

4 Klassische Statistische Mechanik (Klassische N-Teilchensysteme)

Wir beginnen zunächst, indem wir die Postulate der klassischen Thermodynamik betrachten und führen dann die statistischen Ensembles ein, die eine mikroskopische Gründung der Thermodynamik liefern. Die klassische Thermodynamik werden wir später noch einmal aufgreifen.

4.1 Postulate

Wichtige Begriffe

Thermodynamische Gleichgewicht (thermodynamic equilibrium), Zustandsgleichung (equation of state), quasi-statische Wärme (quasi-static heat), adiabatisch (adiabatic), isobarer Prozess (isobaric process), isochorer Prozess (isochoric process), reversibler Prozess (reversible process), Entropie (entropy), Temperatur (temperature), isothermer Prozess (isothermal process)

Die phänomenologische Thermodynamik und damit auch die klassische Statistische Mechanik befasst sich mit dem Gleichgewicht der Materie. Zunächst müssen wir erklären, was wir darunter verstehen wollen.

Axiom 4.1.1 *Zwei Körper A und B seien in Kontakt. Anschließend werden B und ein weiterer Körper C in Kontakt gebracht. Befanden sich A und B im Gleichgewicht und B und C im Gleichgewicht, dann sind auch A und C im Gleichgewicht.*

Unter dem Gleichgewicht wollen wir hier das **thermodynamische Gleichgewicht** (engl. thermodynamic equilibrium) verstehen. Die Eigenschaft thermodynamisches Gleichgewicht ist transitiv.

Was ist also Nicht-Gleichgewicht? Solche Zustände können durch schnelle Parameteränderungen hervorgerufen werden. Es entstehen metastabile Zustände. Diese können

auf sehr langen Zeitskalen zerfallen und experimentell nicht oder nur schlecht vom tatsächlichen Gleichgewicht unterschieden werden.

Zu dieser Fragestellung werden wir später noch einmal zurückkehren, wenn wir über die Molekularfeld-Theorie der Phasenübergänge sprechen. Zumindest in solchen Modellen fällt unter gewissen Voraussetzungen die Unterscheidung zwischen stabil und metastabil weg.

Sei E die gesamte Energie des Systems. Wir postulieren, dass die **Energie** E eine **extensive Größe** und dass sie eine Erhaltungsgröße ist. Neben der Energie sind das **Volumen** V und die **Teilchenzahl** N weitere extensive Größen.

Wir erinnern uns, dass wir gefragt hatten, welche Parameter notwendig sind, um einen Zustand des Systems zu beschreiben. Das Postulat am Anfang des Kapitels lautet nun: Energie E , Volumen V und Teilchenzahl N charakterisieren die thermodynamischen Gleichgewichtszustände eines einfachen abgeschlossenen Systems. Es gilt die **Zustandsgleichung** (engl. equation of state):

$$f(E, V, N) = 0 \quad . \quad (4.1)$$

Als Konsequenz aus der Additivität der Energie und der Transitivität ergibt sich, dass ein Ausgleich der Energie zwischen zwei Systemen stattfindet. Dieser Fluss von Wärme zu einem System, bei konstanter Teilchenzahl, ist dann die Energiedifferenz zwischen dem Endzustand und dem Anfangszustand, vermindert um die geleistete Arbeit bei diesem Prozess. Die quasi-statische Arbeit ist verbunden mit einer Volumenänderung (**Arbeit** als Volumenänderungsarbeit)

$$dW = -PdV \quad . \quad (4.2)$$

Allgemein schreiben wir

$$dW = fdf \quad , \quad (4.3)$$

wobei f eine Kraft und eine extensive Größe ist. Die Arbeit dW ist positiv, wenn sie dem System zugeführt wird und sie wird negativ, wenn sie vom System geleistet wird.

Axiom 4.1.2 Die quasi-statische Wärme (engl. quasi-static heat dQ ist gegeben durch

$$dQ = dE - dW \quad .$$

Die Wärme dQ ist positiv, wenn sie dem System zugeführt wird und sie wird negativ, wenn sie vom System abgegeben wird.

Ein thermodynamisches System kann Energie in Form von Arbeit und Wärme mit einem anderen System austauschen.

Ein thermisch isoliertes System kann keine Wärme mit seiner Umgebung austauschen, d.h. $dQ = 0$. Jede Zustandsänderung in einem solchen System heißt **adiabatisch** (engl. adiabatic).

Bemerkungen:

- Das vorangegangene Axiom wird in der Literatur häufig als erster Hauptsatz der Thermodynamik bezeichnet.
- Der erste Hauptsatz hat den Charakter eines Erhaltungssatzes.
- dQ und dW sind keine echten Differentiale.
- dQ und dW steht für einen Transfer von Wärme bzw. Arbeit. Nach erfolgtem Transfer ist die dem System zugeführte Wärme oder Arbeit nicht von der Energie E zu unterscheiden. Es existiert deshalb auch keine Funktion W oder Q , die eine von der Energie getrennte Bedeutung hat.
- Eine Wand heißt adiabatisch, falls sie keinen Fluss von Wärme erlaubt.
- Ein **adiabatischer Prozeß** ist ein solcher, bei dem das System bzgl. eines Wärmeaustausches nach außen isoliert ist ($dQ = 0$).

Definition 4.1.1 *Wir definieren einige Prozesse*

- Ein **isobarer Prozess** (engl. isobaric process) ist ein Prozess bei konstantem Druck.
- Ein **isochorer Prozess** (engl. isochoric process) ist ein solcher, bei dem keine Volumenänderung vorkommt.
- Ein **reversibler Prozess** (engl. reversible process) ist ein solcher, wo jeder Zustand im Verlauf ein Gleichgewichtszustand ist und der an jedem Punkt umgekehrt werden kann, derart, dass dieselben Punkte im Phasenraum durchlaufen werden.

Arbeit und Wärme sind keine Zustandsgrößen. Arbeit und Wärme sind Prozessgrößen, d.h., sie sind mit Zustandsänderungen verbunden und hängen vom thermodynamischen Prozess bzw. Weg ab. Sie können keine Potentiale sein.

BEISPIEL 4.0 (Oberflächenarbeit)

Eine Form der Arbeit, die wir später aufgreifen werden (im Rahmen der Keimbildungstheorie), ist die der Oberflächenarbeit

$$dW = \gamma dA \quad , \quad (4.4)$$

wobei γ die **Oberflächenspannung** ist und A die Oberfläche.

Axiom 4.1.3 *Es existiert eine extensive Zustandsfunktion $S(E, V)$. Diese Zustandsfunktion ist eine monoton steigende Funktion der Energie. Falls ein Zustand B von einem Zustand A adiabatisch zugänglich ist, dann gilt:*

$$S_A \leq S_B \quad .$$

Die Zustandsfunktion $S(E, V)$ heißt **Entropie** (engl. entropy). Es gilt $(\Delta S)_{\text{adiabatisch}} \geq 0$.

Definition 4.1.2 *Die Temperatur (engl. temperature) T ist definiert als*

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V \geq 0 \quad . \quad (4.5)$$

Führt man einem System Arbeit zu (z.B. durch Kompression), so ändert sich die Temperatur des Systems. (Die Temperatur kann sich jedoch auch ohne Arbeitszufuhr ändern, z.B. bei thermischem Kontakt und Temperatúrausgleich zweier Gase mit ursprünglich verschiedenen Temperaturen.) Später mehr über die Temperatur.

Definition 4.1.3 *Ein Prozess heißt isotherm (engl. isothermal), falls $T = \text{const}$*

Betrachte das Differential von S

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E dV \quad . \quad (4.6)$$

Für reversible Prozesse gilt

$$dE = dQ - PdV \quad , \quad (4.7)$$

woraus folgt

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V dQ + \left[\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E - P \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V \right] dV \quad . \quad (4.8)$$

Insbesondere gilt für reversible adiabatische Prozesse, dass dQ und dS gleich 0 sind. Also muss für alle reversiblen Prozesse gelten

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V P \quad . \quad (4.9)$$

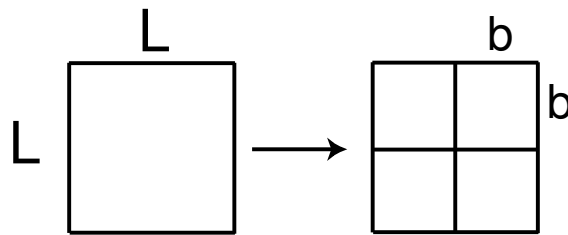


Abbildung 4.1: Zerlegung

Daraus folgt

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E = \frac{P}{T} \quad (4.10)$$

sowie

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{P}{T}dV \quad (4.11)$$

Wir machen nun folgendes Gedankenexperiment. Zerlege das Volumen V in identische Teilvolumen V_i . Die Energie in V_i sei E_i , Dann gilt

$$S = \sum_{i=1}^n S_i \quad (4.12)$$

mit $S_i = S_i(E_i, V_i)$. Da V_i aus V durch Skalierung hervorgegangen ist ($\lambda V_i = V$), erwarten wir

$$S(\lambda E, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(E, V, N) \quad (4.13)$$

Die Entropie ist eine **homogene Funktion**. Ebenso ist die Energie eine homogene Funktion. Homogene Funktionen spielen in der Thermodynamik und der Statistischen Physik eine herausragende Rolle. Aus diesem Grund werden wir einen ganzen Abschnitt diesen Funktionen und deren Eigenschaften widmen.

Die makroskopische Definition der Entropie als eine Größe, die um Q/T ansteigt, wenn man Q zuführt (bei der Temperatur T) ist nicht intuitiv. Man bezeichnet diese Definition auch als **Clausius Definition**. Deshalb wollen wir in folgendem Beispiel den Zugang der Statistischen Physik aufzeigen.

BEISPIEL 4.0 (I)

Einsteinscher Festkörper] Wir wollen nun Entropie und Temperatur eines Festkörpers im

Rahmen des Einstein-Modells berechnen. Dazu betrachten wir ein System von N ein-dimensionalen Oszillatoren (also $N/3$ Atomen). Jeder Oszillator kann in einem Energiezustand $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ sein. Die Gesamtenergie ist gleich q Einheiten der Energie (q ist also ebenfalls eine nicht negative ganze Zahl). Die Einheit der Energie sei $E = \hbar f$, wobei \hbar die Plancksche Konstante und f die Eigenschwingung des Oszillators ist. Die Nullpunktenergie ist hier nicht relevant.

Nach den Diskussionen im Kapitel über die Wahrscheinlichkeitstheorie können wir eine Binomialverteilung für die Vielfachheit von N Teilchen mit q Zuständen ansetzen. Der Makrozustand U, N wird durch viele Mikrozustände erreicht. Betrachte nun zwei Systeme A und B , die in Kontakt miteinander stehen. Die Gesamtenergie U ist $U = U_A + U_B$, und wir nehmen an, dass die beiden Systeme unabhängig voneinander sind, so dass die Vielfachheit für das Gesamtsystem das Produkt der beiden Systeme ist.

Seien nun N_A, N_B und q_t gegeben, wieviele Mikrozustände gibt es bei gegebenem q_A und q_B Energieeinheiten ($q_A + q_B = q_t$)?

MAPLE 4.1.1

```
> restart;
> with(plots);
> Z:=(N,q)->binomial(q+N-1,q);
> N_A:=300; N_B:=200;
> q_t:=20;
> ladd:=(L,e)->[op(L),e];
> O_A:=[]: O_B:=[]: O_t:=[]:
> for q_A from 0 to q_t do:
>   q_B:=q_t-q_A;
>   o_A:=S(N_A,q_A);
>   o_B:=S(N_B,q_B);
>   o_t:=o_A*o_B;
>   O_A:=ladd(O_A,o_A); O_B:=ladd(O_B,o_B); O_t:=ladd(O_t,o_t);
> od:
> listplot(O_t, color=red);
```

Wir berechnen nun den Erwartungswert und vor allem die Breite der resultierenden Verteilung (vgl. Abbildung 4.2).

MAPLE 4.1.2

```
> MSD:=proc(L) local n,i,av,dev,wt;
>   n:=nops(L); wt:=add(L[i],i=1..n):
>   av:=add((i)*L[i],i=1..n)/wt:
```

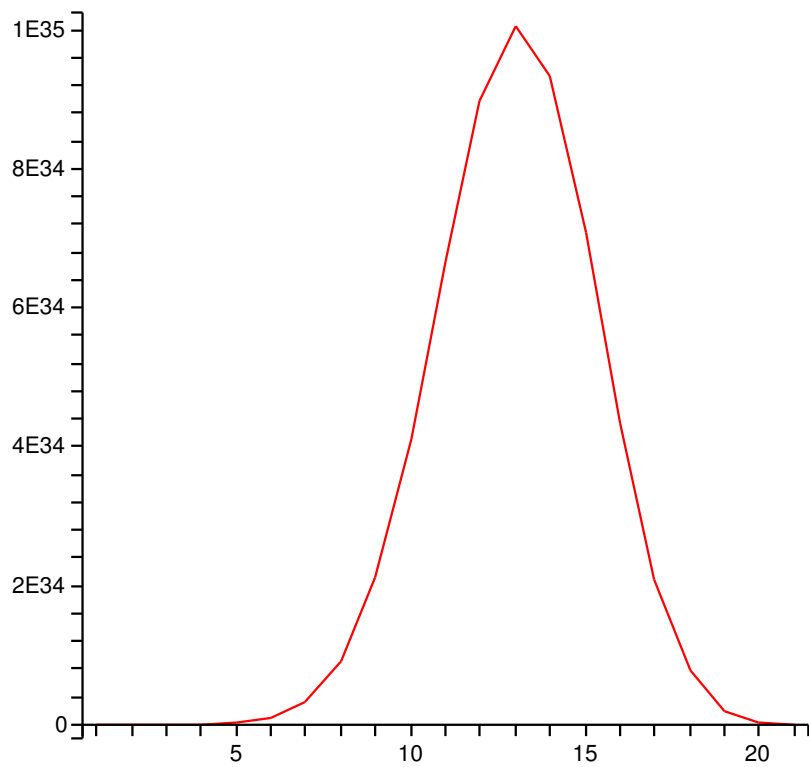


Abbildung 4.2: Resultierende Verteilung für die Zustände beim Einstein-Festkörper

```

> dev:=evalf(sqrt(add((i-av)^2*L[i],i=1..n)/wt));
> print('Mittelwert: ',av-1,' Standardabweichung: ',dev);
> end:
> MSD(0_t);

```

Wir berechnen nun die Entropie (und greifen etwas voraus, indem wir die Entropie als $S = k \ln Z$ berechnen; vgl. Abbildung 4.3).

MAPLE 4.1.3

```

> P1:=listplot(map(log,0_A),color=red):
> P2:=listplot(map(log,0_B),color=blue):
> P3:=listplot(map(log,0_t),color=green):
> display(P1,P2,P3);

```

Ein abgeschlossenes System kann mit seiner Umgebung überhaupt keine Energie austauschen.

4.2 Ensemble

Wichtige Begriffe

Information, Shannon, Zustandsgleichung (equation of state), Zustandssumme (partition sum)

Wir wenden uns jetzt der Frage zu, welchen Anfangswert man für den statistischen Operator oder die Wahrscheinlichkeitsdichte im Ω -Raum zu wählen hat, wenn man unvollständige Kenntnis über den tatsächlichen Anfangswert hat. Wir beschreiben also den Anfangszustand durch ein statistisches Ensemble und nennen dies einen Makrozustand. Bei der Konstruktion dieses Ensembles werden folgende zwei Prinzipien (Boltzmann, Brillouin, Jaynes) benutzt:

1. Kompatibilität mit der vorhandenen Kenntnis;
2. Keine Vorurteile, also maximale fehlende Information.

Der erste Punkt ist offensichtlich. Die Kenntnis, die wir über den Anfangszustand haben, kann dabei in verschiedener Form vorliegen. Es seien $\hat{A}, \hat{B} \dots$ makroskopische Observable, beispielsweise Teilchenzahl, Energie, Impuls, Magnetisierung. In der Quantenmechanik sind dies Operatoren, die, wenigstens im thermodynamischen Grenzfall, als vertauschbar angesehen werden. Die Kenntnis kann dergestalt sein, dass wir den Wert einer

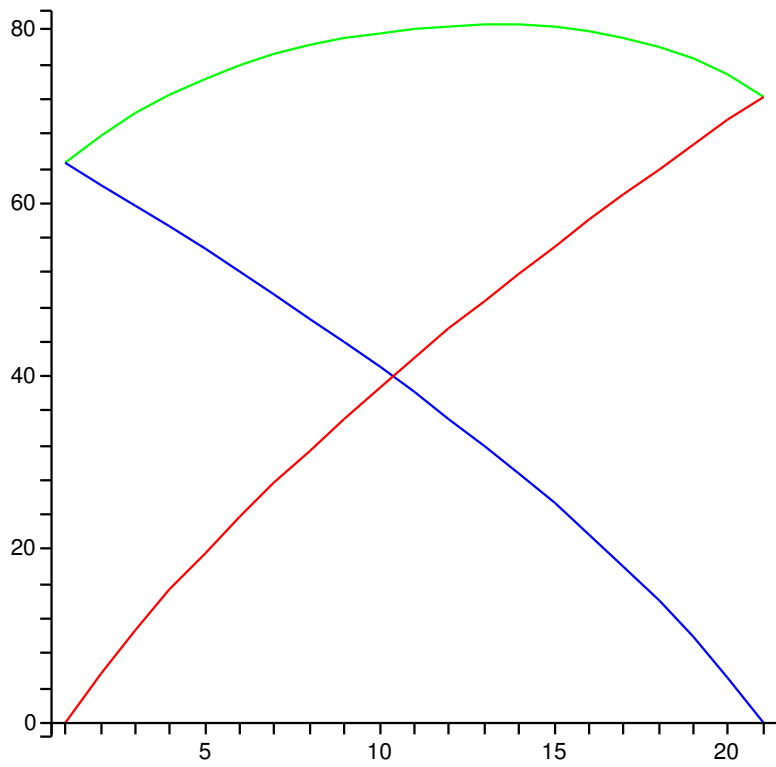


Abbildung 4.3: Entropie für den Einstein-Festkörper. Das Gleichgewicht ist bei $q_A = 60$. Die Gesamtentropie ist stationär und hat ein Maximum.

Observablen genau kennen, beispielsweise die Teilchenzahl oder die Energie in einem abgeschlossenen System. Es kann aber auch sein, dass wir nur Mittelwerte kennen, etwa, wenn das betrachtete System Energie oder Teilchen mit einem anderen System austauschen konnte. Unsere Kenntnis kann sich auch auf zugehörige Dichten beziehen oder auf deren Mittelwerte. Diese können räumlich inhomogen sein, aber im Normalfall so, dass Variationen nur auf einer makroskopischen Skala auftreten.

Wir müssen versuchen, das den Anfangszustand repräsentierende Ensemble ohne Vorurteile zu konstruieren. Außer dem, was wir wissen, soll keine weitere Information enthalten sein. Das bedeutet, dass die fehlende Information maximal sein soll. Die Information kann man quantifizieren, indem man die Anzahl der Alternativfragen zählt, die man braucht, um die "Wahrheit" zu erfragen.

Bei gegebenen $\mathcal{P}_\Omega(p, q)$ ist diese für die klassische Mechanik

$$I = - \int \mathcal{P}_\Omega(p, q; t) \log_2 \mathcal{P}_\Omega(p, q; t) d^{3N} p d^{3N} q \quad , \quad (4.14)$$

wobei die additiven Beiträge, die die Messgenauigkeit enthalten, weggelassen wurden und $\log_2 x = \ln x / \ln 2$. Zur Berechnung der fehlenden Information im quantenmechanischen Fall benutzen wir als Basis die Eigenvektoren zum statistischen Operator

$$\rho |\varphi_\nu\rangle = P_\nu |\varphi_\nu\rangle \quad , \quad (4.15)$$

die, da ρ hermetisch ist, vollständig sind und orthonormiert werden können. Dann ist

$$I = - \sum_\nu P_\nu \log_2 P_\nu = - \text{Tr}(\rho \log_2 \rho) \quad . \quad (4.16)$$

Unsere Kenntnis bestehe in der Kenntnis der Mittelwerte von Observablen

$$\langle \hat{A}_i \rangle = \text{Tr} \rho \hat{A}_i = A_i \quad (4.17)$$

und in der Kenntnis, dass die Observablen \hat{B}_j exakt die Werte B_j annehmen. Im quantenmechanischen Fall seien alle Observablen vertauschbar, wenigstens näherungsweise im vorher besprochenen Sinn. Der statistische Operator ρ oder die Wahrscheinlichkeitsdichte \mathcal{P}_Ω ist dann von der Gestalt

$$\rho = \prod_j \delta(\hat{B}_j - B_j) f(\{\hat{A}_i\} \{\hat{C}_k\}) \quad , \quad (4.18)$$

wobei \hat{C}_k noch andere Observable seien, über deren Erwartungswerte aber keinerlei Kenntnis vorliege. Bei der Berechnung der Information ist zu berücksichtigen, dass bezüglich der Observablen \hat{B}_j vollständige Informationen vorliegen, und damit ist (4.16) durch

$$I = -\text{Tr } \rho \log_2 f \quad (4.19)$$

zu ersetzen.

Das Problem ist also, die fehlende Information (4.15,4.19) unter Berücksichtigung der Nebenbedingungen (4.17) und der Normierung

$$\text{Tr } \rho = 1 \quad (4.20)$$

zu maximieren. Diese Aufgabe eines Variationsverfahrens mit Nebenbedingung löst man mittels Lagrange-Multiplikatoren. Diese seien für die Normierung (4.20) α_0 und für die anderen Nebenbedingungen α_i . Man untersucht damit das uneingeschränkte Variationsproblem

$$\delta \left\{ I \ln 2 - \alpha_0 \text{Tr } \rho - \sum_i \alpha_i \text{Tr } \hat{A}_i \rho \right\} = 0 \quad (4.21)$$

und hat die Lagrange-Multiplikatoren gerade so zu bestimmen, daß die Nebenbedingungen (4.17,4.20) erfüllt sind. Zur Berechnung von $\delta \cdots$ ersetzt man f in (4.18) durch $f + \delta f$ und linearisiert bezüglich δf . Mit (4.19) hat man also

$$\begin{aligned} & \delta \text{Tr} \prod_j \delta(\hat{B}_j - B_j) f \left\{ -\ln f - \alpha_0 - \sum_i \alpha_i \hat{A}_i \right\} \\ &= \text{Tr}_{\{B_j\}} \delta f \left\{ -\ln f - 1 - \alpha_0 - \sum_i \alpha_i \hat{A}_i \right\} = 0 \quad , \end{aligned} \quad (4.22)$$

wobei $\text{Tr}_{\{B_j\}}$ eine Summe über alle (simultanen) Eigenzustände zu den Operatoren \hat{B}_j mit Eigenwerten B_j ist. Obiger Ausdruck muss für beliebige δf gelten, und man erhält damit

$$f(\{\hat{A}_i\}\{\hat{C}_k\}) = e^{-1-\alpha_0-\sum_i \alpha_i \hat{A}_i} \quad (4.23)$$

und

$$\rho = Z^{-1} \prod_j \delta(\hat{B}_j - B_j) e^{-\sum_i \alpha_i \hat{A}_i}. \quad (4.24)$$

Dabei dient der Faktor

$$Z = e^{1+\alpha_0} = \text{Tr} \prod_j \delta(\hat{B}_j - B_j) e^{-\sum_i \alpha_i \hat{A}_i} \quad (4.25)$$

der richtigen Normierung und der Multiplikator α_0 braucht nicht mehr weiter untersucht werden. Die Größe Z nennt man **Zustandssumme**, und sie ist eine Funktion der fest vorgegebenen Werte B_i und der Lagrange-Multiplikatoren α_j

$$Z = Z(\{B_i\}\{\alpha_j\}). \quad (4.26)$$

Durch Differentiation nach den α_i erhält man mit (4.25) die Erwartungswerte

$$\langle \hat{A}_i \rangle = A_i = -\frac{\partial}{\partial \alpha_i} \ln Z(\{B_j\}\{\alpha_i\}) \quad (4.27)$$

und kann daraus bei vorgegebenen A_i die zugehörigen Werte der α_i bestimmen. In der Thermodynamik werden wir aber dann so vorgehen, dass wir den Lagrange-Multiplikatoren einen physikalischen Sinn geben, beispielsweise Temperatur, chemisches Potential, Druck, Magnetfeld, und die Erwartungswerte als Funktionen dieser Parameter betrachten.

Damit charakterisieren die α_i und die B_j unsere (unvollständige) Kenntnis über den Anfangszustand, und wir bezeichnen den so spezifizierten Zustand als Makrozustand. Zu beachten ist weiterhin, dass der statistische Operator nicht von Observablen abhängt, über die wir keinerlei Kenntnis haben.

Bisher haben wir lediglich eine stationäre Lösung der Variationsrechnung gefunden, und es bleibt zu zeigen, dass wir damit auch ein globales Maximum der fehlenden Information erhalten haben. Zur Vereinfachung betrachten wir nur den Fall, dass keinerlei exakte Kenntnis vorliegt, also $\rho = f(\{\hat{A}_i\}\{\hat{C}_k\})$ ist.

Zunächst berechnen wir die zur gefundenen Lösung (4.24) gehörige Information (4.19)

$$\begin{aligned} I \ln 2 &= -\text{Tr } \rho \ln \left(Z^{-1} e^{-\sum_i \alpha_i \hat{A}_i} \right) \\ &= \ln Z + \sum_i \alpha_i \text{Tr } \rho \hat{A}_i \\ &= \ln Z + \sum_i \alpha_i A_i. \end{aligned} \quad (4.28)$$

Es sei $\tilde{\rho}$ ein anderer statistischer Operator, der mit den Nebenbedingungen verträglich und normiert sei. Dies bedeutet

$$A_i = \text{Tr } \tilde{\rho} \hat{A}_i, \quad (4.29)$$

und die Information (4.28) kann auch in der Form

$$I \ln 2 = -\text{Tr } \tilde{\rho} \ln \rho \quad (4.30)$$

geschrieben werden. Die Differenz der zu ρ beziehungsweise $\tilde{\rho}$ gehörigen Informationen ist dann

$$\Delta I \ln 2 = (I - \tilde{I}) \ln 2 = -\text{Tr } \tilde{\rho} (\ln \rho - \ln \tilde{\rho}). \quad (4.31)$$

Die Auswertung erfordert im quantenmechanischen Fall etwas Sorgfalt, da im allgemeinen $[\rho, \tilde{\rho}] \neq 0$ ist. Unter Verwendung der Basis zu ρ beziehungsweise $\tilde{\rho}$

$$\rho|n\rangle = P_n|n\rangle \quad \tilde{\rho}|\nu\rangle = \tilde{P}_\nu|\nu\rangle \quad (4.32)$$

und der Ungleichung $\ln(x) \leq x - 1$ erhält man

$$\begin{aligned} \Delta I \ln 2 &= - \sum_{n,\nu} \tilde{P}_\nu \langle \nu|n\rangle \langle n|\{\ln \rho - \ln \tilde{\rho}\}|\nu\rangle \\ &= - \sum_{n,\nu} |\langle \nu|n\rangle|^2 \tilde{P}_\nu \ln \frac{P_n}{\tilde{P}_\nu} \\ &\geq - \sum_{n,\nu} |\langle \nu|n\rangle|^2 \tilde{P}_\nu \left(1 - \frac{P_n}{\tilde{P}_\nu}\right) \\ &= - \sum_{n,\nu} |\langle \nu|n\rangle|^2 (\tilde{P}_\nu - P_n) = 0 \quad . \end{aligned} \quad (4.33)$$

Damit ist also tatsächlich ein globales Maximum gefunden, und ρ , entsprechend (4.24), ist der statistische Operator, der die anfangs angeführten Kriterien erfüllt.

4.2.1 Mikrokanonische Gesamtheit

Wichtige Begriffe

Zustandsdichte (density of states), Zeitmittel (time average), Scharmittel (ensemble average), Ergodizität (ergodicity)

Hierbei sei der Wert der Energie $E = E_0$ und der Teilchenzahl $N = N_0$ fest vorgegeben. Damit wird

$$P_{mik}(E, N, V) = Z_{mik}^{-1} \delta(E - E_0) \delta(N - N_0) \quad (4.34)$$

$$\begin{aligned} Z_{mik} &= \int \int \Gamma(E, N, V) \delta(E - E_0) \delta(N - N_0) dE dN \\ &= \Gamma(E_0, N_0, V) \\ &= \text{Tr} \delta(\hat{H} - E_0) \delta(\hat{N} - N_0). \end{aligned} \quad (4.35)$$

Damit ist die Zustandssumme (engl. microcanonical partition sum) $Z_{mik}(E_0, N_0, V)$ im quantenmechanischen Fall durch die Zahl der Zustände in einem Intervall Δ um die Energie E_0 gegeben, wobei noch der oben diskutierte Grenzfall $\Delta \rightarrow 0$ $V \rightarrow \infty$ zu beachten ist. Aus (4.28) erhält man

$$I_{mik} \ln 2 = \ln \Gamma(E_0, N_0, V) \quad (4.36)$$

Definition 4.2.1 $\Gamma(E, N, V)$ heißt **Zustandsdichte** (engl. *density of states*).

Betrachten wir dies nun nochmals aus anderer Sicht. Betrachte ein System von N Teilchen in einem Volumen V , das durch die Hamiltonfunktion

$$\mathcal{H} = T + U,$$

wobei

$$T = \frac{1}{2} \sum_i m v_i^2 = \frac{1}{2} \sum_i \frac{p^2}{m}$$

$$U = \sum_{i < j} U(r_{ij})$$

gegeben ist. Wände sollen keine Rolle spielen (thermodynamischer Limes). Die Wechselwirkung der Atome untereinander wird durch die Newtonschen Bewegungsgleichungen beschrieben

$$\mathbf{K}_i = - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i} = m \ddot{\mathbf{r}}_i \quad ,$$

und durch Angabe einer Anfangskonfiguration

$$(\mathbf{r}_1^\circ, \mathbf{r}_2^\circ, \dots, \mathbf{r}_N^\circ; p_1^\circ, \dots, p_N^\circ)$$

ist die Bewegung der einzelnen Atome für jede Zeit bestimmt. Das obige System sei konservativ, d.h., die Energie E ist eine der Erhaltungsgrößen

$$E = \text{const.}$$

Die Variablen, die das Verhalten des Systems bestimmen, sind (E, V, N) . Wir erhalten eine Trajektorie

$$\{\mathbf{x}(t)\}$$

von Zuständen des Systems (vgl. Kapitel 1) im Phasenraum Ω . Wegen der Energieerhaltung bedeutet dies, dass die Trajektorie auf einer Fläche im Phasenraum verläuft.

Nehmen wir weiter an, wir würden eine weitere Anfangsbedingung vorgeben

$$(\mathbf{r}_1^\circ + \delta, \mathbf{r}_2^\circ, \dots, \mathbf{r}_N^\circ; p_1, \dots, p_N),$$

dann erhalten wir eine zweite Trajektorie

$$\{\mathbf{x}_\delta(t)\}$$

im Phasenraum. Wir beobachten das System und messen eine Observable A entlang der Trajektorien

$$\begin{aligned}\bar{A}_\tau &= \frac{1}{\tau} \int_0^\tau A(\mathbf{x}(t)) dt \\ \bar{A}_\tau^\delta &= \frac{1}{\tau} \int_0^\tau A(\mathbf{x}_\delta(t)) dt.\end{aligned}$$

Definition 4.2.2 Das **Zeitmittel einer Observablen** (engl. *time average*) A , \bar{A} , ist durch

$$\bar{A} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau A(\mathbf{x}(t)) dt \quad (4.37)$$

definiert.

Teile den Phasenraum in Blöcke und nummeriere die Zustände. Entlang der Trajektorie wird aus allen Zuständen, die konsistent mit den Nebenbedingungen sind (E, V, N), eine Teilmenge besucht ($\lambda < \nu$), mit der Häufigkeit h_λ . Teile die Zeit in Intervalle $t + dt$, dann werden im Beobachtungszeitraum u Beobachtungen ($u dt = \tau$) gemacht. Dann gilt für die beobachtete Größe A

$$\begin{aligned}\langle A \rangle_{(\lambda)} &= \sum_{(\lambda) < (\nu)} \frac{1}{u} h_\lambda A_\lambda \\ &= \sum_{(\lambda) < (\nu)} P_\lambda A_\lambda.\end{aligned}$$

Definition 4.2.3 Wenn $(\lambda) = (\nu)$, dann heißt

$$\langle A \rangle = \sum_\nu P_\nu A_\nu \quad (4.38)$$

das **Ensemblemittel** (engl. *ensemble average*). Für kontinuierliche Systeme:

$$\begin{aligned}\langle A \rangle &= \int_\Omega P(\mathbf{x}) A(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \\ \mathbf{x} &= (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; p_1, \dots, p_N)\end{aligned} \quad (4.39)$$

Wir postulieren nun:

Im thermodynamischen Gleichgewicht sind in einem abgeschlossenen System bei konstanter Energie E und Volumen V sowie Teilchenzahl N alle mikroskopischen Zustände, die konsistent mit diesen Bedingungen sind, gleichwahrscheinlich.

Aus diesem Postulat folgt direkt

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Z} \int_{\Omega} \delta(E - \mathcal{H}(\mathbf{x})) A(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \quad . \quad (4.40)$$

Die Zustände, die mit den Nebenbedingungen konsistent sind, heißen **Ensemble**. Das obige Ensemble ist das **mikrokanonische Ensemble**.

Ein System ist **ergodisch** (engl. ergodic), falls das Ensemblemittel und das Zeitmittel übereinstimmen:

$$\bar{A} = \langle A \rangle \quad . \quad (4.41)$$

Für ergodische Systeme gilt demnach:

$$\bar{A} = \bar{A}^{\delta} \quad (4.42)$$

für jedes beliebige δ .

4.2.2 Kanonische Gesamtheit

Wichtige Begriffe

Temperatur (temperature)

Es seien der Mittelwert der Energie $\langle H \rangle = E_0$ und die Teilchenzahl exakt vorgegeben. Für die Energie führt man einen Lagrange-Multiplikator β ein und erhält

$$P_{kan}(E, N, V) = Z_{kan}^{-1} \delta(N - N_0) e^{-\beta E} \quad . \quad (4.43)$$

Diesen Lagrange-Multiplikator β werden wir später mit der **absoluten Temperatur** (engl. temperature) in Zusammenhang bringen. Die Zustandssumme für diese Gesamtheit ist

$$Z_{kan}(\beta, N_0, V) = \int \Gamma(E, N_0, V) e^{-\beta E} dE = \text{Tr}_{N_0, V} e^{-\beta H} \quad (4.44)$$

und mit (4.27) erhält man

$$\langle H \rangle = E_0 = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{kan}(\beta, N_0, V) \quad (4.45)$$

für den Erwartungswert der Energie, und mit (4.28)

$$I_{kan} \ln 2 = \left(1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta}\right) \ln Z_{kan}(\beta, N_0, V) \quad (4.46)$$

für die fehlende Information.

BEISPIEL 4.0 (Brownsche Bewegung)

Bleiben wir beim Problem, aber wir starten etwas anders. Wir beginnen mit den Bewegungen. Zunächst für ein Teilchen

$$m\dot{v} = F \quad . \quad (4.47)$$

Dies führt zu einem System mit konstanter Energie. Wir können diese Gleichung verallgemeinern zu einer **Langevin-Gleichung**

$$m\dot{v} = F - \gamma v + R(t) \quad . \quad (4.48)$$

Dabei beschreibt γv die Reibung und $R(t)$ eine **stochastische Kraft** also eine Zufallsvariable, die Werte im Phasenraum (hier auf den Anteil bzgl. der Geschwindigkeiten verkürzt) annimmt.

Nehmen wir der Einfachheit halber an, dass das Teilchen frei sei $F = 0$, dann erhalten wir

$$v(t) = v(0)e^{-\frac{\gamma}{m}t} + \frac{1}{m} \int_0^t e^{-\frac{(t-\tau)\gamma}{m}} R(\tau) d\tau \quad . \quad (4.49)$$

Wir wollen, dass die stochastische Kraft, die auf das Teilchen ausgeübt wird, im Mittel verschwindet und dass diese zu verschiedenen Zeiten nicht korreliert ist:

$$\langle R(t) \rangle = 0 \quad , \quad (4.50)$$

$$\langle R(t)R(t') \rangle = q\delta(t-t') \quad . \quad (4.51)$$

Dabei beschreibt q die Stärke der stochastischen Kraft.

Definition 4.2.4 Die **Spektraldichte** einer Zufallsvariablen $Z(t)$ ist definiert als

$$G_Z(f) := \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{2}{t} |A(f, t)|^2$$

$$A(f, t) := \int_0^t Z(\tau) e^{-2\pi i f \tau} d\tau \quad .$$

Falls $\langle Z(t) \rangle = 0$, $\langle Z(t)Z(t') \rangle = q\delta(t - t')$, dann folgt

$$G_Z(f) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2\pi if\tau} q\delta(\tau) d\tau = 2q \quad (4.52)$$

Für den hier betrachteten Fall (Gl.) ergibt sich

$$G_v(f) = \frac{2q/m^2}{\left(\frac{\gamma}{m}\right)^2 + (2\pi f)^2} \quad , \quad (4.53)$$

woraus folgt

$$\langle v^2 \rangle = \frac{q}{2\gamma m} \quad (4.54)$$

$$= \frac{k_B T}{m} \quad , \quad (4.55)$$

also

$$q = 2\gamma k_B T \quad . \quad (4.56)$$

Betrachte die Korrelationsfunktion

$$g(\tau) = \frac{\langle v(\tau)v(t + \tau) \rangle}{\langle v^2 \rangle} \quad , \quad (4.57)$$

dann erhalten wir

$$g(\tau) = e^{-\beta\tau/m} \quad . \quad (4.58)$$

Sei

1. $\frac{dv}{dt} + \frac{\gamma v}{m} = \frac{R(t)}{m}$
2. $\langle R \rangle = 0$, $\langle R(t)R(0) \rangle = 2\gamma k_B T \delta(t)$
3. $\mathcal{P}(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\langle R^2 \rangle}} e^{-\frac{R^2}{2\langle R^2 \rangle}}$

Dann ist durch 1-3 ein **Markov-Prozess** definiert.

4.2.3 Großkanonische Gesamtheit

Es seien der Mittelwert der Energie $\langle H \rangle_{Equ} = E_0$ und der Mittelwert der Teilchenzahl $\langle \hat{N} \rangle_{Equ} = N_0$ gegeben. Für die Energie benutzt man wieder β als Lagrange-Multiplikator und für die Teilchenzahl $-\beta\mu$, wobei später μ die Bedeutung des chemischen Potentials erhalten wird. Die **großkanonische Gesamtheit** ist damit

$$P_{grk}(E, N, V) = Z_{grk}^{-1} e^{-\beta(E-\mu N)}, \quad (4.59)$$

die zugehörige Zustandssumme ist

$$Z_{grk}(\beta, \mu, V) = \int \int \Gamma(E, N, V) e^{-\beta(E-\mu N)} dE dN = \text{Tr} e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})} \quad (4.60)$$

und daraus

$$\begin{aligned} \langle \hat{N} \rangle_{Equ} &= N_0 = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z_{grk}(\beta, \mu, V) \\ \langle \hat{H} - \mu \hat{N} \rangle_{Equ} &= E_0 - \mu N_0 = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{grk}(\beta, \mu, V) \end{aligned} \quad (4.61)$$

und schließlich

$$I_{grk} \ln 2 = \left(1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \right) \ln Z_{grk}(\beta, \mu, V). \quad (4.62)$$

4.3 Potentiale

Wichtige Begriffe

*Thermodynamische Potentiale (thermo dynamic potentials), freie Energie (free energy)
freie Enthalpie (enthalpy)*

In der mikrokanonischen Gesamtheit waren E, N und V die unabhängigen Zustandsgrößen. Andere Zustandsgrößen wie Temperatur, Druck oder chemisches Potential hatten wir durch Differentiation des Logarithmus der Zustandsdichte erhalten. Letztere ist aber, bis auf Faktoren, gleich der Entropie. Damit wird

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N,V} = \frac{1}{T} \quad (4.63)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} = \frac{p}{T} \quad (4.64)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V} = -\frac{\mu}{T}, \quad (4.65)$$

wobei $S = S(E, N, V)$. Wie in der Thermodynamik üblich, werden die Größen, die bei der Differentiation konstant gehalten werden, als Index angegeben.

Statt der Energie kann man auch die Entropie als unabhängige Zustandsgröße ansehen, also $E = E(S, N, V)$. Eine infinitesimale reversible Änderung der Energie ist dann durch den ersten Hauptsatz gegeben

$$dE = T dS - P dV + \mu dN. \quad (4.66)$$

Die partiellen Ableitungen sind

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{N,V} = T; \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,N} = -p; \quad \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S,V} = \mu. \quad (4.67)$$

Nehmen wir an, wir haben ein System mit Entropie S_0 , Volumen V_0 , Teilchenzahl N und Energie E_0 . Wir führen zunächst eine gewisse Wärme quasistatisch so zu, dass die Entropie auf einen Wert S_1 ansteigt. Dann wird das System ebenfalls quasistatisch vom Volumen V_0 auf ein Volumen V_1 expandiert, ohne dass weitere Wärme zugeführt wird. Die Teilchenzahl sei konstant. Die Energie ist dann

$$E_1^{(1)} = E_0 + \int_{S_0}^{S_1} T(S, N, V_0) dS - \int_{V_0}^{V_1} p(S_1, N, V) dV \quad . \quad (4.68)$$

Wir können aber auch zunächst das Volumen von V_0 nach V_1 ändern und dann die Entropie von S_0 nach S_1 . Damit ist

$$E_1^{(2)} = E_0 - \int_{V_0}^{V_1} p(S_0, N, V) dV + \int_{S_0}^{S_1} T(S, N, V_1) dS \quad . \quad (4.69)$$

Natürlich sollte das Resultat für beide Fälle gleich sein, da ja der Endzustand durch die Größen S, V, N eindeutig spezifiziert sein sollte. Allgemein sollte eine *quasistatische* Zustandsänderung unabhängig vom *Weg* im Raum der unabhängigen Zustandsvariablen sein. Ähnlich wie in der Diskussion konservativer Kräfte in der Mechanik ist die Bedingung für die oben diskutierte Situation

$$\left(\frac{\partial T(S, N, V)}{\partial V}\right)_{S,N} = - \left(\frac{\partial p(S, N, V)}{\partial S}\right)_{V,N} = \frac{\partial^2 E(S, N, V)}{\partial V \partial S}. \quad (4.70)$$

Dies ist aber gerade erfüllt, da die *Kräfte* T und p entsprechend (4.67) Ableitungen des **Potentials** $E(S, N, V)$ sind. Die Energie $E(S, N, V)$ wird deshalb als **thermodynamisches Potential** bezeichnet.

Die zugeführten Wärmemengen

$$\Delta Q^{(1)} = \int_{S_0}^{S_1} T(S, N, V_0) dS \quad (4.71)$$

$$\Delta Q^{(2)} = \int_{S_0}^{S_1} T(S, N, V_1) dS \quad (4.72)$$

und die jeweils geleistete Arbeit

$$\Delta A^{(1)} = - \int_{V_0}^{V_1} P(S_1, N, V) dV \quad (4.73)$$

$$\Delta A^{(2)} = - \int_{V_0}^{V_1} P(S_0, N, V) dV \quad (4.74)$$

sind aber im Allgemeinen auf den verschiedenen Wegen verschieden. Arbeit und Wärme sind damit keine Potentiale. Benutzt man beispielsweise den ersten Weg, um von E_0 nach E_1 zu kommen, und den zweiten Weg in entgegengesetzter Richtung, um von E_1 wieder nach E_0 zu gelangen, erhält man einen **Kreisprozess**. Dann ist

$$\Delta Q^{(1)} - \Delta Q^{(2)} = - \{ \Delta A^{(1)} - \Delta A^{(2)} \} = \Delta Q = -\Delta A \quad (4.75)$$

und falls $\Delta Q > 0$ ist, hat man damit Wärme in mechanische Arbeit umgewandelt.

Je nach Situation ist es zweckmäßig, andere unabhängige Zustandsgrößen zu betrachten, beispielsweise Temperatur T , Volumen V und Teilchenzahl N , etwa wenn das System mit einem Wärmebad verbunden ist. Betrachten wir die Größe

$$F = E - TS \quad , \quad (4.76)$$

die als **freie Energie** (engl. free energy) bezeichnet wird. Eine infinitesimale Änderung ist

$$dF = dE - T dS - S dT \quad (4.77)$$

und mit (4.66)

$$dF = -S dT - p dV + \mu dN. \quad (4.78)$$

Damit ist die freie Energie das thermodynamische Potential mit den unabhängigen Zustandsgrößen T , N und V . Dies sind aber auch die Größen, die die kanonische Gesamtheit spezifizieren. Benutzt man auch für diese Gesamtheit als Zusammenhang zwischen fehlender Information und Entropie, folgt aus (4.45,4.46)

$$\begin{aligned} F(T, N, V) &= -k_B T \ln Z_{\text{kan}}(T, N, V) \\ &= -k_B T \ln \int \Gamma(E, N, V) e^{-E/k_B T} dE. \end{aligned} \quad (4.79)$$

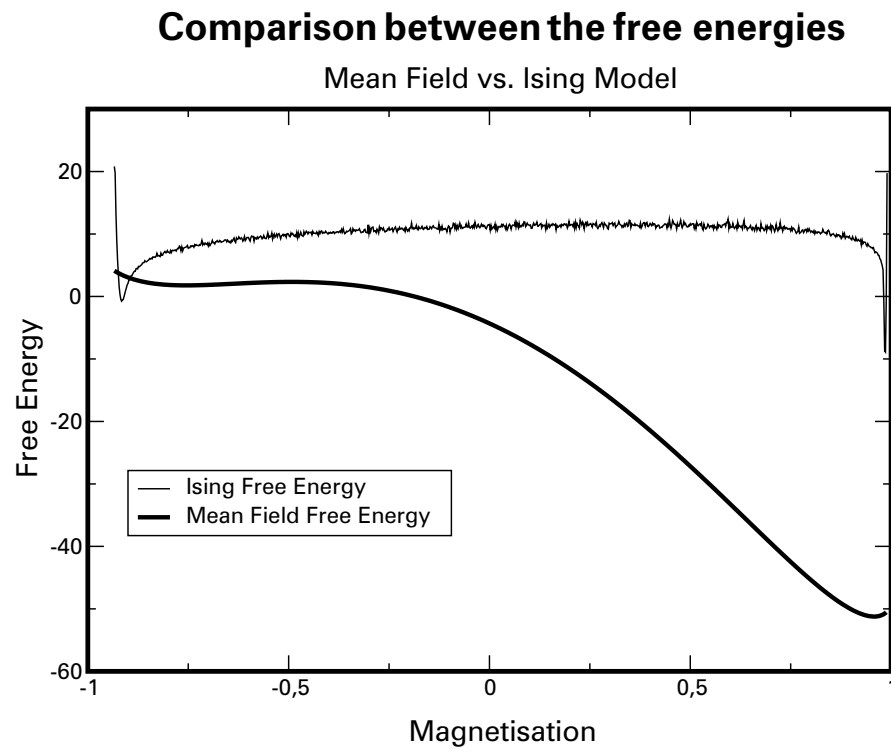


Abbildung 4.4: Vergleich der freien Energie aus der Molekularfeld-Theorie und der berechneten für das Ising-Modell

Ganz entsprechend kann man andere Potentiale konstruieren, beispielsweise die **Enthalpie** (engl. enthalpy)

$$H(S, N, p) = E + pV \quad (4.80)$$

mit

$$dH = T dS + V dp + \mu dN \quad (4.81)$$

und S , N und p als unabhängige Zustandsvariablen.

Ausgehend von der freien Energie $F(T, N, V)$ oder der Enthalpie $H(S, N, p)$, erhält man die **freie Enthalpie**

$$G(T, N, p) = F + pV = H - TS = E - TS + pV \quad (4.82)$$

mit

$$dG = -S dT + V dp + \mu dN \quad (4.83)$$

und T , N und p als unabhängige Variablen.

Ein weiteres gebräuchliches thermodynamisches Potential ist das **Gibbssche Potential** oder **großkanonische Potential** (engl. grand canonical potential)

$$J(T, \mu, V) = F - \mu N \quad (4.84)$$

mit

$$dJ = -S dT - p dV - N d\mu. \quad (4.85)$$

Dieses Potential ist mit der großkanonischen Gesamtheit verknüpft

$$\begin{aligned} J(T, \mu, V) &= -k_B T \ln Z_{\text{grk}}(T, \mu, V) \\ &= -k_B T \ln \int \int \Gamma(E, N, V) e^{-(E-\mu N)/k_B T} dE dN \quad . \end{aligned} \quad (4.86)$$

Die betrachteten Potentiale sind in der Tabelle 4.5 zusammengefasst.

Mathematischer Einschub 4.0 (Legendre Transformationen)

Die oben betrachteten Potentiale lassen sich jeweils durch Transformationen erhalten,

indem man die Variablen wechselt. Hierzu betrachten wir die **Legendre-Transformation**.

Angenommen, wir haben eine Funktion $f = f(x_1, \dots, x_n)$ mit den Variablen x_1, \dots, x_n gegeben. Daraus ergibt sich das totale Differential

$$df = \sum_{i=1}^n u_i dx_i \quad , \quad u_i = \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)_{x_j} \quad (4.87)$$

Definiere eine neue Funktion g

Energie	E	$dE = TdS - PdV + \mu dN$	$E(S, V, N)$
freie Energie	$F = E - TS$	$dF = -SdT - PdV + \mu dN$	$F(T, V, N)$
Enthalpie	$H = E + PV$	$dH = TdS + VdP + \mu dN$	$H(S, P, N)$
Großkanonische Pot.	$E - \mu N$	$d() = TdS - PdV - Nd\mu$	(S, V, μ)
	$J = E - TS - \mu N$	$dJ = -SdT - PdV - Nd\mu$	$J(T, V, \mu)$
	$E + PV - \mu N$	$d() = TdS + VdP - Nd\mu$	S, P, μ
	$E - TS + PV - \mu N$	$d() = -SdT + VdP - Nd\mu$	T, P, μ

Abbildung 4.5: Tabelle der Potentiale

$$g = f - \sum_{i=r+1}^n u_i x_i \quad . \quad (4.88)$$

Dann gilt

$$dg = df - \sum_{i=r+1}^n (u_i x_i + x_i du_i) \quad (4.89)$$

$$= \sum_{i=1}^r u_i dx_i + \sum_{i=r+1}^n (-x_i) du_i \quad . \quad (4.90)$$

D.h. g ist eine Funktion der Variablen x_1, \dots, x_r und der konjugierten Variablen zu x_{r+1}, \dots, x_n

$$g = g(x_1, \dots, x_r, u_{r+1}, \dots, u_r) \quad . \quad (4.91)$$

Die Funktion g nennt man die Legendre-Transformation von f . Dies können wir nun auf die thermodynamischen Potentiale anwenden. Dazu subtrahieren wir von E die Grösse S mal der konjugierten Grösse zu S also

$$F = E - TS \quad (4.92)$$

und erhalten

$$dF = -SdT - pdV + \sum_{i=1}^r \mu_i dN_i \quad (4.93)$$

wobei wir von einem r -komponentigen System ausgehen.

4.4 Das ideale Gas

Den Begriff des idealen Gases erhält man, wenn das Eigenvolumens der Gasmoleküle vernachlässigt wird (also die Moleküle etc. als Massepunkte behandelt) sowie die Wechselwirkung der Moleküle untereinander.

4.4.1 Thermodynamische Eigenschaften

Wichtige Begriffe

Wir wollen das ideale Gas ganz formell durch eine Reihe von Eigenschaften einführen. Ein System ist ein **ideales Gas** (engl. ideal gas), falls folgendes gilt:

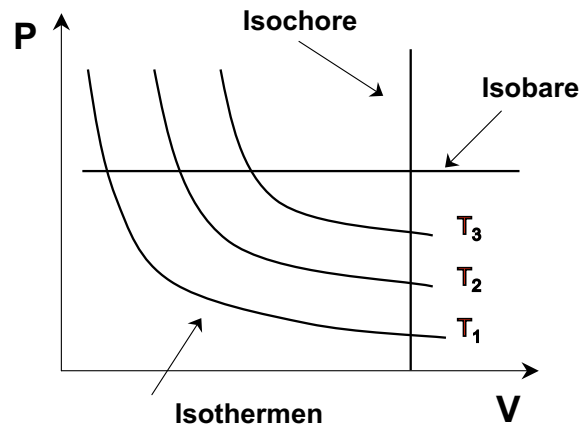


Abbildung 4.6: Ideales Gas im PV-Diagramm

- Das Produkt PV ist konstant, wenn man die Temperatur konstant hält.
- Die innere Energie E ist unabhängig vom Volumen V .
- Die spezifische Wärme $C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$ ist unabhängig von T .

Das erste Gesetz, das das ideale Gas charakterisiert, heißt das **Boyle-Mariotte Gesetz**. Das zweite Gesetz geht auf **Gay-Lussac** zurück.

Aus dem ersten Punkt dieser Definition können wir direkt die Zustandsgleichung für das ideale Gas hinschreiben:

$$pV = Nk_B T \quad (4.94)$$

mit der Konstante k_B oder in einer etwas anderen Form

$$pV = nRT \quad , \quad (4.95)$$

wobei n die **Molzahl** ist und R die **universelle Gaskonstante** (engl. ideal gas constant) ($R = 8.314 \times 10^7 \text{erg Mol}^{-1} \text{K}^{-1}$). Man nennt diese Gleichung auch die **Ideale Gasgleichung**

Eine Isobare Vergrößerung des Volumens muss mit einer starken Erhöhung der Temperatur einhergehen, damit P konstant bleibt. Eine Isochore Vergrößerung des Druckes muss mit einer starken Erhöhung der Temperatur einhergehen, damit V konstant bleibt.

Betrachten wir eine adiabatische Zustandsänderung, d.h. $dQ = 0$. Aus dem vorherigen Abschnitt folgt

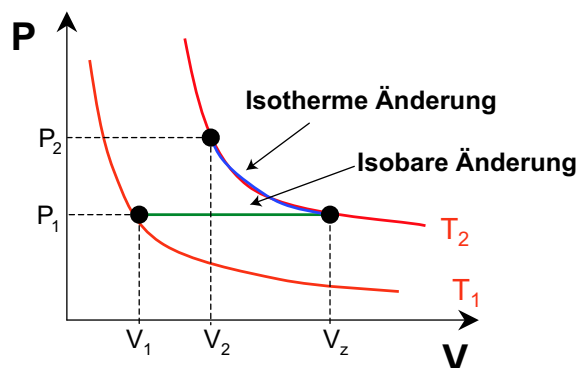


Abbildung 4.7: Zustandsänderungen für das ideale Gas im PV-Diagramm

$$\left(\frac{dT}{dV}\right)_{\text{adiabatisch}} = \frac{C_P - C_V}{C_V} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \quad (4.96)$$

Wir führen als Abkürzung für das Verhältnis C_P/C_V die Größe γ ein, so daß obige Gleichung zu

$$\left(\frac{dT}{dV}\right)_{\text{adiabatisch}} = -(\gamma - 1) \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \quad (4.97)$$

wird. Diese beiden Gleichungen nennt man auch die **Poisson-** oder **Adiabatengleichungen**. Aus der Zustandsgleichung für das ideale Gas erhalten wir damit

$$\frac{dT}{T} = -(\gamma - 1) \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \quad (4.98)$$

eine Differentialgleichung erster Ordnung mit den Lösungen

$$TV^{\gamma-1} = \text{const} \quad (4.99)$$

$$PV^\gamma = \text{const} \quad (4.100)$$

Wir können weiter aus dem zweiten Postulat für das ideale Gas schreiben

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (4.101)$$

und mit der Zustandsgleichung folgt

$$C_P - C_V = nR \quad (4.102)$$

4.4.2 Formale Ableitung

Wir können nun obige Relationen für das klassische ideale Gas verifizieren. Ausgangspunkt ist die Zustandsdichte für die mikrokanonische Gesamtheit

$$\begin{aligned} S(E, N, V) &= k_B \ln \Gamma(E, N, V) \\ &= k_B N \left\{ \frac{3}{2} \ln \frac{m}{3\pi\hbar^2} + \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{E}{N} + \frac{5}{2} \right\}. \end{aligned} \quad (4.103)$$

Dies kann man nach der Energie auflösen und erhält

$$E(S, N, V) = \frac{3\pi\hbar^2}{m} N^{5/3} V^{-2/3} e^{2S/3k_B N - 5/3} \quad (4.104)$$

und die Zustandsgleichungen

$$\frac{\partial E}{\partial S} = T = \frac{2E}{3k_B N}; \quad E = \frac{3}{2} N k_B T, \quad (4.105)$$

$$\frac{\partial E}{\partial V} = -P = -\frac{2}{3} \frac{E}{V}; \quad P V = N k_B T \quad (4.106)$$

und

$$\frac{\partial E}{\partial N} = \mu = \frac{5}{3} \frac{E}{N} - \frac{2S}{3k_B N} \frac{E}{N} = \frac{1}{N} \left\{ E + P V - T S \right\}. \quad (4.107)$$

Dies ist aber die in (4.82) allgemein hergeleitete Relation für die Freie Enthalpie. Durch Einsetzen obiger Resultate erhält man

$$\mu = \mu(T, p) = -k_B T \left\{ \ln A + \frac{5}{2} \ln T - \ln P \right\} \quad (4.108)$$

wobei

$$A = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} k_B^{5/2} \quad (4.109)$$

BEISPIEL 4.0 (Maxwell-Verteilung)

Im idealen Gas ist der Anteil der Moleküle mit einer Geschwindigkeit zwischen v and $v + dv$ durch

$$f(v)dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 \exp(-mv^2/(2k_B T)) \quad (4.110)$$

gegeben, mit m als Masse der Gasmoleküle k_B die Boltzmann Konstante, und T die absolute Temperatur (in Kelvin). Die wahrscheinlichste Geschwindigkeit ist diejenige, die die $f(v)$ maximiert. Die mittlere Geschwindigkeit erhält man, indem man über

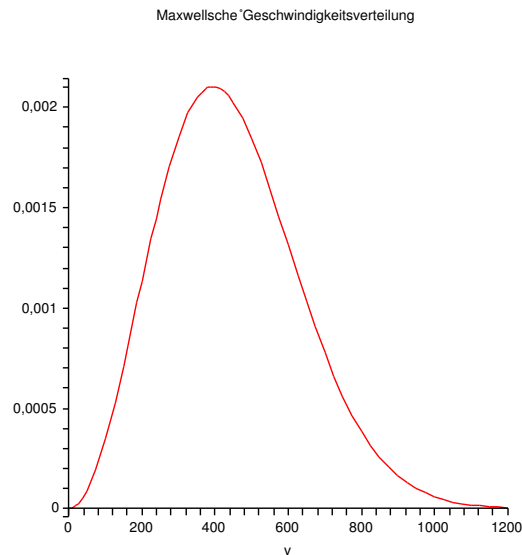


Abbildung 4.8: Geschwindigkeitsverteilung

das Produkt $v f(v)$ integriert und analog erhält man die Fluktuationen, indem man über $v^2 f(v)$ integriert.

Wir berechnen zunächst die Geschwindigkeitsverteilung für ein Gas aus Sauerstoff Molekülen bei 300K.

MAPLE 4.4.1

```

> restart;
> con:=(k*T)/m;
> k:=138*10^(-25);
> T:=300;
> m:=5316*10^(-29);
> c:=subs(m=1329/2500000000000000000000000000000,
        k=69/5000000000000000000000000000000,T=300,con);

```

Die Geschwindigkeitsverteilung erhalten wir durch (siehe Figur 4.8

MAPLE 4.4.2

```

> fv:=4*Pi*(1/(2*Pi*c))^(3/2)*v^2*exp(-v^2/(2*c));

```

Wir berechnen nun den wahrscheinlichsten Wert für die Geschwindigkeit, indem wir die Verteilung differenzieren und zu Null setzen und mit $(2k_B T/m)^{(1/2)}$ vergleichen

MAPLE 4.4.3

```

> der:=diff(fv,v);

```

```
> sol:=fsolve(der=0,v=1..1200);
> vm:=(2*c)^(1/2);
> evalf(vm);
```

Als nächstes berechnen wir die mittlere Geschwindigkeit sowie die Wurzel aus der mittleren quadratischen Geschwindigkeit und vergleichen wieder

MAPLE 4.4.4

```
> vav:= int(v*f_v,v=0..infinity);
> evalf(vav);
> va:=(8*c/Pi)^(1/2);
> evalf(va);
> rms:=(int((v^2)*f_v,v=0..infinity))^(1/2);
> evalf(rms);
> vrm:=(3*c)^(1/2);
> evalf(vrm);
```

Der Anteil der Moleküle mit einer Geschwindigkeit, die geringer ist, als die mittlere ist:

MAPLE 4.4.5

```
> fra:=int(f_v,v=0..vav);
> evalf(fra);
```

Zum Schluss berechnen wir noch die mittlere kinetische Energie

MAPLE 4.4.6

```
> ke:=(1/2)*m*(rms)^2;
> evalf(ke);
> kin:=3*k*T/2;
> evalf(kin);
```

4.5 Klassische Flüssigkeiten

Modelle spielen in der statistischen Physik, wie auch in anderen Bereichen der Physik eine große Rolle. An ihnen können Phänomene studiert werden, die abstrahiert sind von denen, die in realen Substanzen oder Materialien vorkommen. Etwa die kritischen Phänomene, die sich in besonderer Weise durch die Universalität, d.h. vom Konkreten abstrahieren und sich in derselben Weise im Modell, wie im realen System manifestieren. Die fundamentalen Aussagen der Statistischen Mechanik sind weitgehend unabhängig von dem speziellen

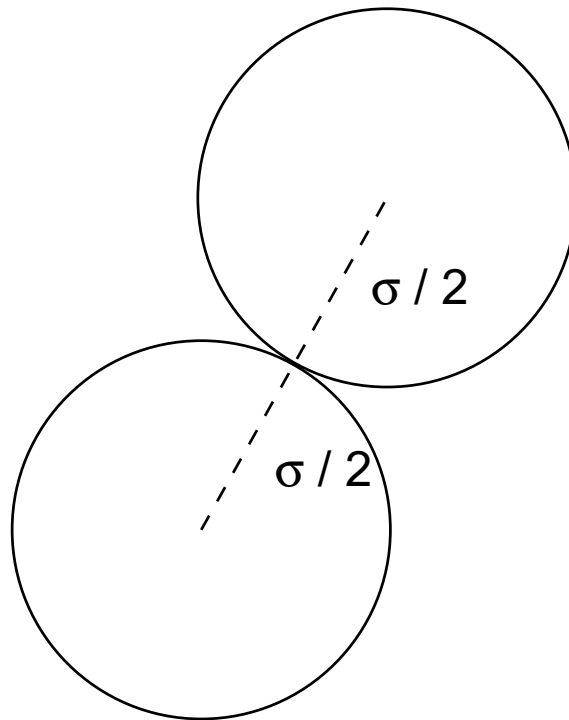


Abbildung 4.9: Modell der harten Scheiben

Modellsystem. Sie gründen sich fast ausschließlich auf einige wenige gemeinsame Eigenschaften von Vielteilchensystemen, sowie, siehe oben, auf die Gesetze der Statistik und der Information.

4.5.1 Harte Kugeln

Ein System von harten Scheiben bildet ein sehr einfaches, dennoch in seiner statistischen Physik höchst kompliziertes Modell eines wechselwirkenden Systems. Wie wir sehen werden, besitzt dieses Modell mehrere Phasen und ist damit ideal zum Studium gewisser Eigenschaften solcher Phasen. Die Phasen eines Systemes sind etwa die der Flüssigkeit, bzw. eines Gases oder die eines Festkörpers. Diese Phasen sind uns aus der Alltagserfahrung hinlänglich bekannt, jedoch besitzt jede dieser Phasen ganz besondere thermodynamische Eigenschaften. Dies gilt auch für den Übergang von einer Phase zu einer anderen. Bei solch einem Phasenübergang kann z.B. Wärme freigesetzt werden.

Im Folgenden beschränken wir uns zunächst auf ein zwei-dimensionales System. Das System bestehe aus einem Volumen V und aus einer Anzahl von Teilchen N .

Wir nehmen an, daß $V = L^d$, $d = 2$ ist, d.h das Volumen bestehe aus einem Quadrat. Jedes der N Teilchen habe endliche Ausdehnung. Als Wechselwirkung (WW) zwischen

je einem Paar (i, j) von Teilchen, die an den Orten r_i und r_j im Abstand $r_{ij} = r = |r_i - r_j|$ sind, nehmen wir folgendes an

$$u(r_{ij}) = \begin{cases} 0 & \text{wenn } r_{ij} > \sigma \\ \infty & \text{sonst} \end{cases} \quad (4.111)$$

d.h. bei $\sigma = r$ sind die Teilchen abstoßend und können nicht weiter ineinander dringen (Wechselwirkung durch das ausgeschlossene Volumen, (engl. excluded volume interaction)). Wir haben somit ein Modell in dem eine WW nur über das ausgeschlossene Volumen stattfindet. Es finden keine direkten WW auf Distanzen $r > \sigma$ statt. Die Eigenschaften werden bestimmt durch die Korrelationen zwischen den Teilchen, die sich daraus ergeben, daß ein Teilchen um sich herum ein Teil des Volumens gegenüber den anderen abschirmt.

Betrachten wir zunächst die Zustandsgleichung. Für das ideale Gas hatten wir

$$pV = RT \quad . \quad (4.112)$$

Hierbei hatten die Teilchen keine Ausdehnung. Nun nimmt jedes Teilchen ein Volumen σ^3 ein, d.h. N Teilchen nehmen $N\sigma^3$. Das Volumen welches also den Teilchen zur Verfügung steht ist reduziert und wir setzen an

$$p(V - b) = RT \quad . \quad (4.113)$$

Wir definieren als Gesamtenergie des Systems E

$$E = W(r^N) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} w(r_{ij}) \quad (4.114)$$

Man beachte, daß keine kinetische Energie im System so wie wir es hier definiert haben vorkommt. Wir sind an dieser Stelle lediglich an den Positionen und den Abständen der Teilchen im Volumen interessiert.

Da das System von harten Scheiben keine Impulse aufweist, ist eine Konfiguration durch Angabe der Orte der N Teilchen beschrieben

$$P(r_1, \dots, r_N) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{1}{2}\beta \sum_{i \neq j} u(r_{ij})} \quad (4.115)$$

Wie kann man Konfigurationen für das Modell erzeugen? Die Monte Carlo Methode erzeugt eine Folge solcher Konfigurationen. Wir verwenden, anstatt den N -Tuple für die Konfigurationen auszuschreiben kürzer x_i als Bezeichnung für die i -te Konfiguration. Angenommen wir hätten eine Konfiguration der harten Scheiben im Volumen V vorliegen. Wir erzeugen eine neue Konfiguration aus der alten, indem wir versuchen jedes Teilchen

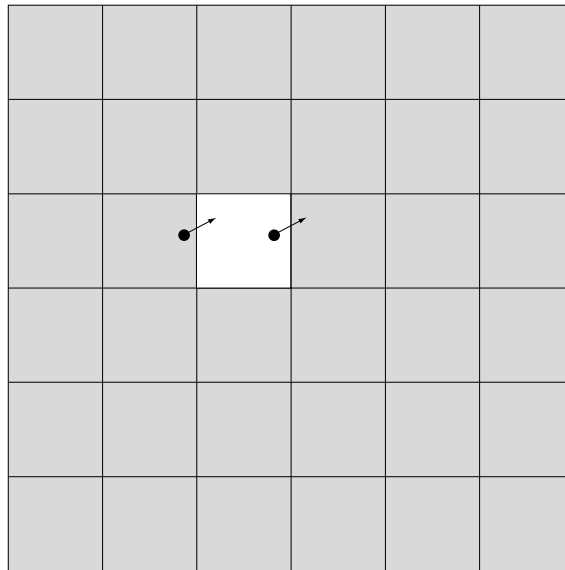


Abbildung 4.10: Periodische Randbedingungen für das System harter Scheiben. Anstatt die Kopien eines Systems zu betrachten, werden Teilchen, die das System verlassen, an der gegenüberliegenden Seite wieder in das System eingebracht.

zufällig zu verrücken. Halt! Was passiert am Rand?! In der statistischen Physik, oder besser der Thermodynamik sind wir in der Regel an Systemen im thermodynamischen Limes interessiert. Solche Systeme haben keine Wände und die Teilchenzahl, sowie das Volumen werden als sehr groß betrachtet

$$\lim_{N, V \rightarrow \infty} \rho = \text{const} \quad (4.116)$$

d.h. die Dichte des Systems ρ , bei beliebig großem Volumen, bleibt konstant.

Numerisch wird dies verwirklicht, indem wir **periodische Randbedingungen** einführen. Ein Teilchen, welches über den Rand hinaus verschoben wird, tritt an der gegenüberliegenden Seite wieder in das Volumen ein (vgl. Bild 4.12)

Mit der Monte Carlo Methode gelingt es uns eine Folge (x_i, \dots, x_n) von Konfigurationen zu erzeugen. Zu einer solchen Folge gehört eine Verteilungsfunktion $P(x)$, die angibt mit welcher Wahrscheinlichkeit eine Konfiguration vorkommt. Diese Verteilungsfunktionen können wir natürlich auch unabhängig von der Monte Carlo Methode für jedes System definieren und sie heißen **konfigurationelle Verteilungsfunktionen**. Mit der Monte Carlo Methode erhalten wir eine Stichprobe der konfigurationellen Verteilungsfunktionen.

Für genügend geringe Dichten geht dieses Modellsystem in das klassische ideale Gas

Algorithm 2 Metropolis Monte Carlo für ein System von harten Scheiben

-
- 1: **for** $i=0; i < N$ **do**
 - 2: Wähle ein Teilchen zufällig aus.
 - 3: Wähle neue Koordinate zufällig im Abstand
 - 4: Stelle fest ob ein Überlapp mit einem der anderen $N - 1$ vorkommt.
 - 5: Falls ja, verwerfe diesen Zug und die alte Position wird beibehalten.
 - 6: Falls nein, dann akzeptiere diesen Versuch und setze die Scheibe an den neuen Ort.
 - 7: **end for**
-

über.

4.5.2 Lennard-Jones-Flüssigkeit

Als Modell für reale Flüssigkeiten wird oft das Lennard-Jones-System herangezogen. Für die Wechselwirkung zwischen den Teilchen wählen wir

$$W(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{r}{\sigma} \right)^{-12} - \left(\frac{r}{\sigma} \right)^{-6} \right] \quad . \quad (4.117)$$

An dieser Stelle können wir die **radiale Verteilungsfunktion** $\rho(r)$ (engl. radial distribution function) einführen. Sie beschreibt die Wahrscheinlichkeit $\rho(r)dr$ ein weiteres Teilchen (Kugel) im Abstand r zu finden, wenn sich für $r = 0$ ein Teilchen befindet. Sind keine Korrelationen zwischen den Teilchen bei einem Gas vorhanden, dann folgt unmittelbar

$$\rho(r) = 4\pi r^2 c \quad (4.118)$$

wobei c die Dichte des Gases ist. Sitten alle Teilchen auf festen Plätzen r_i (etwa in einem Kristall), dann erhalten wir

$$\rho(r) = \sum_i \delta(r - r_i) \quad (4.119)$$

In der Flüssigkeit bestehen strukturelle Korrelationen zwischen den Teilchen. Wir schreiben deshalb

$$\rho(r) = 4\pi r^2 g(r) \quad (4.120)$$

mit der **Paarkorrelationsfunktion** (engl. pair correlation function) $g(r)$. Wir erwarten für den ungeordneten Systeme, daß für $r \rightarrow \infty$ $g(r) \rightarrow 1$ geht, d.h. bei unendlich großem Abstand besteht zwischen zwei Teilchen keine Korrelation mehr.

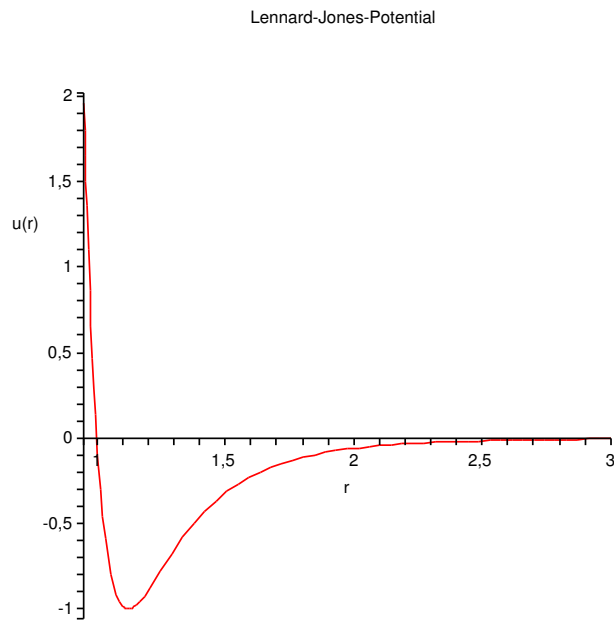


Abbildung 4.11: Lennard-Jones-Potential für den Parameter $\sigma = 1$.

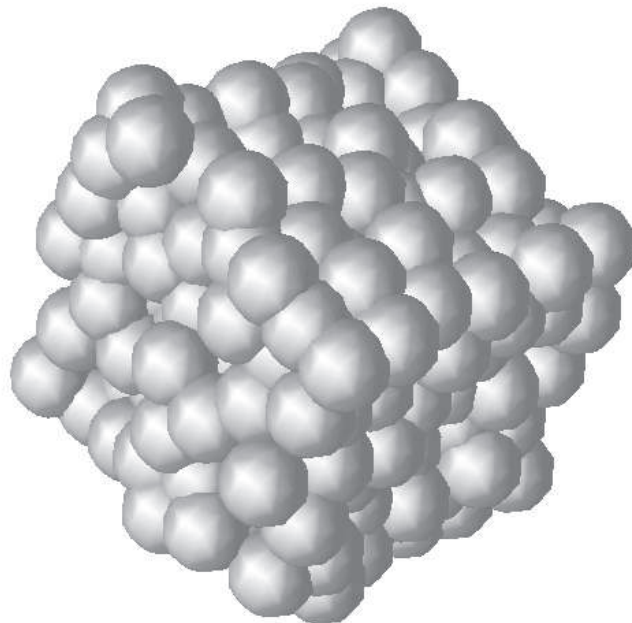


Abbildung 4.12: Typische Konfiguration eines Systems von Teilchen mit Lennard-Jones-Potential.

4.5.3 Van der Waals-Theorie und Zustandsgleichung

Eine verbesserte Zustandsgleichung für klassische Gase bei höheren Dichten liefert die Van der Waals-Gleichung (1873). Diese Gleichung beschreibt auch den Phasenübergang Flüssigkeit-Gas wenigstens näherungsweise.

Wir betrachten wieder ein einatomiges Gas mit dem in (4.117) gegebenen Potential und der Hamiltonfunktion

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i<j} W(|r_i - r_j|). \quad (4.121)$$

Die freie Energie ist

$$\begin{aligned} F &= -k_B T \ln \int \int e^{-\beta H(\mathbf{p}, \mathbf{r})} d^{3N} r d^{3N} p \\ &= F_0 - k_B T \ln V^{-N} \int \prod_{i<j} e^{-\beta W(|r_i - r_j|)} d^3 r_1 \dots d^3 r_N \end{aligned} \quad (4.122)$$

wobei F_0 die freie Energie des idealen einatomigen Gases ist.

Betrachten wir zunächst nur den abstoßenden Teil des Potentials. Dann ist

$$e^{-\beta W(|r_i - r_j|)} \approx 1 - \Theta(a - |r_i - r_j|). \quad (4.123)$$

Wir untersuchen

$$\begin{aligned} Y_N &= V^{-N} \int \prod_{i>j=1}^N (1 - \Theta(a - |r_i - r_j|)) d^3 r_1 \dots d^3 r_N \\ &= V^{-(N-1)} \int \prod_{i>j=1}^{N-1} (1 - \Theta(a - |r_i - r_j|)) d^3 r_1 \dots d^3 r_{N-1} \\ &\quad \times V^{-1} \int \prod_{\ell=1}^N (1 - \Theta(a - |r_N - r_\ell|)) d^3 r_N \quad . \end{aligned} \quad (4.124)$$

Die Integration über r_N erstreckt sich über das Volumen V' , wobei die ausgeschlossenen Volumina Kugeln mit Radius a sind

$$\begin{aligned} V'_N &\approx V - (N-1) \frac{4\pi}{3} a^3 \\ &= V \left(1 - 2 \frac{N-1}{V} b_0 \right). \end{aligned} \quad (4.125)$$

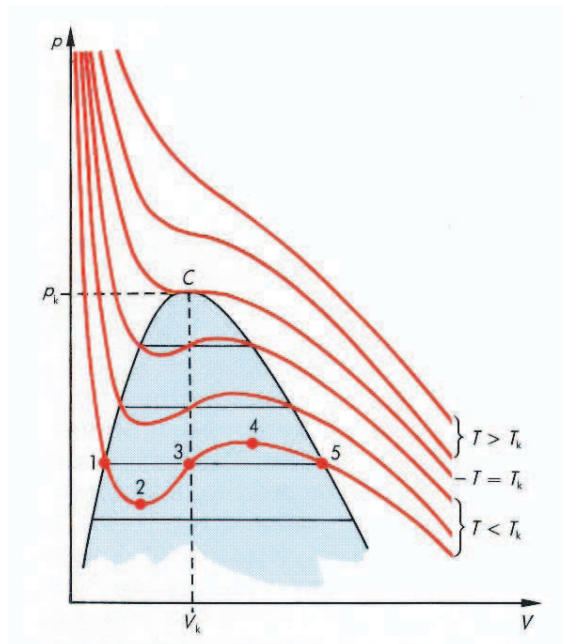


Abbildung 4.13: Van der Waals-Phasendiagramm

Die verbleibende Integration über $r_1 \dots r_{N-1}$ ergibt Y_{N-1} . Damit erhält man

$$\begin{aligned}
 Y_N &= \left(1 - 2\frac{N-1}{V}b_0\right) Y_{N-1} \\
 &= \left(1 - 2\frac{N-1}{V}b_0\right) \left(1 - 2\frac{N-2}{V}b_0\right) \dots \left(1 - 2\frac{1}{V}b_0\right) \\
 &\approx \left(1 - \frac{N}{V}b_0\right)^N
 \end{aligned} \tag{4.126}$$

und

$$F_{\text{rep}} = F_0 - Nk_B T \ln \left(1 - \frac{N}{V}b_0\right). \tag{4.127}$$

Daraus erhält man für die Entropie

$$S_{\text{rep}} = -\frac{\partial F_{\text{rep}}}{\partial T} = S_0 + Nk_B \ln \left(1 - \frac{N}{V}b_0\right). \tag{4.128}$$

Wir sehen also, dass die Entropie gegenüber dem Wert des idealen Gases, S_0 , reduziert ist. Dies hat seine Ursache darin, dass den einzelnen Atomen nicht mehr das gesamte Volumen zur Verfügung steht, sondern nur noch ein Bruchteil $(1 - \frac{N}{V}b_0)V$. Wegen $F = E - TS$ sieht man aber auch, dass der abstoßende Teil der Wechselwirkung nicht zur Energie beiträgt.

Der anziehende Teil $\bar{W}(r)$ des Potentials trägt jedoch zur potentiellen Energie bei. Ist das ausgeschlossene Volumen $Nb_0 \ll V$ und ist die Wechselwirkung $\bar{W}(r)$ schwach, können wir annehmen, dass die Dichte in der Umgebung eines herausgegriffenen Teilchens im Abstand $r > a$ konstant gleich N/V ist. Dann ist die gesamte potentielle Energie

$$E_{\text{pot}} = \frac{N^2}{2V} \int \bar{W}(r) d^3r = -\frac{N^2}{V} k_B b_1 \quad (4.129)$$

und die freie Energie

$$F = F_0 - Nk_B T \ln \left(1 - \frac{N}{V} b_0 \right) - \frac{N^2}{V} k_B b_1. \quad (4.130)$$

Mit $p = -(\partial F / \partial V)_{T,N}$ erhält man die van der Waals'sche Zustandsgleichung

$$PV = Nk_B T \left\{ \frac{1}{1 - \frac{N}{V} b_0} - \frac{N b_1}{V T} \right\}. \quad (4.131)$$

Betrachtet man die **isotherme Kompressibilität** (engl. isothermal compressibility)

$$\frac{1}{\kappa_T} = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{TN} \quad (4.132)$$

so sieht man, dass für eine Temperatur kleiner als die **kritische Temperatur**

$$T_c = \frac{8}{27} \frac{b_1}{b_0} \quad (4.133)$$

negative Werte auftreten können. Für $T = T_c$ ist κ_T endlich, bis auf den **kritischen Punkt** (engl. critical point)

$$p_c = \frac{1}{27} k_B \frac{b_1}{b_0^2} \quad V_c = 3b_0 N \quad (4.134)$$

bei dem sie divergiert.

Für Temperaturen $T < T_c$ erwartet man Koexistenz von flüssiger und gasförmiger Phase. Dies ist in obiger Herleitung der Van der Waals-Gleichung nicht enthalten. Koexistenz bedeutet, dass das Gesamtvolumen V in zwei Teile zerfällt, $V = V_1 + V_2$, von denen einer mit Flüssigkeit, der andere mit Gas gefüllt ist. Für jeden Teil für sich kann die Van der Waals-Gleichung wieder benutzt werden. Da beide Phasen im Gleichgewicht stehen, muss gelten

$$\begin{aligned} p(V_1, T, N_1) &= p(V_2, T, N_2) \\ \mu(V_1, T, N_1) &= \mu(V_2, T, N_2). \end{aligned} \quad (4.135)$$

Beide Größen können aber nur vom Verhältnis $v_1 = V_1/N_1$ bzw. $v_2 = V_2/N_2$ abhängen. Das chemische Potential kann man aus der Duham-Gibbs-Relation (4.82, vgl. später Thermodynamik) und der freien Entalpie berechnen

$$\mu = \frac{G(T, N, p)}{N} = \frac{F}{N} + p \frac{V}{N}. \quad (4.136)$$

Man erhält den auf der nebenstehenden Figur gezeichneten Verlauf, wobei für $T < T_c$ der jeweils tiefste Zweig zu wählen ist und die anderen Zweige unphysikalisch sind.

Für Volumina $\bar{V}_F < V < \bar{V}_G$ erwartet man Koexistenz zwischen flüssiger und gasförmiger Phase. Dabei sind \bar{V}_F und \bar{V}_G die jeweiligen Volumina an der Koexistenzgrenze. Die freie Energie im Zweiphasengebiet ist

$$F(V) = \frac{V_F}{V} F_F + \frac{V_G}{V} F_G \quad (4.137)$$

mit $V_F + V_G = V$. Die freie Energie im Zweiphasengebiet ist also durch die Doppeltangente an die freien Energien der homogenen Phasen gegeben. Bei dieser Konstruktion wird der unphysikalische Bereich der van der Waals-Gleichung nicht mehr explizit benutzt.

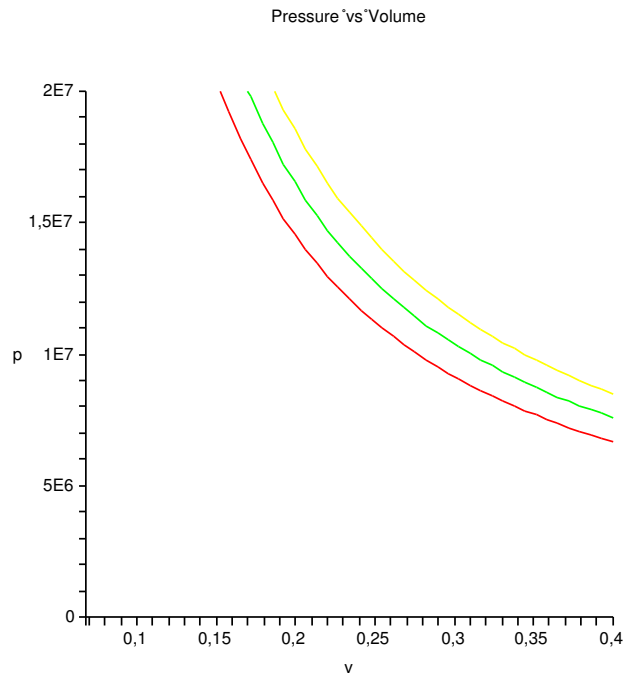
Experimentell ist es möglich in den Koexistenzbereich einzudringen. Man erreicht dabei metastabile Zustände, die zwar im Prinzip zerfallen müssen, deren Lebensdauer aber sehr lange sein kann, insbesondere dann, wenn die Übersättigung klein ist und Kondensationskeime fehlen. Übersättigte Zustände findet man häufig in der höheren Atmosphäre (Kondensstreifen von Flugzeugen aufgrund des Eintrags von Kondensationskeimen). Beim Sieden sind derartige Metastabile Zustände als **Siedeverzug** bekannt.

BEISPIEL 4.0 (van der Waals)

Schauen wir uns als Beispiel das van der Waals-System für CO_2 an.

MAPLE 4.5.1

```
> restart;
> eq1 := (p+a/v^2)*(v-b)=R*T;
> Pressure := solve(eq1, p);
> R := 8314;
> a := 366000:      b := .0429:
> a := 13800:      b := .0318:      R := 8314:
> Pressure1 := subs(T=300, Pressure);
> Pressure2 := subs(T=340, Pressure);
> Pressure3 := subs(T=380, Pressure);
```

Abbildung 4.14: CO_2

```
> plot({Pressure1,Pressure2,Pressure3},v=0.068..0.4,p=0..2*10^7,
       title='Druck als Funktion des Volumens');
> plot3d(Pressure,v=0.068..0.4,T=250..380,view=0..2e+007);
```

Die mechanische Stabilität verlangt

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T > 0 \quad (4.138)$$

Betrachte die Dichtefluktuationen im Großkanonischen Ensemble. Die Wahrscheinlichkeit N Teilchen im Volumen V zu finden ist

$$P(N, V) = \frac{1}{Z_{gk}} e^{\beta\mu N} Z_K \quad (4.139)$$

Wegen $J = E - TS - \mu N = -pV$ und da

$$\ln Z_{gk} = -\beta J = pV/k_B T \quad (4.140)$$

gilt

$$\langle N \rangle = N = \frac{\partial \ln Z_{GK}}{\partial(\beta\mu)} = V \left(\frac{\partial P}{\partial \mu} \right)_{T,V} \quad (4.141)$$

und

$$\langle N^2 \rangle = \frac{\partial^2 \ln Z_{gk}}{\partial(\beta\mu)^2} = \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial(\beta\mu)} \right) = k_B T \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} \quad (4.142)$$

woraus

$$\frac{\langle N^2 \rangle}{N} = \frac{k_B T}{V} \left(\frac{\partial N}{\partial p} \right)_{T,V} = -\frac{k_B T}{V} \left(\frac{\partial N}{\partial V} \right)_{p,T} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{N,T} \propto \kappa_T \quad (4.143)$$

Die Positivität von κ_T ist also verbunden mit den Schwankungen von N . Ein stabiler Wert von N korrespondiert mit einem Maximum der Wahrscheinlichkeit von $P(N, V)$. Ein negativer Wert mit einem Minimum. Fluktuationen in der Dichte entstehen deshalb spontan und ändern im Mittel die Dichte zu stabilen Werten.

4.6 Virialentwicklung

Die Berechnung der Zustandssumme bei realen Gasen ist nicht mehr exakt durchführbar. Eine Möglichkeit, die Wechselwirkung in realen Gasen systematisch mitzunehmen, ist eine Entwicklung nach der Dichte. Sie liefert Korrekturen zur Zustandsgleichung des idealen Gases. Für diese **Virialentwicklung** (engl. virial expansion) setzen wir eine Zustandsgleichung der folgenden Form an

$$\frac{p}{kT} = \frac{N}{V} + B_2(T) \left(\frac{N}{V} \right)^2 + B_3(T) \left(\frac{N}{V} \right)^3 + \dots \quad (4.144)$$

Man bezeichnet die B_i als **Virialkoeffizienten** (engl. virial coefficients).

Betrachte die **Fugazität** (engl. fugacity)

$$z = \exp(\beta\mu) \quad (4.145)$$

und entwickle das Potential

$$-pV = -kT \ln Z_{gk} \quad (4.146)$$

nach z . Wir schreiben die großkanonische Zustandssumme mit Hilfe der kanonischen Zustandssumme

$$Z_{gk} = \sum_{i=0}^{\infty} z^i Z_i(T, V) \quad , \quad (4.147)$$

wobei $Z_i(T, V)$ die Zustandssumme für ein System von i -Teilchen bedeutet. Aus den Gleichungen (4.146) und (4.147) folgt

$$\frac{PV}{kT} = \ln Z_{gk} \quad (4.148)$$

$$= \ln \left(1 + \sum_{i=0}^{\infty} z^i Z_i(T, V) \right) \quad (4.149)$$

$$\approx \frac{V}{\lambda^3} (b_1(T)z + b_2(T)z^2 + \dots) \quad (4.150)$$

Für $b_1(T)$ erhalten wir durch die Entwicklung des Logarithmus

$$b_1(T) := \frac{\lambda^3}{V} Z_1(T, V) \quad (4.151)$$

$$= \frac{\lambda^3}{V} \int_V \frac{d^3 \mathbf{r}}{\lambda^3} = 1 \quad (4.152)$$

Wir definieren

$$b_2(T) := \frac{\lambda^3}{V} \left(Z_2(T, V) - \frac{1}{2} Z_1^2(T, V) \right) \quad (4.153)$$

mit

$$Z_2(T, V) = \frac{1}{2! \lambda^6} \int_V \exp(-\beta W(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)) d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2 \quad (4.154)$$

bzw. allgemein

$$Z_N(T, V) = \frac{1}{N!} \frac{1}{\lambda^{3N}} \int_V \exp(-\beta \sum_{i < j} W(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)) d^3 \mathbf{r}_1 \dots d^3 \mathbf{r}_N \quad (4.155)$$

Setzen wir dies in den Ausdruck für $b_2(T)$ ein, dann erhalten wir

$$b_2(T) = \frac{1}{2V\lambda^3} \left(\int_V \exp(-\beta W(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)) d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2 - V^2 \right) \quad (4.156)$$

$$= \frac{1}{2V\lambda^3} \int_V (\exp(-\beta W(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)) - 1) d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2 \quad (4.157)$$

Wir gehen über in Relativkoordinaten. Wir müssen nun berücksichtigen, dass die Schwerpunktskoordinate \mathbf{R} nur im Volumen V zugelassen ist, während die Relativkoordinate \mathbf{r} über den gesamten Raum zu führen ist. Nehmen wir nun an, dass das Potential schnell genug abfällt, dann folgt

$$b_2(T) = \frac{1}{2V\lambda^3} \int_V (\exp(-\beta W(|\mathbf{r}|)) - 1) d^3 \mathbf{R} d^3 \mathbf{r} \quad (4.158)$$

Die Integration über \mathbf{R} ergibt das Volumen V . Da der Integrand nur vom Abstand abhängt, können wir für das Integral als

$$4\pi \int_0^\infty r^2 (\exp(-\beta W(r)) - 1) dr \quad (4.159)$$

schreiben und damit für $b_2(T)$

$$b_2(T) = \frac{1}{2\lambda^3} 4\pi \int_0^\infty r^2 (\exp(-\beta W(r)) - 1) dr \quad (4.160)$$

Für den zweiten Virialkoeffizienten folgt somit

$$B_2(T) = -\lambda^3 b_2(T) \quad (4.161)$$

BEISPIEL 4.0 (van der Waals)

Für das Lennard-Jones-Potential können wir $B_2(T)$ ausrechnen. Eine Inspektion des Integranden (vgl. Abbildung (4.15)) zeigt, dass wir das Integral in zwei Teile aufspalten können:

$$B_2(T) = 2\pi \int_0^\infty r^2 (1 - \exp(-\beta W(r))) dr \quad (4.162)$$

$$\approx 2\pi \left[\int_0^\sigma r^2 dr + \int_\sigma^\infty r^2 (1 - \exp(-\beta W(r))) dr \right] \quad (4.163)$$

$$\approx 2\pi \left[\frac{\sigma^3}{3} + \int_\sigma^\infty r^2 \beta W(r) dr \right] \quad (4.164)$$

$$= \frac{1}{2} \frac{4\pi}{3} \sigma^3 + 2\pi \int_\sigma^\infty r^2 \beta W(r) dr \quad (4.165)$$

Im Vergleich mit Gleichung (4.131) erhalten wir für die dort vorkommenden Parameter b_0 und b_1

$$\frac{b_0}{N} = \frac{1}{2} \frac{4\pi}{3} \sigma^3 \quad (4.166)$$

$$\frac{b_1}{N^2} = -2\pi \int_\sigma^\infty r^2 W(r) dr \quad (4.167)$$

Der Parameter b_1 beschreibt demnach den anziehenden Anteil des Potentials an der Zustandsgleichung.

Zur Berechnung des Virialkoeffizienten eines Lennard-Jones-Potential Systems

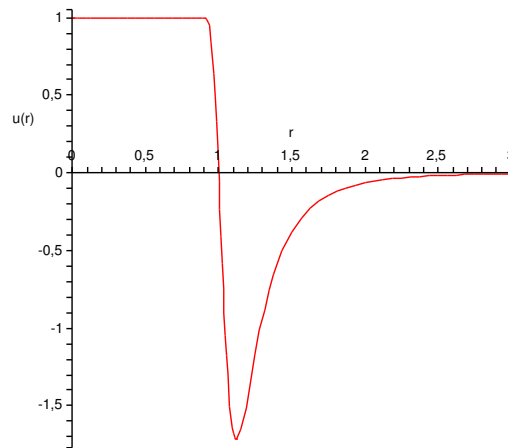


Abbildung 4.15: Integrand für die Berechnung des Virials.

4.7 Der Gleichverteilungssatz

Bisher haben wir nur translatorische Freiheitsgrade von Gasatomen oder Gasmolekülen berücksichtigt. Bei höheren Temperaturen können jedoch auch innere Freiheitsgrade, elektronische Anregungen und bei Molekülen Rotationen und Vibrationen angeregt werden. In verdünnten Gasen liefern diese additive Beiträge zu Energie und Entropie und können deshalb jeweils getrennt für sich behandelt werden.

Wir beginnen mit der Diskussion von Rotationen in zweiatomigen Molekülen. Das Molekül bestehe aus einem Atom der Masse m_1 und einem der Masse m_2 , die einen Abstand r_0 haben. Das Trägheitsmoment ist dann

$$I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r_0^2. \quad (4.168)$$

Der Drehimpuls ist $\hbar\ell$, und die Energie ist

$$\epsilon_\ell = \frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{I} \ell(\ell + 1) = k_B \Theta_r \quad , \quad \frac{1}{2} \ell(\ell + 1) \quad (4.169)$$

wobei $\Theta_r = \hbar^2/k_B I$ die charakteristische Temperatur für Rotationen sei. Da jeder Zustand mit gegebenem ℓ , $2\ell + 1$ -fach entartet ist, ist die zugehörige Besetzungszahl

$$\langle \hat{n}_\ell \rangle = \frac{e^{-\frac{1}{2}\ell(\ell+1)\Theta_r/T}}{\sum_{\ell'} (2\ell' + 1) e^{-\frac{1}{2}\ell'(\ell'+1)\Theta_r/T}}. \quad (4.170)$$

Die spezifische Wärme kann man mit Hilfe der Fluktuationen berechnen

$$C = \frac{1}{k_B T^2} \{ \langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 \} \quad (4.171)$$

berechnen.

Man erhält also

$$C_{\text{rot}} = \frac{1}{4} \left(\frac{\Theta_r}{T} \right)^2 \left\{ \frac{\sum_{\ell} (2\ell + 1) \ell^2 (\ell + 1)^2 e^{-\frac{1}{2} \ell (\ell + 1) \Theta_r / T}}{\sum_{\ell} (2\ell + 1) e^{-\frac{1}{2} \ell (\ell + 1) \Theta_r / T}} - \left(\frac{\sum_{\ell} (2\ell + 1) \ell (\ell + 1) e^{-\frac{1}{2} \ell (\ell + 1) \Theta_r / T}}{\sum_{\ell} (2\ell + 1) e^{-\frac{1}{2} \ell (\ell + 1) \Theta_r / T}} \right)^2 \right\}. \quad (4.172)$$

Falls die Atome unterscheidbar sind, treten für ℓ die Werte $\ell = 0, 1, 2, \dots$ auf. Falls die Atome (Kerne) identisch sind, muß die Statistik (Bose-Fermi, vgl. später) berücksichtigt werden.

Für Fermionen (beispielsweise H_2) im Spin-Singulett ($s = 0$) Zustand ist die Spinfunktion antisymmetrisch und damit die Ortsfunktion symmetrisch (Para-Zustand). Damit ist $\ell = 0, 2, 4, \dots$ möglich. Im Spin-Triplett ($s = 1$)-Zustand muß die Ortsfunktion antisymmetrisch sein (Ortho-Zustand), und damit ist $\ell = 1, 3, 5, \dots$ möglich.

Für Bosonen, deren Spin $s = 0$ ist, muß die Wellenfunktion symmetrisch sein (Para-Zustand), also $\ell = 0, 2, 4, \dots$

Für Bosonen mit Spin $s = 1$ (beispielsweise D_2) erhält man Para-Zustände, $\ell = 0, 2, 4, \dots$, für den Spin-Singulett-Zustand ($s = 0$) und den Spin-Quintuplett ($s = 2$)-Zustand, Ortho-Zustände, $\ell = 1, 3, 5, \dots$, für den Spin-Triplett ($s = 1$)-Zustand.

Für tiefe Temperaturen $T \ll \Theta_r$ erhält man aus (4.172) für unterscheidbare Atome

$$C_{\text{rot}} / k_B N = 3 \left(\frac{\Theta_r}{T} \right)^2 e^{-\Theta_r / T} + \dots \quad (4.173)$$

für Para-Zustände

$$C_{\text{rot}} / k_B N = 45 \left(\frac{\Theta_r}{T} \right)^2 e^{-3\Theta_r / T} + \dots \quad (4.174)$$

und für Ortho-Zustände

$$C_{\text{rot}} / k_B N = \frac{175}{3} \left(\frac{\Theta_r}{T} \right)^2 e^{-5\Theta_r / T} + \dots \quad (4.175)$$

Für hohe Temperaturen $T \gg \Theta_r$ können viele Rotationszustände angeregt sein, und die Summe über ℓ kann durch ein Integral ersetzt werden

$$\sum_{\ell} (2\ell + 1) \dots \approx \left\{ \frac{1}{\frac{1}{2}} \right\} \int d\ell (2\ell + 1) \dots \approx \left\{ \frac{2}{1} \right\} \frac{T}{\Theta_r} \int dx \dots \quad (4.176)$$

wobei $x = \frac{1}{2}\ell(\ell + 1)\Theta_r/T$. Die in der Klammer angegebenen Faktoren beziehen sich auf unterscheidbare (oben) und ununterscheidbare Atome. Der Beitrag der Rotation zur spezifischen Wärme wird damit bei hohen Temperaturen

$$C_{\text{rot}} = k_B N \left\{ \frac{\int dx x^2 e^{-x}}{\int dx e^{-x}} - \left(\frac{\int dx x e^{-x}}{\int dx e^{-x}} \right)^2 \right\} = k_B N. \quad (4.177)$$

Der gesamte Verlauf des Rotationsbeitrages zur spezifischen Wärme ist in der nebenstehenden Figur als Funktion von T/Θ_r gezeigt. Typische Werte der charakteristischen Temperatur Θ_r finden wir in der später folgenden Tabelle. Für Sauerstoff und Stickstoff ist Θ_r im Bereich einiger Grad Kelvin, bei Raumtemperatur und auch bei tieferen Temperaturen sind also Rotationen hoch angeregt.

Bei höheren Temperaturen müssen auch Vibrationen von Molekülen berücksichtigt werden. Wir untersuchen wieder zweiatomige Moleküle in harmonischer Näherung. Die Schwingungsenergie eines Moleküls ist dann

$$\epsilon_\nu = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \quad \nu = 0, 1, 2, \dots \quad (4.178)$$

wobei ω die Frequenz des als harmonischer Oszillator angesehenen Moleküls ist. Als charakteristische Temperatur definieren wir

$$\Theta_\nu = \hbar \omega / k_B. \quad (4.179)$$

Der Vibrationsanteil der freien Energie ist dann

$$\begin{aligned} F_{\text{vib}} &= -k_B T N \ln \sum_\nu e^{-(\nu + \frac{1}{2})\Theta_\nu/T} \\ &= -k_B T N \ln \frac{e^{-\frac{1}{2}\Theta_\nu/T}}{1 - e^{-\Theta_\nu/T}}. \end{aligned} \quad (4.180)$$

Den zugehörigen Beitrag zur spezifischen Wärme erhält man aus (??)

$$\begin{aligned} C_{\text{vib}} &= -T \frac{\partial^2 F_{\text{vib}}}{\partial T^2} = \left(\frac{\Theta_\nu}{T} \right)^2 \frac{e^{\Theta_\nu/T}}{(e^{\Theta_\nu/T} - 1)^2} k_B N \\ &\approx \left(\frac{\Theta_\nu}{T} \right)^2 e^{-\Theta_\nu/T} k_B N \quad \text{für } T \ll \Theta_\nu \\ &\approx k_B N \quad \text{für } T \gg \Theta_\nu. \end{aligned} \quad (4.181)$$

Typische Werte von Θ_ν sind zusammen mit Θ_r und einer charakteristischen Temperatur für elektronische Anregungen $\Theta_{\text{el}} = \epsilon_{\text{el}}/k_B$ in der folgenden Tabelle angegeben (ϵ_{el} ist die niedrigste elektronische Anregungsenergie)

Bei Raumtemperatur sind folglich Vibrationen praktisch nicht angeregt. Elektronische Anregungen spielen keine Rolle, da die Moleküle bereits bei Temperaturen dissoziieren, die weit unterhalb von Θ_{el} liegen.

	Θ_r	Θ_v	$\Theta_{el}[K]$
H ₂	85	5958	129.000
D ₂	43	4210	129.000
O ₂	2.1	2228	11.300
I ₂	.05	305	17.000

Die Behandlung der Rotationen und Vibrationen von Molekülen mit mehr als zwei Atomen ist im allgemeinen komplizierter. Wir untersuchen deshalb nur den klassischen Grenzfall unter der Annahme, dass die Energie eine quadratische Funktion von f Freiheitsgraden $x_1 \dots x_f$ ist. Dabei ist $f = 3$ für Atome (3 Impuls- oder Geschwindigkeitskomponenten), $f = 5$ für zweiatomige Moleküle, falls $T \ll \Theta_v$ (3 Geschwindigkeitskomponenten, 2 Winkelgeschwindigkeiten), $f = 7$ für zweiatomige Moleküle, falls $T \gg \Theta_v$ (6 Geschwindigkeitskomponenten, Abstand der Atome, harmonische Näherung), $f = 6$ für nicht gestreckte Moleküle, beispielsweise H₂O, für $T \ll \Theta_v$ (3 Geschwindigkeitskomponenten der Schwerpunktsbewegung, 3 Winkelgeschwindigkeiten entsprechend den 3 Eulerwinkeln).

Da die Hamiltonfunktion als quadratische Funktion der f Freiheitsgrade angenommen wurde, kann sie auf Hauptachsen transformiert werden und für ein Molekül in der Form

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\ell=1}^f h_{\ell} s_{\ell}^2 \quad (4.182)$$

geschrieben werden. Die freie Energie ist dann in klassischer Näherung

$$\begin{aligned} F &= -Nk_B T \ln \int dx_1 \dots dx_f e^{-\frac{1}{2} \sum_{\ell} h_{\ell} s_{\ell}^2 / k_B T} \\ &= -Nk_B T \left\{ \frac{f}{2} \ln T + \text{const} \right\} \end{aligned} \quad (4.183)$$

und man erhält die spezifische Wärme

$$C_V = \frac{f}{2} Nk_B \quad (4.184)$$

und die Energie

$$E = \frac{f}{2} Nk_B T. \quad (4.185)$$

Dieses Resultat ist als Gleichverteilungssatz der klassischen statistischen Mechanik bekannt.

4.8 Response-Funktionen

Bisher haben wir vorwiegend Eigenschaften des thermodynamischen Gleichgewichts untersucht. Diese stellen aber nur einen beschränkten Ausschnitt der interessierenden Phänomene dar. Zur theoretischen Behandlung von Nichtgleichgewichtszuständen gibt es vielfältige Ansätze, von denen nur zwei andeutungsweise behandelt werden können.

Die lineare Antworttheorie beschränkt sich auf kleine Störungen aus Gleichgewichtszuständen und untersucht die Reaktion des untersuchten Systems auf solche kleine Störungen. Sie stellt andererseits einen recht allgemeinen Rahmen dar, da keine Einschränkungen bezüglich der Natur der Störung oder deren zeitlichem und räumlichem Verhalten gemacht werden müssen, solange diese nur insgesamt klein sind.

Es seien $\hat{n}_A(r)$ Dichten von Observablen, beispielsweise Teilchendichte, Stromdichte, Energiedichte, Magnetisierung und andere. Dazu gehören konjugierte Felder $h_A(r, t)$, beispielsweise Potentiale, Kraftfelder, Temperaturdifferenzen, Magnetfeld und andere. Das betrachtete System sei durch einen, im Allgemeinen zeitabhängigen, Hamiltonoperator

$$H = H_0 - \sum_A \int h_A(r, t) \hat{n}_A(r) d^3r \quad (4.186)$$

beschrieben. Dabei sei H_0 der Hamiltonoperator des ungestörten Systems, und die Störungen $h_A(r, t)$ seien so klein, dass man sich auf Störungsrechnung erster Ordnung beschränken kann.

Wir untersuchen den Erwartungswert einer Dichte $\hat{n}_A(r)$ zur Zeit t : $\langle \hat{n}_A(r, t) \rangle_h$, falls Störungen vorhanden sind. Die Dichten seien so gewählt, dass im Gleichgewicht $\langle \hat{n}_A(r, t) \rangle_0 = 0$ ist. Falls die Störungen hinreichend klein sind, ist

$$\langle \hat{n}_A(r, t) \rangle_h = \sum_B \int \int_{-\infty}^t R_{AB}(r - r', t - t') h_B(r', t') d^3r' dt' \quad (4.187)$$

Dabei haben wir Kausalität vorausgesetzt und Homogenität in Raum und Zeit für das ungestörte System. Die Funktionen $R_{AB}(r - r', t - t')$ nennt man lineare **Antwort-** oder **Responsefunktionen**.

Es sei $\rho_h(t)$ der statistische Operator in Gegenwart der Störungen. Dann ist

$$\langle \hat{n}_A(r, t) \rangle_h = \text{Tr} \hat{n}_A(r) \rho_h(t) \quad (4.188)$$

Die Zeitabhängigkeit von $\rho_h(t)$ ist durch die von-Neumann-Gleichung (1.30)

$$\frac{d}{dt} \rho_h(t) = \frac{-i}{\hbar} [H(t), \rho_h(t)] \quad (4.189)$$

gegeben. Daraus erhält man, unter Verwendung der zyklischen Invarianz der Spur,

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{n}_A(r, t) \rangle_h = \frac{-i}{\hbar} \text{Tr} [\hat{n}_A(r), H(t)] \rho_h(t) \quad , \quad (4.190)$$

wobei für $H(t)$ (4.186) zu verwenden ist.

Der Satz von Dichten $\hat{n}_A(r)$ sei vollständig in dem Sinn, dass für jede Dichte

$$\frac{-i}{\hbar} [\hat{n}_A(r), H_0] = \sum_C \int \mathcal{L}_{AC}(r - \bar{r}) \hat{n}_C(\bar{r}) d^3\bar{r} \quad (4.191)$$

geschrieben werden kann. Der Satz sei linear unabhängig in dem Sinn, dass die Zerlegung (4.191) eindeutig ist. Damit wird

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \hat{n}_A(r, t) \rangle_h &= \sum_C \int \mathcal{L}_{AC}(r - \bar{r}) \langle \hat{n}_C(\bar{r}, t) \rangle_h d^3\bar{r} \\ &+ \frac{i}{\hbar} \sum_C \int \langle [\hat{n}_A(r), \hat{n}_C(r')] \rangle_0 h_C(r', t) d^3\bar{r} \quad . \quad (4.192) \end{aligned}$$

Dabei können wir, wenn wir uns auf lineare Terme in \hbar beschränken, für den Erwartungswert des Kommutators den Gleichgewichtserwartungswert verwenden. Setzen wir darin noch (4.187) ein, erhalten wir als Bewegungsgleichung der Responsefunktionen

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} R_{AB}(r - r', t - t') &= \sum_C \int \mathcal{L}_{AC}(r - \bar{r}) R_{CB}(\bar{r} - r', t - t') d^3\bar{r} \\ &+ \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{n}_A(r), \hat{n}_B(r')] \rangle_0 \delta(t - t'). \quad (4.193) \end{aligned}$$

Die Bedingung der Kausalität ist $R_{AB}(r, t) = 0$ für $t < 0$. Speziell für $t \rightarrow 0^+$ erhält man

$$R_{AB}(r - r', 0^+) = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{n}_A(r), \hat{n}_B(r')] \rangle_0 \quad . \quad (4.194)$$

4.9 Fluktuationen

Wir hatten bereits die Fluktuationen der Energie mit der spezifischen Wärme in Zusammenhang gebracht und dabei das kanonische Ensemble verwendet. Betrachten wir nun die Fluktuationen in der Teilchenzahl, dann erhalten wir

$$\langle (\delta N)^2 \rangle = \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle \quad (4.195)$$

$$= \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 \quad (4.196)$$

$$= \sum_i N_i^2 P_i - \sum_i \sum_j N_i N_j P_i P_j \quad (4.197)$$

$$= \left(\frac{\partial^2 \ln Z_{gk}}{\partial (\beta \mu)^2} \right)_{\beta, V} . \quad (4.198)$$

Also stehen die Teilchenzahlfluktuationen mit der Kompressibilität in Zusammenhang. Ganz allgemein erhalten wir

$$-\frac{\partial \langle X \rangle}{\partial \xi} = \langle (\delta X)^2 \rangle . \quad (4.199)$$

Die rechte Seite dieser Gleichung ist stets positiv, und die linke Seite bestimmt die Krümmung der thermodynamischen freien Energie.

BEISPIEL 4.0 (Molekular Dynamik)

Wir erinnern uns an die Beziehung

$$\langle E_k \rangle = \frac{3}{2} N k_B T ,$$

welche die Temperatur T mit dem Erwartungswert der kinetischen Energie in Beziehung setzt. Bei MD Simulationen betrachten wir im Allgemeinen eine Hamiltonfunktion

$$\begin{aligned} H &= E_k + U \\ &= \frac{1}{2} \sum_i m v_i^2 + \sum_{i < j} U(r_{ij}) . \end{aligned}$$

Das System besitzt also eine konstante Energie, d. h. die Temperatur kann nicht konstant sein. Ein Weg, eine konstante Temperatur einzuführen, ist, die kinetische Energie konstant zu halten:

$$\sum_i m v_i^2 = \text{const} .$$

Alle Geschwindigkeiten werden skaliert, d.h., es wird angenommen, dass alle Teilchen und jedes Gebiet eine und nur eine Temperatur haben. Wie soll der Skalenfaktor aussehen? Zählt man $\sum_i m v_i^2 = \text{const}$ als eine Nebenbedingung und vermindert dadurch die Zahl der Freiheitsgrade

$$\beta = \sqrt{\frac{(3N - 4)k_B T_{\text{ref}}}{\sum_i m_i v_i^2}}$$

Algorithm 3 Isokinetische MD

-
- 1: Wähle \vec{r}_i^0, \vec{v}_i^0
 - 2: **for** $i=0; i < N$ **do**
 - 3: Berechne die Kräfte $\vec{F}(r_i^n, v_i^n)$
 - 4: Berechne $\vec{r}_i^{n+1}, \vec{v}_i^{n+1}$
 - 5: Berechne $\sum_i m(v_i^{n+1})^2 = \Lambda$
 - 6: Skaliere die Geschwindigkeiten, so dass Λ der gewünschten Temperatur entspricht
 - 7: **end for**
-

wobei die Nebenbedingung, Gesamtimpuls = 0, berücksichtigt worden ist.

Welche Geschwindigkeiten sollen skaliert werden? Bei einigen Integrationsverfahren werden Halbschrittgeschwindigkeiten berechnet!

Betrachte das Fluktuations-Dissipations Theorem

$$C_v \sim \langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2$$

Wegen $E_K = \text{const}$ kann dies so nicht mehr gelten und die Fluktuation der potentiellen Energie fallen anders aus, als bei einem Ausgleich mit der potentiellen Energie.

Wie viele Skalierungsschritte müssen zu Beginn gemacht werden, so daß man annehmen kann, daß das System im Gleichgewicht ist?

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} \sum_i m v_i^2 - U(r) \quad (U \neq U(r, \dot{r})) \quad (4.200)$$

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial r_i} - \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{r}_i} \right) = 0 \quad (4.201)$$

Betrachte das folgende dissipative System

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial r_i} - \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{r}_i} \right) = -F(r_i, \dot{r}_i) \quad (4.202)$$

$$\text{Ann.} \quad F(r_i, \dot{r}_i) = -\frac{\partial V}{\partial r_i} + \frac{d}{dt} \frac{\partial V}{\partial \dot{r}_i} \quad (4.203)$$

d.h., die verallgemeinerte Kraft läßt sich nach einem verallgemeinerte Potential ableiten.

$$\text{Def.} \quad \mathcal{L}' := \mathcal{L} - V \quad (4.204)$$

$$\rightarrow \frac{\partial \mathcal{L}'}{\partial r_i} - \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}'}{\partial \dot{r}_i} \right) = 0 \quad (4.205)$$

$$\text{Ann. } V = \xi(r, \dot{r})\phi(r, \dot{r}) \quad (4.206)$$

$$\rightarrow m\dot{r}_i = p_i + \xi \frac{\partial \phi}{\partial \dot{r}_i} + \phi \frac{\partial \xi}{\partial \dot{r}_i} \quad (4.207)$$

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial U}{\partial r_i} - \xi \frac{\partial \phi}{\partial r_i} - \phi \frac{\partial \xi}{\partial r_i} \quad (4.208)$$

$$\text{Ann. } \phi = \phi(\dot{r}) = \frac{1}{2} \sum m r_i^2 - \Lambda = 0 \quad (4.209)$$

$$\rightarrow m\dot{r}_i = p_i + \xi \frac{\partial \phi}{\partial \dot{r}_i} \quad (4.210)$$

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial U}{\partial r_i} \quad (4.211)$$

$$\rightarrow m\dot{r}_i = \frac{p_i}{m} \sqrt{\frac{2m\Lambda}{\sum_j p_j^2}} \quad (4.212)$$

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial U}{\partial r_i} \quad (4.213)$$

4.10 Überprüfen Sie Ihr Wissen

Überprüfen Sie die folgenden Aussagen und Fragen:

- Was passiert, wenn zwei Systeme in Kontakt miteinander gebracht werden, so dass sie Energie austauschen können.
- Was ist eine quasi-statische Zustandsänderung?
- Formuliere den Gleichverteilungssatz. Welche mikroskopischen Variablen sind betroffen? Gebe zwei Beispiele
- Welches sind die makroskopischen Bedingungen, die den Rahmen für das kanonische Ensemble definieren? Unter welchen Bedingungen ist es equivalent zum mikrokanonischen Ensemble?
- Welches sind die makroskopischen Bedingungen, die den Rahmen für das großkanonische Ensemble definieren? Unter welchen Bedingungen ist es equivalent zum mikrokanonischen und kanonischen Ensemble?

4.11 Übungen

1. Die Stirling-Formel wird in der Statistischen Physik oft benötigt, da man es in der Kombinatorik häufig mit Fakultäten zu tun hat. Leite die die Stirling-Formel

$$\ln(n!) \approx \left(n + \frac{1}{2}\right) \ln(n) - n + \frac{1}{2} \ln(2\pi)$$

her:

- a) Berechne zunächst

$$\int_0^{\infty} dx e^{-x} x^n$$

Dabei sei $n \geq 0$ eine ganze Zahl.

- b) Entwickle dann den natürlichen Logarithmus des Integranden um die Stelle seines Maximums und betrachte das Ergebnis für große n . Warum ist es zweckmäßig, hier den Logarithmus des Integranden anstelle des Integranden selbst zu entwickeln?
- c) Bestimme den ersten Korrekturterm.

2. **Harmonische Oszillatoren** Die Energieniveaus eines Oszillators mit Frequenz ν sind gegeben durch

$$\epsilon = \frac{1}{2}h\nu, \dots, \left(n + \frac{1}{2}\right)h\nu, \dots$$

Ein System von N Oszillatoren habe die Gesamtenergie

$$E = \frac{1}{2}Nh\nu + Mh\nu$$

(M ist ganzzahlig).

- a) Was ist die Gesamtzahl der möglichen Zustände Ω_M für gegebenes E und festes N ?
- b) Berechne die Entropie im mikrokanonischen Ensemble

$$S = k \ln \Omega_M$$

mit Hilfe der Stirling-Formel (für große n : $\ln(n!) \approx n \ln n - n$) für $N \gg 1$, $M \gg 1$

- c) Die Temperatur T ist definiert als

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}$$

Drücke die Gesamtenergie als Funktion der Temperatur aus und diskutiere die Funktion $E(T)$.

3. Shannon-Entropie

- a) Beweise, dass die diskrete Gleichverteilung $p_n = \frac{1}{N}$ ($n = 1, \dots, N$) die Informationsentropie

$$I = - \sum_{n=1}^N p_n \log_2 p_n$$

maximiert.

- b) Gegeben seien zwei unabhängige eindimensionale Teilsysteme A und B , deren Wahrscheinlichkeitsdichte gegeben ist durch $p(x, y) = p_A(x)p_B(y)$. x und y seien die (kontinuierlichen) Mikrozustände des jeweiligen Teilsystems. Wie drückt sich die Gesamtinformationsentropie I_{ges} des Systems durch die der Teilsysteme A und B aus? Welche wichtige Eigenschaft besitzt die Entropie also?

4. Entropie und kanonische Zustandssumme

Die Entropie eines Systems mit N diskreten Zuständen ist definiert als

$$S = -k \sum_{n=1}^N p_i \log p_i$$

wobei p_i die Wahrscheinlichkeit für Zustand i darstellt.

Betrachte nun ein quantenmechanisches System, dessen Zustände (i) eine Gruppe von g_1 *gleichwahrscheinlichen* Zuständen mit Energie ϵ_1 und (ii) eine Gruppe von g_2 *gleichwahrscheinlichen* Zuständen mit Energie ϵ_2 sind.

- a) Zeige, dass die Entropie des Systems gegeben ist durch

$$S = -k \left[p_1 \ln \left(\frac{p_1}{g_1} \right) + p_2 \ln \left(\frac{p_2}{g_2} \right) \right]$$

wobei p_1 und p_2 die Wahrscheinlichkeiten sind, das System in einem Zustand der Gruppe 1 resp. 2 zu finden ($p_1 + p_2 = 1$).

- b) Unter der Annahme, dass die p_i durch die kanonische Verteilung gegeben sind, zeige dass

$$S = k \left[\ln g_1 + \ln \{ 1 + (g_2/g_1)e^{-x} \} + \frac{x}{1 + (g_1/g_2)e^x} \right]$$

wobei $x = (\epsilon_2 - \epsilon_1)/kT > 0$

- c) Verifiziere den Ausdruck aus (b) durch direkte Ableitung aus der kanonischen Zustandssumme des Systems

5. Zustände

- Berechne die Anzahl der Quantenzustände für ein Teilchen in einer Box mit Kantenlänge l und vergleiche dies mit einer klassischen Rechnung für ein Volumen im Phasenraum.
- Berechne für den klassischen und den quantenmechanischen Fall die Zustandsdichte als Funktion der Energie E .

6. Chapman-Kolmogorov Gleichung

Die bedingte Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(n, t_n | 0, 0)$, welche den eindimensionalen unausgeglichenen Random-Walk beschreibt, geht aus der (diskreten) Chapman-Kolmogorov Gleichung

$$P(n, t_{N+1} | 0, 0) = \sum_m P(n, t_{N+1} | m, t_N) P(m, t_N | 0, 0), \quad \text{mit } t_N = N\tau$$

hervor. Hierbei ist $P(n, t_{N+1} | m, t_N) = p\delta_{m, n-1} + q\delta_{m, n+1}$ die Wahrscheinlichkeit, dass der Walker nach genau einem Zeitschritt τ einen Schritt vorwärts oder rückwärts macht.

- Wandle die Gleichung in eine Gleichung für die charakteristische Funktion $\phi(k, t_N) = \sum_n e^{ikn} P(n, t_N | 0, 0)$ um, löse diese und bestimme $P(n, t_N | 0, 0)$ daraus.
- Setze $nl = x$, wobei l die (konstante) Schrittgröße sei und betrachte den Grenzfall $l \rightarrow 0, \tau \rightarrow 0, p - q \rightarrow 0$, so dass $l^2/2\tau = D$ und $(p - q)l/\tau = v$. Bestimme dann $P(x, t | 0, 0)$.

7. Fokker-Planck Gleichung

Betrachte das mit der Fokker-Planck Gleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\vec{v}, t) = \hat{\Omega} P(\vec{v}, t), \quad \hat{\Omega} = \xi \nabla_v \cdot \left(\vec{v} + \frac{k_B T}{m} \nabla_v \right)$$

assoziierte Eigenwert-Problem $\hat{\Omega} F(\vec{v}) = \lambda F(\vec{v})$ für die (räumlich isotrope) Geschwindigkeitsverteilung $P(\vec{v}, t) = F(\vec{v}) e^{\lambda t}$ Brownscher Teilchen.

Zeige: wenn $F(\vec{v}) = \sqrt{P_S(\vec{v})} W(\vec{v})$ mit der stationären Lösung $P_S(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right)$ gilt, dann ist die Eigenwertgleichung für $W(\vec{v})$ äquivalent zur zeitunabhängigen Schrödingergleichung für den 3D-harmonischen Oszillator.

8. Zeige, dass für den **Non-Reversal Random Walk (NRRW)** der Länge N auf einem Gitter mit der Koordinationszahl q gilt:

$$Z_{NRRW} = (q - 1)^N \quad (4.214)$$

(ein NRRW ist ein Walk, bei dem eine unmittelbare Rückkehr zu den vorher besetzten Gitterplatz nicht erlaubt ist.)

9. Zeige, dass für den **Self-Avoiding Random Walk (SAW)** der Länge N gilt

$$Z_{SAW} = N^{\gamma-1} q_{eff}^N \quad (4.215)$$

10. Mikrokanonisches Ensemble

Ein System bestehe aus N unabhängigen Teilchen. Jedes Teilchen kann nur eines der zwei Energieniveaus $-\epsilon_0$ und $+\epsilon_0$ annehmen.

- Berechne die Entropie des Systems mit der Gesamtenergie $E = M\epsilon_0$ ($M = -N, \dots, +N$) unter Benutzung der Stirling-Formel.
- Berechne für $E < 0$ die Energie und die spezifische Wärme $C = dE/dT$ als Funktion der Temperatur T . (Schottky-spezifische Wärme)

11. Kanonisches Ensemble

Ein Gefäß mit Volumen V_1 beinhaltet N Gasmoleküle (die nicht untereinander wechselwirken) der Temperatur T bei dem Druck P_1 . Die Energie eines Moleküls kann beschrieben werden durch:

$$E_k(\vec{p}) = 1/(2m)\vec{p} \cdot \vec{p} + \epsilon_k,$$

wobei ϵ_k die Energie für die inneren Anregungen des Moleküls ist.

- Berechne die Freie Energie. Zeige insbesondere die Abhängigkeit von dem Volumen V_1 .

Betrachte nun ein weiteres Gefäß mit dem Volumen V_2 , welches ebenfalls N Moleküle der Temperatur T enthält, jedoch bei dem Druck P_2 .

- Drücke die gesamte Entropie der beiden Gase in Einheiten von P_1, P_2, T, N aus.
- Die beiden Gefäße werden nun miteinander verbunden. Die beiden Gase können sich nun vermischen, ohne Arbeit zu leisten. Berechne explizit die Änderung der Entropie des Gesamtsystems. Was ergibt sich für den Spezialfall $V_1 = V_2$ (bzw. $P_1 = P_2$)?

12. Großkanonisches Ensemble

Eine adsorbierende Wand habe N mögliche Kontaktpunkte, von denen jeder ein Gasmolekül adsorbieren kann. Diese Wand sei in Kontakt mit einem Gas (dessen Moleküle nicht untereinander wechselwirken) mit dem chemischen Potential μ . Ein adsorbiertes Molekül habe die Energie $-\epsilon_0$, ein freies 0.

- a) Was ist die großkanonische Zustandssumme?
- c) Berechne das Verhältnis θ der adsorbierten Moleküle zu N .
(Tip: $(1+x)^N = \sum_{N_1} N!x^{N_1}/N_1!(N-N_1)!$)

13.
 - a) Definiere extensive und intensive Größen und gebe jeweils 3 Beispiele an.
 - b) Wie sind Entropie, Temperatur, Druck und Freie Energie definiert?
 - c) Wie berechnet man das n 'te Moment einer Verteilung $P(x)$?
 - d) Wie ist die Zustandssumme im mikrokanonischen, kanonischen und großkanonischen Ensemble definiert?

14. Zipper-Model für DNA

Ein Modell für die Auftrennung eines DNA-Doppelstrangs in seine beiden Stränge ist das sogenannte "Zipper"-Modell. Es wird angenommen, dass sich der Doppelstrang nur von einer Seite wie ein Reißverschluss öffnen kann. Dieser Reißverschluss habe N Glieder, wobei jedes Glied entweder offen oder geschlossen ist. Ein offener Zustand habe die Energie ϵ , ein geschlossener Zustand die Energie 0. Der offene Zustand habe außerdem einen Entartungsgrad G , der angibt, wie viele räumliche Konformationen ein offenes Glied annimmt. Wir nehmen an, dass sich der Reißverschluss nur vom linken Ende her öffnen und dass sich ein Glied erst dann öffnen kann, wenn alle Glieder links von ihm bereits offen sind. Das letzte Glied ist immer geschlossen.

- a) Berechne die kanonische Zustandssumme des Systems.
- b) Ermittle die mittlere Anzahl der offenen Glieder im Grenzfall $\frac{\epsilon}{kT} \gg 1$ für gegebene Temperatur T .

15. Teilchen im Magnetfeld

Befindet sich ein Teilchen mit Spin $\frac{1}{2}$ in einem Magnetfeld H , so sind seine Energieniveaus aufgespalten in $-\mu H$ und $+\mu H$ mit magnetischem Moment μ oder $-\mu$ in Richtung von H . Betrachte ein System aus N solchen Teilchen in einem Magnetfeld H bei einer Temperatur T . Die Teilchen sollen nicht miteinander wechselwirken.

- a) Finde die Zustandssumme und das totale magnetische Moment $\langle M \rangle$ des Systems.
 b) Bestimme $\langle (M - \langle M \rangle)^2 \rangle$.

16. **Ideales Gas im großkanonischen Ensemble** Wir betrachten ein klassisches einatomiges ideales Gas ununterscheidbarer Teilchen der Masse m .

- a) Berechne die kanonische N -Teilchenzustandssumme Z_N . Schreibe Z_N als Funktion von V, N und λ . Dabei ist $\lambda := h\sqrt{\beta/(2\pi m)}$ die thermische de-Broglie Wellenlänge und $\beta = (k_B T)^{-1}$.
 b) Berechne die großkanonische Zustandssumme Z_{grk} und schreibe Sie als Funktion von V, λ und der Fugazität $z := e^{\beta\mu}$ und bestimme das großkanonische Potential $J = -k_B T \ln Z_{grk}$.
 c) Beweise, dass allgemein im großkanonischen Ensemble folgende Relation gilt:

$$\langle N \rangle = \beta^{-1} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z_{grk}$$

- d) Berechne die mittlere Teilchenzahl $\langle N \rangle$ für das ideale Gas.

17. **Thermodynamische Relationen** Zeige für feste Teilchenzahl N :

- a) $\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_E = \frac{1}{C_V} \left(p - T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V \right)$
 b) $\left. \frac{\partial E}{\partial p} \right|_T = V \kappa_T \left(p - T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V \right)$
 c) $\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_S = \frac{C_p}{\alpha V T} \Big|_p$
 d) $\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_S = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_p$

Hierbei ist $C_V = \frac{\partial E}{\partial T} \Big|_V = T \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_V$ die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen, $C_p = \frac{\partial E}{\partial T} \Big|_p$ die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck, $\alpha = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p$ der Ausdehnungskoeffizient und $\kappa_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \Big|_T$ die isotherme Kompressibilität.

18. **Energiefluktuationen im kanonischen Ensemble** Wir wollen die Wahrscheinlichkeitsverteilungen der Energiefluktuationen im kanonischen Ensemble betrachten. Die Momente der Fluktuationen sind definiert durch

$$\sigma_n = \frac{1}{Z} \sum_j (E_j - \epsilon)^n e^{-\beta E_j}$$

wobei $\beta = 1/k_B T$ und ϵ eine beliebige Energie ist und Z die kanonische Zustandssumme.

a) Zeige dass

$$Z\sigma_n = (-1)^n e^{-\beta\epsilon} \frac{\partial^n}{\partial \beta^n} [Z e^{\beta\epsilon}]$$

b) Benutze das Ergebnis um zu zeigen, dass die Fluktuationen in einem idealen Gas normalverteilt sind um $\epsilon := \sigma_1$ (im thermodynamischen Limes), indem Sie das Konvergenzverhalten der Momente σ_0 bis σ_8 untersuchst (Höhere Momente wollen wir hier der Einfachheit halber nicht betrachten).

Hinweis: Benutze ein Computeralgebra-Programm, um das Problem zu lösen!

19. Extensive Größen

a) Die Gibbs-Energie G (freie Enthalpie) ist für ein Einkomponentensystem mit variabler Teilchenzahl N gegeben durch $G = G(T, p, N)$ als eine Funktion der Temperatur, des Drucks und der Teilchenzahl. Benutze die Extensivität von G in der Variable N , um zu zeigen, dass das chemische Potential für dieses System gegeben ist durch $\mu = G/N$.

b) Im Gegensatz zur Gibbs-Energie hängt die Entropie $S = S(E, V, N)$ von drei extensiven Größen ab. Benutze die Eigenschaft der Extensivität, um folgende Relation zu zeigen

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

20. Betrachte die Energie und die Fluktuation der Energie in einem System in Kontakt mit einem Wärmebad bei der Temperatur $T = \frac{1}{k\beta}$.

a) Zeige, dass die mittlere Energie $\langle E \rangle$ gegeben ist durch $\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$, wobei $Z = \sum_n \exp(-\beta E_n)$ die Summe über alle Zustände ist.

b) Drücke $\langle E^2 \rangle$ aus durch Ableitungen von $\ln Z$.

c) Zeige, dass für die Dispersion der Energie gilt: $(\Delta E)^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = k_B T^2 C_V$

21. Barometrische Höhenformel

Wir wollen die Erdatmosphäre als ideales Gas mit der Teilchenmasse m , welches sich in einem homogenen Gravitationsfeld der Schwerebeschleunigung g befindet, betrachten. Der atmosphärische Druck $P(h)$ in Abhängigkeit von der Höhe h über dem Boden wird dann durch die "barometrische Höhenformel" $P(h) = P_0 \exp(-mgh/k_B T)$ beschrieben, wobei P_0 der Druck am Boden ist. Leite diese Formel auf zwei Arten her:

- a) Stelle die Kräftebilanz an einem Volumenelement der Atmosphäre auf und leite daraus eine Differenzialgleichung für P ab.
- b) Leite die Dichte des Gases als reduzierte Wahrscheinlichkeitsverteilung für den Ort des ersten Teilchens direkt aus der kanonischen Gesamtheit her.
22. Betrachte ein quantenmechanisches System mit zwei stationären Zuständen mit den Energien 0 und ϵ . Der Hamiltonoperator in der Eigenbasis ist also

$$H = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \epsilon \end{pmatrix}$$

- a) Wie lautet der kanonische Dichteoperator?
- b) Berechne die innere Energie E und die Entropie S .
23. **Kurzreichweitige Wechselwirkung**

Für ein klassisches eindimensionales Gas aus N Molekülen auf einer Strecke L ist die kanonische Zustandssumme $Z = Z_k(T, L, N) = \frac{1}{\lambda^N} Q_N$ mit

$$Q_N = \frac{1}{N!} \int_0^L dx_N \int_0^L dx_{N-1} \cdots \int_0^L dx_2 \int_0^L dx_1 e^{-\frac{1}{2}\beta \sum_{ij} v_{ij}} \quad ,$$

mit

$$v_{ij} = v(|x_i - x_j|) \quad .$$

Der Faktor $1/2$ im Exponenten bewirkt, dass bei uneingeschränkter Summation über i, j jede Wechselwirkungsenergie $v_{ij} = v_{ji}$ nur einmal gezählt wird (es sei $v_{ii} = 0$).

- a) Berechne allgemein die Zustandssumme der Druckgesamtheit mittels der Laplace-Transformation $Z(\beta, p, N) = \int_0^\infty dL e^{-\beta p L} Z_k(\beta, L, N)$.
- b) Betrachte nun ein Wechselwirkungspotential mit einem hard-core der Ausdehnung a und einem regulären Anteil im Intervall $a < l < 2a$, also

$$v(l) = \begin{cases} \infty & l < a \\ v_{reg}(l) & a < l < 2a \\ 0 & l > 2a \end{cases}$$

$$\hookrightarrow \tilde{f}(s) = \int_0^\infty dl e^{-sl} f(l) = \int_0^\infty dl e^{-sl - \beta v(l)} = \int_a^{2a} dl e^{-sl - \beta v_{reg}(l)} + \frac{1}{s} e^{-2as} \quad ,$$

speziell mit $v_{reg}(l) = v_0$. Berechne und diskutiere die thermische Zustandsgleichung sowie die Wärmekapazität C_p für $v_0 = 0$ und $v_0 \neq 0$.

24. Van-der-Waals'sche Gleichung

In dieser Aufgabe wollen wir anhand eines Modellsystems wechselwirkender Teilchen nochmals die Van-der-Waals'sche Zustandsgleichung herleiten. Die Paarwechselwirkung bestehe aus einem attraktiven und einem repulsiven Teil. Für die repulsive Wechselwirkung werden die Teilchen als harte Kugeln modelliert. Die attraktive Wechselwirkung ist ein einfaches Kastenpotential. Insgesamt haben wir

$$V(r) = \begin{cases} +\infty & \text{für } 0 \leq r \leq \delta_1 \\ -\epsilon & \text{für } \delta_1 < r \leq \delta_2 \\ 0 & \text{für } r > \delta_2 \end{cases}$$

Zeige mit Hilfe der Virialentwicklung, dass für dieses System im Fall $\beta\epsilon \ll 1$ (schwache attraktive Wechselwirkung) die van-der-Waals'sche Zustandsgleichung folgt. Was ist a und b in diesem Fall?

25. Virialsatz und Adiabaten der idealen Quantengase

Wir betrachten einige Eigenschaften idealer Quantengase, unabhängig davon, ob es sich um Bosonen oder Fermionen handelt.

a) Zeige, dass aus den Formeln für das großkanonische Potential und die Energie

$$\begin{aligned} \Phi &= -pV = \mp \frac{1}{\beta} \sum_{\vec{p}} \ln(1 \pm ze^{-\beta\epsilon_{\vec{p}}}), \\ E &= -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \Big|_{z,V} = \frac{\partial(\beta\Phi)}{\partial \beta} \Big|_{z,V} = \sum_{\vec{p}} \frac{\epsilon_{\vec{p}}}{z^{-1}e^{\beta\epsilon_{\vec{p}}} \pm 1} \end{aligned}$$

die Beziehung $pV = gE$ mit $g = \frac{\nu}{d}$ folgt, wobei d die Raumdimension und ν der Exponent in der Einteilchen-Energie-Impuls-Beziehung $\epsilon(p) = \gamma p^\nu$ ist. (Hinweis: Benutze die Energie-Impuls-Beziehung und ersetze die Summation in d Raumdimensionen durch eine Integration gemäß $\sum_{\vec{p}} f(\epsilon_{\vec{p}}) \leftrightarrow C_d \int dp p^{d-1} f(p^\nu)$. C_d ist ein dimensionsabhängiger Zahlenfaktor.

b) Zeige, dass für isentropische Zustandsänderungen eines idealen Quantengases allgemein die folgenden Adiabatengleichungen gelten:

$$pT^{-(1+\frac{1}{g})} = const, \quad TV^g = const, \quad pV^{1+g} = const.$$

Was folgt in $d = 3$ Raumdimensionen im nichtrelativistischen ($\nu = 2$) bzw. ultrarelativistischen ($\nu = 1$) Grenzfall?

26. Das van-der-Waals Gas am kritischen Punkt

Das van-der-Waals Gas ist definiert durch die thermische Zustandsgleichung

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) \cdot (v - b) = k_B T \quad v = 1/n = V/N, \quad a, b = \text{const} > 0 \quad .$$

Der kritische Punkt ist gegeben durch

$$V_c = 3Nb, \quad p_c = \frac{a}{27b^2}, \quad k_B T_c = \frac{8a}{27b} \quad .$$

- a) Zeige, dass die Zustandsgleichung in den reduzierten Größen $\Phi = V/V_c$, $\Pi = p/p_c$, $\tau = T/T_c$ geschrieben, die Form

$$\left(\Pi + \frac{3}{\Phi^2}\right) \cdot (3\Phi - 1) = 8\tau$$

annimmt. In diesem Sinne sind alle vdW-Gase ähnlich.

- b) Berechnen die isotherme Kompressibilität $\frac{1}{\kappa_T} = -V \frac{\partial p}{\partial V} \Big|_T$, den thermischen Ausdehnungskoeffizient $\alpha = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p$ sowie die Differenz der spezifischen Wärmen $c_p - c_v$ des vdW-Gases in Abhängigkeit von τ und Φ .
- c) Wie verhalten sich die in b) berechneten Größen bei $T \sim T_c$ auf der kritischen Isochoren $\Phi = 1$?
- d) Zeige anhand der Taylorentwicklung von Π an der Stelle $\Phi = \tau = 1$, daß auf der kritischen Isobaren $\Pi = 1$ für die Teilchendichte n gilt: $1 - 3bn = \left(\frac{8}{3T_c}(T - T_c)\right)^{1/3}$.