = \frac{1}{2}$

Gesucht: Wahrscheinlichkeit  $p(m, N)$  von  $N$  Schritten  $m$  in positive  $x$ -Richtung zu machen.

- Es gibt  $N!$  Möglichkeiten  $N$  Schritte anzuordnen

- Schritte  $+x$  und  $-x$  sind jeweils identisch
- Teile durch  $m!$  und  $(N - m)!$
- Jeder mögliche Pfad hat Wahrscheinlichkeit  $\frac{1}{2}^N$
- Ergibt (Binomial) Verteilung für  $m$  Schritte nach rechts

$$p(m, N) = \left(\frac{1}{2}\right)^N \frac{N!}{m!(N - m)!}$$

Mathematische Herleitung

- Gl. (21) mit  $p = \frac{1}{2}$ ,  $n \rightarrow N$ ,  $k \rightarrow m$ , et voila !

Verteilung für große  $N$ ,  $m$ ,  $N - m$ ,  $N \gg m, N - m$

- Für große  $N$ ,  $m$ ,  $N - m$  gilt Stirling'sche Näherung, siehe Übung

$$\log n! = n \log n - n$$

Damit

$$\begin{aligned} \log p(m, N) &= N \log \frac{1}{2} + \log N! - \log m! - \log(N - m)! \\ &= N \log \frac{1}{2} + N \log N - N - m \log m + m - (N - m) \log(N - m) + (N - m) \\ &= N \log \frac{1}{2} + N \log N - m \log m - (N - m) \log(N - m) \end{aligned}$$

- Entwickle um wahrscheinlichsten Punkt  $m = m^*$ ,  $N$  unterdrückt

$$\log p(m) = \log p(m^*) + \left. \frac{d \log p(m)}{dm} \right|_{m^*} (m - m^*) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2 \log p(m)}{dm^2} \right|_{m^*} (m - m^*)^2 + \dots \quad (22)$$

- Bestimmung von  $m^*$ :

$$\begin{aligned} \frac{d \log p(m)}{dm} &= - \left( \log m + \frac{m}{m} \right) + \log(N - m) - \frac{N - m}{N - m} (-1) \\ &= \log(N - m) - \log m \\ &= \log \frac{N - m}{m} \stackrel{!}{=} 0 \end{aligned}$$

Damit

$$\frac{N - m}{m} = 1 \quad \implies \quad m^* = \frac{N}{2}, \quad \text{macht Sinn}$$

– 2. Ableitung an  $m^*$

$$\begin{aligned}\left. \frac{d^2 \log p(m)}{dm^2} \right|_{m^*} &= \frac{m^*}{N - m^*} \frac{-m^* - (N - m^*)}{m^{*2}} = \frac{-N}{(N - m^*)m^*} \\ &= \frac{-N}{(N - N/2)N/2} = -\frac{4}{N}\end{aligned}$$

In Gl. (22) eingesetzt, ergibt, übereinstimmend mit dem zentralen Grenzwertsatz, eine Gauß-Verteilung

$$p(m, N) = p(m^*) e^{-\frac{2(m-m^*)^2}{N}}$$

– Vergleich mit Standard-Gauß-Verteilung gibt Varianz

$$\langle (m - m^*)^2 \rangle = \frac{N}{4}$$

Verteilung für Ort  $x$

– Mit

$$x = m - (N - m) = 2m - N \quad \text{und} \quad m^* = \frac{N}{2}$$

gilt

$$x^* = \langle x \rangle = 0, \quad \text{macht Sinn}$$

Mit

$$m - m^* = \frac{x + N}{2} - \frac{N}{2} = \frac{x}{2}$$

folgt für die Varianz  $\sigma_x^2$  von  $x$  mit

$$\frac{N}{4} = \langle (m - m^*)^2 \rangle = \left\langle \left( \frac{x}{2} \right)^2 \right\rangle$$

$$\sigma_x^2 = N$$

und damit mit der richtigen Normierung

$$p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi N}} e^{-\frac{x^2}{2N}}$$

– Alternative Formulierung:

$$x(t) = x(t-1) + \epsilon(t), \quad \epsilon(t) \sim N(0, \sigma^2)$$

Verteilung von  $\epsilon(t)$  per Zentralem Grenzwertsatz aus mehreren Schritten von oben

### Separation der Zeitskalen

Um einen Zeitschritt verschoben

$$x(t-1) = x(t-2) + \epsilon(t-1)$$

Damit

$$x(t) = x(t-2) + \epsilon(t) + \epsilon(t-1)$$

Weiter in einander eingesetzt bis  $t = 0$ , O.B.d.A.:  $x(0) = 0$

$$x(t) = \sum_{i=1}^t \epsilon(i)$$

Varianzen sind additiv

Damit Verteilung der Zufallsvariablen Random Walk

$$x(t) \sim N(0, t\sigma^2) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\sqrt{t}\sigma} \exp\left(-\frac{x(t)^2}{2t\sigma^2}\right)$$

Der Random Walk zeigt Skaleninvarianz

– Definition:

Eine Funktion oder eine Zufallsvariable  $f(z)$  ist skaleninvariant, wenn sie sich bei Reskalierung mit  $z \rightarrow az$  bis auf einen Faktor nicht ändert

$$f(az) = c(a)f(z) \tag{23}$$

– Random Walk ist skaleninvariant, da

- \*  $\epsilon(t) \sim N(0, \sigma^2)$
- \*  $x \sim N(0, t\sigma^2)$
- \*  $Var(x(t, \sigma^2)) = t\sigma^2$



\* Multipliziere  $t$  mit Faktor  $a$

$$\text{Var}(x(at, \sigma^2)) = at\sigma^2 = t(a\sigma^2)$$

\* Betrachte nicht-quadrierte Größe Standardabweichung  $SD$

$$\begin{aligned} SD(x(t, \sigma^2)) &= \sqrt{t}\sigma \\ SD(x(at, \sigma^2)) &= \sqrt{at}\sigma = \sqrt{t}(\sqrt{a}\sigma) \end{aligned}$$

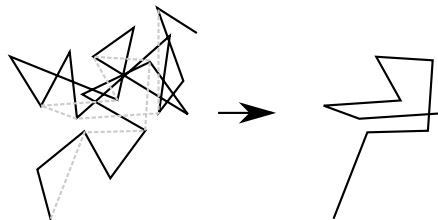
Damit

$$x(at, \sigma^2) = \sqrt{a}x(t, \sigma^2)$$

und, unterdrücke  $\sigma^2$ , setze  $f(\cdot) = x(\cdot)$  und  $z = t$ , folgt mit Gl. (23)

$$c(a) = \sqrt{a}$$

- Andersrum gelesen: Ein random walk  $x$  kann wieder als  $\epsilon$  eines anderen random walks  $x'$  aufgefasst werden, resp. jedes  $\epsilon$  eines random walks  $x$  kann wieder als random walk  $x''$  aufgefasst werden kann.
- Random Walk sieht bei unterschiedlicher Auflösung immer strukturell gleich aus



- Skaleninvarianz wird bei Phasenübergängen, Kap. 14, wichtig

Wieder  $D = 3$

- Random walk in  $D = 1$  und  $D = 2$ : Wahrscheinlichkeit, dass er wieder zum Ausgangspunkt zurückkehrt, ist gleich 1
- Random walk in  $D \geq 3$ : Wahrscheinlichkeit, dass er wieder zum Ausgangspunkt zurückkehrt, ist gleich 0

- Ein betrunkenener Mann findet immer heim, ein betrunkenener Vogel nicht

### Diffusion

- Passiver Transportprozess
- Typisches Beispiel für Random Walk
- Fluss  $J(x, t)$  gegeben durch

$$J(x, t) = -D \frac{\partial p(x, t)}{\partial x}$$

mit  $D$  die Diffusionskonstante

- Mit Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x}$$

ergibt sich die Diffusionsgleichung oder auch Wärmeleitungsgleichung

$$\frac{\partial p}{\partial t} = D \frac{\partial^2 p}{\partial x^2}$$

Übung: Zeige, dass der Random Walk eine Lösung der Diffusionsgleichung ist

- Poisson-Verteilung

$$P(k, \lambda) = \frac{e^{-\lambda} \lambda^k}{k!}, \quad k \in \mathbb{N}_0, \quad \lambda > 0$$

- Wahrscheinlichkeit für  $k$  Ereignisse in einem Zeitintervall
- $\lambda$ : Durchschnittliche Anzahl der Ereignisse in Zeitintervall
- Wichtig für Punktprozesse mit konstanter Rate denke an Photonen-Zählprozesse, e-mails pro Stunde
- Für Poisson-Verteilung gilt

$$\mu = \sigma^2 = \lambda$$

- Ferner ist sie die Grenzverteilung der Binomialverteilung, siehe Übung:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} B(n, k, p) = P(k, \lambda) \text{ wobei } \lim_{n \rightarrow \infty} np = \lambda$$

”Seltene Ereignisse”

- Poisson-Verteilung für kleine  $\lambda$  sehr unsymmetrisch. Für große,  $\lambda > 30$ , geht sie gegen Gauß-Verteilung

$$P(k, \lambda) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\lambda}} \exp\left(-\frac{(k - \lambda)^2}{2\lambda}\right)$$

### Kumulative Verteilungen

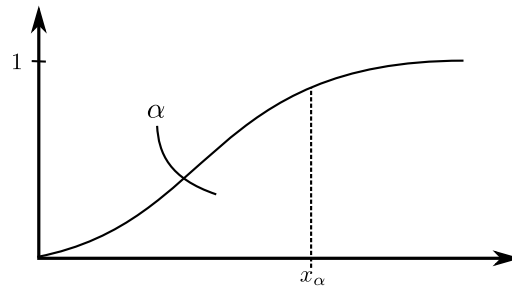
- Definition:

$$\text{cum}(x) = \int_{-\infty}^x dx' p(x')$$

- $x_\alpha$  mit

$$\text{cum}(x_\alpha) = \alpha$$

nennt man das (100 $\alpha$ ) % Quantil.



- Definition des Medians:

$$\text{cum}(x_{Median}) = 0.5$$

Der mittlere Wert der Verteilung

Schätzer für Median aus  $N$  Werten:

- Sortiere  $N$  Werte

- Wenn  $N$  ungrade:

$$\widehat{Median} = x_{(N+1)/2}$$

- Wenn  $N$  grade:

$$\widehat{Median} = \frac{1}{2}(x_{N/2} + x_{N/2+1})$$

Der Median ist der Maximum-Likelihood Schätzer für  $\theta$  in der Laplace-Verteilung

$$p(x) = \frac{1}{2}e^{-|x-\theta|}$$

- Für den Lokationsparameter  $a$  der Cauchy-Verteilung auch nicht so schlecht, konsistent, aber nicht optimal

Lessons learned

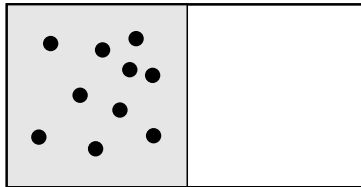
- Zufallsvariablen sind etwas, das eine Verteilung hat
- Zentraler Grenzwertsatz zeichnet Gaußverteilung aus
- Gesetz der großen Zahl: Für  $N \rightarrow \infty$  werden Verteilungen scharf
- Random Walk als Mutter aller stochastischen Prozesse

## 9 Entropie revisited

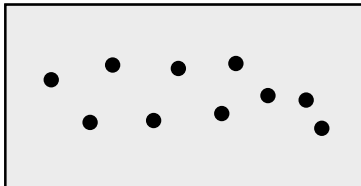
- Makroskopisches System ist durch Zustandsgrößen, dem Makrozustand, festgelegt
- Mikrozustände sind aber unbestimmt.
- Mikroskopische Interpretation der Entropie
- Entropie: Maß für die Unkenntnis des Mikrozustandes

## 9.1 Vorspiel

- Betrachte geteiltes Volumen eines abgeschlossenen Systems, alle Teilchen auf einer Seite.



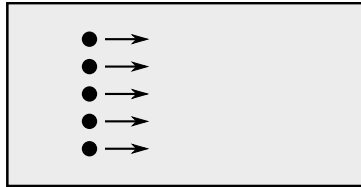
- Öffne Trennungswand
- Erfahrungstatsache: Die Teilchen verteilen sich gleichmässig links und rechts



- Ausgangszustand wird nie wieder hergestellt

Klassischer Mikrozustand:  $\{x_1, \dots, x_N, p_1, \dots, p_N\}$

Betrachte System mit drei wechselwirkungsfreien Teilchen auf der linken Seite, die mit gleicher Geschwindigkeit zum Zeitpunkt des Öffnens der Trennungswand in  $x$ -Richtung starten



- Ausgangszustand wird periodisch wieder hergestellt
- Lasse Teilchen für Zeit  $T$  laufen, ändere Impulse zur Zeit  $T$  von  $p_T$  in  $-p_T$
- Zum Zeitpunkt  $2T$  sind Teilchen wieder am Ausgangsort
- Zwei Probleme:
  - Unschärfe-Relation verbietet exakte Präparation des Ausgangszustandes
  - Kleinste Imperfektion der Wände zerstört "Kohärenz"
- Nichttriviale Ausnahmen hierfür: Spin-Echo Experimente und Tropfen in die Mitte eines Wasserglases

Betrachte  $10^{23}$  wechselwirkende Teilchen unter den selben Bedingungen

- Chaotische Dynamik bewirkt, dass die Teilchen ihre Anfangsbedingungen "vergessen"
- Das System ist mischend:  
Autokorrelationsfunktion  $\langle x(t) x(t - \tau) \rangle$  zerfällt schnell, beim Harmonischen Oszillator nie
- Mischungseigenschaft macht die Mikrozustände auf sehr kurzer Zeitskala unabhängig.
- Oder: Trotz deterministischer Dynamik ergeben sich zeitlich statistisch unabhängige Mikrozustände
- Oder: Dynamik spielt keine Rolle mehr. Wenn man System nach  $\Delta t$  anguckt, weiss man nicht, ob man das selbe System vor sich hat oder ein zweites System

- Intuition: Alle durch den Makrozustand erlaubten Mikrozustände werden gleich wahrscheinlich
- Anzahl dieser Mikrozustände:  $\Omega$ 
  - Für ein Teilchen:  $\Omega(V) \propto V$
  - Für  $N$  Teilchen:  $\Omega(V) \propto V^N$
  - Für  $N$  Teilchen, alle links:  $\Omega(V/2) \propto (V/2)^N$
  - Für  $10^{23}$  ist  $(\frac{1}{2})^{10^{23}} \approx 10^{-10^{22}}$
  - Argument von oben entspricht exakt einem Mikrozustand, absolut unwahrscheinlich

6. week  
15

### Mathematisierung

- Definition des Makrozustandes: Anzahl der Teilchen, die im Mittel links sind
- Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen  $T_i$  links ist:  $p_{i,l} = \frac{1}{2}$
- Wahrscheinlichkeit für  $k$  bestimmte Teilchen links:

$$p_{k,l} = \left(\frac{1}{2}\right)^k$$

- Entsprechend für  $N - k$  Teilchen rechts

$$p_{N-k,r} = \left(\frac{1}{2}\right)^{N-k}$$

- Gesamtwahrscheinlichkeit:

$$p_{k,l} p_{N-k,r} = \left(\frac{1}{2}\right)^k \left(\frac{1}{2}\right)^{N-k} = \left(\frac{1}{2}\right)^N$$

Gilt  $\forall k$ : Alle Mikrozustände sind gleich wahrscheinlich

### Kombinatorik:

- Anzahl der Möglichkeiten,  $k$  Teilchen aus  $N$  auszuwählen:

$$\frac{N!}{k!(N-k)!} = \binom{N}{k}$$

- Wahrscheinlichkeit, dass  $k$  beliebige Teilchen links sind:

$$p_{k,l} = \binom{N}{k} \left(\frac{1}{2}\right)^k$$

- Mittelwert  $\langle k \rangle$  dieser Verteilung

$$\langle k \rangle = \sum_{k=0}^N k p_{k,l} = \frac{N}{2}$$

Standardabweichung

$$\sigma_{k,l} = \sqrt{\langle (k - \langle k \rangle)^2 \rangle} = \sqrt{N/2}$$

Siehe Übung

- Erinnere Gesetz der großen Zahl

Betrachte relative Breite der Verteilung

$$\frac{\sigma_{k,l}}{\langle k \rangle} = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{N}}$$

Für  $N = 10^{23}$  ergibt sich sehr scharfe Verteilung

Bedeutung:

- Der Makrozustand mit den meisten ihn realisierenden Mikrozuständen ist der Wahrscheinlichste
- Jedes System strebt einem Zustand maximaler mikroskopischer Unordnung an
- "Maximale Unordnung", weil "Teilchen sind irgendwo" unordentlicher ist als "alle Teilchen links"
- Kann man wieder "als ob" denken á la Hamilton'sches Prinzip der minimalen Wirkung
- Extremalprinzip, riecht schon nach Entropie



## 9.2 Formalisierung

Mikrozustand  $r$ : Vollständige Beschreibung des mikroskopischen Systems

Beispiele:

- $N$  Würfel sind durch ihre Augenzahlen  $a_i$  beschrieben

$$r = (a_1, \dots, a_N)$$

- $N$  Spins mit  $s_i = \pm \frac{1}{2}$  durch

$$r = (s_1, \dots, s_N)$$

- Klassisches System mit  $N$  Freiheitsgraden im  $2N$ -dimensionalen Phasenraum

$$r = (q_1, \dots, q_N, p_1, \dots, p_N)$$

Grundpostulat der Statistischen Mechanik:

In einem abgeschlossenen System sind alle zugänglichen Mikrozustände gleich wahrscheinlich

Kann nicht allgemein bewiesen werden, ist aber plausibel

- $N$  Würfel:

Jedes der  $6^N$  möglichen Ergebnisse ist gleich wahrscheinlich

- Quantenmechanik:

Alle Zustände mit  $E = \sum_i E_i$  sind gleich wahrscheinlich

- Klassisches System:

$N$  Teilchen mit Trajektorie  $(q_1(t), \dots, q_N(t), p_1(t), \dots, p_N(t))$ :

Alle Punkte der Trajektorie gleich wahrscheinlich

Wichtiger Begriff: Die Zustandssumme

Definition:

Die Zustandssumme  $\Omega$  ist die Anzahl aller zugänglichen Mikrozustände

- Betrachte abgeschlossenes System mit Energie  $E = \text{const.}$
- Realistischer Weise,  $E$  ist i.A. quantisiert, (und rechentechnisch einfacher) bis auf Ungenauigkeit  $\Delta E$  bestimmt
- Damit Mikrokanonische Zustandssumme:

$$\Omega(E) = \text{Anzahl aller zugänglichen Mikrozustände } r \text{ mit } E \leq E_r \leq E + \Delta E$$

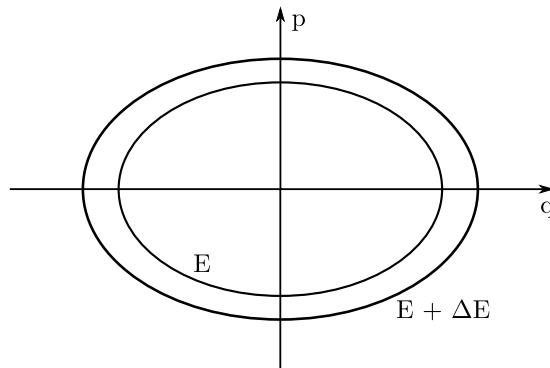
Im Gleichgewicht gilt dann für Wahrscheinlichkeit  $p_r$  eines Mikrozustandes  $r$

$$p_r = \begin{cases} \frac{1}{\Omega(E)} & E \leq E_r \leq E + \Delta E \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Problem:

- Betrachte Harmonischen Oszillator

$$H(p, q) = \frac{p^2}{2m} + \frac{k}{2}q^2 = E$$



- (Überabzählbar) unendlich viele Phasenraumpunkte
- Frage: Ist die Frage nach der Anzahl von Mikrozuständen überhaupt sinnvoll? Hier dürfen Sie wieder verwirrt sein

- System bewegt sich im allgemeinen auf  $6N - 1$  dimensionaler Energiehyperfläche mit Flächeninhalt:

$$\sigma(E) = \int d\vec{q}d\vec{p}\delta(E - H(\vec{q}, \vec{p}))$$

Wir nehmen an:

$$\Omega(E) = \frac{\sigma(E)}{\sigma_0}$$

$\sigma_0$  eine Proportionalitätskonstante, siehe unten

- Zur Berechnung von  $\sigma(E)$  betrachte gesamtes Phasenraumvolumen  $\omega(E)$ , das von  $E = H(\vec{q}, \vec{p})$  eingeschlossen wird:

$$\omega(E) = \int_{H(\vec{q}, \vec{p}) \leq E} d\vec{q}d\vec{p} = \int d\vec{q}d\vec{p}\Theta(E - H(\vec{q}, \vec{p}))$$

Für kleine  $dE$  gilt

$$d\omega = \omega(E + dE) - \omega(E) = \omega(E) + \frac{d\omega}{dE}dE - \omega(E) = \frac{d\omega}{dE}dE$$

und Satz von Cavalieri

$$d\omega = \sigma(E)dE$$

da Volumen = Fläche  $\times$  Höhe

- Damit

$$\sigma(E) = \frac{d\omega}{dE}$$

Beispiel: Kugelvolumen  $\omega(R)$  und ihrer Oberfläche  $\sigma(R)$

$$\omega(R) = \frac{4\pi}{3}R^3, \quad \sigma(R) = \frac{d\omega}{dR} = 4\pi R^2$$

Somit

$$\Omega(E) = \frac{1}{\sigma_0} \frac{d\omega}{dE} = \frac{1}{\sigma_0} \frac{d}{dE} \int d\vec{q}d\vec{p}\Theta(E - H(\vec{q}, \vec{p}))$$

- Merke: Zustandssumme kann aus (mikroskopischem) Hamiltonian berechnet werden

### 9.3 Entropie

- Thermodynamik: In einem abgeschlossenen System ist die Entropie im Gleichgewicht maximal
- Statistische Physik: Alle Mikrozustände sind gleich wahrscheinlich. Folge: Makrozustand mit den meisten Mikrozuständen ist der Wahrscheinlichste und damit der Gleichgewichtszustand.

Bringe makroskopische Entropie und mikroskopische Zustandssumme zusammen

- Betrachte abgeschlossenes System, das in zwei Teilsysteme unterteilt ist
- Statistische Sichtweise:  
Wegen Unabhängigkeit der Teilsysteme gilt mit  $E = E_1 + E_2$ ,  $V = V_1 + V_2$ ,  $N = N_1 + N_2$ :

$$\Omega(E, V, N) = \Omega_1(E_1, V_1, N_1)\Omega_2(E_2, V_2, N_2)$$

mit dem totalen Differential:

$$d\Omega = \Omega_2 d\Omega_1 + \Omega_1 d\Omega_2$$

Division durch  $\Omega$

$$\frac{d\Omega}{\Omega} = d \log \Omega = d \log \Omega_1 + d \log \Omega_2 \quad (24)$$

Beachte:  $\log \Omega$  ist extensiv

Im Gleichgewicht gilt:

$$d \log \Omega = 0, \quad \log \Omega = \log \Omega_{max} \quad (25)$$

- Thermodynamische Sichtweise  
Entropien sind additiv

$$S = S(E, V, N) = S_1(E_1, V_1, N_1) + S_2(E_2, V_2, N_2) \quad \rightarrow \quad dS = dS_1 + dS_2 \quad (26)$$

Gleichgewichtsbedingung

$$dS = 0, \quad S = S_{max} \quad (27)$$

- Vergleich von Gl. (24) mit Gl. (26) und Gl. (25) mit Gl. (27) legt nahe, Boltzmann (1877)

$$S(E, V, N) = k \log \Omega(E, V, N)$$

mit  $k$  der Boltzmann-Konstanten

Führt zwei konzeptionell unterschiedliche Definitionen der Entropie zusammen

- Thermodynamische Definition, notwendig um makroskopische Irreversibilität zu erklären:

$$\Delta S = \int_A^B \frac{\delta Q}{T}$$

- Statistische Definition: Maß für mikroskopische Unordnung

$$S = k \log \Omega$$

7. Wo-  
che

## 9.4 Zustandssumme und Entropie des idealen Gases

Vorspiel

- Volumen einer  $N$ -dimensionalen Kugel:

$$V_N(R) = \int dx_1 \dots dx_N \Theta \left( R^2 - \sum_{i=1}^N x_i^2 \right)$$

mit  $y_i = x_i/R$

$$V_N(R) = R^N \int dy_1 \dots dy_N \Theta \left( 1 - \sum_{i=1}^N y_i^2 \right) = R^N C_N$$

$C_N$ : Volumen der Einheitskugel

- Erinnere:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-x^2} = \sqrt{\pi}$$

und damit

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \dots dx_N \exp \left( - \underbrace{(x_1^2 + \dots + x_N^2)}_{=R^2} \right) = \pi^{N/2}$$

Mit

$$\frac{dV_N(R)}{dR} = NR^{N-1}C_N$$

Transformation auf Polarkoordinaten

$$dV_N = dx_1 \dots dx_N = NR^{N-1}C_N dR$$

Winkelanteile automatisch verarbeitet

$$I = NC_N \int_0^{\infty} R^{N-1} e^{-R^2} dR$$

- Mit Variablensubstitution

$$z = R^2, \quad \frac{dz}{dR} = 2R, \quad dR = \frac{dz}{2R}, \quad \frac{R^{N-1}}{2R} = \frac{1}{2}R^{N-2} = \frac{1}{2}z^{\frac{N}{2}-1}$$

folgt

$$I = N \frac{C_N}{2} \underbrace{\int_0^{\infty} dz z^{\frac{N}{2}-1} e^{-z}}_{=\Gamma(\frac{N}{2})} = \pi^{N/2}$$

und

$$C_N = \frac{\pi^{N/2}}{N/2 \Gamma(\frac{N}{2})}$$

$$V_N(R) = C_N R^N = \frac{\pi^{N/2}}{N/2 \Gamma(\frac{N}{2})} R^N$$

- Check:  $N = 3$ :  $\Gamma(\frac{3}{2}) = \frac{1}{2}\sqrt{\pi}$ ,  $C_3 = \frac{4\pi}{3}$  und  $V = \frac{4\pi}{3}R^3$

Betrachte ideales Gas:  $N$  Teilchen der Masse  $m$  in Volumen  $V$

- Hamiltonian:

$$H(q_i, p_i) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m}$$

- Phasenraumvolumen:

$$\begin{aligned} \omega(E, V, N) &= \int dq_1 \dots dq_N \int dp_1 \dots dp_N \Theta(E - H(q_i, p_i)) \\ &= V^N \int_{\sum_i \frac{p_i^2}{2m} \leq E} dp_1 \dots dp_N \end{aligned}$$

Impulsintegral entspricht wegen

$$\sum_{i=1}^N p_i^2 \leq 2mE$$

dem Volumen einer  $3N$ -dimensionalen Kugel mit Radius  $\sqrt{2mE}$

Damit:

$$\omega(E, V, N) = V^N \frac{\pi^{3N/2}}{3N/2 \Gamma(\frac{3N}{2})} (2mE)^{3N/2}$$

- Mit

$$\Omega = \frac{1}{\sigma_0} \frac{\partial \omega}{\partial E} \quad \text{und} \quad S = k \log \Omega$$

folgt

HIER IST WAS FALSCH, WIRD NOCH KORRIGIERT

$$S = k \log \left( V^N \frac{1}{\sigma_0} \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2})} (2m)^{3N/2} \underbrace{E^{\frac{3N}{2}-1}}_{\approx E^{\frac{3N}{2}}} \right) = k \log \left( \left( \frac{V}{\tilde{\sigma}} \right)^N \frac{(2\pi m E)^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma(\frac{3N}{2})} \right)$$

mit  $\tilde{\sigma} = \sigma_0^{1/N}$

- Mit

$$\begin{aligned} \log \Gamma(n) &= \log((n-1)!) \stackrel{n \gg 1}{\approx} (n-1) \log(n-1)(n-1) \approx n \log n - n \\ \log \frac{1}{\Gamma(\frac{3N}{2})} &= -\frac{3N}{2} \left( \log \frac{3N}{2} - 1 \right) \end{aligned}$$

folgt

$$S = Nk \left( \log \left( \frac{V}{\tilde{\sigma}} (2\pi m E)^{\frac{3}{2}} \right) + \frac{3}{2} - \log \left( \left( \frac{3N}{2} \right)^{\frac{3}{2}} \right) \right)$$

und schließlich:

$$S(E, V, N) = Nk \left[ \frac{3}{2} + \log \left( \frac{V}{\tilde{\sigma}} \left( \frac{4\pi m E}{3N} \right)^{\frac{3}{2}} \right) \right] \quad (28)$$

- Vergleiche mit Ergebnis der Thermodynamik, Gl. (6) auf Seite 38

- Erinnere:

$$\begin{aligned} dU &= dE = TdS - pdV && N - \text{Abhängigkeit unterdrückt} \\ dS &= \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV && \text{Physik} \end{aligned}$$

$dS$  exaktes Differential

$$dS = \underbrace{\left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_V}_{1/T} dE + \underbrace{\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_S}_{p/T} dV \quad \text{Mathematik}$$

- Thermische und kalorische Zustandsgleichungen des idealen Gases:

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} = Nk \left[ \underbrace{\left( \frac{\tilde{\sigma}}{V} \right) \left( \frac{3N}{4\pi m E} \right)^{\frac{3}{2}}}_{\text{äußere Ableitung}} \underbrace{\frac{3}{2} \frac{V}{\tilde{\sigma}} \left( \frac{4\pi m}{3N} \right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}}}_{\text{innere Ableitung}} \right] = Nk \frac{3}{2} \frac{1}{E}$$

$$\implies E = \frac{3}{2} NkT$$

$$\frac{p}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} = \frac{Nk}{V} \implies pV = NkT$$



Beachte und merke: Ableitung der makroskopischen Gleichungen aus mikroskopischen Eigenschaften

Zusammenfassung:

- Betrachte abgeschlossenes System:  $(E, V, N)$
- Zustandssumme  $\Omega(E)$ : Anzahl der zugänglichen Mikrozustände
- Wahrscheinlichkeit für Mikrozustand  $r$ :  $p_r = \frac{1}{\Omega(E)}$ , Grundpostulat
- Berechnung der Anzahl der Mikrozustände:

$$\sigma(E) = \int d\vec{q}d\vec{p} \delta(E - H(\vec{q}, \vec{p}))$$

- Problem: Überabzählbar unendliche viele Mikrozustände
- Annahme:

$$\Omega(E) = \frac{\sigma(E)}{\sigma_0}$$

$\sigma_0$ : Proportionalitätskonstante

- Eingeschlossenes Phasenraumvolumen

$$\omega(E) = \int_{H(\vec{q}, \vec{p}) \leq E} d\vec{q}d\vec{p} = \int d\vec{q}d\vec{p} \Theta(E - H(\vec{q}, \vec{p}))$$

- Satz von Cavalieri

$$\sigma(E) = \frac{d\omega}{dE}$$

Somit

$$\Omega(E) = \frac{1}{\sigma_0} \frac{d\omega}{dE} = \frac{1}{\sigma_0} \frac{d}{dE} \int d\vec{q}d\vec{p} \Theta(E - H(\vec{q}, \vec{p}))$$

- Ideales Gas:

Thermodynamik, Seite 38:

- Leite Zustandsgleichungen phänomenologisch her
- Nimm 1. Hauptsatz
- Löse nach  $dS$  und integriere

Statistische Physik:

- Hamiltonian:

$$H(q_i, p_i) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}$$

- Integration über  $q$  trivial:  $V^N$
- Integration über  $p$ :  $3N$ -dimensionale Kugel
- Entropie:  $S = k \log \Omega$ , Gl. (28)
- Ergibt (makroskopische) Zustandsgleichungen aus (mikroskopischem) Hamiltonian

#### 9.4.1 Gibbs'sches Paradoxon (1887)

Umformulierung von Gl. (28)

$$S(E, V, N) = Nk \left[ \frac{3}{2} + \log \left( \frac{1}{\tilde{\sigma}} \frac{V}{N} N \left( \frac{4\pi m}{3} \left( \frac{E}{N} \right)^{\frac{3}{2}} \right) \right) \right]$$

Gl. (28) kann nicht richtig sein.

- Die Entropie ist (muss) extensiv (sein)
- Mit  $E/N$  der Energie pro Teilchen,  $V/N$  dem Volumen pro Teilchen ist Entropie in Gl. (28) nicht extensiv.
- Hier dürfen Sie wieder verwirrt sein. Oder sieht jemand einen Fehler in den obigen Rechnungen ?

Gibbs'sches Paradoxon

- Betrachte abgeschlossenes System mit zwei Teilsystemen  $A$  &  $B$ ,  $T_A = T_B = T$ ,  $p_A = p_B$
- Druck und Temperatur identisch
- Unterschiedliche Gase in  $A$  &  $B$

- Entropie

$$S_{total}^{vor} = S_A(T, V_A, N_A) + S_B(T, V_B, N_B)$$

- Entferne Trennwand

$$S_{total}^{nach} = S_A(T, V_A + V_B, N_A) + S_B(T, V_A + V_B, N_B)$$

- Mit

$$S = Nk \left( \frac{3}{2} + \log \frac{V}{\tilde{\sigma}} (2\pi mkT)^{2/3} \right) = \frac{3}{2} Nk + Nk \log V + \text{const.}$$

ist Mischungsentropie

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{misch}} &= S_{\text{total}}^{\text{nach}} - S_{\text{total}}^{\text{vor}} \\ &= N_A k \log(V_A + V_B) + N_B k \log(V_A + V_B) - N_A k \log V_A - N_B k \log V_B \\ \Delta S_{\text{misch}} &= N_A k \log \left( \frac{V_A + V_B}{V_A} \right) + N_B k \log \left( \frac{V_A + V_B}{V_B} \right) > 0 \end{aligned} \quad (29)$$

Verwende nun identische Gase

$$S_{total}^{\text{nach}} = S(T, V_A + V_B, N_A + N_B)$$

Führt wiederum auf Gl. (29), Zunahme der Entropie

- Das kann aber nicht sein ! Zustände physikalisch nicht unterscheidbar

Makroskopisch findet kein Prozess statt

Herausziehen der Trennwand ist reversibler Prozess:  $\Delta S = 0$

Was ist falsch ?

- Klassisch sind Teilchen unterscheidbar, individuell, "anmalbar" und damit durchnummerierbar.

Die durchnummerierten Teilchen beider Seiten verteilen sich irreversibel über das gesamte Volumen, Entropie nimmt zu

Quantenmechanische identische Teilchen sind ununterscheidbar

- Lösung

Es gibt  $N!$  Möglichkeiten  $N$  identische Teilchen anzuordnen  $\implies$  Teile Zustandssumme durch  $N!$

$$\Omega(E, V, N) = \frac{1}{N!} \frac{\sigma(E, V, N)}{\sigma_0}$$

Ergibt für das ideale Gas:

$$S(E, V, N) = Nk \left[ \frac{3}{2} + \log \left( \frac{V}{\bar{\sigma}} \left( \frac{4\pi m E}{3N} \right)^{\frac{3}{2}} \right) \right] - k \underbrace{\log N!}_{\approx N \log N - N}$$

und damit

$$S(E, V, N) = Nk \left[ \frac{5}{2} + \log \left( \frac{V}{N\bar{\sigma}} \left( \frac{4\pi m E}{3N} \right)^{\frac{3}{2}} \right) \right] \quad (30)$$

- Unterschiedliche Gase

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{misch}} &= N_A k \log \left( \frac{V_A + V_B}{N_A} \right) + N_B k \log \left( \frac{V_A + V_B}{N_B} \right) - N_A k \log \left( \frac{V_A}{N_A} \right) - N_B k \log \left( \frac{V_B}{N_B} \right) \\ &= N_A k \log \left( \frac{V_A + V_B}{N_A} \frac{N_A}{V_A} \right) + N_B k \log \left( \frac{V_A + V_B}{N_B} \frac{N_B}{V_B} \right) \end{aligned}$$

Gl. (29) bleibt unverändert  $\Delta S_{\text{misch}} > 0$

- Identische Gase

$$\Delta S_{\text{misch}} = (N_A + N_B) k \log \left( \frac{V_A + V_B}{N_A + N_B} \right) - N_A k \log \left( \frac{V_A}{N_A} \right) - N_B k \log \left( \frac{V_B}{N_B} \right) = 0$$

da

$$\frac{V_A + V_B}{N_A + N_B} = \frac{V_A}{N_A} = \frac{V_B}{N_B}$$

Druck ändert sich nicht

Merke: Gibbs'scher Korrekturfaktor  $\frac{1}{N!}$  von 1878

- korrigiert Widersprüche einer konsequent klassischen Statistischen Physik
- berücksichtigt die Ununterscheidbarkeit identischer quantenmechanischer Teilchen

### 9.4.2 Quantenmechanische Berechnung

- Ideales Gas: Keine Wechselwirkung  
Schrödinger Gleichung

$$H\psi(x_1, \dots, x_n) = E\psi(x_1, \dots, x_n)$$

vereinfacht sich zu

$$H = \sum_{i=1}^N h_i(x_i)$$

Aus Lösung von 1-Teilchen Schrödinger-Gleichung

$$h_i(x_i)\phi_i(x_i) = \epsilon_i\phi_i(x_i)$$

ergibt sich  $N$ -Teilchen Wellenfunktion durch Produktansatz<sup>3</sup>

$$\psi(x_1, \dots, x_n) = \prod_{i=1}^N \phi_i(x_i)$$

- Dieser löst die  $N$ -Teilchen Schrödinger-Gleichung

$$H\psi = \left( \sum_k h_k \right) \prod_i \phi_i = \left( \sum_k \epsilon_k \right) \prod_i \phi_i = E \prod_i \phi_i = E\psi$$

mit Gesamtenergie  $E = \sum_i \epsilon_i$

- Beispiel  $N = 2$

$$(h_1 + h_2)\phi_1\phi_2 = \underbrace{h_1\phi_1}_{=\epsilon_1\phi_1}\phi_2 + \phi_1\underbrace{h_2\phi_2}_{=\epsilon_2\phi_2} = (\epsilon_1 + \epsilon_2)\phi_1\phi_2 = E\phi_1\phi_2$$

Ideales Gas:

- Volumen sei dreidimensionaler Kasten mit Kantenlänge  $L$

---

<sup>3</sup>Kap. 12 Quantengase wird zeigen, dass dies nicht richtig ist

- Ein-Teilchen Wellenfunktion

$$\psi_{n_x, n_y, n_z} = A \sin k_x x \sin k_y y \sin k_z z = A \sin \frac{n_x \pi x}{L} \sin \frac{n_y \pi y}{L} \sin \frac{n_z \pi z}{L} \quad n_x, n_y, n_z = 1, 2, \dots$$

- Impulseigenwerte pro Richtung

$$p_i = \frac{\hbar}{2L} n_i$$

- Ein-Teilchen Energie:

$$\epsilon_{n_x, n_y, n_z} = \frac{(\hbar k)^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \frac{h^2}{8mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

- Gesamtenergie:

$$E = \frac{h^2}{8mL^2} \sum_{i=1}^{3N} n_i^2$$

Das ist für  $N \gg 1$  wieder eine Kugel, jetzt mit Radius:

$$R = \sqrt{8mEL^2/h^2}$$

- In analoger Rechnung zu oben ergibt sich:

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

Beachte:

- Quantenmechanischer Zustand auf klassischen Phasenraum übertragen braucht ein Volumen  $h^3$ . Unschärferelation.
- Unterschied zum klassischen Fall: Wir zählen Zustände ab, damit entfällt das (klassische<sup>4</sup>) Problem mit  $\sigma_0$ ,  $\omega(E, V, N)$  ist dimensionslos

- Zustandssumme

$$\Omega(E, V, N) = \left( \frac{V}{h^3} \right)^N \frac{(2\pi mE)^{3N/2}}{\Gamma(3N/2)}$$

Hier braucht man technisch  $E \leq E_r \leq E + \Delta E$

---

<sup>4</sup>Wortspielverdacht !

- Stirling-Näherung für  $\Gamma(3N/2)$
- Gibbs-Korrektur  $\frac{1}{N!}$  per Hand, Stirling-Näherung
- Und schließlich

$$S(E, V, N) = Nk \left[ \frac{5}{2} + \log \left( \frac{V}{Nh^3} \left( \frac{4\pi m E}{3N} \right)^{\frac{3}{2}} \right) \right] \quad (31)$$

- Proportionalitätskonstante  $\tilde{\sigma}$  in Gl. (30) ersetzt durch Volumen der Phasenraumzelle  $h^3$   
Gibbs-Korrektur immer noch per Hand, wird erst in Kap. 12 Quantengase gelöst

Zustandssumme revisited, klassischer Limes

7. Week  
15

- Erinnere

$$\sigma(E) = \int d\vec{q}d\vec{p} \delta(E - H(\vec{q}, \vec{p}))$$

- Damit Zustandssumme

$$\Omega(E) = \frac{\sigma(E)}{\sigma_0}$$

Eine Zustandssumme sollte als Anzahl dimensionslos sein.

- Das kriegen wir jetzt geschenkt

$$\Omega(E) = \frac{\sigma(E)}{N! h^{3N}}$$

Das bleibt auch im klassischen Limes so

- $N!$  aus Ununterscheidbarkeit der Teilchen, solange sie ununterscheidbar sind
- $h^{3N}$  aus Phasenraumzelle
- Für sonstige quantenmechanische Effekte gibt es einen klassischen Limes, siehe Kap. 11.4

- Betrachte thermische de Broglie-Wellenlänge:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}$$

Bedeutung: Mittlere Ortsunschärfe, die zur mittleren Energie  $\bar{\epsilon}_{kin} = \frac{3}{2}kT$ , also zum mittleren Impuls  $|\vec{p}| = \sqrt{2m\bar{\epsilon}_{kin}}$  gehört

Damit wird Gl. (31) mit Volumen pro Teilchen  $v = \frac{V}{N}$  zu

$$S(E, V, N) = Nk \left[ \frac{5}{2} + \log \left( \frac{v}{\lambda^3} \right) \right]$$

- Gültigkeitsbereich der klassischen Näherung

$$\frac{v}{\lambda^3} \gg 1 \quad \text{Mittleres Volumen pro Teilchen} \gg \text{Unschärfevolumen}$$

- geringe Dichten
- hohe Temperaturen
- große Massen

Beispiele:

- Gasförmiges Neon bei  $100^\circ K$ :  $v/\lambda^3 \sim 10^6$
- Elektronen im metallischen Leiter bei  $300^\circ K$ :  $v/\lambda^3 \sim 10^{-3}$

## 9.5 Shannon-Information

- Shannon (1948) untersuchte die Information, die man in einem verrauschten "Kanal" übermitteln kann. Er führte das "Bit" ein
- Wieviele Bits sind nötig, um eine bestimmte Information zu übertragen ?
- Zentrale Größe, die Shannon-Information oder Entropie:

$$I = - \sum_{i=1}^N p_i \log p_i$$



Motivation:

- Betrachte Schachbrett, 64 Felder, eine Figur
- Frage: Wo ist die Figur ?  $p_i = \frac{1}{64}$
- Effizienteste Strategie:
  - Halbiere Schachfeld in rechts/links
  - Frage: Ist Figur links ?  $\tilde{p}_i = \frac{1}{32}$
  - Je nach Antwort, halbiere rechte oder linke Hälfte
  - Frage: Ist Figur oben ?  $\hat{p}_i = \frac{1}{16}$
  - Und so weiter ...
  - Nach 6. Frage:  $\bar{p}_i = 1$

Aus anfänglicher Wahrscheinlichkeit – und damit Unsicherheit –  $p_i$  wird nach  $n$  Fragen Sicherheit,  $\bar{p}_i = 1$

Die am Anfang fehlende oder am Ende gewonnene Information ist

$$2^n p_i = 1$$

- Definiere Information

$$I_i := n = -\log_2 p_i$$

Die mittlere Information ist

$$I = \sum_i p_i I_i = -\sum_i p_i \log_2 p_i$$

Beispiele:

- Würfel

$$p_i = \frac{1}{6}$$

damit

$$I = - \sum_{i=1}^6 \frac{1}{6} \log \frac{1}{6} = \log 6$$

Betrachte manipulierten Würfel, der immer eine 6 liefert

$$I = 0 \quad \text{wegen } 0 \log 0 = 0 \text{ mit Satz von l'Hospital, } 1 \log 1 = 0$$

Bedeutung: Shannon-Information = Maß für Unwissenheit vor der Messung bzw. Neuigkeitswert (Unwissenheitsreduktion) nach der Messung<sup>5</sup>

- Für mikrokanonisches System gilt für Wahrscheinlichkeit der Mikrozustände  $r$

$$p_r = \frac{1}{\Omega}$$

damit Information

$$I = - \sum_i \frac{1}{\Omega} \log \frac{1}{\Omega} = \log \Omega$$

Zusammenhang Information  $I$  und Entropie  $S$

- Betrachte  $N$  Teilchen, die mit Wahrscheinlichkeit  $p_i = n_i/N$  in  $M$  unterschiedlichen Zuständen sind

$$\sum_{i=1}^M n_i = N$$

- Ziel: Drücke  $S = k \log \Omega$  direkt durch die  $p_i$  aus
- Gegeben die Besetzungszahlen  $n_i$ , ist die mikrokanonische Zustandssumme

$$\Omega(n_1, n_2, \dots, n_M) = \frac{N!}{\prod_i n_i!}$$

---

<sup>5</sup>Ich hoffe, dass diese Vorlesung nicht zu nieder-entropisch ist :-)

- Mit Stirling  $\log n! \approx n \log n - n$  folgt:

$$\begin{aligned}
 \frac{S}{k} &= N \log N - N - \sum_i n_i \log n_i + \underbrace{\sum_i n_i}_{=N} \\
 &= N \log N - N \sum_i p_i \log N p_i \\
 &= N \log N - N \log N \underbrace{\sum_i p_i}_{=1} - N \sum_i p_i \log p_i = -N \sum_i p_i \log p_i
 \end{aligned}$$

Damit ist die Entropie

$$S = -kN \sum_i p_i \log p_i \quad (32)$$

Statistische Mechanik als Anwendung der Informationstheorie

Eigenschaften:

- Es gilt  $I \geq 0$ .
- Extremfall:

$$I = 0, \text{ wenn } p_i = \delta_{i i_0}$$

Kenntnis über Mikrozustand (und Makrozustand) nimmt bei Messung nicht zu, wenn sich Mikrozustand mit Sicherheit in einem bestimmten, bekannten Zustand befindet.

- Die Funktion  $f(x) = -x \log x$  ist konkav

$$f\left(\sum_i \mu_i x_i\right) \geq \sum_i \mu_i f(x_i) \quad \text{für } 0 \leq \mu_i \leq 1, \quad \sum_i \mu_i = 1$$

Ferner:

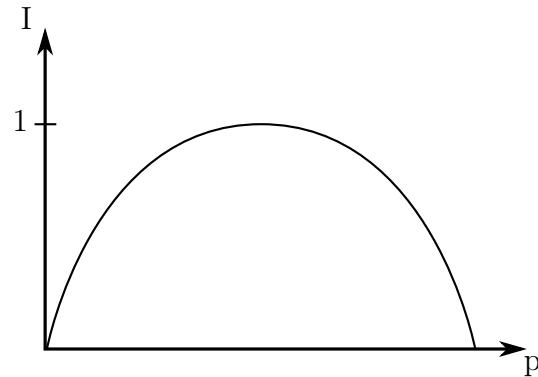
$$f(0) = f(1) = 0$$

Sehr seltene und sehr häufige Ereignisse tragen wenig zur mittleren Information bei

- Sehr seltene, weil sie selten sind

– Sehr häufige, weil Informationsgehalt gering

- Münzwurf



- Quantenmechanik:

–  $p_i$  Wahrscheinlichkeit für gemischten Zustand

– Dichtematrix

$$\rho = \sum_i p_i |i\rangle\langle i|$$

– Information:

$$I = -\text{Sp } \rho \log \rho$$

- Information einer kontinuierlichen Wahrscheinlichkeitsverteilung  $p(x)$  ist unendlich.

8. Woche

Sei  $p_i = p(x_i)\Delta x$

$$\begin{aligned}
 I &= -\sum_i p_i \log p_i = -\sum_i p(x_i)\Delta x \log (p(x_i)\Delta x) \\
 &= -\sum_i p(x_i)\Delta x \log p(x_i) - \sum_i p(x_i)\Delta x \log \Delta x \\
 \Delta x &\rightarrow dx \rightarrow 0, \quad \sum \Delta x \rightarrow \int dx \\
 I &= -\int p(x) \log p(x) dx - \log dx \underbrace{\int p(x) dx}_{=1} \rightarrow \infty
 \end{aligned}$$

Macht Sinn, da jede Realisierung einer kontinuierlichen Wahrscheinlichkeitsverteilung unendlich unwahrscheinlich ist<sup>6</sup>

Gilt in der klassischen Mechanik. Erst natürliche Beschränkung auf Phasenraumzelle  $h^{3N}$  durch die Quantenmechanik liefert vernünftige Definition

- Für kontinuierliche Verteilungen, betrachte differentielle Entropie

$$h = -\int p(x) \log p(x)$$

Hat aber keine so schönen Eigenschaften:

- nicht skalierungsinvariant, macht zwar für gegebene skalierbare Verteilung Sinn, aber Vergleich verschiedener Verteilungen schwierig
- Kann negativ werden

Landauer-Prinzip (1961)

- Thermodynamische Entropie hatte was mit Wärme zu tun.
- Findet sich das in der statistischen Informations-Definition wieder ?
- Ja ! Landauer-Prinzip

Das Löschen eines Bits an Information führt zur Abgabe von Wärme

$$Q = kT \log 2$$

Experimentelle Bestätigung: 2012, der Drops ist nicht gelutscht

---

<sup>6</sup>Siehe Douglas Adams "Per Anhalter durch die Galaxis": Der unendliche Unwahrscheinlichkeitsdrive.

- Gibt theoretische Untergrenze für Verlustleistung von Computern
- Gilt nicht für Quantencomputer ...

## 9.6 Prinzip der maximalen Entropie

Jaynes (1957)

- Generell gilt für eine Wahrscheinlichkeitsverteilung notwendiger Weise nur die Eigenschaft:

$$\sum_{i=1}^N p_i = 1$$

Andere Eigenschaften, z.B.  $\langle x \rangle = \mu$ ,  $Var(x) = \sigma^2$  zeichnen bestimmte Verteilungen aus

- Möchte man zusätzliche Eigenschaften haben, sollten auch wirklich nur diese Eigenschaften einbezogen werden.
- Anders formuliert: Jenseits der zusätzlichen Eigenschaften sollte die Verteilung maximal überraschend, i.e. maximal-entropisch sein
- Führt auf "Optimierung unter Nebenbedingungen" und damit Lagrange-Multiplikatoren

Beispiel 1:

- Betrachte Würfel. Wir wissen nur  $\sum_{i=1}^6 p_i = 1$
- Führt auf

$$\frac{\partial}{\partial p_j} \left( - \sum_i p_i \log p_i - \lambda \sum_i p_i \right) = 0$$

Ergebnis:

$$- \log p_j - 1 - \lambda = 0 \quad \implies \quad p_j = e^{-1-\lambda}$$

- $\lambda$  ergibt sich aus Normierung  $\sum_{i=1}^6 p_i = 1$

$$\implies \quad p_i = \frac{1}{6}$$

Beispiel 2:

- Betrachte die Ereignisse, bei denen nach  $N$  Würfeln die Summe der Augenzahlen  $a_i$  gerade einer vorgegebenen Zahl  $A$  entspricht

$$A = \sum_i n_i a_i = N \sum_i p_i a_i$$

bzw. für die mittlere Augenzahl  $\langle a \rangle$  gilt:

$$\langle a \rangle = \frac{A}{N}$$

- Dies gibt weitere Nebenbedingung

$$\sum_i p_i a_i = \langle a \rangle$$

Lagrange-Multiplikatoren Ansatz:

$$\frac{\partial}{\partial p_j} \left( - \sum_i p_i \log p_i - \lambda_1 \sum_i p_i - \lambda_2 \sum_i p_i a_i \right) = 0$$

- Ergibt

$$- \log p_j - 1 - \lambda_1 - \lambda_2 a_j = 0$$

oder

$$p_j = e^{-1-\lambda_1-\lambda_2 a_j}, \quad p_j \propto e^{-\lambda_2 a_j}$$

eine Exponential-Verteilung

$$p_j = \frac{e^{-\lambda_2 a_j}}{Z}$$

mit Normierung

$$Z = \sum_i e^{-\lambda_2 a_i}$$

”Z” wie Zustandssumme

Bezug zur Statistischen Physik

- Sei nun

$$a_i \rightarrow \epsilon_i \quad \text{Energieniveaus}$$

$$A \rightarrow E = \sum_i n_i \epsilon_i = N \langle \epsilon \rangle = \text{const.} \quad \text{Gesamtenergie}$$

$$N = \sum_i n_i = \text{const.} \quad \text{Teilchenanzahl}$$

- Zentrales Ergebnis der Statistischen Mechanik: Besetzungswahrscheinlichkeiten  $p_i$  der Energieniveaus  $\epsilon_i$

$$p_i = \frac{e^{-\lambda_2 \epsilon_i}}{Z}, \quad Z = \sum_i e^{-\lambda_2 \epsilon_i}$$

- Bestimmung von  $\lambda_2$

Mit Gl. (32)

$$\begin{aligned} S &= -kN \sum_i p_i \log p_i = -kN \sum_i p_i (-\lambda_2 \epsilon_i - \log Z) \\ &= k\lambda_2 E + kN \sum_i p_i \log Z = k\lambda_2 E + kN \log Z \end{aligned}$$

Mit

$$\left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} = \frac{1}{T} = k\lambda_2$$

erhalten wir

$$\lambda_2 = \beta = \frac{1}{kT}$$

und somit die Boltzmann-Verteilung für die Wahrscheinlichkeit der Besetzung der Energieniveaus:

$$p_i = \frac{e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}}{Z} = \frac{e^{-\beta \epsilon_i}}{Z}, \quad Z = \sum_i e^{-\beta \epsilon_i} \quad (33)$$

Merke:

- Im mikrokanonischen System  $(E, V, N)$  sind alle Mikrozustände  $r$ :  $(x_1, \dots, x_N, p_1, \dots, p_N)$  mit Energie  $E$  gleich wahrscheinlich

$$p_r = \frac{1}{\Omega} = \text{const.}$$



- Die Energien  $\epsilon_i$  der einzelnen Teilchen  $i$  sind aber unterschiedlich.
- Die Besetzungswahrscheinlichkeit  $p_i = n_i/N$  der Energieniveaus ist durch den Boltzmann-Faktor

$$p_i \propto e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}$$

gegeben

Prinzip der maximalen Entropie hat in vielen Bereichen der Datenanalyse und Modellbildung Anwendung, wenn es um "vorurteilsfreie" maximal-entropische Ansätze geht

Prinzip der maximalen Entropie für kontinuierliche Verteilungen, Variationsrechnung

- Bei gegebener Varianz maximiert Gaußverteilung die differentielle Entropie für alle  $p(x)$  mit Träger  $(-\infty, \infty)$ . Sie ist die "zufälligste" aller Verteilungen.
- Für kompakten Träger ist es die Gleichverteilung

## 9.7 3. Hauptsatz revisited

Frage: Wie verhalten sich Systeme bei kleinen Werten der inneren Energie ?

- Quantenmechanische Systeme haben üblicherweise genau einen Zustand mit niedrigst möglicher Energie  $E_0$ , den Grundzustand.
- Im Grenzfall gilt somit

$$\Omega(E) = 1 \quad \text{für } E \rightarrow E_0$$

und damit

$$S(E) = k \log \Omega(E) = 0 \quad \text{für } E \rightarrow E_0 \quad (34)$$

- Erinnere Zustandssumme des idealen Gases

$$\Omega(E) \propto \left( \frac{E}{N} \right)^{3N/2}$$

Dieses gilt verallgemeinert für viele Systeme, mit  $f$  den Freiheitsgraden des Systems,  $\gamma$  den inneren Freiheitsgraden der Teilchen, z.B. Rotations- oder Vibrationsfreiheitsgrade von Molekülen, siehe Kap. 11.3

$$\Omega(E) \propto \left(\frac{E}{f}\right)^{\gamma f}$$

- Für Anregung von Freiheitsgraden steht die Energie  $E - E_0$  zur Verfügung  
Ergibt für die Zustandssumme:

$$\Omega(E) \propto (E - E_0)^{\gamma f}$$

Es folgt:

$$\frac{1}{T} := \frac{\partial S(E)}{\partial E} = k \frac{\partial \log \Omega(E)}{\partial E} = k \gamma f \frac{\partial \log(E - E_0)}{\partial E} \propto \frac{\gamma f}{E - E_0} \xrightarrow{E \rightarrow E_0} \infty$$

Daher bedeutet  $E \rightarrow E_0$  soviel wie  $T \rightarrow 0$

- Physikalische Bedeutung der Temperatur:

$$T \propto \frac{E - E_0}{\gamma f} \tag{35}$$

Temperatur: Verfügbare Energie pro Freiheitsgrad

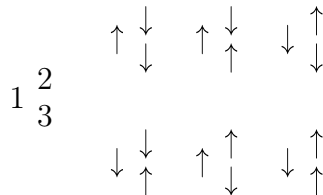
- Aus Gln. (34, 35) folgt der 3. Hauptsatz:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T) = 0$$

Aber beachte: Frustrierte Zustände

- Betrachte System aus drei Spins mit jeweils paar-weise negativer Kopplung  
Hamiltonian:

$$H = s_1 s_2 + s_2 s_3 + s_3 s_1$$



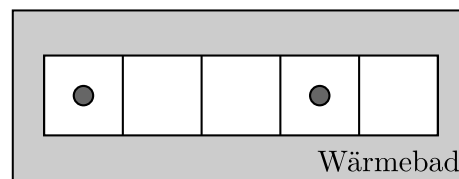
- Alle sechs Zustände sind gleich wahrscheinlich

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T) = k \log 6$$

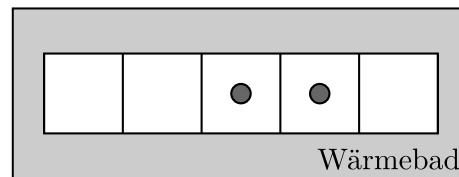
## 9.8 Entropische Kräfte revisited

Erinnere: Freie Energie  $F = U - TS$ , isothermisches System im Wärmebad

- Minimierung der Energie gegen Maximierung der Entropie, widerstrebende Kräfte
- Betrachte Aggregationsmodell von zwei ununterscheidbaren Teilchen in Volumen mit  $N$  Gitterzellen



Monomer



Dimer

- Dimer sei mit Bindungsenergie  $U_D = -\epsilon$  energetisch begünstigt
- Vergleiche freie Energie für Dimer mit der für zwei Monomere
- Pure Energieminimierung würde Dimer bevorzugen.
- Aber: Monomerzustand hat mehr mögliche Positionen  $\implies$  entropisch bevorzugt
- Energie zur "Überstimmung" von Bindungsenergie  $\epsilon$  kommt aus Wärmebad

Betrachte Dimer

- Es gibt  $N - 1$  Positionen für den Dimer, Bindungsenergie  $U_D = -\epsilon$
- Damit freie Energie:

$$F_D = U_D - TS_D = -\epsilon - kT \log(N - 1) \approx -\epsilon - kT \log N$$

Betrachte Monomer

- Anzahl der Mikrozustände:

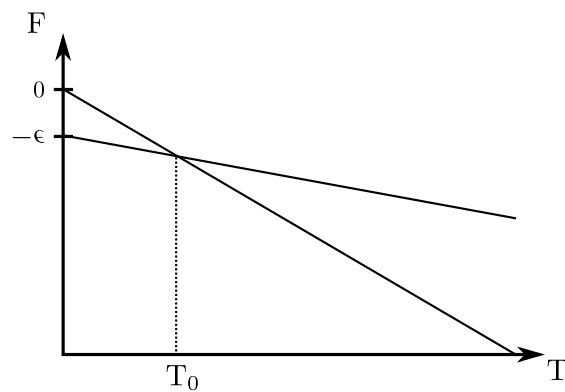
$$\Omega_M = \Omega_{total} - \Omega_D = \frac{N!}{2!(N-2)!} - (N-1) = \frac{N(N-1)}{2} - (N-1)$$

- Mit

$$\frac{N(N-1)}{2} - (N-1) = \left(\frac{N}{2} - 1\right)(N-1)$$

Freie Energie:

$$F_M = \underbrace{U_M}_{=0} - TS_M = -kT \log \left[ \left(\frac{N}{2} - 1\right)(N-1) \right] \approx -kT \log \frac{N^2}{2}$$



- Stabilerer Zustand: Der mit der kleineren Freien Energie

- Bei niedriger Temperatur Dimer, bei hoher Monomer, bei  $T_0$  mit  $F_D = F_M$  gleich stabil.

$$\begin{aligned}
 -\epsilon - kT_0 \log(N-1) &= -kT_0 \log \left[ \left( \frac{N}{2} - 1 \right) (N-1) \right] \\
 \epsilon &= kT_0 \log \left( \frac{N}{2} - 1 \right) \\
 T_0 &\approx \frac{\epsilon}{k \log(N/2)}
 \end{aligned}$$

#### Lessons learned

- Statistische Entropie drückt Unwissenheit über Mikrozustand aus
- Verbindung von statistischer und thermodynamischer Entropie
- Entropie des ideales Gases in drei Schritten
  - Klassisch
  - Gibbs-Korrektur  $N!$  aus Mischungsentropie
  - Quantenmechanisch: Richtiger Normierungsfaktor  $h^{3N}$   
Gibbs-Korrektur immer noch per Hand, Kap. 12
  - Unzulänglichkeit der rein klassischen Statistischen Physik
- Verbindung zur Shannon'schen Informationstheorie
- Prinzip der maximalen Entropie, Boltzmann-Verteilung der Besetzungszahlen
- Verständnis des 3. Hauptsatzes
- Freie Energie und entropische Kräfte

8. Week  
15

## 10 Gesamtheiten

Auch als Ensemble bezeichnet.

Big picture: In der Thermodynamik hatten wir in Kap. 6 Thermodynamische Potentiale basierend auf makroskopischen Zustandsvariablen eingeführt

- Abgeschlossene Systeme:  
Innere Energie:  $U(S, V, N)$   
Entropie:  $S(T, V, N)$
- Geschlossene Systeme im Wärmebad  
Freie Energie:  $F(T, V, N)$
- Offene Systeme im Wärme- und Teilchenbad  
Großkanonisches Potential  $\Phi(T, V, \mu)$

Jetzt: Blick darauf aus mikroskopischer Sicht.

Ausgangspunkt:

- Grundpostulat der Statistischen Mechanik: Im abgeschlossenen System sind alle Mikrozustände mit der Energie  $E$  gleich wahrscheinlich.  
 $\implies$  Zustandssumme ergab sich durch einfaches Abzählen der Mikrozustände
- In nicht abgeschlossenen Systemen treten Mikrozustände mit unterschiedlicher Energie auf. Mikrozustände sind nicht gleich wahrscheinlich.  
 $\implies$  Zustandssumme muss dies durch eine Gewichtsfunktion  $\rho(q, p)$  berücksichtigen.

## 10.1 Ergodenhypothese

- Will man den Erwartungswert  $\langle f \rangle$  einer Größe  $f$  eines thermodynamischen Systems bestimmen, so ist der natürliche Ansatz das Zeit-Mittel :

$$\langle f \rangle_Z = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt f(q(t), p(t)) \quad (36)$$

Auf Grund der Komplexität der Dynamik nicht realistisch auszurechnen

- Aber: Die Dynamik des Systems induziert eine Dichte  $\rho(q, p)$  im Phasenraum  
Damit sollte sich der Erwartungswert  $\langle f \rangle$  auch durch das Schar-Mittel oder Ensemble-Mittel mit Phasenraumdichte  $\rho(q, p)$  bestimmen lassen:

$$\langle f \rangle_S = \int \frac{dqdp}{h^{3N}} \rho(q, p) f(q, p) \quad (37)$$

- Intuition:  
Schar-Mittel mittelt über viele "Kopien" des makroskopischen Systems, die jeweils in einem bestimmten Mikrozustand gemäß der Zeitentwicklung sind.
- Ergodenhypothese besagt

$$\langle f \rangle_S = \langle f \rangle_Z$$

Anschauung:

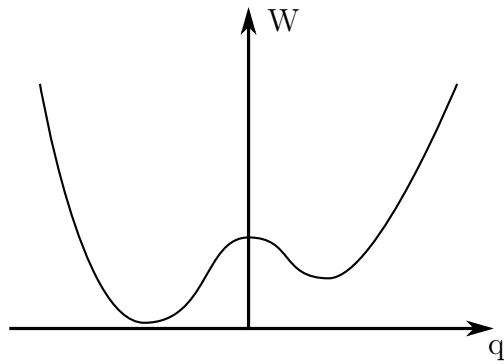
- $N$ -maliges würfeln mit einem Würfel, Zeitmittel, sollte statistisch das selbe ergeben wie einmaliges Würfeln mit  $N$  Würfeln, Scharmittel

Wann gilt Ergodenhypothese ?

- Boltzmann (1887): Jede Trajektorie geht durch jeden erlaubten Punkt des Phasenraums
- Erwies sich als zu streng.
- Quasi-Ergodenhypothese: Jede Trajektorie, abgesehen von einer Menge vom Maß Null, kommt jedem erlaubten Punkt des Phasenraumes beliebig nahe  
Anschaulich machen am Torus, koinzident, inkoinzident, generisch

Die zwei typischen Ausnahmen:

- Abhängigkeit von den Anfangsbedingungen im Doppelmulden-Potential



W=E, E einzeichnen

Wird bei Phasenübergängen Kap. 14 relevant

- Algebraisch langsame Dynamik

- Typische Dynamik des Mischens:

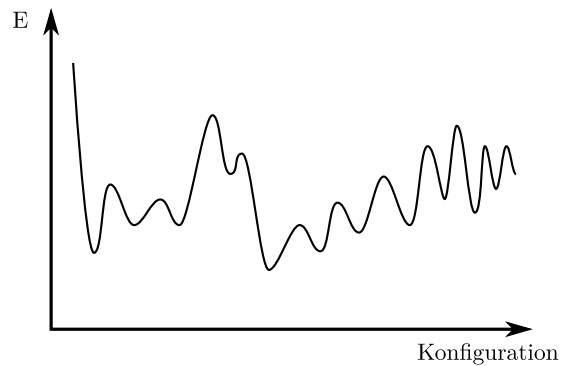
$$\langle x(t) x(t - \tau) \rangle \sim e^{-\lambda \tau}$$

Exponentiell: Immer schnell

- Langsam: Algebraisches Mischen, speziell in Nicht-Gleichgewichts Systemen:

$$\langle x(t) x(t - \tau) \rangle \sim \tau^{-\alpha}$$

Beispiele: Gläser, komplizierte Energie-Landschaft





Zurück zur Statistischen Mechanik

- Zeitmittel viel zu kompliziert zum expliziten Ausrechnen
- $\rho$  in Scharmittel i.a. auch zu kompliziert zum explizierten Ausrechnen
- Aber, Ergodenhypothese sagt, dass es die Dichte  $\rho$  gibt
- Es wird sich zeigen, dass die Zustandssumme die zentrale Größe ist

Das Programm im folgenden

- Betrachte drei verschiedene physikalische Situationen
- Leite Zustandssummen her
- Einmal physikalisch
- Einmal unter Anwendung der Methode der maximalen Entropie
- Rechne alles aus fürs ideale Gas

## 10.2 Mikrokanonische Gesamtheit

- Betrachte abgeschlossenes System
- Volumen und Teilchenzahl sind fest, Energie auf kleines Intervall  $[E, E + \Delta]$  beschränkt

Physikalische Herleitung

- Grundpostulat: Alle Mikrozustände mit gleicher Energie sind gleich wahrscheinlich
- Zustandssumme:

$$\Omega(E, V, N) = \text{Anzahl aller zugänglichen Mikrozustände } r \text{ mit } E \leq E_r \leq E + \Delta$$

- Boltzmann-Faktor  $e^{-\beta\epsilon_i}$  gibt Wahrscheinlichkeit für Vorliegen eines Teilchens mit Energie  $\epsilon_i$ , siehe Gl. (33)
- Entropie:

$$S(E, V, N) = k \log \Omega(E, V, N)$$

- Alles weitere für ideales Gas folgt wie oben

Prinzip der maximalen Entropie:

- Einzige Nebenbedingung an  $p_i$ :  $\sum_i p_i = 1$

$$\frac{\partial}{\partial p_j} \left( -\sum_i p_i \log p_i - \lambda \sum_i p_i \right) = 0$$

ergibt

$$-\log p_i - 1 - \lambda = 0 \quad \rightarrow \quad p_i = e^{-1-\lambda} = \frac{1}{\Omega}$$

9. Woche

### 10.3 Kanonische Gesamtheit

- Mikrokanonische Gesamtheit war über vorgegebene Energie in abgeschlossenem System definiert
- Jedes beliebige System kann unter Aufnahme einer hinreichend großen Umgebung in ein mikrokanonisches verwandelt werden
- Aber: Rechnungen in der mikrokanonischen Gesamtheit sind oft schwierig
- Ferner: Umgebung interessiert in der Regel nicht.
- In Praxis oft Temperatur vorgegeben.
- Betrachte sehr großes Wärmebad  $B$ , in das System  $S$  eingebettet ist. Erlaubt Energieaustausch
- Erinnere freie Energie  $F$  mit natürlichen Variablen  $(T, V, N)$

Berechnung der Wahrscheinlichkeitsverteilung der Mikrozustände  $r$

- Im Gesamtsystem gilt

$$E_S + E_B = E = \text{const.}$$

Bad groß gegen System:

$$\frac{E_S}{E} = 1 - \frac{E_B}{E} \ll 1$$

Da  $E_S, E_B \neq \text{const.}$ , kann System  $S$  Mikrozustände  $r$  mit unterschiedlichen Energien  $E_r$  annehmen.

- Frage: Wahrscheinlichkeit  $p_r$  für einen Mikrozustand  $r$  mit Energie  $E_r$  ?  
 $p_r \propto \#$  Mikrozustände in Gesamtsystem  $S$  &  $B$ , für die  $S$  in Mikrozustand  $r$  mit  $E_r$

Da Mikrozustand  $r$  in  $S$  ein bestimmter ist:

Wahrscheinlichkeit  $p_r$  für Mikrozustand mit  $E_r$  im System  $S$ :

$$p_r \propto \Omega_B(E - E_r)$$

Da  $E_r \ll E \approx E_B$  und  $\log \Omega_B$  extensiv, Taylorentwicklung von  $\log \Omega_B$

$$\log \Omega_B(E - E_r) \approx \log \Omega_B(E) - \underbrace{\frac{\partial \log \Omega_B(E)}{\partial E}}_{=\beta} E_r + \dots$$

mit

$$\beta = \frac{1}{kT} = \frac{1}{k} \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{\partial \log \Omega(E)}{\partial E} \approx \frac{\partial \log \Omega_B(E)}{\partial E}$$

- Damit

$$p_r \propto \Omega_B(E - E_r) \approx \Omega_B(E) e^{-\beta E_r}$$

Ergibt

$p_r = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_r} \quad \text{Boltzmann-Faktor}$ $Z = \sum_r e^{-\beta E_r} \quad \text{Kanonische Zustandssumme}$
--

- Merke: Ableitung der Entropie des Wärmebades bringt dessen Temperatur  $\beta = \frac{1}{kT}$  ins Spiel.
- Beachte:
  - Kanonische Gesamtheit: Boltzmann-Faktor  $e^{-\beta E_r}$  gibt Wahrscheinlichkeit für Mikrozustand  $r$  mit Energie  $E_r$
  - Für feste Energie  $E_r$  des Systems  $S$  sind alle zugänglichen Mikrozustände  $r$  wieder gleich wahrscheinlich. Mikrokanonische Situation.

- Mikrokanonisches Gesamtheit: Alle Mikrozustände  $r$  gleich wahrscheinlich. Boltzmann-Faktor  $e^{-\beta\epsilon_i}$  gibt Wahrscheinlichkeit für Vorliegen eines Teilchens mit Energie  $\epsilon_i$ , siehe Gl. (33)
- Ab jetzt  $r \rightarrow i$
- Thermodynamische Größen  $f$  ergeben sich in kanonischer Gesamtheit als Mittelwerte:

$$\langle f \rangle = \sum_i \frac{e^{-\beta E_i}}{Z} f(E_i)$$

Ganz im Sinne des Schar-Mittels

Ableitung über das Prinzip der maximalen Entropie

- Volumen und Teilchenzahl sind fest
- Temperatur ist vorgegeben, Temperatur bestimmt Erwartungswert der Energie  $\langle E \rangle$
- Nebenbedingungen  $p_i$ :  $\sum_i p_i = 1$ ,  $E$ :  $\sum_i p_i E_i = \langle E \rangle$

$$\frac{\partial}{\partial p_j} \left( - \sum_i p_i \log p_i - \lambda \sum_i p_i - \beta \sum_i p_i E_i \right) = 0$$

ergibt

$$-\log p_i - 1 - \lambda - \beta E_i = 0 \quad \rightarrow \quad p_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i}$$

So einfach kann das gehen :-)

Klausur

Die kanonische Zustandssumme

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i}$$

mathematisch nur ein Normierungsfaktor, ist zentral für die Statistische Mechanik

Beispiele:

- Innere Energie

$U$  ist Mittelwert der Mikrozustandsenergien des Systems

$$U = \langle E \rangle = \sum_i p_i E_i = \frac{1}{Z} \sum_i e^{-\beta E_i} E_i$$

Mit

$$\frac{\partial Z}{\partial \beta} = - \sum_i e^{-\beta E_i} E_i$$

und

$$\frac{\partial \log Z}{\partial \beta} = - \frac{1}{Z} \sum_i e^{-\beta E_i} E_i$$

ist

$$U = - \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = - \frac{\partial \log Z}{\partial \beta} = kT^2 \frac{\partial \log Z}{\partial T}$$

- Entropie

Erinnere Gl. (32), allerdings ohne Faktor  $N$ , da hier  $N$ -Teilchen Mikrozustände, nicht Einteilchenzustände

$$\begin{aligned} S &= -k \sum_i p_i \log p_i \\ &= -\frac{k}{Z} \sum_i e^{-\beta E_i} \log \frac{e^{-\beta E_i}}{Z} \\ &= k\beta \underbrace{\frac{1}{Z} \sum_i E_i e^{-\beta E_i}}_{=\langle E \rangle = U} + \frac{k}{Z} \log Z \underbrace{\sum_i e^{-\beta E_i}}_{=Z} \\ &= \frac{U}{T} + k \log Z = kT \frac{\partial \log Z}{\partial T} + k \log Z \end{aligned}$$

- Freie Energie

$$F = U - TS = U - T \left( \frac{U}{T} + k \log Z \right)$$

ergibt

$$F = -kT \log Z$$

Bringt mikroskopische Zustandssumme mit makroskopischem thermodynamischem Potential zusammen

Analogie:

- Freie Energie  $F(T, V, N)$  ist thermodynamisches Potential zur kanonischen Zustandssumme  $Z(T, V, N)$
- Entropie  $S(E, V, N)$  ist thermodynamisches Potential zur mikrokanonischen Zustandssumme  $\Omega(E, V, N)$

Kanonische Zustandssumme: Die wichtigste Größe in der Statistischen Mechanik

Merke: Alles folgt aus einer Normierungsgröße !

Zusammenhang kanonische und mikrokanonische Zustandssumme:

- Kanonische Zustandssumme

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i}$$

Index  $i$  läuft über alle Mikrozustände mit Energie  $E_i$ , inklusive Mehrfachzählungen

- Fasse Mikrozustände gleicher Energie zusammen, so folgt

$$Z = \sum_k \Omega(E_k) e^{-\beta E_k} \quad (38)$$

mit  $\Omega(E_k)$  der Anzahl der Mikrozustände mit Energie  $E_k$ , Index  $k$  läuft über Energiewerte. Keine Mehrfachzählungen mehr.

- $\Omega(E_k)$  ist mikrokanonische Zustandssumme für Energie  $E_k$
- Merke: Kanonische Zustandssumme ist thermische Mittlung über die mikrokanonische Zustandssummen

- Gl. (38) mit Argumenten,  $V, N$  unterdrückt

$$Z(\beta) = \sum_k \Omega(E_k) e^{-\beta E_k}$$

stellt eine diskretisierte Laplace-Transformation oder Z-Transformation dar:

Laplace-Transformation:

$$f(s) = \int_0^\infty dx f(x) e^{-sx}, s \in \mathbb{C}$$

- Wird oft zum Lösen von Differentialgleichungen verwendet
- Mit

$$s = i\omega, \quad \omega \in \mathbb{R}$$

ergibt sich Fourier-Transformation

Ideales Gas

- Kontinuumslimit

$$\begin{aligned} i &\rightarrow (q_1, \dots, q_N, p_1, \dots, p_N) \\ \sum_i &\rightarrow \frac{1}{h^{3N}} \int dq dp \\ Z &= \frac{1}{h^{3N}} \int dq dp e^{-\beta H(q,p)} \end{aligned}$$

- $N$ -Teilchen Zustandssumme aus 1-Teilchen Zustandssumme

$$Z(\beta, V, N) = \frac{1}{N!} Z(\beta, V, 1)^N$$

Gibbs-Korrektur nach wie vor per Hand.

- 1-Teilchen Zustandssumme

$$Z(\beta, V, 1) = V \frac{1}{h^3} \int dp e^{-\beta p^2 / (2m)} = V \left( \frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{3}{2}} = \frac{V}{\lambda^3}$$

Erinnere:  $\lambda$ : Thermische de Broglie Wellenlänge

- $N$ -Teilchen Zustandssumme

$$Z(\beta, V, N) = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{\lambda^{3N}}$$

Erinnere, wie schmerzhaft die Rechnung in der mikrokanonischen Gesamtheit war, Kap. 9.4

- Freie Energie

$$F = -kT \log Z = -NkT \left( 1 + \log \left( \frac{V}{N} \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \right) \right)$$

damit folgt:

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

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} = Nk \left( \frac{5}{2} + \log \left( \frac{V}{N} \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \right) \right)$$

Identische Ergebnisse wie in der mikrokanonischen Gesamtheit

9. Week  
15  
10. Halb-  
woche

## 10.4 Großkanonische Gesamtheit

Betrachte offenes System, bei dem sowohl Energie als auch Teilchen ausgetauscht werden können.

Physikalische Ableitung der Zustandssumme

- In Analogie zur Ableitung der kanonischen Gesamtheit,  $S$ : System,  $B$ : Bad

$$E_S + E_B = E, \quad N_S + N_B = N$$

Wahrscheinlichkeit  $p_{i,N_i}$  für Mikrozustand mit Energie  $E_i$  und Teilchenzahl  $N_i$

$$p_{i,N_i} \propto \Omega_B(E - E_i, N - N_i)$$



- Wieder Taylor-Entwicklung:

$$\log \Omega_B(E - E_i, N - N_i) = \log \Omega_B(E, N) - \frac{\partial \log \Omega_B}{\partial E} E_i - \frac{\partial \log \Omega_B}{\partial N} N_i + \dots$$

- Mit

$$\begin{aligned} \frac{\partial \log \Omega_B}{\partial E} &= \frac{1}{k} \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{kT} = \beta \\ \frac{\partial \log \Omega_B}{\partial N} &= \frac{1}{k} \frac{\partial S}{\partial N} = \frac{-\mu}{kT} = -\beta\mu \end{aligned}$$

Damit folgt:

$$\begin{aligned} p_{i,N_i} &= \frac{1}{Y} e^{-\beta(E_i - \mu N_i)} && \text{Wahrscheinlichkeitsverteilung} \\ Y(T, V, \mu) &= \sum_i e^{-\beta(E_i - \mu N_i)} && \text{Großkanonische Zustandssumme} \end{aligned}$$

Ableitung mit der Maximum-Entropie Methode:

- Die Erwartungswerte von Energie  $E$  und Teilchenzahl  $N$  sind vorgegeben
- Nebenbedingungen:

$$\sum_i p_i = 1, \quad \sum_i p_i E_i = \langle E \rangle, \quad \sum_i p_i N_i = \langle N \rangle$$

Damit

$$\frac{\partial}{\partial p_j} \left( - \sum_i p_i \log p_i + \lambda \sum_i p_i - \beta \sum_i p_i E_i + \beta\mu \sum_i p_i N_i \right) = 0$$

Ergibt:

$$-\log p_i - 1 + \lambda - \beta E_i + \beta\mu N_i = 0 \quad \rightarrow \quad p_i = \frac{1}{Y} e^{-\beta(E_i - \mu N_i)}$$

Oft benutzt: Fugazität  $z = e^{\beta\mu}$

- Großkanonische Zustandssumme:

$$Y(T, V, \mu) = \sum_i e^{-\beta(E_i - \mu N_i)} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} \sum_i e^{-\beta E_i}$$

Erinnere kanonische Zustandssumme:

$$Z(T, V, N) = \sum_i e^{-\beta E_i}$$

ergibt wieder diskretisierte Laplace-Transformation:

$$Y(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} Z(T, V, N) e^{\beta \mu N}$$

- Großkanonische Zustandssumme: Mittelung über kanonische Zustandssummen mit unterschiedlichen Teilchenanzahlen

Analog zu: Kanonische Zustandssumme: Thermische Mittlung über mikrokanonische Zustandssummen

Aus großkanonischer Zustandssumme folgen thermodynamische Größen:

- Innere Energie

$$\begin{aligned} \frac{\partial \log Y}{\partial \beta} &= \frac{1}{Y} \sum_i e^{-\beta(E_i - \mu N_i)} (-E_i + \mu N_i) \\ &= -\langle E_i \rangle + \mu \langle N_i \rangle = -U + \mu N \end{aligned}$$

Damit

$$U = -\frac{\partial \log Y}{\partial \beta} + \mu N$$

- Teilchenzahl

$$\frac{\partial \log Y}{\partial \mu} = \frac{1}{Y} \sum_i e^{-\beta(E_i - \mu N_i)} \beta N_i = \beta \langle N_i \rangle = \beta N$$

$$N = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \log Y}{\partial \mu} = z \frac{\partial \log Y}{\partial z}$$

- Entropie

$$\begin{aligned}
 S &= -k \sum_i p_i \log p_i = -k \sum_i p_i (-\beta(E_i - \mu N_i) - \log Y) \\
 &= k\beta \underbrace{\sum_i p_i E_i}_{\langle E_i \rangle = U} - k\beta\mu \underbrace{\sum_i p_i N_i}_{\langle N_i \rangle = N} + k \log Y \underbrace{\sum_i p_i}_{=1}
 \end{aligned}$$

Damit

$$S = \frac{1}{T}(U - \mu N) + k \log Y$$

Beziehung zum Großkanonisches Potential  $\Phi$ , Kap. 6.6

- Erinnere Legendre-Transformation

$$\begin{aligned}
 \Phi &= U - TS - \mu N \\
 \Phi &= U - T \left( \frac{1}{T}(U - \mu N) + k \log Y \right) - \mu N \\
 \Phi &= -kT \log Y
 \end{aligned}$$

in Analogie zu  $F = -kT \log Z$

- Euler-Gleichung

$$\Phi = U - TS - \mu N = -pV \quad \implies \quad Y = \exp\left(\frac{pV}{kT}\right)$$

Betrachte nicht-wechselwirkende ununterscheidbare Teilchen

- Kanonische Zustandssumme

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N!} Z^N(T, V, 1)$$

Großkanonische Zustandssumme

$$Y(T, V, \mu) = \sum_N \frac{1}{N!} (z Z(T, V, 1))^N = \exp(z Z(T, V, 1))$$

- Großkanonische Zustandssumme folgt direkt aus kanonischer Ein-Teilchen Zustandssumme

- Beispiel ideales Gas:

$$Z(T, V, 1) = \frac{V}{\lambda^3}, \quad \lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}$$

$$\Phi(T, V, \mu) = -kT \log Y = -kT e^{\beta\mu} V \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}$$

## 10.5 Äquivalenz der Gesamtheiten

Im thermodynamischen Limes wird alles gleich

Gesamtschau ideales Gas

- Mikrokanonische Gesamtheit

$$S = k \log \Omega = kN \left( \frac{5}{2} + \log \left( \left( \frac{V}{N} \right) \left( \frac{4\pi mE}{Nh^2} \right)^{3/2} \right) \right)$$

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = Nk \frac{3}{2} \frac{1}{E} \implies E = \frac{3}{2} NkT$$

$$\frac{p}{T} = \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{Nk}{V} \implies pV = NkT$$

- Kanonische Gesamtheit

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

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \log Z = \frac{3}{2} NkT$$

$$\frac{p}{kT} = \frac{\partial}{\partial V} \log Z = \frac{N}{V} \implies pV = NkT$$

- Großkanonische Gesamtheit

$$Y(T, V, z) = \sum_N z^N Z(T, V, N) = \exp \frac{zV}{\lambda^3}$$

$$N = z \frac{\partial}{\partial z} \log Y = \frac{zV}{\lambda^3} = \log Y$$

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Y + \mu N = \frac{3}{2} kT \frac{zV}{\lambda^3} = \frac{3}{2} NkT$$

$$\frac{pV}{kT} = \log Y = \frac{zV}{\lambda^3} = N \implies pV = NkT$$

- Dass die Zustandsgleichungen jeweils identisch sind, überrascht nicht, da die entsprechenden thermodynamischen Potentiale durch invertierbare und damit informationserhaltende Legendre-Transformationen auseinander hervorgehen.

## 10.6 Fluktuationen

- Definiere Zustandsdichte:

$$g(E) = \frac{\partial \Omega(E)}{\partial E}$$

Damit Wahrscheinlichkeit  $p_K$ , im kanonischen Ensemble ein System bei vorgegebener Temperatur  $T = \frac{1}{k\beta}$  zu finden:

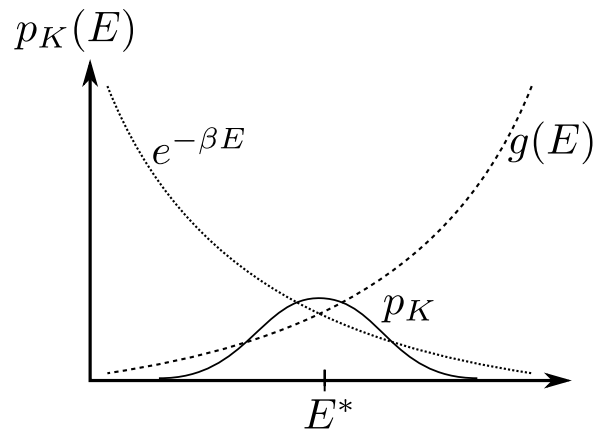
$$p_K(E) = \frac{1}{Z} g(E) e^{-\beta E}$$

mit

$$Z = \int_0^{\infty} dE g(E) e^{-\beta E}$$

Beachte:

- Zustandsdichte  $g(E)$  wächst im Allgemeinen stark mit  $E$
- Boltzmann-Faktor  $e^{-\beta E}$  fällt exponentiell mit  $E$



- Folge:  $p_K(E)$  hat Maximum

- Maximumsbedingung

$$\frac{\partial p_K(E)}{\partial E} = \frac{1}{Z} \left( \frac{\partial g}{\partial E} - g\beta \right) e^{-\beta E} \stackrel{!}{=} 0$$

oder

$$\frac{1}{g} \frac{\partial g}{\partial E} \Big|_{E=E^*} = \frac{1}{kT}$$

Mit  $\partial\Omega(E) = g(E)\partial E$

$$\frac{\partial \log \Omega}{\partial E} \Big|_{E=E^*} = \frac{1}{kT} \quad \text{oder} \quad \frac{\partial S}{\partial E} \Big|_{E=E^*} = \frac{1}{T}$$

Das macht Sinn, da es ja gerade die Vorschrift war, in der mikrokanonischen Gesamtheit die Temperatur aus der Entropie zu berechnen

- Wahrscheinlichste Energie entspricht Mittelwert im kanonischen Ensemble

$$E^* = \frac{1}{Z} \int_0^\infty dE g(E) e^{-\beta E} E = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z = U$$

Differenziere die Gleichung nach  $\beta$ , beachte  $Z = Z(\beta)$

$$\begin{aligned} \frac{\partial U}{\partial \beta} &= -\frac{1}{Z} \int_0^\infty dE g(E) e^{-\beta E} E^2 + \frac{1}{Z^2} \left( \int_0^\infty dE g(E) e^{-\beta E} E \right)^2 \\ &= -(\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2) \end{aligned}$$

Erinnere Varianz

$$\sigma^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$$

- Damit

$$\sigma_E^2 = -\frac{\partial U}{\partial \beta} = kT^2 \frac{\partial U}{\partial T} = kT^2 C_V \quad (39)$$

Fluktuationen hängen von Wärmekapazität ab.

- Relative Schwankungen

$$\frac{\sigma_E}{\langle E \rangle} = \frac{\sqrt{kT^2 C_V}}{U}$$

Wärmekapazität und innere Energie sind extensiv, i.e.  $\propto N$

$$\frac{\sigma_E}{\langle E \rangle} = \mathcal{O}\left(\frac{1}{\sqrt{N}}\right)$$

Erinnere Gesetz der großen Zahl

- Damit

$$\lim_{N \rightarrow \infty} p_K(E) = p_{MK}(E) = \delta(E - \langle E \rangle)$$

- Analoge Rechnung gilt für Beziehung kanonischer und großkanonischer Gesamtheit.

Lessons learned

- Ergodenhypothese als Grundlage der Theorie der Gesamtheiten
- Normierungsgröße Zustandssumme von zentraler Bedeutung
- Mikrokanonische Gesamtheit  $\iff$  Abgeschlossenes System
- Kanonische Gesamtheit  $\iff$  Austausch von Wärme, isothermes System
- Großkanonische Gesamtheit  $\iff$  Austausch von Wärme und Teilchen
- Verteilungen folgen (auch) aus Maximum-Entropie Prinzip
- Im thermodynamischen Limes werden die Gesamtheiten identisch

## 11 Anwendungen

### 11.1 Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung

- Hatten wir bisher für ideales Gas, 2. Übung
- Gegeben Gas mit Hamilton-Funktion

$$H(q, p) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + V(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N)$$

Wie ist Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen im Impuls-Intervall  $p < |\vec{p}_i| < p + dp$  zu finden ?

- Kanonische Wahrscheinlichkeitsdichte

$$\rho(q, p) = \frac{1}{Z} e^{-\beta H(q, p)}$$

- Integriere über alle Ortskoordinaten und  $N - 1$  Impulskoordinaten, ergibt Marginal-Verteilung für Impuls eines einzelnen Teilchen:

$$p(\vec{p}) = \frac{1}{(2\pi mkT)^{3/2}} e^{-\frac{\vec{p}^2}{2mkT}}$$

Für Wahrscheinlichkeit, dass Impulsbetrag in  $[p, p + dp]$  liegt, integriere über Kugelschale

$$p(p) = \frac{4\pi p^2}{(2\pi mkT)^{3/2}} e^{-\frac{p^2}{2mkT}}$$

- Beachte: Gilt klassisch nicht nur für ideale Gase, sondern auch für beliebige interne und äußere Potentiale.
- Quantenmechanisch: Abhängigkeit der Impulsverteilung vom Potential

## 11.2 Barometrische Höhenformel

- Betrachte Gas im Schwerfeld der Erde:

$$H(q, p) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} - mgq_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} W_{ij}(q_i - q_j)$$

- Integriert man in

$$\rho(q, p) = \frac{1}{Z} e^{-\beta H(q, p)}$$

über alle Impuls- und  $N - 1$  Ortskoordinaten, so folgt barometrische Höhenformel:

$$p(\vec{q}) = \text{const } e^{-m\vec{g}\vec{q}/kT}$$



- Beachte: Für Anwendung Temperaturabhängigkeit zu berücksichtigen Temperatur nimmt in guter Näherung linear mit der Höhe ab

$$\Delta h = \text{const} \left( 1 + \frac{1}{273}(T_1 - T_2) \right) (\log p_1 - \log p_2),$$

### 11.3 Gleichverteilungs- und Virialsatz

- Sei  $x = (q_1 \dots, q_{3N}, p_1, \dots, p_{3N})$  der klassische Mikrozustand,  $H(x)$  die Hamilton-Funktion und  $f(x)$  eine beliebige Observable.
- Dann gilt

$$\left\langle f(x) \frac{\partial H(x)}{\partial x_i} \right\rangle = kT \left\langle \frac{\partial f(x)}{\partial x_i} \right\rangle$$

- Beweis für die kanonische Gesamtheit:

Das Integral einer Ableitung verschwindet, wenn die abgeleitete Größe für große Argumente verschwindet, Beweis per partieller Integration

$$\frac{1}{Z} \int d^{6N}x \frac{\partial}{\partial x_i} f(x) e^{-\frac{H(x)}{kT}} = \left\langle \frac{\partial f(x)}{\partial x_i} \right\rangle - \frac{1}{kT} \left\langle f(x) \frac{\partial H(x)}{\partial x_i} \right\rangle = 0$$

- Betrachte  $f(x) = x_j$ , so folgt der Gleichverteilungssatz

$$\left\langle x_j \frac{\partial H(x)}{\partial x_i} \right\rangle = \delta_{ij} kT$$

- Betrachte  $H(x) = H_{kin}(p_1, \dots, p_{3N}) + V(q_1, \dots, q_{3N})$  mit

$$H_{kin} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}$$

Mit  $x_j = p_j$  gilt

$$\left\langle p_i \frac{\partial H(x)}{\partial p_i} \right\rangle = \left\langle \frac{p_i^2}{m} \right\rangle = kT$$

$$\langle E_{kin} \rangle = \left\langle \frac{p_i^2}{2m} \right\rangle = \frac{1}{2} kT$$

Jeder Impulsfreiheitsgrad liefert einen Beitrag von  $\frac{1}{2}kT$  zur kinetischen Energie.

Insgesamt:

$$\sum_{i=1}^{3N} \left\langle p_i \frac{\partial H(x)}{\partial p_i} \right\rangle = 2 \langle E_{kin} \rangle = 3NkT$$

$$\langle E_{kin} \rangle = \frac{3}{2}NkT$$

Erinnere ideales Gas, innere Energie = kinetische Energie

$$U = \frac{3}{2}NkT$$

- Hängt das Potential quadratisch von  $q$  ab

$$V(q_1, \dots, q_{3N}) = \sum_{i=1}^{3N} \alpha_i q_i^2 = \sum_{i=1}^{3N} V_i(q_i)$$

folgt mit  $x_j = q_j$

$$\left\langle q_i \frac{\partial H(x)}{\partial q_i} \right\rangle = 2 \langle V_i \rangle = kT$$

Somit analog zu oben

$$\langle V \rangle = \frac{3}{2}NkT$$

- Merke: Jeder quadratische Term in der Hamilton-Funktion trägt  $\frac{1}{2}kT$  zur Energie bei

Allgemeine homogene Potentiale

- Ist das Potential homogen vom Grade  $n$

$$V(\lambda q) = \lambda^n V(q), \quad V(q_i) = \alpha q_i^n$$

so folgt:

$$\left\langle q_i \frac{\partial V(q)}{\partial q_i} \right\rangle = n\alpha \langle q_i^n \rangle = kT$$

und

$$\langle V \rangle = \frac{3}{n} NkT$$

Bei quadratischer  $q$ -Abhängigkeit erhält man:

$$E = \frac{1}{2} f NkT$$

und somit:

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{1}{2} f Nk$$

Intuition:

- Temperatur entspricht mittlerer kinetischer Energie pro Teilchen
- Fügt man System Energie zu, so trägt ein Teil zur Erhöhung der kinetischen Energie - und damit der Temperatur - bei
- Der andere dient der Erhöhung der potentiellen Energie
- Beispiel harmonischer Oszillator

– Virialtheorem:

$$\langle E \rangle = 2\langle E_{kin} \rangle = 2\langle E_{pot} \rangle$$

– Nur die Hälfte der Energie geht in Temperaturerhöhung

– Im Vergleich zum idealen Gas muss das Doppelte an Energie zugeführt werden, um die gleiche Temperaturerhöhung zu erreichen.

$f$ : Thermodynamische Freiheitsgrade

- Festkörper, in dem Atome durch lineare elastische Kräfte gebunden ist:  $f = 6$

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + \frac{k}{2} \vec{q}^2$$

- Zweiatomiges Gas:  $f = 7$ , 3 für Schwerpunkt, 2 für Rotation, 2 für Vibration

$$H = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \frac{1}{2I} \left( \frac{p_\phi^2}{\sin^2 \theta} + p_\theta^2 \right) + \left( \frac{p_\xi^2}{2m_r} + \frac{m_r \omega^2 \xi^2}{2} \right)$$

- Freiheitsgrade pro Teilchen in der Klassischen Mechanik: 6
- Freiheitsgrade in der Statistischen Physik: Angeregte Freiheitsgrade, im Unterschied zur Klassischen Mechanik. Z.B. Ortsfreiheitsgrade im idealen Gas nicht anregbar

Problem:

- Jeder thermodynamische Freiheitsgrade trägt gleich bei, unabhängig von z.B. Massen und Steifheit elastischer Bindungen
- Betrachte Gas aus viel-atomigen Molekullen
  - Sehr viele "Verformungs"-Freiheitsgrade  $\rightarrow C_V$  sollte sehr groß
  - Experimentell nicht bestätigt
  - Ad hoc Lösung: "Frierer" sehr starre Freiheitsgrade bei niedrigen Temperaturen "ein"
  - Erst die Quantenmechanik kann dieses Dilemma lösen

## 11.4 Thermodynamische Freiheitsgrade in Quantensystemen

Betrachte eindimensionalen quantenmechanischen Oszillator

- Kanonische Zustandssumme

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n}, \quad E_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega$$

Damit

$$Z = e^{-\frac{\beta \hbar \omega}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} (e^{-\beta \hbar \omega})^n = \frac{e^{-\frac{\beta \hbar \omega}{2}}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}}$$

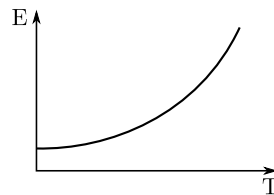
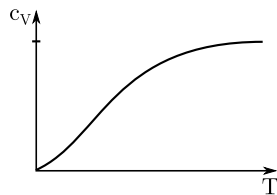
Historischer Moment: Unsere erste nicht triviale Zustandssumme !

- Nutze den Formalismus aus Kap. 10.3:

$$\begin{aligned}
 E &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z \\
 &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \left( -\frac{\beta \hbar \omega}{2} - \log(1 - e^{-\beta \hbar \omega}) \right) \\
 &= \frac{\hbar \omega}{2} + \frac{\hbar \omega e^{-\beta \hbar \omega}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \\
 &= \frac{\hbar \omega}{2} + \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}
 \end{aligned}$$

- Damit folgt für:

$$\begin{array}{ll}
 T \rightarrow 0 & E \rightarrow \frac{1}{2} \hbar \omega & C_V \rightarrow 0 : & \text{Einfrieren von Freiheitsgraden} \\
 T \rightarrow \infty & E \rightarrow \frac{1}{2} \hbar \omega + \frac{\hbar \omega}{1 + \beta \hbar \omega - 1} = \frac{1}{2} \hbar \omega + kT & C_V \rightarrow k : & \text{klassisches Ergebnis für } f = 2
 \end{array}$$



- Beachte: Zweistufige klassische Näherung

1.  $C_V$  von 0 nach  $C_V = k$
2. Teilchen unterscheidbar

Zustandssumme molekularer idealer Gase

- Zusätzlich zur Molekülbewegung auch innere Freiheitsgrade anregbar
  - Anregung der Elektronen
  - Schwingungen
  - Rotationen
- Wenn Freiheitsgrade separieren, ist Gesamt-Hamiltonian additiv

$$H = H_{trans} + H_{el} + H_{vib} + H_{rot}$$

- Translation und innere Anregung separieren exakt durch Abkopplung der Schwerpunktsbewegung
- Born-Oppenheimer-Näherung zur Abkopplung von Atomkern und Elektronen gut auf Grund des großen Massenunterschiedes
- Schwingungen und Rotationen separieren für kleine Schwingungsauslenkungen, sonst beeinflussen sie das Trägheitsmoment der Rotation
- Gilt Separation, so ergibt sich Zustandssumme als Produkt der einzelnen Zustandssummen

$$Z(T, V, 1) = Z_{trans} Z_{el} Z_{vib} Z_{rot}$$

- $Z_{trans} = V/\lambda^3$ , die Zustandssumme des idealen Gases
- $Z_{el} = e^{-\beta \epsilon_0}$ . Nur Grundzustand besetzt, da  $300^\circ K \sim 25 \text{ meV}$ , Anregungsenergien liegen im Bereich von eV
- $Z_{vib}$ : Betrachte zweiatomiges Molekül mit kleinen Schwingungsauslenkungen in harmonischer Näherung:  $E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$ .

$$Z_{vib} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(n+1/2)\hbar\omega} = \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}$$

- $Z_{rot}$  hängt von Geometrie des Moleküls ab, im allgemeinen drei Trägheitsachsen

Betrachte zweiatomiges Molekül

- \* Trägheitsmoment  $I$
- \* Energieeigenwerte

$$E_{rot} = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1), \quad J = 0, 1, \dots, \quad (2J+1) - \text{fache Entartung}$$

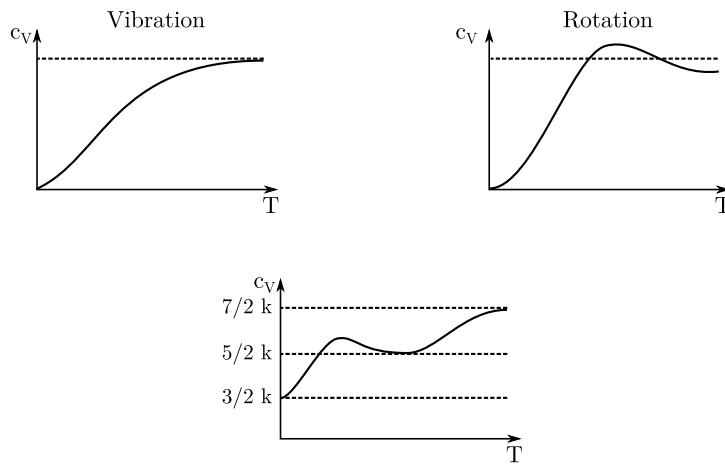
- \* Zustandssumme

$$Z_{rot} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp\left(-\beta \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1)\right)$$

- Gesamtzustandssumme

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N!} Z(T, V, 1)^N$$

Übung: Berechne Wärmekapazität der Rotationsanregungen



$C_V(T)$  mit Sprüngen, erst Rotationen, dann Schwingungen

## 11.5 Zwei-Niveau Systeme

Betrachte Zweiniveau-System in der mikrokanonischen Gesamtheit

- Z.B. realisiert durch Spins in Kristall
- Beachte: Hier Zustände unterscheidbar
- Sei  $\epsilon_0 = 0$  und  $\epsilon_1 = \epsilon$
- Gesamtenergie  $E = n_0\epsilon_0 + n_1\epsilon_1 = n_1\epsilon$
- Erinnere Boltzmann-Verteilung

$$p_i = \frac{e^{-\beta\epsilon_i}}{Z}, \quad Z = \sum_{i=0}^1 e^{-\beta\epsilon_i} = 1 + e^{-\beta\epsilon}$$

11. Wo-  
che  
10. week  
15

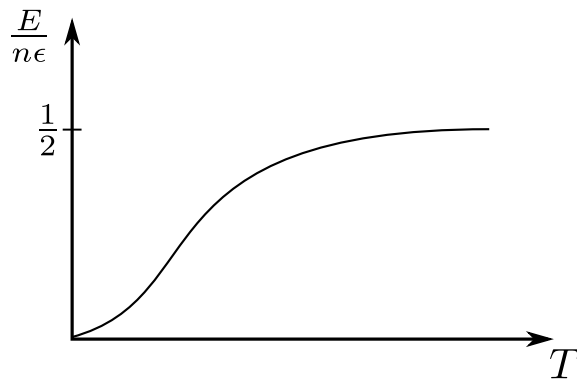
Besetzungswahrscheinlichkeit  $p_1$  für angeregten Zustand:

$$p_1 = \frac{e^{-\beta\epsilon}}{1 + e^{-\beta\epsilon}} = \frac{1}{1 + e^{\beta\epsilon}}$$

- Damit Gesamtenergie

$$E = N\epsilon p_1 = N\epsilon \frac{1}{1 + e^{\beta\epsilon}}$$

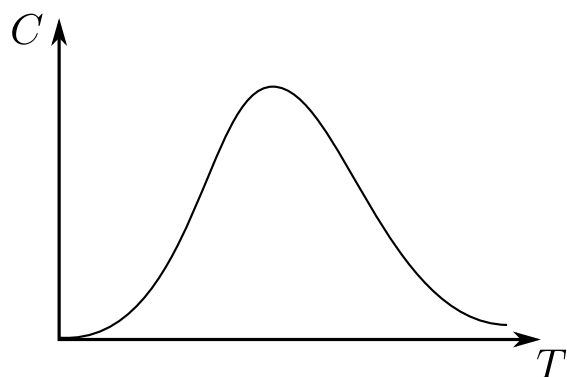
- $T = 0$ : Alle Spins in  $\epsilon_0$   
 $T \rightarrow \infty$ : 50% in  $\epsilon_0$ , 50% in  $\epsilon_1$ , Gleichbesetzung



- Betrachte Wärmekapazität

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{\partial E}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T} = -\frac{1}{kT^2} \frac{\partial E}{\partial \beta} = \frac{N\epsilon^2}{kT^2} \frac{e^{\beta\epsilon}}{(1 + e^{\beta\epsilon})^2}$$





- $kT \ll \epsilon$ : Kein Spin kann angeregt werden:  $C = 0$   
 $kT \gg \epsilon$ : Gleichbesetzung: Kein Spin kann angeregt werden:  $C = 0$
- Physikalisch: Grundlage von Paramagnetismus, Übung

Berechnung in der kanonischen Gesamtheit

- Zustandssumme

$$Z = \sum_{s_1, s_2, \dots, s_N=0,1} \exp\left(-\beta \sum_{i=1}^N \epsilon s_i\right) = \prod_{i=1}^N \sum_{s_i=0}^1 e^{-\beta \epsilon s_i} = (1 + e^{-\beta \epsilon})^N$$

Damit Energie

$$U = \langle E \rangle = -\frac{\partial \log Z}{\partial \beta} = N\epsilon \frac{e^{-\beta \epsilon}}{1 + e^{-\beta \epsilon}} = N\epsilon \frac{1}{1 + e^{\beta \epsilon}}$$

- Identisches Ergebnis

## 11.6 Negative Temperaturen

Betrachte wiederum Zwei-Zustandssystem,  $\epsilon_0 = 0$ ,  $\epsilon_1 = \epsilon$

- Betrachte ununterscheidbare Teilchen  
 Beispiel Laser

- Erinnere

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U}$$

- Energie des Systems,  $n$  Anzahl in  $\epsilon_1$ :

$$U = n\epsilon, \quad n = \frac{U}{\epsilon}$$

- Anzahl der Mikrozustände

$$\Omega = \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

Betrachte Entropie, verwende Stirling'sche Formel:

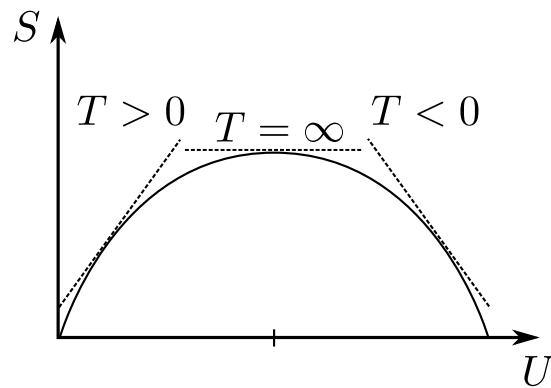
$$\frac{S}{k} = \log \Omega = -n \log \frac{n}{N} - (N-n) \log \frac{N-n}{N}$$

$$\frac{1}{T} = k \frac{\partial \log \Omega}{\partial U} = k \frac{\partial \log \Omega}{\partial n} \frac{\partial n}{\partial U}$$

- Da  $\frac{\partial n}{\partial U} = 1/\epsilon$ , folgt

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \frac{k}{\epsilon} \left( -\log \frac{n}{N} - 1 + \log \frac{N-n}{N} + 1 \right) \\ &= -\frac{k}{\epsilon} \log \frac{n/N}{1-n/N} = -\frac{k}{\epsilon} \log \frac{U/(N\epsilon)}{1-U/(N\epsilon)} \\ &= \frac{k}{\epsilon} \log \frac{A_G}{A_a} \end{aligned}$$

mit  $A_G$  Anteil der Teilchen im Grundzustand,  $A_a$  Anteil der Teilchen im angeregten Zustand.



- Betrachte positive Temperaturen

- Bei kleiner Energie sind die meisten Teilchen im Grundzustand

$$\frac{A_G}{A_a} > 1, \quad \log \frac{A_G}{A_a} > 0$$

Temperatur ist positiv

- Bei Anwesenheit eines Bades wird das System Energie aufnehmen, um Entropie zu vergrößern.
- Merke: Systeme mit positiver Temperatur absorbieren Energie um Entropie zu erhöhen

- Betrachte  $T = \infty$

- Es gilt

$$\frac{A_G}{A_a} = 1, \quad \log \frac{A_G}{A_a} = 0$$

- Entropie kann durch Energieaufnahme nicht zunehmen

- Betrachte negative Temperaturen

- Es gilt

$$\frac{A_G}{A_a} < 1, \quad \log \frac{A_G}{A_a} < 0$$

Temperatur ist negativ

- Aufnahme von Energie würde Entropie verringern
- 2. Hauptsatz: Entropie-Maximierung
- Systeme mit negativer Temperatur geben Energie ab, um Entropie zu erhöhen
- Systeme mit negativer Temperatur sind "heißer" als Systeme mit positiver Temperatur
- "Heissheit": Bestreben Energie abzugeben.
- Ist das alles physikalisch ?
  - Negative Temperaturen gibt es nur in Energie-sättigenden Systemen.
  - Die meisten natürlichen Systeme sind nicht Energie-sättigend.
  - Energie-Aufnahme führt in der Regel zu höherer Entropie

Realisierungen negativer Temperaturen:

- Geht nicht durch normales Wärmebad
- Braucht Nicht-Gleichgewichtsprozess, um sogenannte Inversion herzustellen
  - (i) Richte Spins durch Magnetfeld aus, drehe dann Magnetfeld um  
Während Relaxationszeit negative Temperatur
  - (ii) "Pumpen" im Laser
- Da es Nicht-Gleichgewichtszustand braucht, wundert es nicht, dass eine Temperatur-Definition aus dem Gleichgewicht zu komischen Folgerungen kommt.

## 11.7 Relativistisches ideales Gas

Betrachte relativistisches ideales Gas

- Hamiltonian

$$H = \sum_{i=1}^N \left( \sqrt{(mc^2)^2 + (c\vec{p}_i)^2} - mc^2 \right) = \sum_{i=1}^N mc^2 \left( \left( 1 + \left( \frac{\vec{p}_i}{mc} \right)^2 \right)^{1/2} - 1 \right)$$

Ruhemasse abgezogen, so dass nur kinetische Energie bleibt

- Zustandssumme faktorisiert

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N!} (Z(T, V, 1))^N$$

Ein-Teilchen Zustandssumme

$$Z(T, V, 1) = \frac{1}{h^3} \int d^3q \int d^3p \exp(-\beta H)$$

- Koordinatenintegral liefert Volumen

Für Impulsintegral: Kugelkoordinaten, Winkelanteile ausintegriert

$$Z(T, V, 1) = \frac{4\pi V}{h^3} \exp(\beta mc^2) \int_0^\infty dp p^2 \exp\left(-\beta mc^2 \left(1 + \left(\frac{p}{mc}\right)^2\right)^{1/2}\right)$$

Variablensubstitution, häufig nützlich bei relativistischen Problemen

$$\frac{p}{mc} = \sinh x, \quad dp = mc \cosh x dx, \quad \left(1 + \left(\frac{p}{mc}\right)^2\right)^{1/2} = \cosh x$$

Ferner

$u = \beta mc^2$	Verhältnis Ruheenergie zu thermischer Energie
$u \rightarrow \infty$	nicht-relativistischer Fall
$u \rightarrow 0$	ultra-relativistischer Fall

Damit

$$Z(T, V, 1) = \frac{4\pi V}{h^3} (mc)^3 e^u \int_0^\infty dx \cosh x \sinh^2 x \exp(-u \cosh x)$$

- Mit

$$\cosh x \sinh x = \frac{1}{2} \sinh(2x)$$

wird Integral zu

$$\frac{1}{2} \int_0^\infty dx \sinh(2x) \sinh x e^{-u \cosh x}$$

Schlage nach:

$$\int_0^\infty dx \sinh(\gamma x) \sinh x e^{-u \cosh x} = \frac{\gamma}{u} K_\gamma(u)$$

mit  $K_\gamma(u)$  Zylinderfunktion oder modifizierte Besselfunktion

- Damit

$$Z(T, V, 1) = \frac{4\pi V}{h^3} (mc)^3 e^u \frac{K_2(u)}{u}$$

- Reihenentwicklung von  $K_2(u)$  bekannt, kompliziert, nicht einsichtsreich
- Grenzverhalten von  $K_2(u)$

–  $u \rightarrow \infty$ : Thermische Energie klein gegen Ruheenergie

$$K_2(u) \approx \sqrt{\pi/(2u)} e^{-u}$$

Damit

$$Z(T, V, 1) \approx \frac{4\pi V}{h^3} (mc)^3 \left( \frac{1}{\beta mc^2} \right)^{3/2} \sqrt{\pi/2} = V \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2}$$

das bekannte nicht-relativistische Ergebnis

–  $u \rightarrow 0$ : Ultra-relativistischer Fall, siehe Übung

$$K_2(u) \approx \frac{2}{u^2}, \quad \text{ferner } e^u \approx 1$$

Zustandssumme des ultra-relativistischen idealen Gases:

$$Z(T, V, 1) \approx \frac{8\pi V}{h^3} (mc)^3 \left( \frac{1}{\beta mc^2} \right)^3 = 8\pi V \left( \frac{kT}{hc} \right)^3$$

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N!} \left( 8\pi V \left( \frac{kT}{hc} \right)^3 \right)^N$$

- Mit Hilfe der Stirling'schen Formel, ergibt sich die freie Energie für ultra-relativistisches Gas

$$F(T, V, N) = -kT \log Z(T, V, N) = -NkT \left( 1 + \log \left( \frac{8\pi V}{N} \left( \frac{kT}{hc} \right)^3 \right) \right)$$

- Zustandsgleichungen

$$p = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T,N} = \frac{NkT}{V} \quad \implies \quad pV = NkT$$

Gasgleichung gilt auch im relativistischen Fall !

$$S = - \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V,N} = Nk \left( 4 + \log \left( \frac{8\pi V}{N} \left( \frac{kT}{hc} \right)^3 \right) \right)$$

- Innere Energie

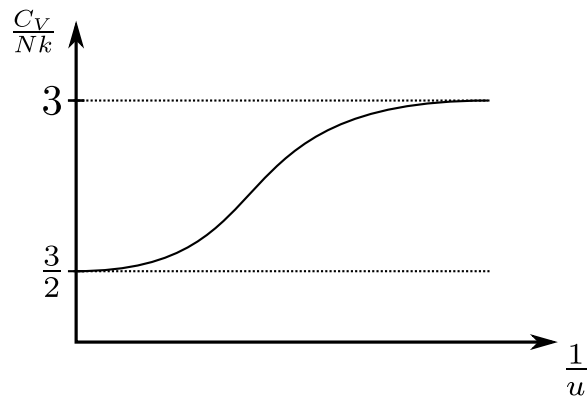
$$U = F + TS = 3NkT$$

Erinnere: Nicht-relativistisch:  $U = \frac{3}{2}NkT$

- Damit Wärmekapazität

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = 3Nk$$

statt nicht-relativistisch:  $C_V = \frac{3}{2}Nk$



## Lessons learned

- Gleichverteilungssatz: Jeder quadratisch in der Hamilton-Funktion auftretende Term trägt mit  $\frac{1}{2}kT$  zur mittleren Energie bei
- Fundamentale Limitation einer rein klassischen Statistischen Physik
- Einfrieren von Freiheitsgraden in der Quantenmechanik
- Negative Temperaturen in Energie-sättigenden Systemen
- Relativistische Thermodynamik: Ideales Gas:  $U = 3NkT$ ,  $C_V = 3Nk$

## 12 Quantengase

### 12.1 Symmetrie der Vielteilchenwellenfunktionen

- Betrachte  $N$  nicht wechselwirkende Teilchen mit Hamiltonian

$$H = \sum_i h_i(x_i, p_i)$$

Eigenwertgleichung für Einteilchen Hamiltonian  $h_i$

$$h_i|k_i\rangle = \epsilon_{k_i}|k_i\rangle$$

mit Eigenzuständen  $|k_i\rangle$ ,  $k_i$  Quantenzahl

- Kanonische Zustandssumme

$$Z(T, V, N) = \text{Sp } e^{-\beta H} = \sum_r e^{-\beta E_r} = \sum_{\{k_i\}} \exp\left(-\beta \sum \epsilon_{k_i}\right)$$

- Betrachte zunächst unterscheidbare Teilchen

Dann Gesamtwellenfunktion Produkt der Ein-Teilchenzustände:

$$|k_1, k_2, \dots, k_N\rangle = |k_1\rangle|k_2\rangle \dots |k_N\rangle$$



Eigenwertgleichung für System:

$$\begin{aligned} H|k_1, \dots, k_N\rangle &= \sum_i h_i |k_1\rangle \dots |k_N\rangle = \sum_i |k_1\rangle \dots h_i |k_i\rangle \dots |k_N\rangle \\ &= \sum_i \epsilon_{k_i} |k_1, \dots, k_N\rangle \end{aligned}$$

Zustandssumme:

$$\begin{aligned} Z_U(T, V, N) &= \text{Sp } e^{-\beta H} = \sum_{k_1} \dots \sum_{k_N} \langle k_1 | \dots \langle k_N | e^{-\beta H} | k_1 \rangle \dots | k_N \rangle \\ &= \left( \sum_{k_1} \langle k_1 | e^{-\beta h_1} | k_1 \rangle \right) \dots \left( \sum_{k_N} \langle k_N | e^{-\beta h_N} | k_N \rangle \right) \\ &= Z(T, V, 1)^N \end{aligned}$$

Klassische (Maxwell-)Boltzmann Statistik führt mit Gibbs-Korrektur zu Zustandssumme

$$Z_{MB}(T, V, N) = \frac{1}{N!} Z(T, V, 1)^N$$

Teilchen komplett unabhängig

In Quantenmechanik wird Ununterscheidbarkeit fundamental

- Betrachte zwei Teilchen mit Gesamtwellenfunktion  $\Psi(r_1, r_2)$  und Permutationsoperator  $P$ :

$$P \Psi(r_1, r_2) = \Psi(r_2, r_1)$$

Nochmalige Anwendung:

$$P \Psi(r_2, r_1) = \Psi(r_1, r_2)$$

damit

$$\forall \Psi : P^2 \Psi(r_1, r_2) = \Psi(r_1, r_2) \implies P^2 = \mathbb{1}$$

Folglich hat  $P$  Eigenwerte  $\lambda = \pm 1$ .

Zudem gilt  $[P, H] = 0$

- Gemeinsame Eigenzustände zu  $H$  und  $P$  definieren offensichtlich zwei Arten von Teilchen
- Spin-Statistik Theorem, Pauli, 1940
  - Bosonen, Spin ganz-zahlig,  $S = 0, 1, \dots$ , besitzen eine symmetrische Vielteilchenwellenfunktion:  $\Psi_S = P \Psi_S$   
Besetzungszahlen der Zustände können alle Werte  $0, 1, \dots, \infty$  annehmen, siehe unten
  - Fermionen, Spin halb-zahlig,  $S = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots$ , besitzen eine anti-symmetrische Vielteilchenwellenfunktion:  $\Psi_A = -P \Psi_A$   
Besetzungszahlen können die Werte  $0, 1$  annehmen, siehe unten

Zusammenfassend:

$$P\Psi(r_1, r_2) = (-1)^{2S}\Psi(r_2, r_1) \quad (40)$$

Folge: Reiner Produktansatz mit Ein-Teilchen Wellenfunktion  $\phi_i(r_i)$

$$\Psi(r_1, r_2) = \phi_a(r_1)\phi_b(r_2)$$

geht für ununterscheidbare Teilchen nicht durch.

- (Anti)symmetrisierung:

$$\begin{aligned} \Psi_S(r_1, r_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_a(r_1)\phi_b(r_2) + \phi_a(r_2)\phi_b(r_1)) \\ \Psi_A(r_1, r_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_a(r_1)\phi_b(r_2) - \phi_a(r_2)\phi_b(r_1)) \end{aligned}$$

Folge: Pauli-Prinzip: Für identische Einteilchen-Wellenfunktionen verschwindet die antisymmetrische Gesamtwellenfunktion

$$\phi_a = \phi_b \implies \Psi_A = 0$$

Bedeutung: Es können nicht zwei Fermionen in dem selben Zustand sein.

Gl. (40) hat Auswirkung auf Zustandssumme.

- Beispiel zwei Teilchen in zwei Zuständen,  $\epsilon_0 = 0, \epsilon_1 = \epsilon$ .  
Fermionen  $S = \frac{1}{2}$  mit Spin up, Bosonen  $S = 0$

- **Abbildung ergänzen**
- Fermionen:  $Z_F = e^{-\beta\epsilon}$
- Bosonen:  $Z_B = 1 + e^{-\beta\epsilon} + e^{-2\beta\epsilon}$
- Maxwell-Boltzmann:  $Z_{MB} = \frac{1+2e^{-\beta\epsilon}+e^{-2\beta\epsilon}}{2}$   
2! im Nenner: Gibbs'scher Korrekturfaktor

Betrachte  $N$  Teilchen

- Permutationsoperator:

$$P_{ij}\Psi(r_1, \dots, r_i, \dots, r_j, \dots, r_N) = \Psi(r_1, \dots, r_j, \dots, r_i, \dots, r_N)$$

Damit

$$\begin{aligned}\Psi_S(r_1, \dots, r_N) &= A \sum_P \Psi(r_1, \dots, r_N) \\ \Psi_A(r_1, \dots, r_N) &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P \Psi(r_1, \dots, r_N)\end{aligned}$$

mit

$$(-1)^P = \begin{cases} +1 & \text{für gerade Anzahl von Vertauschungen} \\ -1 & \text{für ungerade Anzahl von Vertauschungen} \end{cases}$$

Normierungsfaktor  $A$  abhängig davon, wie viele der Quantenzahlen gleich sind, aber im wesentlichen auch  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$

- Da  $\Psi$  in alle Erwartungswerte quadratisch eingeht, ergibt sich die Gibbs-Korrektur  $\frac{1}{N!}$  aus der Quantenmechanik
- Geht man vom Produktansatz von Einteilchen-Wellenfunktionen aus, folgt für den antisymmetrischen Fall:

$$\Psi_A(r_1, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P \phi_a(r_1) \dots \phi_l(r_N)$$

Dieses läßt sich als Determinante schreiben:

$$\Psi_A(r_1, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{pmatrix} \phi_a(r_1) & \dots & \phi_a(r_N) \\ \phi_b(r_1) & \dots & \phi_b(r_N) \\ \vdots & & \vdots \\ \phi_l(r_1) & \dots & \phi_l(r_N) \end{pmatrix}$$

die Slater-Determinante

Diese verschwindet in Übereinstimmung mit dem Pauli-Prinzip, wenn zwei Zeilen gleich sind.

## 12.2 Besetzungszahl-Darstellung

- Für ununterscheidbare Teilchen ist Mikrozustand durch Besetzungszahlen  $n_k$  der Einteilchenzustände  $|k\rangle$  eindeutig gegeben.

Es gilt, Summe läuft über Zustände:

$$E = \sum_{k=1}^{\infty} n_k \epsilon_k, \quad N = \sum_{k=1}^{\infty} n_k \quad (41)$$

- Aus dem Zusammenhang zwischen mikrokanonischer und kanonischer Gesamtheit folgt:

$$\begin{aligned} Z &= \sum'_{n_1} \sum'_{n_2} \dots \Omega(n_1, n_2, \dots) \exp(-\beta(n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \dots)) \\ &= \sum'_{\{n_k\}} \Omega(\{n_k\}) \exp\left(-\beta \sum_k n_k \epsilon_k\right) \end{aligned}$$

Strich an Summe bedeutet, dass nur über Besetzungszahlen summiert wird, die die Nebenbedingung  $N = \sum_{k=1}^{\infty} n_k$  aus Gl. (41) erfüllen.

- Eindeutigkeit des Mikrozustands heißt  $\Omega(\{n_k\}) = 1$
- Im Gegensatz zu klassischer Maxwell-Boltzmann Statistik. Unterscheidbarkeit führt zu

$$\Omega(\{n_k\}) = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots}$$

Mit Gibbs'scher Korrektur und längerer Rechnung folgt

$$\begin{aligned} Z_{MB} &= \frac{1}{N!} \sum'_{\{n_k\}} \frac{N!}{n_1! n_2! \dots} \exp\left(-\beta \sum_k n_k \epsilon_k\right) \\ &= \frac{1}{N!} \left( \sum_{k=1}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_k} \right)^N = \frac{1}{N!} Z(T, V, 1)^N \end{aligned}$$

Teilchen sind unabhängig

- Obwohl Teilchen im (hier betrachteten Falle) quantenmechanischen Falle nicht im eigentlichen Sinne miteinander wechselwirken, sind sie nicht unabhängig, da die allgemeine Nebenbedingung  $N = \sum_{k=1}^{\infty} n_k$  und für Fermionen noch  $n_k = 0, 1$  berücksichtigt werden muss.
- Da in Quantenmechanik der Mikrozustand durch die Besetzungszahlen  $\{n_k\}$  festgelegt ist, gilt

$$\Omega(\{n_k\}) = 1$$

und damit

$$Z_{QM} = \sum'_{\{n_k\}} \exp\left(-\beta \sum_k n_k \epsilon_k\right)$$

- Wegen Nebenbedingung  $N = \sum_{k=1}^{\infty} n_k$  ist kanonische Zustandssumme schwer zu berechnen.

Das ist der Preis, den man für die Besetzungszahl-Darstellung zahlen muss.

- Erinnerung: Mikrokanonische Zustandssumme war wegen Nebenbedingung  $\delta(E - E_0)$  oder  $E_0 < E < E + \Delta$  schwer zu berechnen. Darum damals lieber kanonische Zustandssumme.
- Entsprechend hier: Übergang zur großkanonischen Zustandssumme

$$Y(T, V, \mu) = \sum_{\{n_k\}} \exp\left(-\beta \sum_k n_k (\epsilon_k - \mu)\right)$$

und Wahl des chemischen Potentials so, dass  $N = \sum_k n_k$

- Summe im Exponenten: Zustandssumme faktorisiert

$$\begin{aligned} Y &= \sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots \left( \prod_k e^{-\beta n_k (\epsilon_k - \mu)} \right) \\ &= \left( \sum_{n_1} e^{-\beta n_1 (\epsilon_1 - \mu)} \right) \left( \sum_{n_2} e^{-\beta n_2 (\epsilon_2 - \mu)} \right) \dots \\ &= \prod_k \left( \sum_{n_k} e^{-\beta n_k (\epsilon_k - \mu)} \right) = \prod_k f(\epsilon_k) \end{aligned}$$

- Um die Summation in der Funktion  $f(\epsilon_k)$  ausführen zu können, muß man wissen welche Besetzungszahlen quantenmechanisch erlaubt sind

- Fermi(-Dirac) Statistik für Fermionen,  $f_F(\epsilon_k)$
- Bose(-Einstein) Statistik für Bosonen,  $f_B(\epsilon_k)$

12. Woche

- Mittlere Besetzungszahl für gegebenes Energieniveau  $\epsilon_i$ :

$$\langle n_i \rangle = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_i} \log Y$$

### 12.3 Ideales Fermi-Gas

- Für Fermionen gilt  $n_i = 0, 1$

Zustandssumme

$$Y = \sum_{n_1=0}^1 \sum_{n_2=0}^1 \dots e^{-\beta(\epsilon_1-\mu)n_1} e^{-\beta(\epsilon_2-\mu)n_2} \dots = \prod_i \sum_{n_i=0}^1 e^{-\beta(\epsilon_i-\mu)n_i}$$

und

$$f_F(\epsilon_i) = \sum_{n_i=0}^1 e^{-\beta(\epsilon_i-\mu)n_i} = 1 + e^{-\beta(\epsilon_i-\mu)}$$

Damit

$$Y(T, V, \mu) = \prod_i (1 + e^{-\beta(\epsilon_i-\mu)})$$

- Mittlere Besetzungszahl  $\langle n_j \rangle$ , Fermi-Dirac-Verteilung

$$\langle n_j \rangle = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_j} \log Y = \frac{e^{-\beta(\epsilon_j-\mu)}}{1 + e^{-\beta(\epsilon_j-\mu)}} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_j-\mu)} + 1}$$

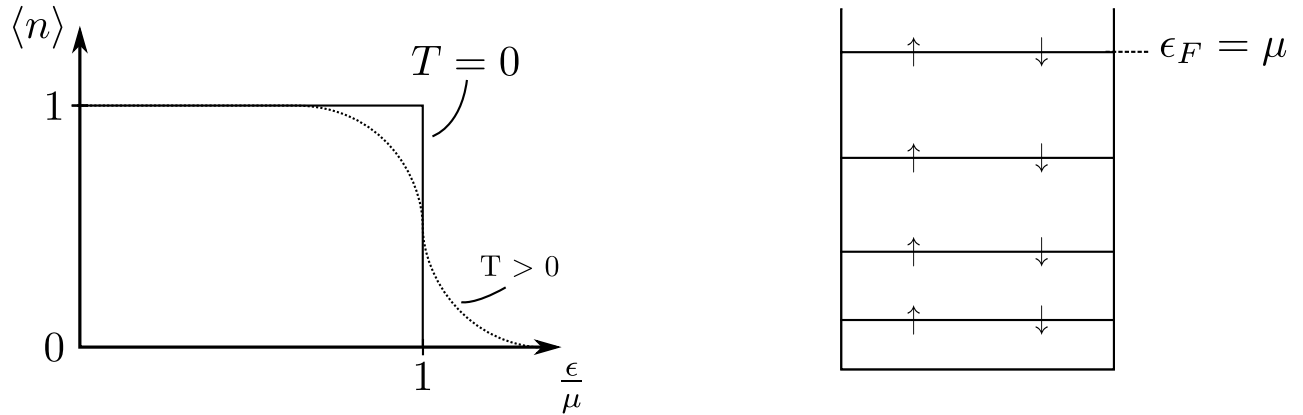
- Um die Teilchenzahl richtig zu machen, wähle chemisches Potential so, dass gilt

$$N(T, V, \mu) = \int_0^\infty d\epsilon g(\epsilon) \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1}$$

mit  $g(\epsilon)$  der Energiezustandsdichte

11. week  
15

Physikalische Interpretation:



- Pauli-Prinzip: Keine zwei Fermionen im selben Zustand.
- Im Grenzfall  $T \rightarrow 0$ ,  $\beta \rightarrow \infty$  ergibt sich eine Stufenfunktion:

$$\langle n \rangle = \lim_{\beta \rightarrow \infty} \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1} = \begin{cases} 1 & \epsilon < \mu \\ 0 & \epsilon > \mu \end{cases} = \Theta(\mu - \epsilon)$$

- Für  $T = 0$ : Zustände werden energetisch von unten aufgefüllt, bis zur Fermikante:  $\epsilon_F = \mu$ ,  $\mu \geq \epsilon_i$ . Es kostet Energie, neue Teilchen ins System zu bringen
- Für Elektronen: Jedes Energieniveau mit zwei Elektronen, Spin  $-1/2$  und Spin  $+1/2$ , besetzt.  $g(\epsilon) = 2$
- Fermi-Kante ist im Limes  $\beta \rightarrow \infty$ ,  $T \rightarrow 0$ , scharf.
- Bei endlichen Temperaturen  $T > 0$ : "Aufweichung der Fermi-Kante". Elektronen im Bereich  $kT$  unterhalb der Fermikante können angeregt werden.

Beispiel

- Natrium, jedes Atom gebe ein Elektron an Elektronengas ab
- $\mu = 3.1eV$ , Fermi-Temperatur  $T_F = \mu/k = 36.000K$

- Energien der bevölkerten Niveaus  $\gg$  thermische Energie  $kT$  der Umgebungstemperatur und  $\gg$  typischen coulomb'schen Wechselwirkungsenergien zwischen Elektronen

$\implies$  Valenzelektronen eines Metalls sind ideales Elektronengas

Merke: Obwohl keine klassische Wechselwirkung, gibt es auf Grund des Pauli-Prinzips eine effektive Abstossung

## 12.4 Ideales Bose-Gas

- Für Bosonen gilt  $n_i = 0, 1, 2, \dots$
- Zustandssumme

$$Y = \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \dots e^{-\beta(\epsilon_1-\mu)n_1} e^{-\beta(\epsilon_2-\mu)n_2} \dots = \prod_i \sum_{n_i=0}^{\infty} e^{-\beta(\epsilon_i-\mu)n_i}$$

Mit geometrischer Reihe

$$f_B(\epsilon_i) = \sum_{n_i=0}^{\infty} e^{-\beta(\epsilon_i-\mu)n_i} = \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_i-\mu)}}$$

Damit

$$Y(T, V, \mu) = \prod_i \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_i-\mu)}}$$

- Mittlere Besetzungszahl  $\langle n_j \rangle$ , Bose-Einstein Verteilung

$$\langle n_j \rangle = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_j} \log Y = \frac{e^{-\beta(\epsilon_j-\mu)}}{1 - e^{-\beta(\epsilon_j-\mu)}} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_j-\mu)} - 1}$$

Zeigt für  $\beta(\epsilon_j - \mu) \rightarrow 0$  eine Divergenz

- $-1$  im Unterschied zur  $+1$  bei Fermi-Dirac hat Folgen:

Aus

$$0 \leq \langle n_i \rangle$$



folgt

$$e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} > 1$$

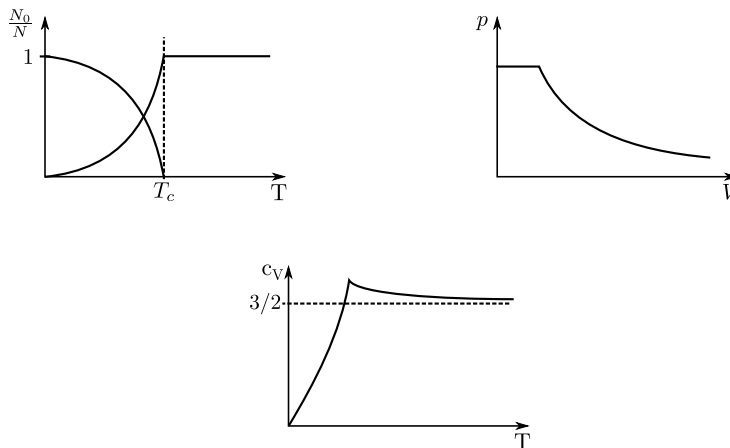
und damit:  $\epsilon_i > \mu$ .

Mit  $\epsilon_0 = 0$  gilt  $\mu \leq 0$ . Teilchen wollen ins System.  $\mu = 0$ , wenn keine Teilchenzahlerhaltung gilt

Merke: Obwohl keine klassische Wechselwirkung, gibt es eine effektive Anziehung

Bose-Einstein Kondensation:

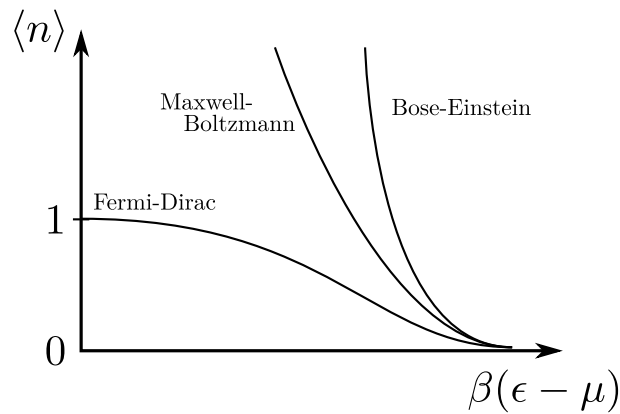
- Vorhersage: Bose & Einstein 1924  
Experimentelle Bestätigung (für 10 Sekunden :-): 1995 durch Cornell, Ketterle & Wiemann, 2001 Nobelpreis
- Für  $T \rightarrow 0$  gehen alle Bosonen in den Grundzustand,  $T = 200^\circ nK$
- Kondensation im Impuls-, resp. Energieraum, nicht im Ortsraum
- Makroskopisch bevölkerter Quantenzustand mit  $p = E = 0$
- Phasenübergang, siehe Kap. 14 Phasenübergänge



- Das Kondensat trägt nicht zur Wärmekapazität und zum Druck bei
- Im Kondensat gilt:  $p = p(T)$   
Komprimiert man Kondensat, erhöht sich nicht der Druck, sondern es gehen mehr Teilchen ins Kondensat

Vergleich der Verteilungen

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + a} \quad a = \begin{cases} 1 & \text{Fermi-Dirac Verteilung} \\ -1 & \text{Bose-Einstein Verteilung} \\ 0 & \text{Maxwell-Boltzmann Verteilung} \end{cases}$$



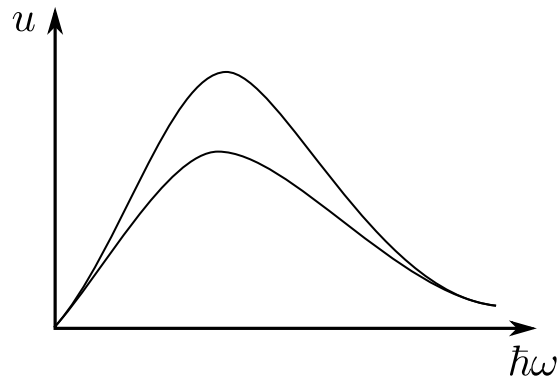
Fermi-Dirac und Bose-Einstein gut durch Maxwell-Boltzmann genähert für

- niedrige Dichten
- hohe Temperaturen
- $\langle n_i \rangle \ll 1$
- Valenzelektronen im Metall nie im klassischen Limes

## 12.5 Das Planck'sche Strahlungsgesetz

Betrachte Schwarzen Strahler, Kirchhoff 1860:

- Erhitze evakuierten Hohlraum
- Messe spektrale Energie-Verteilung durch kleines Loch



Hier reicht eine Kurve :-)

- Gilt für alle Systeme, bei denen abgegebene Strahlung auf thermischen Effekten beruht, z.B. Sonne und kosmische Hintergrundstrahlung, nicht aber Laser, LED

Elektromagnetisches Feld:

- System mit unendlich vielen Freiheitsgraden
- Klassisch: Wellenfelder, lassen sich in ebene Wellen  $e^{-i(\omega t - kx)}$  zerlegen
- Quantenmechanik: Photonen, Impuls:  $p = \hbar k$ , Energie  $E = \hbar\omega$ , keine Ruhemasse  $\implies v = c$
- Kein Erhaltungssatz für Photonen  $\implies \mu = 0$
- Photonen:  $p \neq 0 \implies$  keine Bose-Einstein Kondensation

Klassische Behandlung:

- Wellengleichung

$$\Delta E = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} E$$

Betrachte Kubus, Kantenlänge  $L$ : Lösung wegen Randbedingung  $E = 0$

$$E = E_0 \sin \frac{n_1 \pi x}{L} \sin \frac{n_2 \pi y}{L} \sin \frac{n_3 \pi z}{L} \sin \omega t$$

In Wellengleichung eingesetzt

$$n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = \frac{L^2}{\pi^2} \omega^2$$

- Kugelnäherung: Anzahl  $N$  der Moden

$$N = \frac{\pi}{3} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)^{3/2} \propto \omega^3$$

Die 3 in den Exponenten kommt von der Raumdimension  $D$   
Kumulative Größe

- Modendichte  $g(\omega)$  durch Ableiten

$$g(\omega) = \frac{dN}{d\omega} \propto \omega^2$$

- Energiedichte  $g(E)$ , Gleichverteilungssatz Kap. 11.3

$$g(E) = \frac{dE}{d\omega} \propto kT \omega^2$$

Multiplikation mit  $kT$  und Ableiten kommutiert

- Geometrie der Abstrahlung und Vorfaktoren richtig machen  
Ergibt Strahlungsdichte  $u(T, \omega)$

$u(T, \omega) = \frac{kT}{\pi^2 c^3} \omega^2 \quad \text{Rayleigh-Jeans Gesetz}$
---

- Divergiert mit  $\omega$ : Ultraviolettkatastrophe



- Integrierte Strahlungsdichte

$$u(T) = \int_0^{\infty} d\omega u(T, \omega) = \infty$$

- Physikalischer Grund: Gleichverteilungssatz für unendlich viele Freiheitsgrade

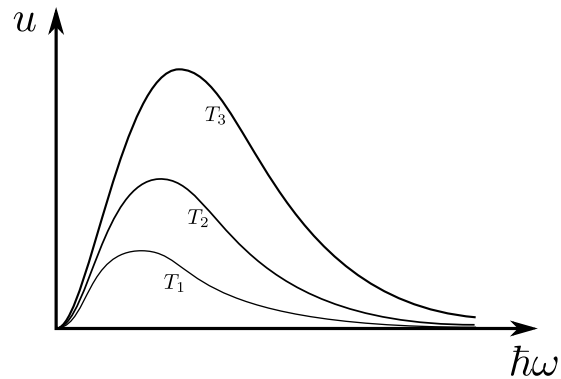
$$\infty \cdot kT = \infty$$

Planck'sches Strahlungsgesetz, 14.12.1900, Geburtsstunde der Quantenmechanik

$$u(T, \omega) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}$$

Entstehungsgeschichte

- Schwarzkörperstrahlung war sehr gut vermessen



- Ultraviolettkatastrophe war bekannt
- Planck: Anfangs, 1899, "geratene" Interpolation<sup>7</sup>
  - "Ich dachte mir nicht viel dabei"
  - "Akt der Verzweiflung"
  - Tiefe Bedeutung wurde ihm erst 1900 klar
- Planck betrachtete unterscheidbare Oszillatoren mit Maxwell-Boltzmann Statistik, einen für jede Frequenz  $\omega$  und visionär/gezwungen  $E = \hbar\omega$ . Führt auf das selbe Ergebnis wie quantenmechanische Ableitung

Quantenmechanische Ableitung:

- Zahl der Photonen  $dN$  im Frequenzintervall  $d\omega$

$$dN(\omega) = \langle n_\omega \rangle g(\omega) d\omega$$

mit Zustandsdichte  $g(\omega)$

- Zustandsdichte, analog zu oben

$$g(\omega) \propto \omega^2$$

---

<sup>7</sup>Keine Ahnung, wie er das ohne Computer gemacht hat.

Bose-Einstein Verteilung

$$\langle n_\epsilon \rangle = \frac{1}{e^{\beta\epsilon} - 1}$$

- Mit  $\epsilon = \hbar\omega$ , Photonendichte  $n = N/V$  und alle Vorfaktoren richtig:

$$\frac{dn(\omega)}{d\omega} = \frac{1}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^2}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$$

Energiedichte

$$\frac{dE(\omega)}{d\omega} = \hbar\omega \frac{dn(\omega)}{d\omega}$$

- Damit final Strahlungsdichte:

$$u(T, \omega) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \quad \text{Planck'sche Strahlungsformel}$$

Vergleich mit Klassik:

- Modendichte identisch:  $\propto \omega^2$ :
- Wahrscheinlichkeit, Mode zu bevölkern
  - Klassisch: Gleich für alle Moden
  - Quantenmechanisch:

$$\frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}$$

- Energie pro Mode:
  - Klassisch:  $kT$
  - Quantenmechanisch:  $\hbar\omega$

Zwei Lesarten :

- QM: Ununterscheidbare Teilchen mit Bose-Einstein Statistik

- Planck: Unterscheidbare Oszillatoren mit Maxwell-Boltzmann Statistik mit diskreten Anregungsstufen

Für das Maximum der Verteilung gilt:

$$\hbar\omega_{max} = 2.82 kT \quad \text{Wien'sches Verschiebungsgesetz}$$

Für die integrierte Strahlungsdichte gilt:

$$u(T) = \frac{\pi^2 k^4}{60 \hbar c^2} T^4 \quad \text{Stefan-Boltzmann Gesetz}$$

Grenzfälle

- $\hbar\omega \gg kT$

$$u(T, \omega) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} \quad \text{Wien'sches Gesetz}$$

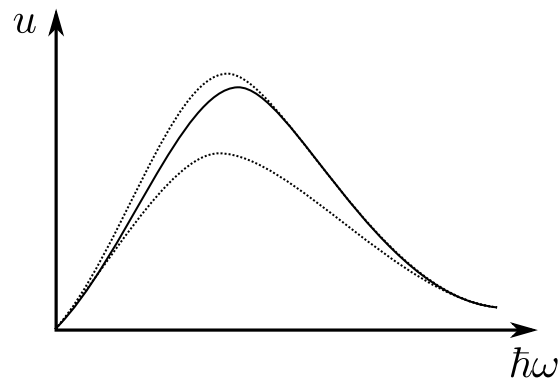


Abbildung ist Quatsch, x-Achse  $\hbar\omega/kT$

- $\hbar\omega \ll kT$

$$u(T, \omega) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}$$

$$\approx \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{1 + \frac{\hbar\omega}{kT} - 1}$$

$$u(T, \omega) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} kT \quad \text{Rayleigh-Jeans}$$



$\hbar$  ist verschwunden

Übergang Quantenmechanik  $\rightarrow$  Klassik

Merke:

- Klassisches Rayleigh-Jeans Gesetz ergibt unendlichen Wert für Gesamtenergie des Strahlungsfeldes
- Wie bei spezifischer Wärme, Kap. 11.4: Anregbarkeit von Zuständen ist in der Klassischen Physik falsch
- Nächster Beweis: Es gibt keine konsistente klassische Statistische Physik

Anwendungen:

- Bestimmung der Temperatur der Sonnenoberfläche: 5800 °K. Maximum im sichtbaren Licht
- Schlechter Wirkungsgrad von Glühlampen.  $T$  muss kleiner sein als Schmelztemperatur von Wolfram: 3683 °K. Maximum im Infraroten

Kann man alles auch mit: "Sage mir Deine Zustandssumme und ich sage Dir, was Du tust" machen

## 12.6 Phononen und spezifische Wärme von Festkörpern

Phononen: Quasi-Teilchen: Anregung eines elastischen Feldes

Quantenmechanisch: Zweite Quantisierung

- Speziell Festkörperphysik: Anregung von Gitterschwingungen
- In linearer Näherung: Harmonische Schwingungen der Atome um Gleichgewichtslage
- Normalkoordinaten: Ergibt  $3N$  unabhängige Normalschwingungen
- $3N$  harmonische Oszillatoren mit Schwingungsfrequenzen  $\{\omega_i\}$
- Phononen sind Bosonen

- Im Quantenfall kanonische Zustandssumme, erinnere Kap. 11.4  
Eindimensionaler quantenmechanischer Oszillator

Zustandssumme

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n}, \quad E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega$$

$$Z = e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} (e^{-\beta\hbar\omega})^n = \frac{e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}$$

- Betrachte Logarithmus

$$\log Z = - \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{\beta\hbar\omega_i}{2} + \log(1 - e^{-\beta\hbar\omega_i}) \right)$$

Führe Verteilungsfunktion  $g(\omega)$  für die Frequenzen ein, kontinuierliche Näherung

$$\log Z = - \int_0^{\infty} d\omega g(\omega) \left( \frac{\beta\hbar\omega}{2} + \log(1 - e^{-\beta\hbar\omega}) \right)$$

- Ergibt für Energie

$$E = - \frac{\partial \log Z}{\partial \beta} = \int_0^{\infty} d\omega g(\omega) \left( \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \right) \quad (42)$$

und für spezifische Wärme

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = k\beta^2 \int_0^{\infty} d\omega g(\omega) \frac{(\hbar\omega)^2 e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2}$$

Ansätze für  $g(\omega)$ :

- Einstein'scher Ansatz
- Debye'scher Ansatz

Einstein'scher Ansatz

- Es gibt nur eine mittlere Frequenz  $\omega_E$

- Zustandsdichte

$$g(\omega) = 3N\delta(\omega - \omega_E)$$

Dann mit Gl. (42)

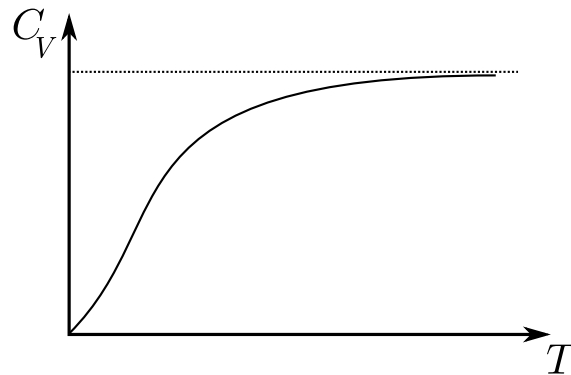
$$E = 3N \left( \frac{\hbar\omega_E}{2} + \frac{\hbar\omega_E}{e^{\beta\hbar\omega_E} - 1} \right)$$

$$C_V = 3Nk(\beta\hbar\omega_E)^2 \frac{e^{\beta\hbar\omega_E}}{(e^{\beta\hbar\omega_E} - 1)^2}$$

- Somit

$$T \rightarrow \infty : C_V \rightarrow 3Nk \quad \text{Gesetz von Dulong-Petit}$$

$$T \rightarrow 0 : C_V \rightarrow e^{-\frac{\hbar\omega_E}{kT}} \quad \text{Empirisch : } C_V \propto T^3$$



- Annahme einer Schwingungsfrequenz nicht hinreichend

Debye'scher Ansatz

- Kleinste mögliche Wellenlänge durch Gitterkonstante gegeben  $\implies$  es gibt maximale Frequenz

Unterschied zur Schwarzkörper-Strahlung

- Es gibt  $3N$  Moden, 3 Polarisationsrichtungen,  $c$  mittlere Schallgeschwindigkeit

$$g(\omega) = 3 \frac{4\pi V}{(2\pi c)^3} \omega^2 \Theta(\omega_D - \omega)$$

$\omega^2$  analog zur Zustandsdichte bei Rayleigh-Jeans, Planck Gesetz

- Abschneidefrequenz  $\omega_D$  aus

$$3N = \int_0^\infty d\omega g(\omega) = \frac{4\pi V}{(2\pi c)^3} \omega_D^3$$

Damit

$$g(\omega) = \frac{9N}{\omega_D^3} \omega^2 \Theta(\omega_D - \omega)$$

- Es folgt mit  $E_0$  Nullpunktenergie und Gl. (42)

$$\begin{aligned} E &= E_0 + \frac{9N}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\hbar\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \\ x &= \beta\hbar\omega \\ E &= E_0 + \frac{9N(kT)^4}{(\hbar\omega_D)^3} \int_0^{\beta\hbar\omega_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1} = E_0 + 3NkT D(\beta\hbar\omega_D) \end{aligned}$$

mit

$$D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x dx' \frac{x'^3}{e^{x'} - 1}$$

- Grenzfall  $kT \ll \hbar\omega_D$ , d.h.  $x \gg 1$ :

$$\begin{aligned} D(x) &= \frac{\pi^4}{5} \frac{1}{x^3} \\ E &= E_0 + \frac{3}{5} \pi^4 N \frac{(kT)^4}{(\hbar\omega_D)^3} \\ C_V &= \frac{12}{5} \pi^4 N \frac{(kT)^3}{(\hbar\omega_D)^3} \end{aligned}$$

Empirischer Verlauf wird richtig wiedergegeben

- Grenzfall  $kT \gg \hbar\omega_D$ , d.h.  $x \ll 1$ :

$$\begin{aligned} D(x) &= \frac{3}{x^3} \int_0^x dx' \frac{x'^3}{1 + x' - 1} = \frac{3}{x^3} \int_0^x dx' x'^2 = 1 \\ E &= E_0 + 3NkT \\ C_V &= 3Nk \end{aligned}$$

### Lessons learned

- Quantenmechanische Vielteilchen-Wellenfunktion müssen symmetrisch oder antisymmetrisch sein. Bosonen,  $n_i = 0, 1, 2, \dots \infty$ , Fermionen,  $n_i = 0, 1$
- Dadurch Abweichungen von klassischer Maxwell-Boltzmann Statistik mit Gibbs-Korrektur
- Fermionen: Fermi-Dirac Verteilung: Effektive Abstossung
- Bosonen: Bose-Einstein Verteilung: Effektive Anziehung
- Klassische Ableitung der Schwarz-Körper Strahlung zeigt Versagen einer rein klassischen Statistischen Physik
- Spezifische Wärme von Festkörpern: Verschiedene Zustandsdichten  $\implies$  verschiedene Zustandssummen  $\implies$  verschiedene Physik

13. Woche

## 13 Näherungsverfahren

Bisher: Nur freie Teilchen betrachtet. Schalte jetzt Wechselwirkungen ein.

Zoo der Näherungsverfahren:

- Störungsrechnung:  $H = H_0 + \lambda W$ , Entwicklung nach  $\lambda$
- Quasiklassische Entwicklung: Entwicklungsparameter  $\hbar$ , WKB-Näherung
- Hoch-Temperatur Entwicklung:  $T_0/T$ , siehe letztes Kapitel
- Tief-Temperatur Entwicklung:  $T/T_0$ , dito
- Entwicklung um kritischen Punkt:  $\frac{T-T_c}{T_c}$ , Kap. 14
- $\epsilon$ -Entwicklung:  $\epsilon = D - 3$ ,  $D$  Raumdimensionen
- Virialentwicklung:  $n = N/V$ , Kap. 13.1
- Molekularfeldnäherung, kein Entwicklungsparameter, Selbstkonsistenz-Methode, Kap. 13.2

- Renormierungsgruppen-Theorie, Kap. 13.3

### 13.1 Virialentwicklung

Entwicklung nach Potenzen der Teilchendichte  $n = N/V$

- Erinnere ideales Gas, mit  $z = e^{\beta\mu}$

$$Z(1) = \frac{V}{\lambda^3}, \quad Z(N) = \frac{Z(1)^N}{N!}, \quad Y(\mu) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z(N) = e^{zV/\lambda^3}, \quad \log Y = N = \frac{pV}{kT}$$

Allgemein gilt:

$$Z(1) = \frac{V}{\lambda^3} \quad \log Y = \frac{pV}{kT}, \quad N = z \frac{\partial}{\partial z} \log Y$$

$Z(2)$  beschreibt Zweiteilchen-Wechselwirkung

$Z(3)$  beschreibt Dreiteilchen-Wechselwirkung, die sich nicht auf Zweiteilchenwechselwirkungen zurückführen lassen

- Kanonische Zustandssumme mit 2-Teilchen Wechselwirkung

$$\begin{aligned} H &= \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i \neq j} w(|q_i - q_j|) \\ Z(2) &= \frac{1}{2!h^6} \int d^3q_1 d^3q_2 d^3p_1 d^3p_2 \exp\left(-\beta \left(\frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} + w(|q_1 - q_2|)\right)\right) \\ &= \frac{V}{2\lambda^6} \int d^3q e^{-\beta w(q)} \end{aligned}$$

- Idee: Bei geringer Dichte geht es gegen das ideale Gas, entwickle nach Teilchendichte  $n = N/V$

$$\frac{pV}{kT} = \log Y = N(1 + nB_1(T, V) + n^2B_2(T, V) \dots)$$

- Taylor-Entwicklungen

$$\begin{aligned} Y &= 1 + zZ(1) + z^2Z(2) + \dots \\ \frac{pV}{kT} &= \log Y = zZ(1) + z^2 \left( Z(2) - \frac{1}{2}Z(1)^2 \right) + \dots \end{aligned} \quad (43)$$

$$N = z \frac{\partial}{\partial z} \log Y = zZ(1) + 2z^2 \left( Z(2) - \frac{1}{2}Z(1)^2 \right) + \dots \quad (44)$$

Eliminiere  $z$  aus Gln. (43, 44), ergibt:

$$\frac{pV}{kT} = N - \left( \frac{N}{Z(1)} \right)^2 \frac{1}{V} \left( Z(2) - \frac{1}{2} Z(1)^2 \right) + \dots$$

- Mit

$$\frac{1}{2} Z(1)^2 = \frac{1}{2} \frac{V^2}{\lambda^6} = \frac{1}{2} \frac{V}{\lambda^6} \int d^3q$$

folgt

$$\frac{pV}{kT} = N - \frac{N^2}{2V} \int d^3q (e^{-\beta w(q)} - 1) + \dots$$

oder

$$\frac{pV}{kT} = N(1 + nB_1(T, V) + \dots), \quad B_1(T, V) = -\frac{1}{2} \int d^3q (e^{-\beta w(q)} - 1)$$

$B_1(T, V)$ : 1. Virialkoeffizient

Höhere Virialkoeffizienten durch höhere Ordnungen Taylorentwicklung in Gln. (43, 44)

- Beachte

$$Z(1) = \frac{V}{\lambda^3} \quad \text{gilt klassisch wie quantenmechanisch}$$

Abgeleitete Gleichung für  $B_1$  gilt nur klassisch

- Höhere Ordnungen der Entwicklung führen auf die Mayer'sche Cluster-Entwicklung

### 13.1.1 Van der Waals Gas

Zustandsgleichung für ein reales Gas.

Annahmen:

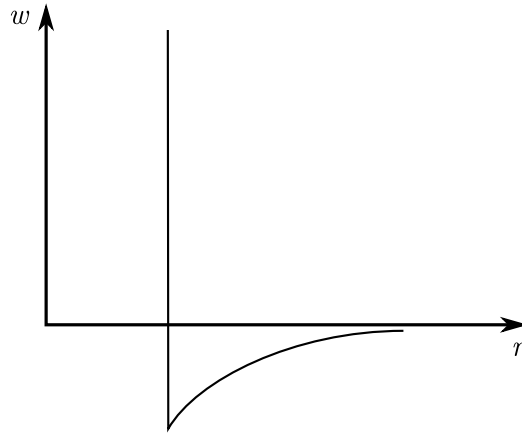
- Bei kleinen Abständen stoßen sich Teilchen ab. Näherung: Harte Kugeln:

$$w(r) = \infty \quad \text{für } r < r_0$$

- Bei größeren Abständen durch Polarisation schwache Anziehung. Van der Waals Kraft:

$$w(r) = -w_0 \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 \quad \text{für } r \geq r_0$$

mit  $w_0 \ll kT$



$$\begin{aligned} B_1(T) &= -2\pi \int_0^\infty dr r^2 (e^{-\beta w(r)} - 1) \\ &= 2\pi \int_0^{r_0} dr r^2 - 2\pi \int_{r_0}^\infty dr r^2 (e^{-\beta w(r)} - 1) \\ &\approx 2\pi \int_0^{r_0} dr r^2 + 2\pi\beta w_0 \int_{r_0}^\infty dr r^2 \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 \\ &= \frac{2\pi}{3} r_0^3 \left(1 - \frac{w_0}{kT}\right) = b - \frac{a}{kT} \end{aligned}$$

- Qualitativ ist Virialkoeffizient unabhängig von Details der Wechselwirkung durch 2 Parameter,  $a$  und  $b$  charakterisiert:
  - $a$ : Anziehende Wechselwirkung, mit  $kT$  gewichtet, mindert Druck
  - $b$ : Ausgeschlossenes Volumen,  $b \propto r_0^3$



Eingesetzt :

$$\frac{pV}{NkT} = 1 + \frac{N}{V}b - \frac{N}{V} \frac{a}{kT}$$

Umsortiert, ein alter Bekannter:

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

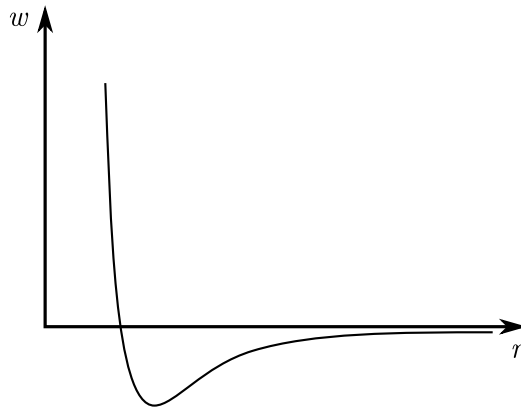
- Konsistent mit physikalischer Anschauung:
  - $b$  reduziert Volumen im Vergleich zum idealen Gas mit punktförmigen Teilchen
  - $a$ : Anziehung der Teilchen entspricht Erniedrigung des Druckes,  $(N/V)^2$  macht Sinn

Merke: Virial-Entwicklung in erster Näherung ergibt van der Waals'sche Gasgleichung

- Alternative zu harten Kugeln:

Lennard-Jones Potential

$$w(r) \propto \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left( \frac{r_0}{r} \right)^6$$



- Keine harte Kugeln:  
 $B_1(T)$  verschwindet für  $T \rightarrow \infty$ . System verhält sich wie ideales Gas

12. week  
15

## 13.2 Molekularfeldnäherung

Mean-Field Approximation

Drei Themen in diesem Kapitel

- Molekularfeldnäherung
- Ising-Modell, 1925
- Phasenübergang

Betrachte Ising-Modell in einer Dimension

- Ein-dimensionaler Ring von  $N$  Spins  $\sigma_i$  mit Nächste-Nachbarn-Wechselwirkung in äußerem Magnetfeld

$$H(\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N) = -I \sum_{n.n.} \sigma_i \sigma_k - \mu B \sum_{i=1}^N \sigma_i, \quad \sigma_{N+1} = \sigma_1, \quad \sigma_i \in \{-1, 1\}$$

$\mu$ : magnetisches Moment der Spins

$I$ : Spin-Spin Austauschwechselwirkung

$B$ : Externes magnetisches Feld

- Lässt sich in 1D (Ising) und 2D (Onsager, 1944) analytisch lösen: Transfermatrix-Methode
- 1D: kein Phasenübergang  
≥ 2D: Phasenübergang: Für  $T < T_C$  spontane Magnetisierung
- In 3D bis heute nur simulativ lösbar
- Ursprünglich: Modell für Ferro-Magnetismus, aber auch gut für
  - Ordnungs-Unordnungs-Übergang in binären Legierungen
  - Spingläser, amorphe Strukturen mit  $S(T=0) \neq 0$ , siehe Kap. 9.7
  - Gehirnmodelle, Neuronen statt Spins

Idee der Molekularfeldnäherung:

- Spins wechselwirkungen nicht individuell mit ihren nächsten  $q$  Nachbarn

- Sondern mit einem mittlerem Feld, das sich aus der mittleren Stellung der  $q$  Nachbar-Spins ergibt
- Das heißt

$$-I \sum_{n.n.} \sigma_i \sigma_k \rightarrow -Iq \langle \sigma \rangle \sum_i \sigma_i,$$

In Worten: Ersetze  $\sigma_k$  durch seinen thermodynamischen Mittelwert  $\sigma_k \rightarrow \langle \sigma \rangle$

Im Detail :

- Betrachte Identität

$$\sigma_i \sigma_k = \sigma_i \langle \sigma_k \rangle + \langle \sigma_i \rangle \sigma_k - \langle \sigma_i \rangle \langle \sigma_k \rangle + (\sigma_i - \langle \sigma_i \rangle)(\sigma_k - \langle \sigma_k \rangle)$$

Mittelwerte  $\langle \sigma_i \rangle$  und  $\langle \sigma_k \rangle$  hängen wegen Translationsinvarianz nicht von  $i$ , resp.  $k$  ab

- Damit Wechselwirkungsterm

$$H_I(\sigma_1, \dots, \sigma_N) = -I \sum_{n.n.} \sigma_i \langle \sigma \rangle + \langle \sigma \rangle \sigma_k - \langle \sigma \rangle^2 + (\sigma_i - \langle \sigma \rangle)(\sigma_k - \langle \sigma \rangle)$$

Jeder Zentralspin  $\sigma_i$  mit Nachbar  $\sigma_k$  ist auch Nachbarspin zu Zentralspin  $\sigma_k$ : Die ersten beiden Summen sind identisch.

- Es gibt  $qN/2$  verschiedene Paare. Somit gehören zu jedem Spin  $\sigma_i$   $q/2$  verschiedene Paare

Damit

$$H_I(\sigma_1, \dots, \sigma_N) = -Iq \langle \sigma \rangle \sum_i \sigma_i + I \frac{q}{2} N \langle \sigma \rangle^2 - I \sum_{n.n.} (\sigma_i - \langle \sigma \rangle)(\sigma_k - \langle \sigma \rangle)$$

Immer noch exakt

- 1. Term hat die Form, die wir suchen
- 2. Term ist konstant
- 3. Term: Die Fluktuationen der Spins um mittleren Wert

- Mean-field Näherung: Vernachlässige den 3. Term

$$H_I^{mf}(\sigma_1, \dots, \sigma_N) = -Iq\langle\sigma\rangle \sum_i \sigma_i + I\frac{q}{2}N\langle\sigma\rangle^2$$

Bilde Erwartungswert

$$U = \langle H_I^{mf} \rangle = -IqN\langle\sigma\rangle^2 + I\frac{q}{2}N\langle\sigma\rangle^2 = -I\frac{q}{2}N\langle\sigma\rangle^2$$

Für  $\langle\sigma\rangle = 1$  folgt  $U = -I\frac{q}{2}N$ , macht Sinn, da jedes verschiedene Paar  $-I$  beiträgt

- $H_I^{mf}$  enthält Erwartungswert  $\langle\sigma\rangle$ , der am Ende berechnet werden will.  
Führt auf ein Selbstkonsistenz-Problem zur Bestimmung von  $\langle\sigma\rangle$   
Entspricht Hartree-Fock Näherung in der Quantenmechanik
- Nehme äußeres Magnetfeld wieder mit und formuliere durch die Spins verursachtes mittleres Magnetfeld als

$$B^{mf} = \frac{qI\langle\sigma\rangle}{\mu}$$

Ergibt:

$$H^{mf}(\sigma_i, \dots, \sigma_N) = -I\frac{q}{2}N\langle\sigma\rangle^2 - \mu(B^{mf} + B) \sum_i \sigma_i$$

Beachte: Summe von Ein-Teilchen Hamilton-Funktionen, aber Selbstkonsistenz-Problem für  $\langle\sigma\rangle$

Berechnung des magnetischen Dipolmomentes  $D$ , der Magnetisierung  $m$

- Dipolmoment  $D$ :

$$D = \mu \left\langle \sum_i^N \sigma_i \right\rangle = N\mu\langle\sigma\rangle \quad (45)$$

Ableitung aus der freien Energie  $F$

$$D = -\frac{\partial}{\partial B} F(N, B, T, \langle\sigma\rangle)|_{N, T, \langle\sigma\rangle} \quad (46)$$

Beide Gleichungen zusammen geben implizite Gleichung für  $\langle\sigma\rangle$

- Zustandssumme

$$\begin{aligned}
 Z(N, T, B, \langle \sigma \rangle) &= \sum_{\sigma_1=\pm 1} \dots \sum_{\sigma_n=\pm 1} \exp\left(-\frac{1}{2}\beta q N I \langle \sigma \rangle^2\right) \exp\left(\beta \mu (B^{mf} + B) \sum_{i=1}^N \sigma_i\right) \\
 &= \exp\left(-\frac{1}{2}\beta q N I \langle \sigma \rangle^2\right) \left(\sum_{\sigma=\pm 1} \exp(\beta \mu (B^{mf} + B) \sigma)\right)^N \\
 &= \exp\left(-\frac{1}{2}\beta q N I \langle \sigma \rangle^2\right) (2 \cosh(\beta \mu (B^{mf} + B)))^N
 \end{aligned}$$

Freie Energie:

$$F(N, B, T, \langle \sigma \rangle) = -kT \log Z = \frac{1}{2} q N I \langle \sigma \rangle^2 - N k T \log (2 \cosh(\beta \mu (B^{mf} + B)))$$

- Bestimmungsgleichung für  $\langle \sigma \rangle$  nach Gln. (45, 46)

$$\langle \sigma \rangle = \tanh\left(\beta \mu \left(\frac{qI}{\mu} \langle \sigma \rangle + B\right)\right)$$

Substituiere

$$x = \beta q I \langle \sigma \rangle + \beta \mu B$$

Ergibt

$$\frac{1}{\beta q I} (x - \beta \mu B) = \tanh x$$

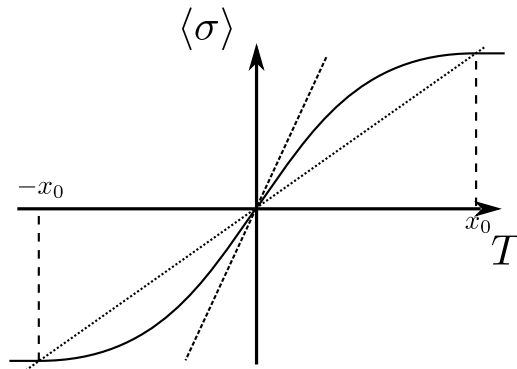
Bestimmung von  $x$  und damit  $\langle \sigma \rangle$  aus Schnittpunkt einer Gerade  $ax + b$  mit  $\tanh x$

- Betrachte  $B = 0$ , setze

$$T_c = \frac{qI}{k}, \quad \frac{T}{T_c} = \frac{1}{\beta q I}$$

Ergibt:

$$\frac{T}{T_c} x = \tanh x$$



Achsenbeschriftung Quatsch

- $T > T_c$ : Nur triviale Lösung bei  $x = \langle \sigma \rangle = 0$
- $T < T_c$ : Neben  $x = 0$  auch nicht-triviale Lösungen  $\pm x_0 = \pm \beta q I \langle \sigma \rangle \neq 0$
- Spontane Magnetisierung, ein Phasenübergang !

- Analytische Lösung: Dies stimmt nicht :-)
- Liegt an Vernachlässigung der Fluktuationen, die in einer Dimension besonders schlimm ist, da wenig Nachbarn.
- ab  $D = 2$ : qualitativ richtig
- ab  $D = 4$ : quantitativ richtig

- Entwicklung um  $T_c$

Entwickle  $\tanh x$  für kleine  $x$ , Abbruch nach 3. Ordnung

$$\frac{T}{T_c} x = x - \frac{1}{3} x^3 + \dots$$

$$x_0 = \left( 3 \left( 1 - \frac{T}{T_c} \right) \right)^{1/2}, \quad \langle \sigma \rangle = \frac{T}{T_c} x_0$$

- $\langle \sigma \rangle$  heißt Ordnungsparameter des Phasenübergangs, siehe Kap. 14.1
- Exponent  $1/2$  ist der kritische Exponent  $\beta$ , siehe Kap. 14.2

- Am kritischen Punkt gilt für  $B \neq 0$

$$D^3 = \frac{3}{kT} B$$

Magnetisierung reagiert nicht-linear auf angelegtes Magnetfeld

Molekularfeldnäherung abstrakt oder hand-waving :-)

- Betrachte:
  - Wechselwirkungspotential:  $W(x - x')$
  - Mikroskopische Ein-Teilchendichte:  $\rho(x) = \sum_{i=1}^N \delta(x - x_i)$
  - Makroskopische Ein-Teilchendichte:  $n_1(x) = \langle \rho(x) \rangle$
- Bei Berechnungen tauchen Terme folgender Form auf

$$\left\langle \exp \left( -\beta \int d^3x' W(x - x') \rho(x') \right) \right\rangle$$

In der Molekularfeldnäherung wird das genähert durch

$$\exp \left( -\beta \int d^3x' W(x - x') \langle \rho(x') \rangle \right) \approx \exp \left( -\beta \int d^3x' W(x - x') n_1(x') \right)$$

Statt Erwartungswert der Exponentialfunktion nun Exponentialfunktion des Erwartungswertes

Gute Näherung wenn

$$\int d^3x' W(x - x') \rho(x') = \sum_i W(x - x_i) \approx \int d^3x' W(x - x') n_1(x')$$

Gültigkeitsbereich der Molekularfeldnäherung:

- Mittelung über hinreichend viele Wechselwirkungspartner, mittlerer Teilchenabstand klein gegen mittlere Reichweite der Wechselwirkung
  - hohe Dichten
  - langreichweitige Wechselwirkungen

- kleine Korrelationen

Allgemein

- Es gibt keinen Entwicklungsparameter
- Komplementär zur Virialentwicklung

### 13.3 Renormierungsgruppentheorie

Mächtiges Werkzeug, Wilson 1971, Nobelpreis 1987

- Statistische Physik: speziell zur Bestimmung kritischer Exponenten, Kap. 14.2
- Quantenfeldtheorie

Betrachte ein-dimensionales Ising-Modell mit Nächste-Nachbar Wechselwirkung

- Hamiltonian

$$H = -I \sum_i \sigma_i \sigma_{i+1}$$

- Zustandssumme:

$$Z = \sum_{\sigma_i} \exp[K(\sigma_1 \sigma_2 + \sigma_2 \sigma_3 + \sigma_3 \sigma_4 + \dots)] \quad (47)$$

mit

$$K = \frac{I}{kT}, \quad \sigma_i = \pm 1$$

Grundidee:

- Drücke die Spinkette von  $N$  Spins durch eine mit  $N/2$  Spins aus. Dazu muss die Kopplung renormiert werden.
- Iteriere dies: Sukzessive teilweises Ausführung der Zustandssumme, quantenmechanisch: Partielle Spurbildung

Im Detail



- Fasse alle geraden Terme für  $i$  zusammen und führe die Summation über  $\sigma_i$  mit  $i$  gerade aus

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\sigma_i} e^{K(\sigma_1\sigma_2+\sigma_2\sigma_3)} \cdot e^{K(\sigma_3\sigma_4+\sigma_4\sigma_5)} \cdot \dots \\ &= \sum_{\sigma_i, i=\text{ungrade}} [e^{K(\sigma_1+\sigma_3)} + e^{-K(\sigma_1+\sigma_3)}] \cdot [e^{K(\sigma_3+\sigma_5)} + e^{-K(\sigma_3+\sigma_5)}] \cdot \dots \end{aligned}$$

- Zentral: Suche neue Kopplung  $K'$  und Funktion  $f(K)$ , so dass

$$e^{K(\sigma_1+\sigma_3)} + e^{-K(\sigma_1+\sigma_3)} = f(K) e^{K'\sigma_1\sigma_3}$$

”Renormieren”

- Zur Bestimmung von  $K'$  und  $f(K)$ , betrachte mögliche Kombinationen von  $\sigma_1$  und  $\sigma_3$

$$\begin{aligned} (\sigma_1, \sigma_3) = (1, 1) & \quad e^{2K} + e^{-2K} = 2 \cosh(2K) = f(K) e^{K'} \\ (\sigma_1, \sigma_3) = (-1, -1) & \quad e^{2K} + e^{-2K} = 2 \cosh(2K) = f(K) e^{K'} \\ (\sigma_1, \sigma_3) = (1, -1) & \quad 2 = f(K) e^{-K'} \\ (\sigma_1, \sigma_3) = (-1, 1) & \quad 2 = f(K) e^{-K'} \end{aligned}$$

Multipiziere obere und untere Gleichungen

$$\begin{aligned} 4 \cosh(2K) &= f^2(K) \\ f(K) &= 2\sqrt{\cosh(2K)} \end{aligned}$$

Teile obere durch untere Gleichungen

$$\begin{aligned} \cosh(2K) &= e^{2K'} \\ K' &= \frac{1}{2} \log(\cosh(2K)) \end{aligned}$$

- Als Iteration geschrieben, ergibt die Renormierungsgruppengleichung

$$K^{(i)} = \frac{1}{2} \log(\cosh(2K^{(i-1)}))$$

oder auch

$$\tanh K^{(i)} = (\tanh K^{(i-1)})^2$$

Fixpunkt  $K^*$  gegeben durch

$$K^* = \frac{1}{2} \log(\cosh(2K^*))$$

oder

$$\tanh K^* = (\tanh K^*)^2$$

Zwei Lösungen

$$\tanh K = 0 \implies K_1^* = 0 \quad \text{entspricht } T = \infty \text{ oder } I = 0$$

$$\tanh K = 1 \implies K_2^* = \infty \quad \text{entspricht } T = 0$$

Zentrale Frage:

Für welche Anfangsbedingungen wird welcher Fixpunkt durch Iteration erreicht?

- Mathematische Lösung:

Untersuche Stabilität des Fixpunktes

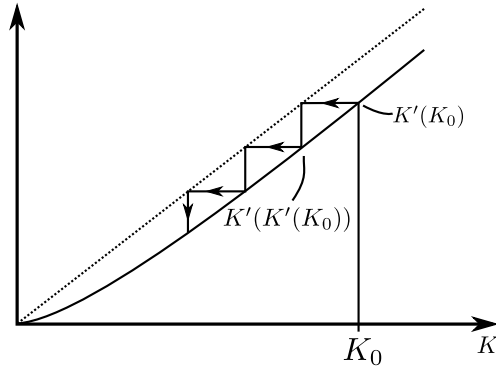
$$\left| \frac{d}{dK} K^{(i)} \right|_{K^*} = \begin{cases} < 1 & \text{stabil} \\ > 1 & \text{instabil} \end{cases}$$

Interpretation: Stabil: Auslenkung aus Fixpunkt wird weggedämpft

- Hier:
  - $K_1^*$  ist stabil
  - $K_2^*$  ist instabil
  - Nur, wenn man auf  $K_2^*$ , i.e.  $I \neq 0$ ,  $T = 0$  startet, bleibt man da
  - Für alle anderen  $K^{(0)}$  läuft es auf wechselwirkungsfreies System zu  $\implies$  Es gibt keinen Phasenübergang bei endlicher Temperatur

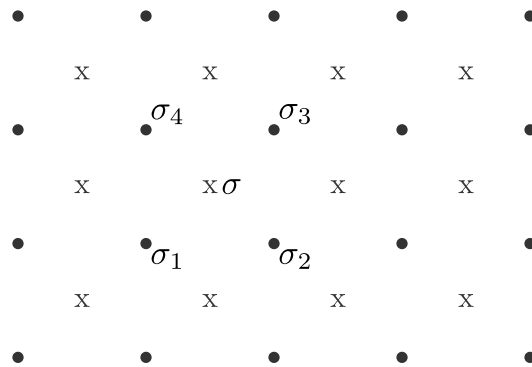
13. week  
halbe  
Woche  
15

## Graphische Lösung



## Ising-Modell in 2 Dimensionen

- Kompliziertere Geometrie



Ein-Teilchen Beitrag zur Zustandssumme:

$$\sum_{\sigma} e^{K(\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3+\sigma_4)\sigma} = f(K)e^{K'(\sigma_1\sigma_2+\sigma_3\sigma_4)+L'(\sigma_1\sigma_3+\sigma_2\sigma_4)+M'(\sigma_1\sigma_2\sigma_3\sigma_4)}$$

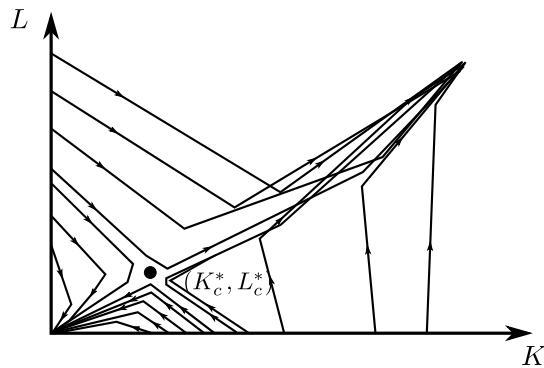
- Man kann zeigen:  $M' \ll L' \leq K'$ . Vernachlässige  $M'$
- Renormierungsgruppengleichungen

$$\begin{aligned} K^{(i)} &= 2K^{(i-1)^2} + L^{(i-1)} \\ L^{(i)} &= K^{(i-1)^2} \end{aligned}$$

Induzieren Renormierungsgruppenfluss

- Fixpunkte  $(K^*, L^*)$ :

$$K_1^* = L_1^* = 0, \quad K_2^* = L_2^* = \infty \quad K_c^* = \frac{1}{3}, L_c^* = \frac{1}{9}$$



- Fixpunkt 1: Anziehender Hochtemperaturfixpunkt  
Fixpunkt 2: Anziehender Tieftemperaturfixpunkt für  $K^0 > 0$   
Fixpunkt 3: Sattelpunkt: Hier scheiden sich die Geister
- Es gibt einen Phasenübergang

## Lessons learned

- Virial-Entwicklung entwickelt nach Teilchenzahldichte
- 1. Ordnung ergibt van der Waals'sche Gasgleichung
- Molekularfeldnäherung ist Selbstkonsistenzbedingung, keine Entwicklung nach einem Parameter. Benötigt hohe Dichten relativ zur Reichweite der Wechselwirkung & Korrelationslänge
- Ising Modell als Modell für Paramagnetismus<sup>8</sup>
- Virial-Entwicklung und Molekularfeldnäherung haben komplementäre Gültigkeitsbereiche
- Renormierungsgruppen-Theorie: Ändere Skala, renormiere Wechselwirkung. Form bleibt identisch. Iteriere, untersuche Fixpunkte & deren Einzugsbereich

14. Woche

## 14 Phasenübergänge

### 14.1 Klassifikation von Phasenübergängen

#### Ordnungsparameter $\psi$

- Makroskopische Größe mit

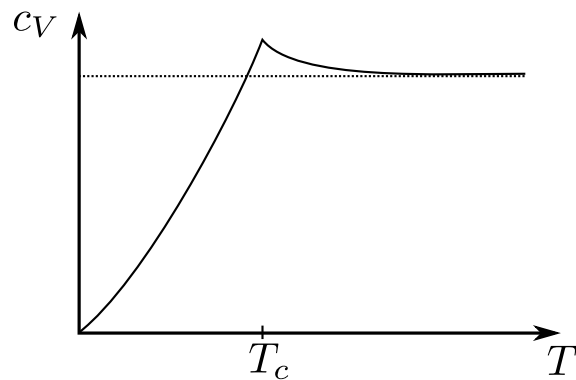
$$\begin{aligned}\psi &= 0 && \text{für } T > T_c \\ \psi &> 0 && \text{für } T < T_c\end{aligned}$$

- Flüssigkeit/Gas: Dichtedifferenz  $\Delta\rho = \rho_{\text{Gas}} - \rho_{\text{flüssig}}$
- 2D Ising-Modell: Magnetisierung  $m$
- Bose-Einstein Kondensation: Anzahl  $N_0$  Teilchen im Grundzustand

Thermodynamische Potentiale sind am Phasenübergang stetig, aber nicht analytisch

- Phasenübergang 1. Ordnung

- Diskontinuierlicher Phasenübergang
  - Thermodynamische Potentiale stetig, aber nicht differenzierbar
  - Es gibt latente Wärme<sup>9</sup>
  - Ordnungsparameter zeigt eine Sprung
  - Beispiel: Flüssigkeit/Gas
- Phasenübergang höherer Ordnung
    - Kontinuierlicher Phasenübergang
    - Thermodynamische Potentiale mindestens einmal differenzierbar
    - Erst höhere Ableitungen existieren nicht, erinnere Bose-Einstein Kondensation



- \*  $C_v(T) = \frac{\partial U}{\partial T}$  ist stetig
  - \*  $\frac{\partial}{\partial T} C_v(T)$  ist nicht stetig
  - keine latente Wärme<sup>10</sup>
  - Ordnungsparameter ist stetig
- Beispiele:
- \* Ising-Modell in 2 D
  - \* Bose-Einstein Kondensation

<sup>9</sup>Wir frieren, wenn wir aus dem Wasser kommen

<sup>10</sup>Wir frieren nicht, wenn wir aus dem Bose-Einstein Kondensat kommen

## 14.2 Skalierungen

Betrachte kontinuierliche Phasenübergänge, Beispiel Ising-Modell in 2D

- Charakteristische Größen zeigen am Phasenübergang Potenzverhalten mit kritischen Exponenten:

$$\left(\frac{T - T_c}{T_c}\right)^a = t^a$$

- Ordnungsparameter, hier Magnetisierung  $m$ .

Für  $T < T_c$ :

$$m|_{B=0} \propto |t|^\beta \quad \text{Mean-Field Näherung: } \beta = \frac{1}{2}, \quad \text{exakt: } \beta = \frac{1}{8}$$

- Analog zu Gl. (39), Kap. 10.6 Fluktuationen

$$\frac{\partial U}{\partial \beta} = \dots = -(\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2) = -\sigma_E^2$$

folgt für Suszeptibilität

$$\chi = \left. \frac{\partial m}{\partial B} \right|_{B=0} = \frac{1}{kT} (\langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2) \propto \sigma_m^2$$

und damit Fluktuationen des Ordnungsparameters :

$$\chi \propto |t|^{-\gamma} \quad \text{Mean-Field: } \gamma = 1, \quad \text{exakt: } \gamma = \frac{7}{4}$$

- Kovarianzfunktion  $G(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) = G(r)$ , hier:

$$G(r) = \langle \sigma_i \sigma_j \rangle - \langle \sigma_i \rangle \langle \sigma_j \rangle$$

Nicht am kritischen Punkt:

$$G(r) \propto e^{-r/\xi}, \quad \xi : \text{ Korrelationslänge}$$

Am kritischen Punkt divergiert  $\xi$ :

$$\xi|_{B=0} \propto |t|^{-\nu} \quad \text{Mean-Field: } \nu = \frac{1}{2}, \text{ exakt: } \nu = 1$$

und es gilt

$$G(r) \propto \frac{1}{r^{D-2+\eta}}$$

- Für Genießer:

- Dies bedeutet Skaleninvarianz

$$G(r) = e^{-r/\xi}, \quad G(ar) = e^{-ar/\xi}, \text{ aber } G(r) = \frac{1}{r^b}, \quad G(ar) = \frac{1}{a^b r^b}$$

- Deswegen funktioniert Renormierungsgruppentheorie

- Kritische Exponenten hängen nur ab von

- Dimension des Ordnungsparameters
- Symmetrien des Hamiltonians
- Dimension  $D$  des Raumes

Ironie der Geschichte: Erinnerung ursprüngliches Ziel der Statistischen Physik :-)

- Systeme mit gleichen kritischen Exponenten sind in der selben Universalitätsklasse
- Kritische Exponenten sind nicht unabhängig

$$\begin{aligned} 2 &= \alpha + 2\beta + \gamma \\ \gamma &= \nu(2 - \eta) \\ \nu D &= 2 - \alpha \end{aligned}$$

### 14.3 Landau-Theorie

Basiert auf

- Ordnungsparameter  $\psi$
- Symmetrien des Systems
- keiner mikroskopischen Information



In der Nähe des kritischen Punktes

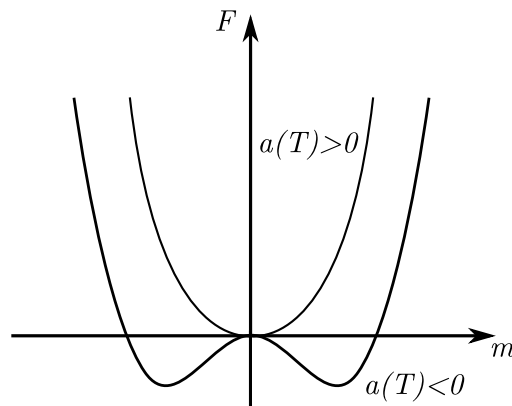
- $\psi$  ist klein, da stetig und jenseits 0
- Entwickele in  $\psi$  unter Berücksichtigung der Symmetrie

Beispiel Ising Modell

- Ordnungsparameter: Magnetisierung  $\psi = m$
- Entwickele freie Energie  $F(T, m)$  bis 4. Ordnung
- $Z_2$ -Symmetrie:  $m \leftrightarrow -m$

$$F(T, m) = F_0(T) + a(T)m^2 + \frac{1}{2}b(T)m^4, \quad \psi^4 \text{ Theorie} \quad (48)$$

- Phasenübergang, wenn  $a(T)$  Vorzeichen wechselt



- $a(T) > 0$ : Einziges Minimum bei  $m = 0$ : paramagnetisch
- $a(T) < 0$ : Zwei Minima bei  $\pm m \neq 0$ : ferromagnetisch
- $a(T_c) = 0$  und

$$a(T) \approx a'(T_c)(T - T_c)$$

- $b(T) > 0$

Um  $T_C$ :  $b(T) \approx b(T_c) = b$

Bestimmung der Magnetisierung:

- Differenziere Gl. (48) und setze Ableitung gleich 0:

$$\begin{aligned} 0 &\stackrel{!}{=} 2a(T)m + 2bm^3 \\ a(T) &= -2bm^2 \end{aligned}$$

Damit

$$m(T) = \begin{cases} 0 & a(T) > 0 \\ \pm \left(\frac{|a(T)|}{b}\right)^{1/2} & a(T) < 0 \end{cases}$$

- Da  $a(T) \propto \frac{T-T_c}{T_C} = t$

$$m(T) \propto \pm |t|^\beta, \quad \beta = \frac{1}{2}$$

wie in der Mean-Field Approximation, gilt allgemein

- Ohne jede mikroskopische Information !

Spontane Symmetriebrechung :

- Symmetrie im Grundzustand ist kleiner als Symmetrie des Hamiltonian
- Tiefer Zusammenhang zwischen Statistischer Physik und Quantenfeldtheorie
- Von hier ist es nicht mehr weit zum Higgs-Boson

Lessons learned

- Phasenübergänge unterscheiden sich nach Analytizität
- Charakteristische Größen zeigen am kritischen Punkt Skalierungsverhalten
- Landau's  $\psi^4$  Theorie: Skalierung nur auf Grund von Symmetrien und Dimension des Ordnungsparameters, keine mikroskopischen Details

## 15 Danksagung

Dieses Skript beruht in wesentlichen Teilen auf dem Buch "Thermodynamik und Statistische Physik" von W. Greiner, L. Neise und H. Stöcker. Viele Anregungen entstammen dem Vorlesungsskript zur gleichnamigen Vorlesung von G. Stock und den Büchern "Statistische Mechanik" von H. Römer und T. Filk und dem Buch "Statistical Physics" meines akademischen Lehrers J. Honerkamp. Last, not least danke ich D. Bachmann für das gründliche Korrektur lesen des Skriptes.