

Lernhilfe zur Diplomprüfung Thermodynamik

Diese Zusammenfassung wurde für die Vorbereitung auf meine Diplomprüfung erstellt. Bei Fehlern bitte ich um Korrekturhinweise.

Inhaltsverzeichnis

I	Thermodynamik	4
1	Grundbegriffe	4
2	Temperatur (0. Hauptsatz)	5
3	1. Hauptsatz	5
	3.0.1 Arbeitsterme	5
	3.0.2 Wärmekapazitäten	5
	3.1 pVT-Systeme	6
	3.1.1 Wärmekapazitäten	6
	3.1.2 Prozesse für pVT-Systeme	6
	3.1.3 Klassisches ideales Gas als einfachstes pVT-System	6
4	2. Hauptsatz	7
	4.1 Carnot-Prozess	7
	4.2 Reversible Ersatzprozesse	7
5	Thermodynamische Potentiale	8
	5.1 Potentialfunktionen	9
	5.1.1 Potentialfunktionen im pVT-System	9
	5.2 Ideales Gas	9
	5.3 Van der Waals-Gas	10
	5.4 Photonengas	10
6	Nernstsche Wärmetheorem / 3. Hauptsatz	11
	6.1 Thermodynamische Koeffizienten für $T \rightarrow 0$	11
	6.1.1 Wärmekapazitäten für $T \rightarrow 0$ und Entropieberechnung	11

7	Systeme mit veränderlicher Teilchenzahl	11
7.1	pVT-Systeme	12
7.2	Homogene Mischungen	12
7.2.1	echten Mischung	12
7.3	Reale Mischungen	13
8	Gleichgewicht und Stabilität	13
8.1	pVT-System	13
8.1.1	Phasengleichgewichte	14
8.1.2	Stabilitätsbedingungen	14
8.2	Gibbssche Phasenregel	14
8.3	Osmotischer Druck	14
8.4	Siedepunkterhöhung, Gefrierpunkterniedrigung	14
8.5	Chemisches Gleichgewicht	15
9	Phasenübergänge	15
9.1	Phasenübergänge 1.Art	15
9.2	Phasenübergänge n -ter Ordnung	16
9.3	Phasenübergänge 2. Ordnung	16
II	Statistische Physik	17
10	Klassische kinetische Gastheorie	17
10.1	Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung	17
10.2	Boltzmann-Gleichung	17
11	Mikrozustand, Makrozustand, Entropie	17
11.1	Mikrozustand	17
11.2	Makrozustand	17
11.3	Entropie	17
11.4	klassisches ideales Gas	18
11.5	harmonische Oszillatoren	18
12	Mikrokanonische Verteilung	18
12.1	Liouville-Theorem	19
12.2	Entropiemaximierung	19
13	Kanonische Verteilung	19
13.1	Zustandssumme und -integral, freie Energie	19
13.2	Zusammenhang mit der mikrokanonischen Verteilung	20
13.3	Energie- und Entropieverteilung	20
13.4	Virialsatz	20
13.5	Nichtwechselwirkende Teilchen	20
13.5.1	Ideales Gas	20

13.5.2 Paramagnetismus	21
14 Großkanonische Verteilung	21
14.1 Zustandssumme, großkanonisches Potential	21
14.2 Ideales Gas	21
15 Grundlagen der Quantenstatistik	22
15.1 Der statistische Operator	22
15.2 Verteilungen in der Quantenstatistik	22
15.3 N harmonische Oszillatoren	23
15.4 Paramagnetismus	23
16 Ideale Quantengase	23
16.1 Identische Teilchen	23
16.1.1 Ideales Maxwell-Boltzmann-Gas	24
16.1.2 Ideales Bose- und Fermi-Gas	24
16.1.3 Entartetes Fermi-Gas	25
16.1.4 Entartetes Bose-Gas	26

Teil I

Thermodynamik

1 Grundbegriffe

Thermodynamische Systeme sind Systeme mit einer sehr großen Anzahl mikroskopischer Freiheitsgrade (makroskopische Systeme)

Zustand eines thermodynamischen Systems: Gesamtheit der Zustandsgrößen oder Zustandsvariablen, die das System zu einem Zeitpunkt charakterisiert.

Äußere Zustandsgrößen: Durch Umgebung bestimmte Größen (z.B. Volumen, Kraftfelder von außen).

Innere Zustandsgrößen: Durch innere Wechselwirkung bestimmte Größen (z.B. Dichte, Druck, Temperatur, innere Energie, Polarisation, Magnetisierung)

Vollständiger Satz von Zustandsgrößen: Ein kleinstmöglicher Satz von Zustandsgrößen, der zur vollständigen Charakterisierung des Zustands notwendig ist.

Zustandsänderung: Prozess, der das System von einem Zustand zur Zeit t_1 in einen Zustand zur Zeit t_2 überführt.

Kreisprozess: Anfangs- und Endzustand stimmen überein, d.h. alle Zustandsgrößen nehmen wieder ihre Ausgangswerte an.

Gleichgewichtszustand: Nach hinreichend langer Zeit geht ein sich selbst überlassenes System in einen Gleichgewichtszustand (GGW) über, den es von selbst nicht wieder verlässt. (kleinerer vollständiger Satz reicht zur vollständigen Charakterisierung aus)
Ein System im stabilen Gleichgewicht relaxiert auch nach einer kleinen Störung zurück ins Gleichgewicht (Relaxation)

Reversibilität: Ein Prozess $Z_1 \rightarrow Z_2$ heißt irreversibel, wenn bei einem nachfolgenden Prozess $Z_2 \rightarrow Z_1$ in der Umgebung Veränderungen zurückbleiben. Sonst reversibler Prozess.

Phasen: Phasen sind in physikalischer Hinsicht homogene Bereiche eines thermodynamischen Systems. Die Zustandsgrößen innerhalb einer Phase hängen nicht vom Ort ab, sondern sind dem ganzen Raumbereich zugeordnet.

Extensive Zustandsgrößen X_i sind der Substanzmenge (Masse) einer Phase proportional. Sie verdoppeln sich beim Aneinanderfügen zweier gleicher Phasen. (Beispiele: Masse, Volumen, Energie)

Intensive Zustandsgrößen y_i sind unabhängig von der Substanzmenge einer Phase. Sie bleiben beim Aneinanderfügen zweier gleicher Phasen erhalten. (Beispiele: Temperatur, Druck)

2 Temperatur (0. Hauptsatz)

Für jedes thermodynamische System existiert eine intensive (skalare) Zustandsgröße, die Temperatur genannt wird. Ihre Gleichheit ist notwendige und hinreichende Voraussetzung für das thermische Gleichgewicht zweier Systeme oder zweier Teile des gleichen Systems.

$$\tilde{T} = 273,16\text{K} \frac{A}{A_{\text{tripel}}}$$

mit beliebiger Zustandsgröße A . Die Kelvin-Skala ergibt sich dabei als Grenzfall für verschwindenden Druck eines idealen Gases (ideale Gastemperatur).

3 1. Hauptsatz

Jedes thermodynamische System besitzt eine extensive (skalare) Zustandsgröße U , die innere Energie. Ein Energieaustausches mit umliegenden Systemen ist durch Arbeit δW und Wärme δQ möglich. Dabei trifft man die Vereinbarung, dass negative Terme für einen Energieverlust und positive für eine Energiezufuhr stehen. Wärme und Arbeit sind keine Zustandsgrößen, da es sich nicht um vollständigen Differentiale handelt.

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

Analoge Formulierung: Es ist unmöglich ein perpetuum mobile 1.Art zu konstruieren, d.h. eine periodisch arbeitende Maschine, die Arbeit abgibt, ohne Energie in irgendeiner Form aufzunehmen.

3.0.1 Arbeitsterme

Allgemein mit intensiven Zustandsgrößen y_i und extensiven Zustandsgrößen X_i .

$$\delta W = - \sum y_i dX_i$$

Beispiele hierfür sind die Volumenarbeit $\delta W = -pdV$, die Magnetisierung $\delta W = \mathbf{H}d\mathbf{M}$ oder die Polarisation $\delta W = \mathbf{E}d\mathbf{P}$.

3.0.2 Wärmekapazitäten

$$\delta Q = CdT$$

Der Index an C beschreibt dabei, welche Zustandsgröße konstant gehalten wurde. Zum Beispiel C_V wenn δQ bei konstantem Volumen zugeführt wurde

3.1 pVT-Systeme

Der erste Hauptsatz liefert mit der intensiven Zustandsgröße Druck p und der extensiven Größe Volumen V einen Arbeitsterm $\delta W = -pdV$ und somit eine Bilanz für die innere Energie

$$dU = \delta Q - pdV$$

Für ein pVT-System sagt die Erfahrung, dass ein vollständiger Satz von Zustandsgrößen bereits durch zwei Zustandsgrößen gebildet wird. Die dritte Zustandsgröße lässt sich über die *thermische Zustandsgleichung*

$$f(p, V, T) = 0$$

festlegen. Die innere Energie ist folglich eine Funktion von zwei Zustandsgrößen. Die folgende Gleichung wird *kalorische Zustandsgleichung* genannt.

$$U = U(V, T)$$

3.1.1 Wärmekapazitäten

XXX S 36

3.1.2 Prozesse für pVT-Systeme

isotherm: $T = \text{const}$

isochor: $V = \text{const}$

isobar: $p = \text{const}$

polytrop: $C = \text{const}$ XXX S 38

adiabatisch: $C = 0$ (von der Umgebung thermisch isoliert ablaufender Prozess)

3.1.3 Klassisches ideales Gas als einfachstes pVT-System

Das Boyle-Mariotte-Gesetz dient als thermische Zustandsgleichung

$$pV = NkT$$

das Gesetz von Gay-Lussac als kalorische Zustandsgleichung

$$U = C_V T + \text{const} \quad \text{mit } C_V = \text{const}$$

Mit diesen Zustandsgleichungen erhält man

$$C_p - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = Nk$$

XXX

4 2. Hauptsatz

Jedes thermodynamische System besitzt eine extensive (skalare) Zustandsgröße S , die Entropie. Ihre Änderung dS_e bei reversiblen Zustandsänderungen ($dS_i = 0$, abgeschlossenes System) berechnet man, indem man die zugeführte Wärmemenge δQ durch die Temperatur T dividiert. Bei allen irreversiblen Zustandsänderungen wird im Inneren des Systems Entropie produziert ($dS_i > 0$).

$$dS = dS_e + dS_i \quad \text{mit} \quad dS_e = \frac{\delta Q}{T} \quad \text{und} \quad dS_i \geq 0$$

Analoge Formulierung: Es ist nicht möglich ein perpetuum mobile 2. Art zu konstruieren, d.h. eine periodisch arbeitende Maschine, die weiter nichts bewirkt als das Heben einer Last (Arbeitsleistung) und Abkühlung eines Reservoirs.

4.1 Carnot-Prozess

Kreisprozess aus isothermer Expansion (T_1), adiabatischer Expansion ($T_1 \rightarrow T_2$), isothermer Kompression (T_2), adiabatischer Kompression ($T_2 \rightarrow T_1$)

XXX Herleitung ausführlicher

$$\begin{aligned} \Delta S &= \frac{-Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \geq 0 \quad \text{mit } Q_1 = W + Q_2 \\ \Rightarrow \eta_{Carnot} &= \frac{W}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \end{aligned}$$

Alle reversiblen Kreisprozesse zwischen zwei Wärmereservoirs, bei denen unter Abgabe von Arbeit nach außen dem Reservoir der höheren Temperatur T_1 eine Wärmemenge entzogen und dem der tieferen Temperatur T_2 eine (kleinere) Wärmemenge zugeführt wird, besitzen den Carnot-Wirkungsgrad.

Jeder irreversible Kreisprozess zwischen zwei Wärmereservoirs besitzt einen Wirkungsgrad η , der kleiner ist als η_{Carnot}

$$\eta < \eta_{rev} \leq \eta_{Carnot}$$

4.2 Reversible Ersatzprozesse

Betrachtet man einen Prozess zwischen zwei gehemmten Gleichgewichtszuständen Z_1 und Z_2 , so ist die Entropieänderung $\Delta S = S_2 - S_1$ unabhängig von der Art des durchlaufenen Prozesses. Die Entropieänderung eines irreversiblen Prozesses kann durch einen beliebigen reversiblen Prozess beschrieben werden, der die gleichen Anfangs- und Endzustände besitzt.

Irreversible Gasexpansion von V zu $V + \Delta V$ bei $T = \text{const}$

$$\begin{aligned}dU &= TdS - pdV \\ \Rightarrow dS &= \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV = \frac{C_v}{T}dT + \frac{Nk}{V}dV \\ \Delta S &= C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + Nk \ln \frac{V_2}{V_1} = Nk \ln \left(1 + \frac{\Delta V}{V} \right)\end{aligned}$$

Wärmeleitung für das Gesamtsystem $dS \geq 0$ im Nichtgleichgewichtszustand, Teilsysteme im GGW $dS_{i1} = dS_{i2} = 0$

$$\begin{aligned}dS_1 &= dS_{i1} - \frac{\delta Q}{T_1} \quad \text{und} \quad dS_2 = dS_{i2} + \frac{\delta Q}{T_2} \\ \Rightarrow dS &= \delta Q \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)\end{aligned}$$

5 Thermodynamische Potentiale

Gibbsche Fundamentalgleichung liefert die Entropie $S(U, X_i)$ in Abhängigkeit von der inneren Energie und den extensiven Zustandsvariablen

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{1}{T} \sum y_i dX_i \quad \text{mit} \quad \frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T} \quad \text{und} \quad \frac{\partial S}{\partial X_i} = \frac{y_i}{T}$$

Kalorische Zustandsgleichung

$$T = T(U, X_i)$$

Thermische Zustandsgleichungen

$$y_i = y_i(T, X_j)$$

Maxwell-Beziehungen resultieren aus der Gleichheit der zweiten Ableitungen, z.B. intensive $y_i = p$ und extensive $X_i = V$

$$T \frac{\partial y_i}{\partial T} = \frac{\partial U}{\partial X_i} + y_i$$

Wärmekapazitäten: Für Gleichgewichtszustände gilt $CdT = TdS$ und mit $S(T, X_i)$ erhält man

$$C_{y_i} - C_{X_i} = T \sum \left(\frac{\partial y_i}{\partial T} \right)_{X_i} \left(\frac{\partial X_i}{\partial T} \right)_{y_i}$$

Thermodynamische Koeffizienten werden neben den Wärmekapazitäten zur Systemcharakterisierung herangezogen

5.1 Potentialfunktionen

durch Legendre-Transformationen können verschiedene Potentiale konstruiert werden

Freie Energie $F = U - TS$, Abnahme von F entspricht der abgegebenen Arbeit (bei isothermen Prozessen) $dF = \delta W$

$$dU = TdS - \sum_i y_i dX_i = d(TS) - SdT - \sum_i y_i dX_i$$
$$dF = d(U - TS) = -SdT - \sum_i y_i dX_i$$

Freie Enthalpie $G_k = F + y_k X_k = \underbrace{U + y_k X_k}_{\text{Enthalpie freie}} - TS$

$$dF = -SdT - d(y_k X_k) + X_k dy_k - \sum_{i \neq k} y_i dX_i$$
$$dG_k = d(F + y_k X_k) = -SdT + X_k dy_k - \sum_{i \neq k} y_i dX_i$$

5.1.1 Potentialfunktionen im pVT-System

Innere Energie $U(S, V)$

$$dU = TdS - pdV$$

Freie Energie $F(T, V) = U - TS$

$$dF = -SdT - pdV$$

Enthalpie $H(S, p) = U + pV$

$$dH = TdS + Vdp$$

Freie Enthalpie $G(T, p) = H - TS = F + pV = U - TS + pV$

$$dG = -SdT + Vdp$$

5.2 Ideales Gas

Die Gibbsche Fundamentalgleichung liefert mit der thermischen und kalorischen Zustandsgleichung des klassischen idealen Gases

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

Durch Integration erhält man die Entropie

$$S - S_0 = \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{C_V} \left(\frac{V}{V_0} \right)^{Nk} \right]$$

und durch Umformung erhält man die innere Energie als Potential

$$U(S, V) - U_0 = C_V T_0 \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-Nk/C_V} e^{(S-S_0)/C_V} - 1 \right]$$

Das ideale Gas verliert in dieser Näherung seine Gültigkeit für kleine Temperaturen, da bereits die Zustandsgleichungen divergieren.

5.3 Van der Waals-Gas

Das Van der Waals-Gas ist die einfachste Verbesserung des Modells des idealen Gases. Es fügt eine Wechselwirkung der Gasteilchen durch den inneren Druck mit Faktor aN^2/V^2 und das Eigenvolumen der Teilchen durch die Korrektur Nb hinzu. Auf diese Weise kann ein qualitativ richtiger Übergang zwischen der gasförmigen und flüssigen Phase beschrieben werden.

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

Man erhält die kalorische Zustandsgleichung für das Van der Waals-Gas

$$U(T, V) - U_0 = C_V(T - T_0) - aN^2 \left(\frac{1}{V} - \frac{1}{V_0} \right)$$

5.4 Photonengas

Als Photonengas bezeichnet man das in einem Resonator mit perfekt reflektierenden Wänden eingeschlossene elektromagnetische Strahlungsfeld. Es zeigt sich, dass die Energiedichte nur von der Temperatur abhängt und somit $U(T, V) = u(T)V$ als kalorische Zustandsgleichung geschrieben werden kann. Die thermische Zustandsgleichung ergibt sich zu $p = u(T)/3$. Die Teilchenzahl steht nicht als Parameter in den Zustandsgleichungen auf, er kann somit nicht vorgegeben werden sondern richtet sich automatisch im Gleichgewichtszustand ein. Über die Maxwell-Beziehungen (5) erhält man das Stefan-Boltzmann-Gesetz

$$u = \frac{1}{3} T \frac{du}{dT} - \frac{1}{3} u \quad \Rightarrow \quad T \frac{du}{dT} = 4u \quad \Rightarrow \quad u \propto T^4$$

und damit die kalorische und thermische Zustandsgleichung

$$U = \frac{4\sigma}{c} T^4 V \quad \text{und} \quad p = \frac{4\sigma}{3c} T^4$$

sowie die Wärmekapazität $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{16\sigma}{c} T^3 V$ und die Entropie $S = \frac{16\sigma}{3c} T^3 V$. Mit der Entropie kann nun die innere Energie in Potentialform angegeben werden

$$U = \frac{4\sigma}{c} V \left(\frac{3cS}{16\sigma V} \right)^{4/3}$$

6 Nernstsche Wärmethorem / 3. Hauptsatz

Bei Annäherung der Temperatur T an den absoluten Nullpunkt ($T \rightarrow 0$) hängt die Entropie eines beliebigen GGW-Systems nicht von irgendwelchen anderen thermodynamischen Zustandsgrößen Z_k ab, sie nimmt einen konstanten Wert an.

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial S}{\partial Z_k} = 0 \quad \forall k$$

Achtung! i.A. $\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial S}{\partial T} \neq 0$

Mit dem Nernstschen Wärmethorem kann man zeigen, dass der absolute Temperaturnullpunkt nicht erreichbar ist. Man nimmt an, dass der Nullpunkt erreichbar ist und betrachtet einen Carnot-Prozess, der zwischen den beiden Temperaturen $T_1 > 0$ und $T_2 = 0$ ablaufen soll. Der Kreisprozess muss $\Delta S_{12} + \Delta S_{23} + \Delta S_{34} + \Delta S_{41} = 0$ unter den Nebenbedingungen $\Delta S_{23} = \Delta S_{41} = 0$ für die adiabatischen Prozesse sowie $\Delta S_{34} = 0$ (nach dem 3. Hauptsatz) erfüllen. Somit kann im ersten Prozessschritt $\Delta S_{12} = Q/T_1$ keine Wärmezufuhr ($Q > 0$) möglich gewesen sein, es muss $Q = 0$ gelten. Die Nullisotherme kann also nicht erreicht werden.

6.1 Thermodynamische Koeffizienten für $T \rightarrow 0$

für alle Zustandsgrößen Z_i gilt

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial Z_i}{\partial T} \right) = 0$$

Dies folgt aus der Betrachtung der freien Energie F für alle intensiven Zustandsgrößen y_i . Aus dem totalen Differential $dF = -SdT - \sum y_i dX_i$ folgt über die Vertauschbarkeit der zweiten Ableitungen $\frac{\partial S}{\partial X_i} = \frac{\partial y_i}{\partial T}$ und damit im Grenzfall $T \rightarrow 0$ obige Gleichung. Für die extensiven Zustandsgrößen X_i muss die freie Enthalpie G betrachtet werden.

6.1.1 Wärmekapazitäten für $T \rightarrow 0$ und Entropieberechnung

Aus der Entropie $S(T, Z_k)$ folgt für die Wärmekapazitäten $CdT = TdS$ oder $C_{\{Z_k\}} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)$. Womit

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_{\{Z_k\}} = 0$$

mindestens $\propto T$ gegen Null streben muss. Aus den Wärmekapazitäten $C_{\{Z_k\}}(T, Z_k)$ kann man durch Integration die Entropie in Potentialform erhalten.

7 Systeme mit veränderlicher Teilchenzahl

Lässt man die Teilchenzahl als weitere Variable zu, so müssen zur Beschreibung Chemische Potentiale μ (intensive Größen) eingeführt werden.

$$dU = TdS - \sum y_i dX_i + \sum \mu_\alpha dN_\alpha \quad \text{mit} \quad \mu_\alpha = \frac{\partial U}{\partial N_\alpha} \quad \text{oder} \quad -\frac{\mu_\alpha}{T} = \frac{\partial S}{\partial N_\alpha}$$

Großkanonisches Potential gibt die Arbeitsterme

$$\mathcal{F} = F - \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} N_{\alpha} = \sum_i y_i X_i \quad \text{mit } d\mathcal{F} = -SdT - \sum y_i dX_i - \sum N_{\alpha} d\mu_{\alpha}$$

Freie Enthalpie ergibt chemische Reaktionen

$$G = F + \sum_i y_i X_i = U - TS + \sum_i y_i X_i = \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} N_{\alpha}$$

Durch die Homogenität vom Grade 1 $\lambda f(x_i) = f(\lambda x_i)$ der thermodynamischen Potentiale ist es möglich auf spezifische Größen $\bar{x} = x/N$ zu wechseln

$$U = U(S, V, N) = U\left(N \frac{S}{N}, N \frac{V}{N}, N\right) = NU\left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N}, 1\right) = N\bar{u}(\bar{s}, \bar{v})$$

7.1 pVT-Systeme

$$dU = TdS - pdV + \sum \mu_{\alpha} dN_{\alpha}$$

7.2 Homogene Mischungen

7.2.1 echten Mischung

Thermodynamische Potentiale sind nur im Fall fehlender Wechselwirkung additiv. Ein beliebtes Beispiel ist das ideale Gas, das im folgenden genutzt wird. Die Mischung aus zwei idealen Gasen ergibt eine Mischungstemperatur T_M

$$\begin{aligned} \text{Vor Mischung: } pV_1 &= N_1 k T_1 \\ pV_2 &= N_2 k T_2 \quad \text{mit } p_1 = p_2 = p \\ \text{Nach Mischung: } pV &= N k T_M \quad \text{mit } V = V_1 + V_2, N = N_1 + N_2 \\ \Rightarrow T_M &= \frac{N_1 T_1 + N_2 T_2}{N} \end{aligned}$$

Man spricht von einer *echten Mischung*, wenn jede Gaskomponente das Gesamtvolumen einnimmt.

$$\sum_i p_i = p$$

Bei der Mischung von Stoffen muss die *Mischungsentropie* betrachtet werden. Bei der Expansion auf das Gesamtvolumen, wächst im Falle *unterschiedlicher Teilchen* die Entropie um

$$\begin{aligned} \Delta S &= S_1(T, V, N_1) + S_2(T, V, N_2) - S_1(T, V_1, N_1) - S_2(T, V_2, N_2) \\ &= N_1 k \ln \left(\frac{V}{V_1} \right) + N_2 k \ln \left(\frac{V}{V_2} \right) \end{aligned}$$

Bei *gleicher Teichensorte* ändert sich die Entropie nicht.

$$\begin{aligned}\Delta S &= S(T, V, N) - S_1(T, V_1, N_1) - S_2(T, V_2, N_2) \\ &= N\bar{s}(T, V/N) - N_1\bar{s}(T, V_1/N_1) - N_2\bar{s}(T, V_2/N_2) = 0\end{aligned}$$

da aus $p = f(T, V/N) = f(T, V_1/N_1) = f(T, V_2/N_2)$ folgt

$$V/N = V_1/N_1 = V_2/N_2$$

7.3 Reale Mischungen

XXX

8 Gleichgewicht und Stabilität

Für ein abgeschlossenes System kann die Entropie nicht abnehmen, in einem Gleichgewichtszustand stellt sich somit ein Zustand größt möglicher Entropie ein. Das System befindet sich in einem Gleichgewichtszustand, wenn bei einer mit $\delta U = \delta V = \delta M = 0$ verträglichen infinitesimalen Verrückung $\delta S = \sum_i \frac{\partial S}{\partial Y_i} \delta Y_i = 0$ gilt. Die *Gleichgewichtsbedingung*

$$(\delta S)_{U,V,M} = 0$$

garantiert zunächst nur die Existenz eines Extremalwertes, erst die *Stabilitätsbedingung*

$$(\delta^2 S)_{U,V,M} < 0$$

garantiert, dass es sich bei dem entsprechenden Zustand um einen stabilen Gleichgewichtszustand handelt.

8.1 pVT-System

Folgende in einem pVT-System $TdS \geq \delta Q = dU + pdV$ ablaufende Prozesse sind denkbar:

- im abgeschlossenen System: $dU = 0, dV = 0 \quad \Rightarrow \quad dS \geq 0$
- $dS = 0, dV = 0 \quad \Rightarrow \quad dU \leq 0$, innere Energie
- $dT = 0, dV = 0 \quad \Rightarrow \quad dF \leq 0$, freie Energie $F = U - TS$
- $dS = 0, dp = 0 \quad \Rightarrow \quad dH \leq 0$, Enthalpie $H = U + pV$
- $dT = 0, dp = 0 \quad \Rightarrow \quad dG \leq 0$, freie Enthalpie $G = U - TS + pV$

Stabilität jeweils = 0 und

$$\begin{aligned}(\delta^2 U)_{S,V,M} &> 0 \\ (\delta^2 F)_{T,V,M} &> 0 \\ (\delta^2 H)_{S,p,M} &> 0 \\ (\delta^2 G)_{T,p,M} &> 0\end{aligned}$$

8.1.1 Phasengleichgewichte

8.1.2 Stabilitätsbedingungen

8.2 Gibbsche Phasenregel

Gleichgewicht eines Systems aus P Phasen und K Komponenten (Stoffsarten)

$$P \leq K + 2$$

In einem System mit K Komponenten können sich also nicht mehr als $K + 2$ Phasen im Gleichgewicht befinden.

$$f = K + 2 - P \quad \text{für } p < 2 + K$$

f ist die Zahl der thermodynamischen (d.h. makroskopischen) Freiheitsgrade.

8.3 Osmotischer Druck

System mit semipermeabler Wand für Lösungsmittel N_1 durchlässig, nicht für gelösten Stoff N_2 . Im GGW stellt sich ein höherer Druck (osmotischer Druck) in der Lösung N_1^1, N_2^1, p^1 ein als im reinen Lösungsmittel $N_1^2, N_2^2 = 0, p^2$. Mit $dV = 0$ und $dT = 0$ muss die freie Energie ein Minimum annehmen.

$$\delta F = \frac{\partial F}{\partial N_1^1} \delta N_1^1 + \frac{\partial F}{\partial N_1^2} \delta N_1^2 + \frac{\partial F}{\partial N_2^1} \delta N_2^1 + \frac{\partial F}{\partial N_2^2} \delta N_2^2 = 0$$

Mit $N_1^1 + N_1^2 = N_1 = \text{const}$, $N_2^1 = \text{const}$ und $N_2^2 = 0$ folgt

$$\delta F = \left(\frac{\partial F}{\partial N_1^1} - \frac{\partial F}{\partial N_1^2} \right) \delta N_1^1 = 0 \quad \Rightarrow \quad \mu_1^1 = \frac{\partial F}{\partial N_1^1} = \frac{\partial F}{\partial N_1^2} = \mu_1^2$$

für hinreichend verdünnte Lösungen ergibt sich mit einigen Näherungen

$$kT N_2^1 = p_{os} V^1$$

8.4 Siedepunkterhöhung, Gefrierpunkterniedrigung

analog berechnet sich für gelösten Stoff N_2^1 und Lösungsmittel N_1^1 (Wasser) ein Temperaturunterschied

$$\Delta T = \frac{kT}{\bar{s}_1^2 - \bar{s}_1^1} \frac{N_2^1}{N_1^1} = \frac{kT^2}{\bar{q}_{12}} \frac{N_2^1}{N_1^1}$$

Für flüssig zu dampfförmig ist $q_{12} > 0$ und damit $\Delta T > 0$ (Siedepunkterhöhung)
Analoge Rechnung ergibt Dampfdruckerniedrigung

$$\Delta p = \frac{kT}{\bar{v}_1^1 - \bar{v}_1^2} \frac{N_2^1}{N_1^1} \approx - \frac{kT}{\bar{v}_1^2} \frac{N_2^1}{N_1^1}$$

8.5 Chemisches Gleichgewicht

Chemische Reaktion führt zu GGW-Zustand bei dem sich die Menge der beteiligten Stoffe nicht mehr ändert (Chemisches Gleichgewicht), stöchiometrische Gleichungen (stöchiometrische Koeffizienten ν_α - für Anfangsstoffe, + für Endstoffe)

$$\sum_{\alpha} \nu_{\alpha} A_{\alpha} = -2H_2 - O_2 + 2H_2O = 0$$

Für $dT = 0$ und $dp = 0$ muss die freie Enthalpie G ein Extremum haben, so dass folgt

$$\sum_{\alpha} \nu_{\alpha} \mu_{\alpha} = 0$$

Massenwirkungsgesetz:

$$\ln K(T, p) = \sum_{\alpha} \nu_{\alpha} \ln \bar{n}_{\alpha} \quad \text{oder} \quad \prod_{\alpha} \bar{n}_{\alpha}^{\nu_{\alpha}} = K(T, p)$$

woraus für die Temperatur- und Druckabhängigkeit mit $\sum_{\alpha} \nu_{\alpha} \bar{h}_{\alpha} = \Delta \bar{h} = \Delta \bar{q}$ folgt

$$\left[\frac{\partial}{\partial p} \ln K(T, p) \right]_T = -\frac{1}{kT} \sum_{\alpha} \nu_{\alpha} \bar{v}_{\alpha}$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \ln K(T, p) \right]_p = \frac{1}{kT^2} \sum_{\alpha} \nu_{\alpha} \bar{h}_{\alpha}$$

9 Phasenübergänge

9.1 Phasenübergänge 1.Art

Chemische Potential / spezifische freie Enthalpie ist stetig, spezifische Entropie zeigt Sprung beim Phasenübergang

$$\mu_1 = \bar{g}_1(T, p) = \bar{g}_2(T, p) = \mu_2 \quad \text{und} \quad \bar{s}_1 = -(\partial \bar{g}_1 / \partial T)_p \neq \bar{s}_2$$

Clausius-Clapeyron-Gleichung:

$$\begin{aligned} \bar{g}_1(T, p) &= \bar{g}_2(T, p) \\ \Rightarrow d\bar{g}_1 &= -\bar{s}_1 dT + \bar{v}_1 dp = -\bar{s}_2 dT + \bar{v}_2 dp = d\bar{g}_2 \\ &\Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{\bar{s}_2 - \bar{s}_1}{\bar{v}_2 - \bar{v}_1} \\ &\stackrel{T \rightarrow T_0}{\Rightarrow} \frac{dp}{dT} = \frac{\bar{q}_{12}}{T(\bar{v}_2 - \bar{v}_1)} \end{aligned}$$

Für Van-der Waals Gas zeigt sich ein unphysikalisches Verhalten für $T < T_C$ ($\partial p / \partial V > 0$), nur durch Phasenübergang flüssig/gasförmig lösbar, Maxwellkonstruktion betrachtet

innere Energie bei isothermer Kompression, da dU vollständiges Differenzial Wegunabhängigkeit gefordert:

$$\text{Weg1: } \Delta U_1 = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = -p(V_2 - V_1)$$

$$\text{Weg1: } \Delta U_2 = -NkT \ln \frac{V_2 - Nb}{V_1 - Nb} - N^2 a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right)$$

$$\text{gefordert: } \Delta U_1 = \Delta U_2$$

9.2 Phasenübergänge n -ter Ordnung

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^k \bar{g}_1}{\partial T^k} \right)_p &= \left(\frac{\partial^k \bar{g}_2}{\partial T^k} \right)_p & \text{und} & & \left(\frac{\partial^k \bar{g}_1}{\partial p^k} \right)_T &= \left(\frac{\partial^k \bar{g}_2}{\partial p^k} \right)_T & \forall k \leq n-1 \\ \left(\frac{\partial^n \bar{g}_1}{\partial T^n} \right)_p &\neq \left(\frac{\partial^n \bar{g}_2}{\partial T^n} \right)_p & \text{und} & & \left(\frac{\partial^n \bar{g}_1}{\partial p^n} \right)_T &\neq \left(\frac{\partial^n \bar{g}_2}{\partial p^n} \right)_T \end{aligned}$$

9.3 Phasenübergänge 2. Ordnung

$$\begin{aligned} \bar{s}_1 &= \bar{s}_2 & \text{mit} & & \bar{s}_s &= - \left(\frac{\partial \bar{g}_i}{\partial T} \right)_p \\ \bar{v}_1 &= \bar{v}_2 & \text{mit} & & \bar{v}_i &= \left(\frac{\partial \bar{g}_i}{\partial p} \right)_T \end{aligned}$$

mit $(\partial \bar{s} / \partial T) = \bar{c}_p / T$ und der Maxwell-Beziehung $(\partial \bar{s} / \partial p) = -(\partial \bar{v} / \partial T) = -\bar{v} \alpha$ sowie $\Delta \bar{c}_p = (\bar{c}_p)_2 - (\bar{c}_p)_1$ und $\Delta \alpha = \alpha_2 - \alpha_1$ gilt

$$d\bar{s}_1 = \frac{(\bar{c}_p)_1}{T} dT - \bar{v}_1 \alpha_1 dp = \frac{(\bar{c}_p)_2}{T} dT - \bar{v}_2 \alpha_2 dp = d\bar{s}_2$$

womit die 1. Ehrenfestsche Gleichung

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta \bar{c}_p}{T \bar{v} \Delta \alpha}$$

und analog die 2. Ehrenfestsche Gleichung folgen

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta \alpha}{\Delta \kappa_T}$$

Teil II

Statistische Physik

10 Klassische kinetische Gastheorie

Die richtige Thermodynamik kommt heraus, wenn man eine geeignete Verteilungsfunktion an die Spitze der Überlegungen stellt und nicht die konkreten Bewegungsabläufe der Teilchen über die Newtonschen Bewegungsgleichungen erfasst.

10.1 Maxwellische Geschwindigkeitsverteilung

$$\sigma(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)$$

10.2 Boltzmann-Gleichung

XXX

11 Mikrozustand, Makrozustand, Entropie

11.1 Mikrozustand

Der Mikrozustand eines Systems aus N Teilchen wird durch Angabe der $(3N)$ Koordinaten und $(3N)$ Impulse aller Teilchen festgelegt. Die Gesamtheit aller q_α und p_α spannen einen Phasenraum Γ auf., wobei jeder Punkt einem Mikrozustand des Systems entspricht.

11.2 Makrozustand

Im Gegensatz zu den Mikrozuständen wird ein Makrozustand eines Systems durch einen vollständigen Satz weniger makroskopischer Zustandsgrößen beschrieben. Alle Mikrozustände mit den gleichen makroskopischen Zustandsgrößen sind gleichberechtigt und besitzen somit das gleiche statistische Gewicht im Makrozustand. Ein Gleichgewichtszustand hat eine überwältigend größere Anzahl von Mikrozuständen, als Nichtgleichgewichtszustände. Die Zahl der möglichen Mikrozustände wird mit Ω bezeichnet. Für ein ideales Gas im Volumen V ergibt sich $\Omega \propto V^N$.

11.3 Entropie

Die Anzahl möglicher Mikrozustände Ω zeigt eine funktionale Abhängigkeit von der Entropie S eines Systems. Es zeigt sich, dass die Boltzmann-Konstante k die Verbindung

zwischen der phänomenologischen Thermodynamik und statistischer Thermodynamik darstellt.

$$S = k \ln \Omega$$

Ω muss dabei aus dem Phasenraum bestimmt werden, indem man eine Energieschale im $6N$ -dimensionalen Phasenraum betrachtet. Man erhält somit

$$\Omega = \frac{1}{h^{3N}} \cdot \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial E} \right)_{V,N} \cdot \Delta E$$

Es muss dabei zwischen unterscheidbaren und ununterscheidbaren Teilchen in einem System unterschieden werden. $D\Gamma_\alpha$ des α -ten Teilchens enthält zwei Fälle für das Raumelement $d\Gamma_\alpha = d^3q_\alpha d^3p_\alpha$

$$D\Gamma_\alpha = \begin{cases} \frac{d\Gamma_\alpha}{h^3} & \text{unterscheidbare Teilchen} \\ \frac{d\Gamma_\alpha}{h^3 N!^{1/N}} & \text{ununterscheidbare Teilchen} \end{cases}$$

11.4 klassisches ideales Gas

XXX

$$S = Nk \left[\frac{5}{2} + \ln \left[\frac{V}{Nh^3} \left(\frac{4\pi m E}{3N} \right)^{3/2} \right] \right]$$

11.5 harmonische Oszillatoren

System von N unterscheidbaren harmonischen Oszillatoren gleicher Frequenz ω mit Hamilton-Funktion $H = \sum_\alpha \left(\frac{1}{2m} p_\alpha^2 + \frac{m}{2} \omega^2 q_\alpha^2 \right)$ XXX

$$S = Nk \left[1 + \ln \left(\frac{E}{N\hbar\omega} \right) \right]$$

12 Mikrokanonische Verteilung

Mit der Wahrscheinlichkeitsdichte der Verteilungsfunktion $\rho = 1/\Omega$ (Wahrscheinlichkeit für einzelnen Zustand) erhält man die Entropie als Mittelwert

$$S = -k \overline{\ln \rho} = -k \int D\Gamma \rho \ln \rho$$

Mit der δ -Funktion kann die Wahrscheinlichkeitsdichte für fest vorgegebene Energie E auch umgeformt werden

$$\rho(q_\alpha, p_\alpha) = \frac{\delta[H(q_\alpha, p_\alpha) - E]}{\int D\Gamma \delta[H(q_\alpha, p_\alpha) - E]} = \frac{\delta(H - E)}{\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial E} \right)}$$

Dieses Verfahren ist in der Praxis nur für sehr einfache Systeme (Kugel und Quader im Phasenraum) praktisch umsetzbar, da die Nebenbedingungen beim Abzählen der

Zustände rigoros beachtet werden müssen. Ferner gilt die mikrokanonische Verteilung nur bei streng abgeschlossenen Systemen, die praktisch nicht realisiert werden können. Abhilfe schaffen in beiden Fällen die kanonische (vgl. 13) und großkanonische Verteilung (vgl. 14).

12.1 Liouville-Theorem

Das Konzept der Verteilungsfunktion lässt sich auch auf nicht abgeschlossene Systeme verallgemeinern. Im thermodynamischen Gleichgewicht verschwindet die Zeitabhängigkeit der Wahrscheinlichkeitsdichte $\dot{\rho} = 0$. Die Liouville-Gleichung ergibt sich zu

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \{\rho, H\} = 0$$

Für stationäre Gesamtheiten ($\dot{\rho} = 0$) muss demnach $\{\rho, H\} = 0$ gelten.

12.2 Entropiemaximierung

XXX

13 Kanonische Verteilung

13.1 Zustandssumme und -integral, freie Energie

Die Verteilung, die sich im thermischen Gleichgewicht zwischen System und Umgebung einstellt, heißt kanonische Verteilung ρ , die entsprechende Gesamtheit kanonische Gesamtheit (kanonisches Ensemble). Dabei wird das *Zustandsintegral* Z eingeführt

$$\rho(q_\alpha, p_\alpha) = \frac{1}{Z} \cdot \exp \left[-\frac{H(q_\alpha, p_\alpha)}{kT} \right] \quad \text{mit} \quad Z = \int D\Gamma \exp \left[-\frac{H(q_\alpha, p_\alpha)}{kT} \right]$$

oder in diskreter Form die Wahrscheinlichkeit einzelner Zustände mit der *Zustandssumme* Z

$$p_i = \frac{1}{Z} \exp \left[-\frac{E_i}{kT} \right] \quad \text{mit} \quad Z = \sum_i \exp \left[-\frac{E_i}{kT} \right]$$

Es zeigt sich ein einfacher Zusammenhang zur freien Energie F als thermodynamisches Potential des Systems (im pVT-System $Z(T, V, N)$ und damit $F(T, V, N)$)

$$F = -kT \ln Z$$

Die Entropie erhält man durch Ableitung der freien Energie nach T

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}$$

Identische Teilchen: Auch bei dieser Beschreibung ist wieder auf die Unterscheidbarkeit der Teilchen geachtet werden. Handelt es sich um identische Teilchen, so führt eine Vertauschung beliebig vieler (Permutation P) auf den gleichen Zustand. Die Zustandsdichte ρ , die die Teilchen unterscheidet, ist damit das die $N!$ -fache der Wahrscheinlichkeitsdichte identischer Teilchen ($\rho = N! \cdot \rho_P$)

13.2 Zusammenhang mit der mikrokanonischen Verteilung

Die Zustandsdichte und das Zustandsintegral sind über eine Laplace-Transformation verknüpft. Es gilt mit $\Omega(E, \Delta E) = \omega(E)\Delta E$

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

Die Entropie der kanonischen Gesamtheit stimmt mit der in der mikrokanonischen Gesamtheit überein, wenn die Energie als mittlere Energie angesehen wird.

13.3 Energie- und Entropieverteilung

13.4 Virialsatz

13.5 Nichtwechselwirkende Teilchen

Für nichtwechselwirkende Teilchen kann die gesamte Hamilton-Funktion H als Summe der 1-Teilchen-Hamilton-Funktionen $H^{(1\alpha)}$ geschrieben werden, die Energien und Raumintegrationen faktorisieren und somit auch das Zustandsintegral

$$Z = \int D\Gamma e^{-\beta H} = \prod_{\alpha}^N Z^{(1\alpha)}$$

13.5.1 Ideales Gas

Das ideale Gas ist ein beliebtes Beispiel für nichtwechselwirkende Teilchen. Das 1-Teilchen-Zustandsintegral ergibt sich zu

$$Z^{(1\alpha)} = Z^{(1)} = \frac{e}{Nh^3} \cdot \int d^3r \cdot \int d^3p e^{-p^2/2mkT}$$

Mit der Variablensubstitution $p^2/2mkT = x^2$ erhält man

$$Z = [Z^{(1)}]^N = \left[e \cdot \frac{V}{N} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \right]^N$$

und die freie Energie

$$F = -kT \ln Z = -NkT \left\{ 1 + \ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \right) \right\}$$

Insgesamt ergibt sich das gleiche Ergebnis, wie das über die mikrokanonische Gesamtheit berechnete (vgl. 11.4).

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} = Nk \left[\frac{5}{2} + \ln \left[\frac{V}{Nh^3} \left(\frac{4\pi m E}{3N} \right)^{3/2} \right] \right]$$

13.5.2 Paramagnetismus

14 Großkanonische Verteilung

Die großkanonische Verteilung bildet eine weitere Verallgemeinerung, die neben Energieaustausch auch einen Stoffaustausch umfasst. Die Umgebung des Systems definiert nun die Temperatur T und das chemische Potential μ . Die Energie sowie die Teilchenzahl im System sind nun keine fest vorgebbaren Größen, sondern variieren mit T und μ .

14.1 Zustandssumme, großkanonisches Potential

Man erhält die großkanonische Verteilungsfunktion

$$\rho_N = \frac{1}{\mathcal{Z}} \exp \left[- \frac{H_N(q_\alpha, p_\alpha) - \mu N}{kT} \right] \quad \text{mit} \quad \mathcal{Z} = \sum_N \int D\Gamma \exp \left[- \frac{H_N(q_\alpha, p_\alpha) - \mu N}{kT} \right]$$

aus der sich nach bekannter Formel die Entropie $S = -k \overline{\ln \rho_N}$ berechnen lässt. man erhält aus der großkanonischen Zustandssumme ein Potential \mathcal{F} , das als großkanonisches Potential bekannt ist.

$$\mathcal{F} = -kT \ln \mathcal{Z}$$

Aus dem großkanonischen Potential lässt sich die Entropie und die mittlere Teilchenzahl leicht berechnen.

$$S = - \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T} \right)_\mu \quad \text{und} \quad \bar{N} = - \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \mu} \right)_T$$

Der Zusammenhang zur mikrokanonischen Verteilung kann über Mittelung von Energie und Teilchenzahl hergestellt werden, die gemittelten Größen entsprechen wiederum den mikrokanonischen.

14.2 Ideales Gas

Für nichtwechselwirkende Teilchen kann die Zustandssumme als Produkt geschrieben werden (vgl. 13.5). Somit erhält man das großkanonische Potential

$$\mathcal{F} = -kT e^{\mu/kT} z^{(1)} = -kTV \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{\mu/kT}$$

und hieraus folgt die mittlere Teilchenzahl

$$\bar{N} = - \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \mu} = e^{\mu/kT} Z^{(1)}$$

über die sich die freie Energie des Systems berechnen lässt

$$F = \mathcal{F} + \mu \bar{N} = -\bar{N}kT \left\{ 1 + \ln \left(\frac{V}{\bar{N}} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \right) \right\}$$

15 Grundlagen der Quantenstatistik

15.1 Der statistische Operator

Im klassischen Fall wird ein Mittelwert einer physikalischen Größe f definiert als $\bar{f} = \int D\Gamma \rho f$, die Hamilton-Funktion H des Systems muss der Liouville-Gleichung $\dot{\rho} - \{H, \rho\} = 0$ genügen- Im Gleichgewichtszustand gilt $\dot{\rho} = 0$, womit $\{H, \rho\} = 0$ gelten muss.

Im quantenmechanischen Fall muss zum statistischen Operator

$$\hat{\rho} = \sum_{\Psi} p_{\Psi} |\Psi\rangle \langle\Psi|$$

übergegangen werden, dass zeitliche Entwicklung im Schrödinger-Bild durch die von-Neumann-Gleichung $\dot{\hat{\rho}} - (i\hbar)^{-1} [\hat{H}, \hat{\rho}] = 0$ bestimmt wird. Die Liouville-Gleichung geht durch den bekannten Übergang $\{A, B\} \rightarrow (i\hbar)^{-1} [\hat{A}, \hat{B}]$ in die von-Neumann-Gleichung über, so dass der statistische Operator als derjenige Operator angesehen werden, der der klassischen Phasenraumdichte entspricht. Die Diagonalelemente von $\hat{\rho}$ in der Basis eines vollständigen Satzes von Observablen stellen gerade die Wahrscheinlichkeiten für diese Observablen dar, die Mittelwerte erhält man durch Spurbildung $\bar{f} = \langle \hat{f} \rangle = \text{Tr}(\hat{\rho} \hat{f})$. In Analogie zum klassischen Fall wird die Entropie definiert

$$S = -k \langle \ln \hat{\rho} \rangle = -k \text{Tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho})$$

15.2 Verteilungen in der Quantenstatistik

abgeschlossene Systeme: Der statistische Operator der mikrokanonischen Gesamtheit nimmt formal eine Form an, wie man sie aus dem klassischen Fall kennt (vgl. 12).

$$\hat{\rho} = \frac{\hat{\delta}(\hat{H} - E) \hat{\delta}(\hat{A}_1 - A_1) \dots}{\text{Tr} \left[\hat{\delta}(\hat{H} - E) \hat{\delta}(\hat{A}_1 - A_1) \dots \right]}$$

nichtabgeschlossene Systeme: In voller Analogie erhält man die bekannten Gleichungen, wobei ρ und H nun Operatoren sind

Kanonische Gesamtheit falls das System Energie mit der Umgebung austauschen kann (vgl. 13)

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z} \cdot \exp \left[-\frac{\hat{H}}{kT} \right] \quad \text{mit} \quad Z = \text{Tr} \exp \left[-\frac{\hat{H}}{kT} \right]$$

Großkanonische Gesamtheit falls neben der Energie auch ein Stoffaustausch mit der Umgebung möglich ist (vgl. 14)

$$\hat{\rho} = \frac{1}{\mathcal{Z}} \exp \left[-\frac{\hat{H} - \mu \hat{N}}{kT} \right] \quad \text{mit} \quad \mathcal{Z} = \text{Tr} \exp \left[-\frac{\hat{H} - \mu \hat{N}}{kT} \right]$$

15.3 N harmonische Oszillatoren

Mit dem 1-Teilchen-Hamilton-Operator $\hat{H}^{(1)} = \hbar\omega \left(\hat{n} + \frac{1}{2} \right)$ kann die Zustandssumme und daraus die freie Energie berechnet werden

$$\begin{aligned} \text{Tr} \left[\exp \left(-\frac{\hat{H}^{(1)}}{kT} \right) \right] &= \sum_n \langle n | \exp \left(-\frac{\hat{H}^{(1)}}{kT} \right) | n \rangle = \frac{\exp \left(-\frac{\hbar\omega}{2kT} \right)}{1 - \exp \left(-\frac{\hbar\omega}{kT} \right)} \\ F = -kT \ln Z &= -NkT \ln \left\{ \frac{\exp \left(-\frac{\hbar\omega}{2kT} \right)}{1 - \exp \left(-\frac{\hbar\omega}{kT} \right)} \right\} \end{aligned}$$

Nun lässt sich die Entropie leicht durch Ableitung bestimmen und die innere Energie als kalorische Zustandsgleichung aufschreiben

$$U = N\hbar\omega \left(\bar{n} + \frac{1}{2} \right) \quad \text{mit} \quad \bar{n} = \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}$$

im Grenzfall hoher Temperaturen erkennt man hier das klassische Ergebnis $U \approx NkT$, gleiches gilt für die Wärmekapazität $C = \partial U / \partial T$

15.4 Paramagnetismus

16 Ideale Quantengase

16.1 Identische Teilchen

Die Zustandssumme eines Systems identischer Teilchen kann am einfachsten berechnet werden, wenn die zu berücksichtigenden Zustände nicht durch die Nebenbedingung einer fest vorgeschriebenen Teilchenzahl eingeschränkt werden. Daher ist der Ansatz der großkanonischen Verteilung vorteilhaft. Der Operator der Gesamtteilchenzahl ist $\hat{N} = \sum \hat{n}_i$.

Im Falle identischer Teilchen muss zwischen symmetrischen (Bosonen) und antisymmetrischen Zuständen (Fermionen) unterschieden werden, erst bei hohen Energien können diese Unterschiede vernachlässigt werden und man kann zur Maxwell-Boltzmann-Statistik übergehen.

Bosonen: Bosonen sind mit symmetrischen Zuständen verbunden. Der 1-Teilchen-Zustand kann beliebig oft besetzt werden. Zur Beschreibung greift man auf die *Bose-Einstein-Statistik* zurück. Die Zustandssumme kann über eine geometrische Reihe

vereinfacht werden.

$$\mathcal{Z}_i = \sum_{n=0}^{\infty} \left(\exp \left(\frac{\mu - \varepsilon_j}{kT} \right) \right)^n = \frac{1}{1 - \exp \left(\frac{\mu - \varepsilon_j}{kT} \right)}$$

Über das großkanonische Potential \mathcal{F}_i eines Zustandes kann die mittlere Teilchenzahl für diesen Zustand $\bar{n}_i = -\partial\mathcal{F}/\partial\mu$ berechnet werden und man erhält

$$\bar{n}_i = \frac{1}{\exp \left(\frac{\varepsilon_j - \mu}{kT} \right) - 1}$$

Fermionen: Die Antisymmetrie der Zustände erzwingt, dass maximal ein Teilchen einen 1-Teilchen-Zustand besetzen kann. Es wird die *Fermi-Dirac-Statistik* benötigt. Mit der Zustandssumme (obere Grenze unterschiedlich)

$$\mathcal{Z}_i = \sum_{n=0}^1 \left(\exp \left(\frac{\mu - \varepsilon_j}{kT} \right) \right)^n$$

erhält man in voller Analogie die mittlere Besetzungszahl eines Zustandes

$$\bar{n}_i = \frac{1}{\exp \left(\frac{\varepsilon_j - \mu}{kT} \right) + 1}$$

16.1.1 Ideales Maxwell-Boltzmann-Gas

Im Grenzfall der Maxwell-Boltzmann-Statistik $\exp \left(\frac{\mu - \varepsilon_j}{kT} \right) \ll 1$ kann die Logarithmus näherungsweise $\ln \left(1 \mp \exp \left(\frac{\mu - \varepsilon_j}{kT} \right) \right) \approx \mp \exp \left(\frac{\mu - \varepsilon_j}{kT} \right)$ ersetzt werden und damit ergibt sich das großkanonische Potential. Aus diesem kann durch Ableitung die mittlere Teilchenzahl $\bar{N} = N = -\partial\mathcal{F}/\partial\mu$ bestimmt und eingesetzt werden.

$$\mathcal{F} = -kT \sum_i \exp \left(\frac{\mu - \varepsilon_j}{kT} \right) = -NkT$$

Mit der allgemeingültigen Beziehung $\mathcal{F} = -pV$ erhält man die thermische Zustandsgleichung eines idealen Gases $pV = NkT$.

16.1.2 Ideales Bose- und Fermi-Gas

In (16.1) zeigte sich, dass sich das Bose- und Fermi-Gas nur durch ein wechselndes Vorzeichen unterscheiden. Beide Fälle werden mit

$$\bar{n}_i = \frac{1}{\exp \left(\frac{\varepsilon_j - \mu}{kT} \right) \mp 1}$$

abgedeckt und führen zum gemeinsamen großkanonischen Potential

$$\begin{aligned}\mathcal{F} &= \pm kT \sum_i \ln \left(1 \mp \exp \left(\frac{\mu - \varepsilon_j}{kT} \right) \right) = \pm kT \int_0^\infty d\varepsilon \nu(\varepsilon) \ln \left(1 \mp \exp \left(\frac{\mu - \varepsilon}{kT} \right) \right) \\ &= -\frac{2}{3} \frac{gV m^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2 \hbar^3}} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2}}{\exp \left(\frac{\varepsilon - \mu}{kT} \right) \mp 1}\end{aligned}$$

Eine analoge Rechnung führt auf die Innere Energie, ein Vergleich zeigt $\mathcal{F} = -\frac{2}{3}U$ und damit

$$pV = \frac{2}{3}U$$

Diese Gleichung gilt für alle wechselwirkungsfreien Teilchen im nichtrelativistischen Fall (auch für den Maxwell-Boltzmann-Grenzfall).

Die thermische Zustandsgleichung lässt sich nur noch als Näherung angeben

$$pV = NkT \left(1 \mp \frac{1}{2^{5/2}} \frac{N}{gV} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mkT} \right)^{3/2} \right)$$

und zeigt für Bosonen und Fermionen qualitative Unterschiede.

Bosonen: Der Druck des Quantengases ist im Vergleich zum klassischen Gas geringer, die quantenmechanischen Austauscheffekte führen also zu einer „Anziehung“ der Teilchen untereinander.

Fermionen: Der Druck steigt im Vergleich zum klassischen Gas, die quantenmechanischen Austauscheffekte führen zu einer effektiven „Abstoßung“.

16.1.3 Entartetes Fermi-Gas

Eine nähere Betrachtung soll für hinreichend tiefe Temperaturen (unter praktischen Gesichtspunkten auch relativ hoch) durchgeführt werden. Für $T \rightarrow 0$ werden die tiefen Zustände mit Sicherheit besetzt, die Pauli-Regel erlaubt in jedem Zustand allerdings nur ein Teilchen, so dass man die Teilchenzahl pro Zustand erhält

$$\bar{n}_i = \frac{1}{\exp \left(\frac{\varepsilon_j - \mu}{kT} \right) + 1} \xrightarrow{T \rightarrow 0} \begin{cases} 0 & \varepsilon_i > \mu \\ 1 & \varepsilon_i < \mu \end{cases}$$

und definiert die Grenzstelle als Fermi-Energie $\varepsilon_F = \mu$ beziehungsweise Fermi-Impuls als $p_F = \sqrt{2m\varepsilon_F}$. Vergleicht man die Gesamtteilchenzahl

$$N = \sum_i \bar{n}_i = \frac{gV}{(2\pi\hbar)^3} \int_{p \leq p_F} d^3p = \frac{gV p_F^3}{6\pi^2 \hbar^3}$$

mit der inneren Energie, so erhält man

$$U = \sum_i \varepsilon_i \bar{n}_i = \frac{gV p_F^5}{20m\pi^2 \hbar^3} = \frac{3}{5} N \varepsilon_F$$

16.1.4 Entartetes Bose-Gas

Das Bose-Gas zeigt bei tiefen Temperaturen ein gänzlich anderes Verhalten. Für $T \rightarrow 0$ gehen alle Teilchen in den energetisch niedrigsten Zustand $\varepsilon_i \rightarrow 0$ über, dieser Zustand wird als Bose-Einstein-Kondensation bezeichnet.