

Sommersemester 2011

# Theoretische Physik IV

*Thermodynamik und statistische Physik I*

Skriptum zur Vorlesung von **Helmuth Hüffel**  
Umgesetzt in L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X von Horak Johannes  
L<sup>y</sup>X-Version von Bernhard Reiter

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Vorwort</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Thermodynamik</b>	<b>3</b>
2.1	Einleitung . . . . .	3
2.1.1	Grundlegende Begriffe . . . . .	3
2.1.2	Wärme . . . . .	6
2.1.3	Temperaturskala des idealen Gases . . . . .	7
2.2	Der erste Hauptsatz . . . . .	9
2.2.1	Folgerungen des ersten Hauptsatzes . . . . .	11
2.2.2	Anwendungen des ersten Hauptsatzes . . . . .	12
2.3	Der zweite Hauptsatz . . . . .	15
2.3.1	Carnot Maschine . . . . .	16
2.3.2	Absolute Temperaturskala . . . . .	21
2.4	Entropie . . . . .	22
2.4.1	Satz von Clausius . . . . .	22
2.4.2	Zustandsfunktion Entropie . . . . .	25
2.4.3	Folgen des Entropiebegriffes . . . . .	29
2.4.4	Entropie des idealen Gases mit konstantem $C_V$ . . . . .	32
2.4.5	Thermodynamische Potentiale . . . . .	32
2.4.6	Die Legendre Transformation . . . . .	35
2.4.7	Thermodynamische Potentiale und Gleichgewichtsbedingungen . . . . .	39
2.4.8	Additivität, Extensivität, Konkavität der Entropie . . . . .	43
2.4.9	Konkavitäts und Konvexitätseigenschaften der thermodynamischen Potentiale. . . . .	46
2.5	Ideale Gasgemische . . . . .	48
2.5.1	Mischentropie . . . . .	50
2.5.2	Das chemische Potential . . . . .	52
2.5.3	Flüssigkeitsgemische . . . . .	55
2.5.4	Chemische Reaktionen, Massenwirkungsgesetz . . . . .	55
2.6	Phasenübergänge . . . . .	57
2.6.1	Clausius Clapeyron Gleichung . . . . .	59

2.6.2	Van der Waals Gas . . . . .	61
2.6.3	Maxwellsche Konstruktion . . . . .	64
2.6.4	<i>Gibbsche Phasenregel</i> . . . . .	66
2.6.5	Osmose . . . . .	66
2.6.6	Erniedrigung des Dampfdrucks einer Lösung . . . . .	68
2.6.7	Erhöhung des Siedepunktes einer Lösung . . . . .	69
2.7	Der dritte Hauptsatz der Thermodynamik . . . . .	70
2.8	NACHTRAG: Reversible / irreversible Zustandsänderungen und maximale Arbeit	73
<b>3</b>	<b>Kinetische Gastheorie</b>	<b>75</b>
3.1	Boltzmann-Gleichung . . . . .	75
3.2	Gleichgewichtszustand eines verdünnten Gases . . . . .	81
3.2.1	Boltzmannsches H-Theorem . . . . .	81
3.2.2	Maxwell - Boltzmann Geschwindigkeitsverteilung . . . . .	83
3.2.3	Maxwell - Boltzmann Verteilung bei äußerem Kraftfeld . . . . .	87
3.2.4	Thermodynamik eines verdünnten Gases . . . . .	89
3.3	Bemerkungen zum H-Theorem . . . . .	90
3.3.1	Maximales-Entropie Prinzip . . . . .	90
3.3.2	Stabilitätstheorem . . . . .	91
3.3.3	Konvergenz zum Gleichgewicht . . . . .	91
3.3.4	Molekulares Chaos und H-Theorem . . . . .	92
3.4	Transporterscheinungen . . . . .	94
3.4.1	mittlere freie Weglänge . . . . .	94
3.4.2	Erhaltungssätze . . . . .	95
3.4.3	Lokale Maxwell - Boltzmann Verteilung . . . . .	99
3.4.4	Relaxationszeitnäherung . . . . .	102
3.4.5	Chapman-Enskog Entwicklung . . . . .	107
3.5	Boltzmann - Mastergleichung . . . . .	112
3.5.1	Einleitung . . . . .	112
3.5.2	Stochastische Prozesse . . . . .	113
3.5.3	Markov Prozess . . . . .	113
3.5.4	Chapman-Kolmogorow Gleichung . . . . .	113
3.5.5	Differentielle Chapman-Kolmogorow Gleichung . . . . .	114
3.5.6	Kramers-Moyal Entwicklung der Mastergleichung . . . . .	116
3.5.7	Kramers-Moyal - van Kampen Entwicklung der Mastergleichung . . . . .	116
3.5.8	Adiabatischer Kolben, Boltzmann - Mastergleichung . . . . .	120

<b>4</b>	<b>Statistische Mechanik</b>	<b>123</b>
4.1	Klassische statistische Mechanik . . . . .	123
4.1.1	Gesamtheit (Ensemble) . . . . .	123
4.1.2	Postulat gleicher a-priori Wahrscheinlichkeit . . . . .	126
4.1.3	Die mikrokanonische Gesamtheit . . . . .	126
4.1.4	Thermodynamik und mikrokanonische Gesamtheit . . . . .	130
4.1.5	Die kanonische Gesamtheit . . . . .	131
4.1.6	Thermodynamik und kanonische Gesamtheit . . . . .	132
4.1.7	Äquivalenz kanonische / mikrokanonische Gesamtheit . . . . .	134
4.1.8	Die großkanonische Gesamtheit . . . . .	134
4.1.9	Thermodynamik und großkanonische Gesamtheit . . . . .	136
4.1.10	Äquivalenz kanonische / großkanonische Gesamtheit . . . . .	138
4.2	Quantenstatistik . . . . .	138
4.2.1	Die Postulate der Quantenstatistik . . . . .	138
4.2.2	Die Gesamtheiten der Quantenstatistik . . . . .	140
4.2.3	Gibbs'sche Entropie . . . . .	142
4.2.4	Ideale Quantengase in der großkanonischen Gesamtheit . . . . .	143
4.3	Ideales Fermi-Gas . . . . .	145
4.3.1	Ideales Fermi Gas bei hoher Temperatur und niedriger Dichte . . . . .	146
4.3.2	Ideales Fermi Gas bei niedriger Temperatur und hoher Dichte . . . . .	147
4.4	Ideales Bose Gas . . . . .	151
4.4.1	Photonen . . . . .	151
4.4.2	Phononen . . . . .	152
4.4.3	Bose-Einstein Kondensation . . . . .	153

# Kapitel 2

## Thermodynamik

### 2.1 Einleitung

#### 2.1.1 Grundlegende Begriffe

In diesem Abschnitt werden zuerst einige in der Thermodynamik gebräuchliche Begriffe angeführt. Die Thermodynamik ist eine phänomenologische Theorie der Materie und bezieht ihre Konzepte direkt von Experimenten.

- Ein **thermodynamisches System** ist jedes makroskopische System (besteht typischerweise aus  $10^{23}$  Teilchen / *Mol* ).
- Der **thermodynamische Zustand** eines solchen Systems wird durch experimentell definierte **thermodynamische Parameter** festgelegt. Solche Parameter sind zum Beispiel der Druck  $P$ , das Volumen  $V$ , die Temperatur  $T$ , die magnetische Feldstärke  $H$ ...
- **extensive Größe** In diese Kategorie fallen sämtliche Größen, welche proportional zur Substanzmenge im System sind.
- **intensive Größe** Diese ist unabhängig von der Substanzmenge im System.
- Ändert sich ein thermodynamischer Zustand zeitlich nicht (die thermodynamischen Parameter, die den Zustand festlegen, sind zeitlich konstant), befindet sich das System im **thermodynamischen Gleichgewicht**.
- Wir bezeichnen den thermodynamischen Zustand eines Systems im thermodynamischen Gleichgewicht kurz als **Zustand**.
- Im thermodynamischen Gleichgewicht besteht eine Beziehung zwischen den thermodynamischen Parametern, die **Zustandsgleichung** genannt wird. Ein Beispiel für eine mögliche Zustandsgleichung ist

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

durch die eine Fläche, die **Zustandsfläche**, beschrieben wird. Punkte, die auf dieser Fläche liegen, stellen Gleichgewichtszustände dar, siehe dazu auch Abbildung (2.1). Die Vorgabe von  $f$  ist zur Festlegung des thermodynamischen Systems notwendig.

- Eine **thermodynamische Zustandsänderung** ist nur durch eine Änderung der äußeren Bedingungen des Systems möglich, das System ist ja im thermodynamischen Gleichgewicht und ändert sich - alleine von sich aus - nicht. Eine thermodynamische Zustandsänderung kann zum Beispiel durch eine Veränderung des Systemvolumens bewerkstelligt werden.
- Werden die äußeren Bedingungen langsam genug verändert, sodass sich das System näherungsweise immer im Gleichgewicht befindet, so wird dies als **quasistationäre thermodynamische Zustandsänderung** bezeichnet.
- Es wird von einer **reversiblen thermodynamischen Zustandsänderung** gesprochen, wenn bei umgekehrter äußerer Änderung des Systems die umgekehrte Reihenfolge der thermodynamischen Zustandsänderungen auftritt.
- Die Zustandsänderungen können auch als **Kreisprozesse** erfolgen. Dies bedeutet, dass das System nach einer Folge von Zustandsänderungen am Ende wieder den Anfangszustand erreicht.

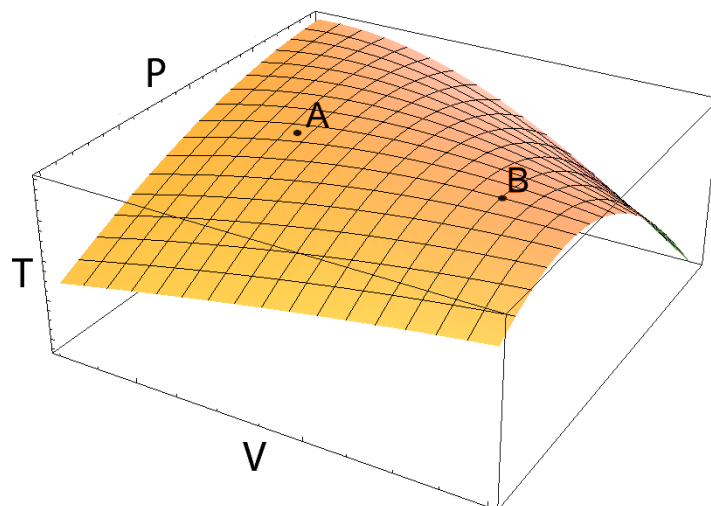
### Bemerkung 2.1 (Reversible Zustandsänderung)

Eine reversible thermodynamische Zustandsänderung  $A \rightarrow B$  kann durch einen stetigen Weg auf der Zustandsfläche angegeben werden, siehe Abbildung (2.2). Insbesondere gibt es für reversible Zustandsänderungen auch infinitesimale Wege!

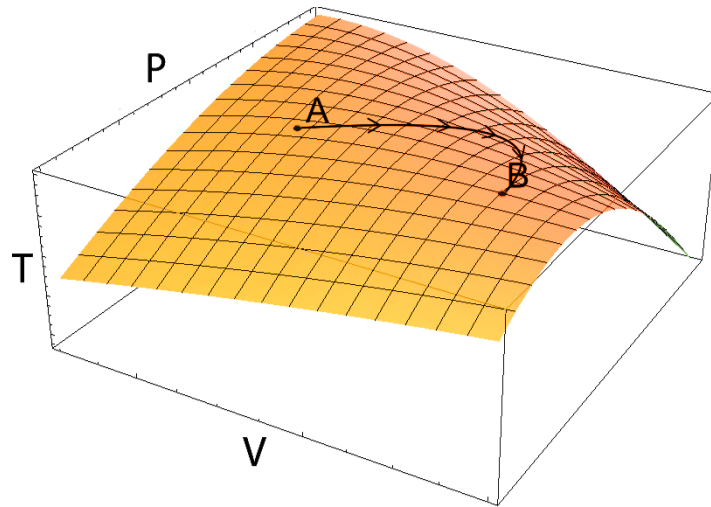
### Bemerkung 2.2 (Irreversible Zustandsänderung)

Irreversible Zustandsänderungen können durch keinen Weg auf der Zustandsfläche angegeben werden, obwohl Anfangs- und Endzustand auf der Zustandsfläche liegen, diese sind ja Gleichgewichtszustände. Nicht notwendigerweise müssen während einer irreversiblen Zustandsänderung der Druck  $P$ , das Volumen  $V$ , oder die Temperatur  $T$  wohldefinierte Werte haben. Im Allgemeinen benötigt man zum Beschreiben irreversibler Prozesse wesentlich mehr als 2 Freiheitsgrade und daher einen höher dimensionalen Raum zur grafischen Darstellung

**Abbildung 2.1:** Beispiel für eine Zustandsgleichung  $f(P, V, T) = 0$ , durch sie wird eine Fläche beschrieben. Punkte, die auf dieser Fläche liegen, stellen Gleichgewichtszustände dar. In dieser Abbildung sind exemplarisch zwei solche Punkte A und B eingezeichnet.



**Abbildung 2.2:** Eine reversible Zustandsänderung  $A \rightarrow B$  kann durch einen stetigen Weg auf der Zustandsgleichungsfläche angegeben werden.



### Definition 2.1 (Mechanische Arbeit $W$ )

Mechanische Arbeit ist die vom System geleistete Arbeit durch Volumsvergrößerung. Bei infinitesimaler reversibler Volumsvergrößerung  $dV$  bei Druck  $P$  und Temperatur  $T$  gilt für die infinitesimale geleistete Arbeit  $dW$

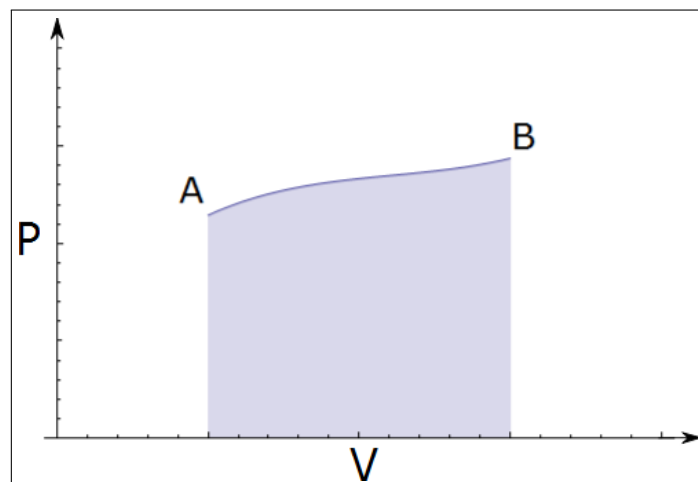
$$dW = PdV \quad (2.1)$$

### Bemerkung 2.3 (Reversible Zustandsänderung und geleistete Arbeit)

Die vom System bei reversiblen Zustandsänderungen geleistete Arbeit

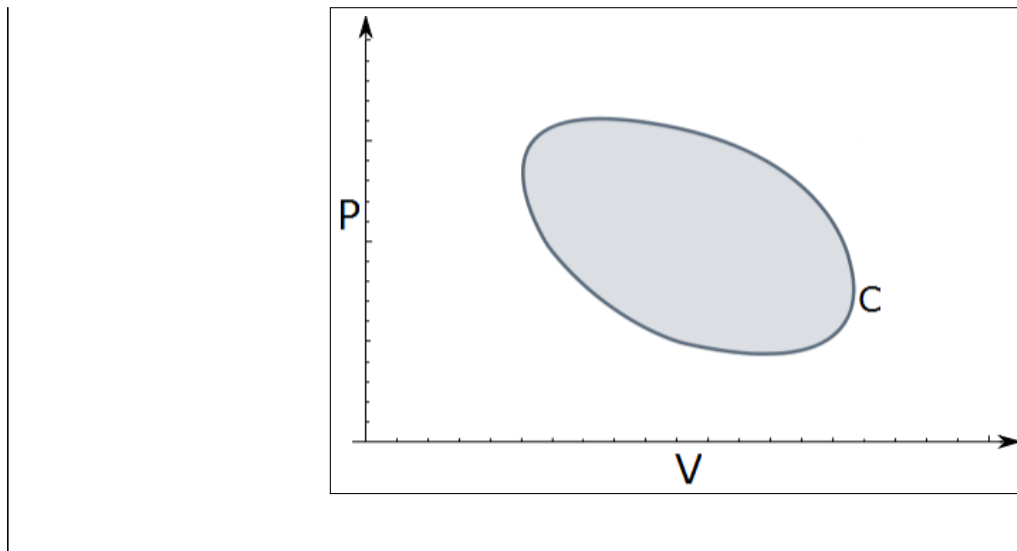
1. entlang eines endlichen Weges  $\implies$  entspricht der Fläche im P-V Diagramm

$$\Delta W = \int_A^B P dV$$



2. entlang eines geschlossenen Weges  $\implies$  entspricht der eingeschlossenen Fläche im P-V Diagramm

$$\Delta W = \oint_C P dV$$



### Bemerkung 2.4 (Irreversible Zustandsänderung und geleistete Arbeit)

Für irreversible Zustandsänderungen ist  $\Delta W$  nicht durch  $\int_A^B dV$  beschreibbar!

### Beispiel 2.1 (Freie Expansion eines Gases ins Vakuum)

Da an der äußeren Umgebung des Systems keine Arbeit geleistet wird (da kein externes Molekül bewegt wird), folgt, dass  $\Delta W = 0$

## 2.1.2 Wärme

### Definition 2.2 (Wärme $Q$ )

Wärme wird vom System aufgenommen, wenn dessen Temperatur steigt, aber dem System keine Arbeit zugeführt wird.

### Definition 2.3 (Wärmekapazität $C$ )

$$\Delta Q = C \Delta T \quad (2.2)$$

$\Delta Q$  entspricht der vom System absorbierten Wärme,  $\Delta T$  der Temperaturänderung des Systems. Die Wärmekapazität  $C$  hängt vom System ab, sie ist notwendig zu dessen vollständiger Beschreibung!

Es wird unterschieden zwischen

$C_V$  Erwärmung bei  $V = \text{konst}$

$C_P$  Erwärmung bei  $P = \text{konst}$



**Definition 2.4** (Weitere Begriffe)

**Wärmereservoir** Darunter wird ein thermodynamisches System verstanden welches so groß ist, dass die Zufuhr oder Entnahme einer endlichen Wärmemenge die Temperatur des Systems nicht ändert.

**thermische Isolierung** Diese liegt vor wenn zwischen System und Umgebung kein Wärmeaustausch stattfindet.

**adiabatische Zustandsänderung** Zustandsänderung eines Systemes in thermischer Isolation.

### 2.1.3 Temperaturskala des idealen Gases

Die Zustandsgleichung eines idealen Gases definiert eine Temperaturskala, die Temperaturskala des idealen Gases genannt wird.

**Definition 2.5** (Das ideale Gas)

Dieses ist ein thermodynamisches System mit der Zustandsgleichung

$$P V = N k T \quad (2.3)$$

**N** Zahl der Moleküle

**k** Boltzmann Konstante  $k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J / K}$

**T** ideale Gas Temperatur in Kelvin - Beachte dazu Abbildung (2.3)

**Definition 2.6** (Äquivalente Form der Zustandsgleichung des idealen Gases)

**Eine** äquivalente Form der Zustandsgleichung des idealen Gases lautet:

$$P V = n R T \quad (2.4)$$

**n** Molzahl, d.h. Anzahl der Mole des Gases

(Das Mol ist die Stoffmenge eines Systems, das aus ebenso vielen Einzelteilchen besteht, wie Atome in 12 Gramm des Nuklids Kohlenstoff-12 ( $^{12}\text{C}$ ) enthalten sind)

**R** Gaskonstante mit dem Wert  $R = 8.314 \text{ J / (K mol)}$ .

Diese Form der Gleichung setzt die Existenz von Atomen nicht voraus,  $n$  stellt eine chemische Eigenschaft des Edelgases dar.

Es gilt:

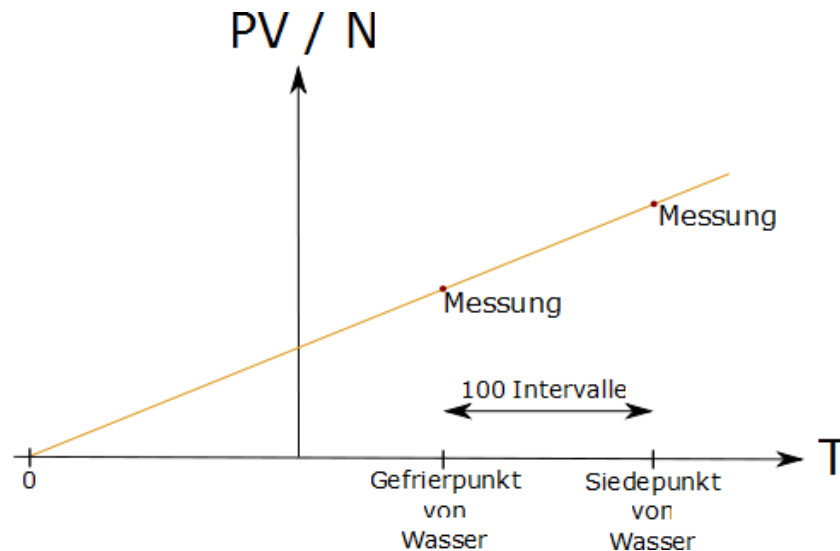
$$N k = n R$$

wobei  $\frac{R}{k} = 6.022 \cdot 10^{23}$  mit der Einheit *Zahl Atome / Mol* der Avogadrozahl entspricht.

Um die Temperaturskala des idealen Gases zu konstruieren, misst man  $\frac{PV}{N}$  eines idealen Gases am Siedepunkt und am Gefrierpunkt des Wassers. Man trägt diese Punkte auf und verbindet sie durch eine Gerade, siehe Abbildung (2.3). Der Schnittpunkt dieser Geraden mit der Abszisse wird als Nullpunkt der Skala gewählt. Die Intervalle der Temperaturskala werden so gewählt, dass der Abstand zwischen Gefrierpunkt und Siedepunkt in 100 gleiche Teile zerfällt. Die resultierende Skala ist die KELVIN Skala ( $^{\circ}\text{K}$ ).

Wie wird die Temperatur eines Körpers gemessen? Der zu messende Körper wird in thermischen Kontakt mit dem obigen idealen Gas gebracht. Es werden  $\frac{PV}{N}$  bestimmt, und die Temperatur  $T$  des Gases (= Temperatur des Körpers) mittels der Abbildung (2.3) abgelesen.

**Abbildung 2.3:** Die ideale Gastemperatur - linearer Abhängigkeit der Temperatur  $T$  von  $PV$ . Siehe dazu Definition (2.3)



## 2.2 Der erste Hauptsatz

Wir betrachten die Hauptsätze der Thermodynamik als mathematische Axiome (die mathematische Modelle definieren) und werden rigorose Konsequenzen aus diesen Axiomen ableiten. Diese mathematischen Modelle entsprechen nicht völlig der realen physikalischen Welt, da die Atomstruktur der Materie nicht erfasst wird; im makroskopischen Bereich jedoch führen sie zu präzisen und weitreichenden Folgerungen. Der Zusammenhang zwischen den Hauptsätzen der Thermodynamik und den molekularen Gesetzen wird später in der kinetischen Gastheorie näher besprochen.

### Definition 2.7 (Erster Hauptsatz der Thermodynamik)

- Wir betrachten eine *beliebige* (reversible oder irreversible) thermodynamische Zustandsänderung, dabei seien  $\Delta Q$  die Nettowärmemenge, die vom System absorbiert wird und  $\Delta W$  die Nettoarbeitsmenge, die vom System geleistet wird. Der erste Hauptsatz der Thermodynamik besagt:
  - die durch  $\Delta U := \Delta Q - \Delta W$  definierte Größe ist gleich *für alle* thermodynamischen Zustandsänderungen, die von dem gegebenen Anfangs- zu dem gegebenen Endzustand führen.
- Für *reversible* Zustandsänderungen gilt überdies (die folgenden Punkte sind zueinander äquivalent):
  - für infinitesimale Zustandsänderungen ist  $dU := dQ - dW$  ein *totales* (auch als *exakt* bezeichnetes) Differential auf der Zustandsfläche. Das bedeutet, dass eine Funktion  $U$  auf der Zustandsfläche existiert, deren Differential  $dU$  ist. Wir nennen  $U$  *Zustandsfunktion* „**Innere Energie**“.
  - $\int_A^B dU$  ist unabhängig vom Integrationsweg auf der Zustandsfläche und ist nur vom Anfangs- und Endpunkt abhängig.
  - für jeden geschlossenen Weg auf der Zustandsfläche ist  $\oint dU = 0$

### Definition 2.8 (exakte, geschlossene Differentialformen)

Seien  $\omega$  und  $\eta$  Differentialformen,  $d$  bezeichne die äußere Ableitung.  $\omega$  heißt *exakt*, wenn

$$\omega = d\eta$$

$\omega$  heißt *geschlossen*, wenn

$$d\omega = 0$$

### Beispiel 2.2 (exakte 1-Form auf $\mathbf{R}^2$ , Integrabilitätsbedingung)

Ist  $\omega$  eine exakte 1-Form auf  $\mathbf{R}^2$

$$\omega = g(x_1, x_2)dx_1 + h(x_1, x_2)dx_2 \quad (2.5)$$

so ist die sogenannte Integrabilitätsbedingung erfüllt

$$\left(\frac{\partial g(x_1, x_2)}{\partial x_2}\right)_{x_1} = \left(\frac{\partial h(x_1, x_2)}{\partial x_1}\right)_{x_2} \quad (2.6)$$

**Beweis:** Für eine exakte 1-Form  $\omega$  auf  $\mathbf{R}^2$  ist die zugehörige Differentialform  $\eta$  eine gewöhnliche Funktion  $\eta(x_1, x_2)$ , deren äußere Ableitung

$$d\eta = \left(\frac{\partial \eta(x_1, x_2)}{\partial x_1}\right)_{x_2} dx_1 + \left(\frac{\partial \eta(x_1, x_2)}{\partial x_2}\right)_{x_1} dx_2 \quad (2.7)$$

ergibt. Identifizierung von (2.5) und (2.7) sowie Vertauschbarkeit der zweifachen partiellen Ableitungen führt zur Integrabilitätsbedingung (2.6). ■

### Bemerkung 2.5 (exakt $\iff$ geschlossen)

Es sei  $O \subset \mathbf{R}^n$  ein offenes und *einfach zusammenhängendes* Gebiet, dann ist auf  $O$  jede geschlossene 1-Form auch exakt (Beweis mittels Satz von Stokes).

### Definition 2.9 (integrierender Faktor)

Es sei  $O \subset \mathbf{R}^n$  ein offenes Gebiet. Eine Funktion  $g$  in  $O$ , mit  $g(x) \neq 0$  für alle  $x \in O$  ist ein integrierender Faktor der 1-Form  $\omega$ , falls  $g\omega$  exakt ist, d.h. wenn gilt

$$g\omega = df$$

für eine Funktion  $f$ .

### Bemerkung 2.6 (Exaktheit von $dU$ , Nicht-Exaktheit von $dQ$ oder $dW$ )

- Aufgrund des ersten Hauptsatzes ist  $dU$  eine exakte 1-Form,  $dQ$  oder  $dW$  sind für sich alleine betrachtet jedoch im Allgemeinen **nicht** exakt!
- Es gibt im Allgemeinen auf der Zustandsfläche **keine** Funktion  $Q$ , deren Differential  $dQ$  wäre, ebenso **keine** Funktion  $W$ , deren Differential  $dW$  wäre! In historisch bedingter unglücklicher Notation verwenden auch wir symbolisch  $dQ$  und  $dW$  als Namen für spezielle 1-Formen.
- Es wird sich später im Rahmen des zweiten Hauptsatzes zeigen, dass die dem System *reversibel* zugeführte infinitesimale Wärmemenge  $dQ$  durch eine 1-Form beschrieben wird, die nicht exakt ist, aber einen integrierenden Faktor  $\frac{1}{T}$  besitzt.

$$\frac{1}{T} dQ = dS$$

$S$  bezeichnet die Zustandsfunktion Entropie.

### 2.2.1 Folgerungen des ersten Hauptsatzes

Wir betrachten in diesem Abschnitt infinitesimale *reversible* Zustandsänderungen. Sei ein System durch  $P, V, T$  beschrieben. Aufgrund der Zustandsgleichung  $f(P, V, T) = 0$  sind je zwei dieser Variablen unabhängig.

- Wir betrachten zuerst  $U = U(P, V)$

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial P} \right)_V dP + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_P dV$$

Damit ist die absorbierte Wärme eines Systems bei infinitesimaler *reversibler* Volumsänderung

$$\begin{aligned} dQ &= dU + \underbrace{dW}_{PdV} \\ &= \left( \frac{\partial U}{\partial P} \right)_V dP + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_P + P \right] dV \end{aligned}$$

- Nun betrachten wir  $U = U(P, T)$

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial P} \right)_T dP + \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_P dT$$

$$\begin{aligned} dQ &= \left( \frac{\partial U}{\partial P} \right)_T dP + \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_P dT + P \left[ \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP + \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT \right] \\ &= \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dT + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial P} \right)_T + P \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \right] dP \end{aligned}$$

Mit

#### Definition 2.10 (Enthalpie)

$$H = U + PV$$

schreiben wir

$$\Rightarrow C_P = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_P = \left( \frac{\partial(\overbrace{U + PV}^{\text{Enthalpie } H})}{\partial T} \right)_P = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad (2.8)$$

sowie

$$dQ = C_P dT + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial P} \right)_T + P \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \right] dP \quad (2.9)$$

- schließlich sei  $U = U(V, T)$

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

Die absorbierte Wärme des Systems ist nun

$$dQ = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] dV$$

sodass

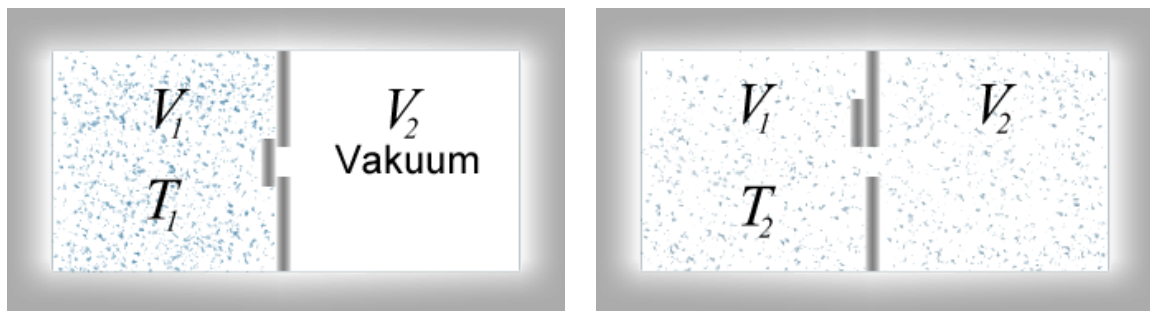
$$\Rightarrow C_V = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (2.10)$$

sowie

$$dQ = C_V dT + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] dV \quad (2.11)$$

## 2.2.2 Anwendungen des ersten Hauptsatzes

**Beispiel 2.3** (Joulesches Expansionsexperiment, innere Energie des idealen Gases)



(a) vorher

(b) nachher

- Ein ideales Gas der Temperatur  $T_1$  befindet sich in einem Teilvolumen  $V_1$  eines thermisch isolierten Behälters, während im anderen Teil von Volumen  $V_2$  ein Vakuum vorherrscht.
- Nach dem Öffnen der Trennwand verteilt sich das ideale Gas gleichmäßig im gesamten Behälter mit Volumen  $V_1 + V_2$ .

Experimentell zeigt sich, dass nach der Ausdehnung des Gases die Temperatur des Gases unverändert bleibt:  $T_1 = T_2 = T$ .

Es gilt  $\Delta Q = 0$ , da Temperatur unverändert blieb. Wir wissen bereits (siehe Beispiel 2.1), dass das System keine Arbeit verrichtet hat, also ist  $\Delta W = 0$ . Mit dem ersten Hauptsatz folgt somit

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta W = 0$$

Wir wählen  $V$  und  $T$  als unabhängige Variablen, es muss also gelten (beachte  $T_1 = T_2$ )

$$U(V_1, T) = U(V_1 + V_2, T) \quad \Rightarrow \quad U = U(T)$$

Durch Gleichung (2.10) erhalten wir, dass

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

Angenommen  $C_V$  ist konstant (dies gilt bei experimenteller Beobachtung z.B. für einatomige ideale Gase), so ist

### Die innere Energie eines idealen Gases

$$U = C_V \cdot T \quad (2.12)$$

Wir haben in 2.12 eine additive Konstante willkürlich gleich Null gesetzt.

Betrachten wir nun die Enthalpie (siehe 2.10)

$$H = U(T) + PV = (C_V + Nk)T$$

$$C_P = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \frac{dH}{dT} = C_V + Nk$$

$$C_P - C_V = Nk \quad \Rightarrow \quad C_P > C_V$$

Da die Temperaturänderung des Gases umgekehrt proportional zur Wärmekapazität ist, gelingt es also rascher ein ideales Gas bei konstantem Volumen zu erwärmen, als bei konstantem Druck!

### Beispiel 2.4 (Gleichung für *reversible* adiabatische Zustandsänderungen des idealen Gases)

Wir wissen bereits allgemein, dass (siehe 2.11 und 2.9)

$$dQ = C_V dT + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] dV \quad (2.13)$$

$$dQ = C_P dT + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial P} \right)_T + P \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \right] dP \quad (2.14)$$

Für eine Adiabate gilt  $dQ = 0$  und, da ein ideales Gas betrachtet wird (siehe Gleichung 2.12),

$$\frac{\partial U}{\partial V} = \frac{\partial U}{\partial P} = 0$$

In Gleichung 2.14 ist jedoch noch ein unbekannter Term:

$$\left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = ?$$

Verwenden Zustandsgleichung 2.3 des idealen Gases

$$PV = nRT \quad \Rightarrow \quad V = \frac{nRT}{P}$$

damit ergibt sich, dass

$$\left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = nRT \left( -\frac{1}{P^2} \right) = -\frac{V}{P}$$

All dies wird nun in die Gleichungen 2.13 bzw. 2.14 eingesetzt:

$$0 = C_V dT + P dV$$

$$0 = C_P dT - V dP$$

Wir definieren nun

$$\gamma \equiv \frac{C_P}{C_V}$$

und erhalten

$$\begin{aligned}\gamma &= -\frac{V}{P} \frac{dP}{dV} \\ \Rightarrow \frac{dP}{P} &= -\gamma \frac{dV}{V}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\ln P &= -\gamma \ln V + \textit{konst} \\ P &= \textit{konst} V^{-\gamma}\end{aligned}$$

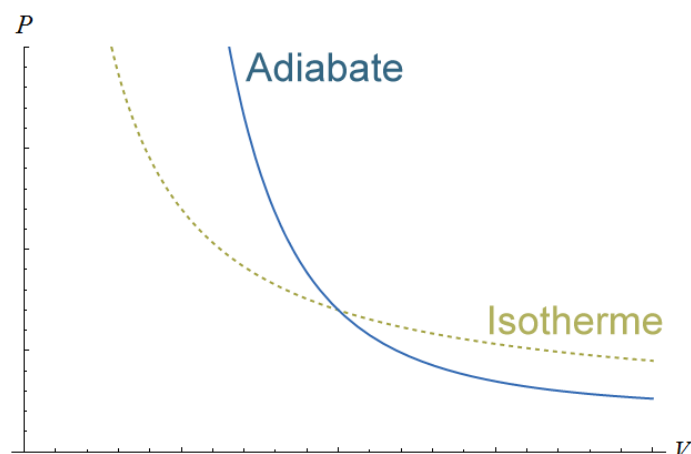
Somit lautet die

**Adiabatengleichung für ein ideales Gas**

$$P V^\gamma = \textit{konst} \quad \text{mit } \gamma > 1 \quad (2.15)$$

Im  $P, V$ -Diagramm sind Adiabaten immer steiler als Isothermen, da  $\gamma > 1$ , siehe Abbildung 2.4.

**Abbildung 2.4:** Adiabaten und Isothermen





## 2.3 Der zweite Hauptsatz

Der zweite Hauptsatz wird durch zwei äquivalente Aussagen gebildet:

### Definition 2.11 (Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik)

- Kelvin (K) Es gibt keine thermodynamischen Zustandsänderung, deren *einzig*e Wirkung darin besteht, dass eine Wärmemenge einem Wärmespeicher entzogen und vollständig in Arbeit umgesetzt wird.
- Clausius(C) Es gibt keine thermodynamische Zustandsänderung, deren *einzig*e Wirkung darin besteht, dass eine Wärmemenge einem kälteren Wärmespeicher entzogen und an einen wärmeren abgegeben wird.

### Bemerkung 2.7 (Zweiter Hauptsatz)

*Einzig*e Wirkung ist wesentlich! Betrachte ideales Gas bei isothermer reversibler Ausdehnung:

$$\Delta U = 0 \quad (\text{weil } \Delta T = 0)$$

$$\Rightarrow \Delta W = \Delta Q \quad (\text{aufgrund des ersten Hauptsatzes})$$

Es entspricht also die geleistete Arbeit der absorbierten Wärme. Es liegt jedoch kein Widerspruch zu Kelvin vor, da  $\Delta V \neq 0$  !

Im Folgenden wird die Äquivalenz von (K) und (C) gezeigt. Für den Beweis wird der Begriff der *Maschine* benötigt:

### Definition 2.12 (Maschine)

Eine Maschine ist ein thermodynamisches System, das einen Kreisprozess durchläuft und

- von einem Wärmereservoir der Temperatur  $T_2$  die Wärme  $Q_2$  absorbiert
- an ein Wärmereservoir der Temperatur  $T_1$ , wobei  $T_1 < T_2$ , die Wärme  $Q_1 > 0$  abgibt, wobei  $Q_2 > Q_1$  ist.
- die Arbeit  $\Delta W > 0$  leistet.

Da der Anfangszustand dem Endzustand entspricht, gilt

$$\Delta U = 0$$

und

$$\Delta W = \Delta Q = Q_2 - Q_1 > 0$$

### Bemerkung 2.8 (Existenz einer Maschine)

Es gibt tatsächlich Maschinen, die obige Eigenschaften erfüllen, siehe z.B. die Carnot Maschine im nächsten Unterabschnitt.

**Satz 2.1** (Äquivalenz (K) und (C))

Die Aussagen von Kelvin und Clausius sind zueinander äquivalent.

**Beweis:** Wir betrachten 2 Wärmereservoirs jeweils mit der Temperatur  $T_1$  bzw.  $T_2$ . Weiters sei  $T_2 > T_1$ . Die Äquivalenz von (K) und (C) wird *indirekt* bewiesen.

- (i) (K) falsch  $\Rightarrow$  (C) falsch Wenn (K) falsch ist können wir vom Wärmereservoir mit  $T_1$  Wärme extrahieren und vollständig in Arbeit umwandeln. Diese Arbeit kann nun wiederum vollständig in Wärme umgewandelt werden - zum Beispiel mit Hilfe eines Quirls - und an das Reservoir mit Temperatur  $T_2$  abgegeben werden. Somit ist (C) falsch.
- (ii) (C) falsch  $\Rightarrow$  (K) falsch Wenn (C) falsch ist, ist es möglich eine Wärmemenge  $Q_2$  vom Reservoir  $T_1$  zu entnehmen und am Reservoir  $T_2$  mit  $T_2 > T_1$  abzugeben. Danach lassen wir eine spezielle Maschine einen Zyklus lang arbeiten: Die Maschine wird so eingerichtet, dass genau  $Q_2$  vom Reservoir der Temperatur  $T_2$  entnommen wird, irgendein  $Q_1 > 0$  mit  $Q_2 > Q_1$  ans Reservoir der Temperatur  $T_1$  abgegeben wird und Arbeit  $\Delta W > 0$  geleistet wird.

**Endergebnis:**  $\Delta Q = Q_2 - Q_1 > 0$  wurde vom Reservoir der Temperatur  $T_1$  entnommen und die Arbeit  $\Delta W = Q_2 - Q_1 > 0$  geleistet.  $\Rightarrow$  (K) falsch. ■

### 2.3.1 Carnot Maschine

Die Carnot Maschine ist eine Maschine im Sinne von Definition 2.12, die eine spezielle reversible Zustandsänderung gemäß der Abbildung 2.5 durchläuft: Isotherme Expansion unter Aufnahme der Wärmemenge  $Q_2$ , adiabatische Expansion, isotherme Kompression bei Abgabe der Wärmemenge  $Q_2$  sowie adiabatische Kompression. Wie wir zeigen werden ist sie der effizienteste Kreisprozess, welcher eine gegebene thermische Energie in Arbeit umwandelt, oder durch Arbeit eine Temperaturdifferenz zwischen zwei Wärmereservoirs herstellt.

Eine Carnot Maschine kann auch mittels einer symbolischen Darstellung angegeben werden, siehe dazu Abbildung 2.6.

**Definition 2.13** (Thermischer Wirkungsgrad)

Der thermische Wirkungsgrad einer Carnot Maschine wird definiert als das Verhältnis von geleisteter Arbeit und absorbierte Wärme.

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{\Delta W}{Q_2} = \frac{\text{geleistete Arbeit}}{\text{absorbierte Wärme}} \\ &= \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} \end{aligned}$$

Abbildung 2.5: P-V Diagramm einer Carnot Maschine

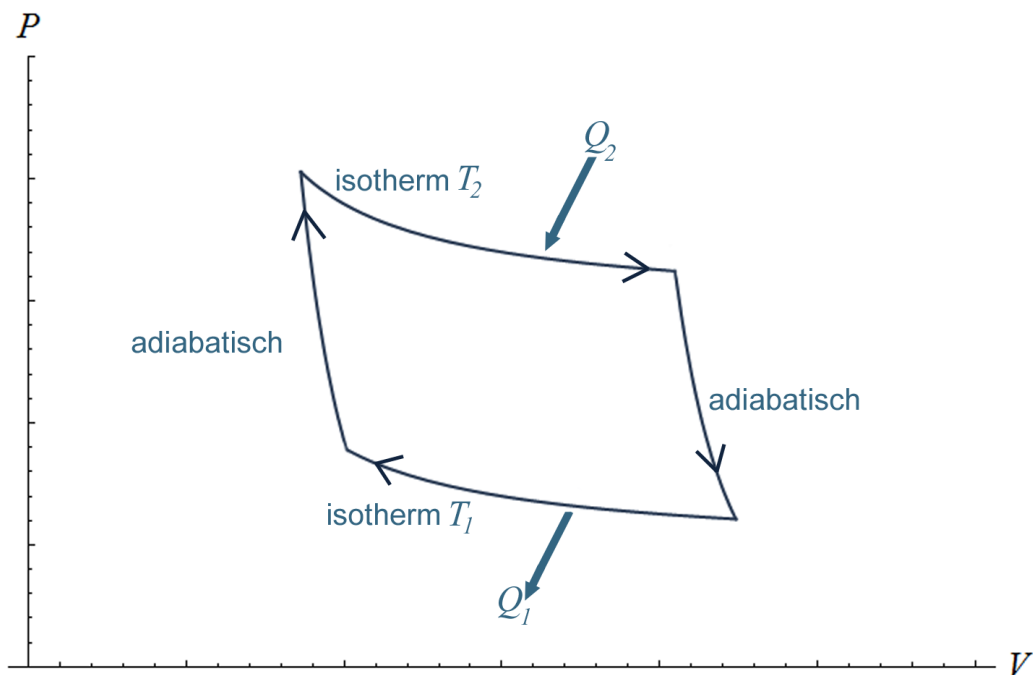
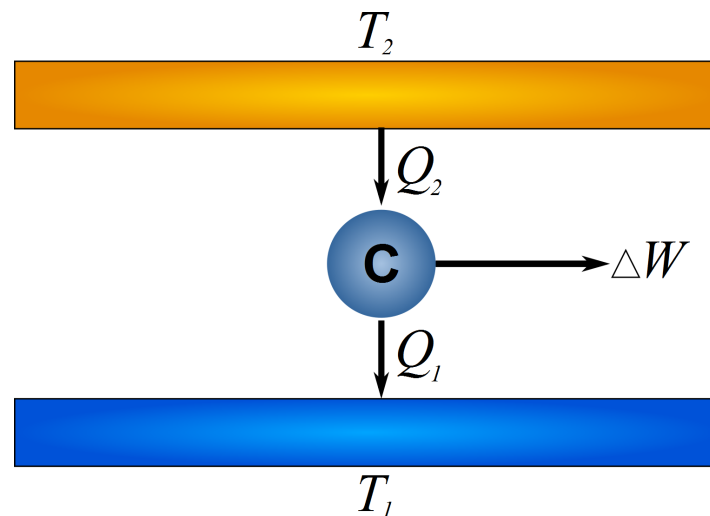


Abbildung 2.6: Symbolische Darstellung einer Carnot Maschine

**Korollar 2.1** (Carnot Maschine mit  $\Delta W > 0$ )

Wenn  $\Delta W > 0$  folgt für eine Carnot Maschine, dass  $Q_1 > 0$  und  $Q_2 > 0$ .

(i)  $Q_1 = 0 \Rightarrow \Delta W = Q_2 > 0$ , dies verletzt (K)

(ii)  $Q_1 < 0$  Die Maschine nimmt Wärmemenge  $Q_2$  von Reservoir  $T_2$  sowie  $(-Q_1)$  von Reservoir  $T_1$  auf und wandelt dies in Arbeit um:  $\Delta W = Q_2 - Q_1$ . Diese kann vollständig in Wärme umgewandelt werden und Reservoir  $T_2$  zugeführt werden. Insgesamt gibt es Übertragung von  $(-Q_1)$  von Reservoir  $T_1$  nach Reservoir  $T_2$ .

$\Rightarrow$  (C) verletzt! Somit gilt

(iii)  $Q_1 > 0$  Da laut Voraussetzungen  $0 < \Delta W = Q_2 - Q_1 \Rightarrow Q_2 > Q_1 > 0$ .

**Korollar 2.2** (Carnot Maschine mit  $\Delta W < 0$ )

Auf analoge Weise können wir zeigen, dass im Falle von  $\Delta W < 0 \implies Q_1 < 0$  und  $Q_2 < Q_1 < 0$ . In diesem Fall arbeitet die Carnot Maschine in umgekehrter Richtung und wird zur „Kühlmaschine“.

**Korollar 2.3** (Carnot Maschine mit  $\Delta W = 0$ )

Wenn  $\Delta W = 0$  verschwindet der thermische Wirkungsgrad  $\eta = 0$  und somit  $Q_2 = Q_1$ . Erneut finden wir  $\implies Q_1 > 0$  sowie  $Q_2 > 0$

Insgesamt folgt:

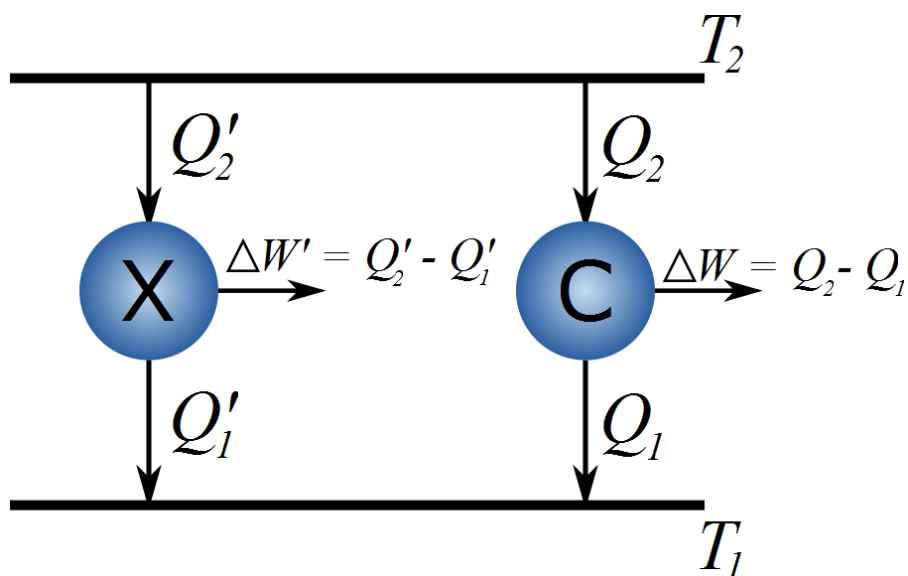
**Wirkungsgrad der Carnotmaschine**

$$0 \leq \eta < 1 \quad (2.16)$$

**Satz 2.2** (Carnot Theorem)

- (i) Keine Maschine ist effizienter als eine Carnot Maschine
- (ii) Jede Carnotmaschine hat den gleichen Wirkungsgrad  $\eta$ , insbesondere ist dieser unabhängig von der Substanz des Arbeitsmittels der Carnot Maschine.

Abbildung 2.7: beliebige Maschine X und Carnot Maschine C.

**Beweis Carnot Theorem (i) :**

Gegeben seien zwei Wärmereservoirs mit Temperatur  $T_1$  und  $T_2$ , Abbildung 2.7 skizziert den

Aufbau: Eine beliebige Maschine wird durch  $X$  dargestellt, während  $C$  eine Carnot Maschine ist. Erstere wird durch  $Q'_1$  und  $Q'_2$  festgelegt, zweite durch  $Q_1$  und  $Q_2$ .

Wir wählen  $Q'_2 = Q_2$  und lassen die Carnotmaschine in Kühlefunktion arbeiten, sodass insgesamt am Reservoir der Temperatur  $T_2$  kein Wärmefluss stattfindet. Mit

$$\Delta W' = Q'_2 - Q'_1 = Q_2 - Q'_1, \quad \Delta W = Q_2 - Q_1$$

haben wir somit

$$\Delta W_{tot} = \Delta W' - \Delta W = -Q'_1 + Q_1$$

Damit (K) nicht verletzt wird, muss gelten:  $\Delta W_{tot} \leq 0 \Rightarrow$

$$\begin{aligned} -Q'_1 + Q_1 &\leq 0 \\ Q'_1 &\geq Q_1 && / \frac{1}{Q'_2} \\ \frac{Q'_1}{Q'_2} &\geq \frac{Q_1}{Q_2} = \frac{Q_1}{Q_2} \\ 1 - \frac{Q'_1}{Q'_2} &\leq 1 - \frac{Q_1}{Q_2} \end{aligned}$$

Damit kann nun auf Definition 2.13 (Wirkungsgrad) zurückgegriffen werden, und es folgt, dass

$$\eta_X \leq \eta_C \tag{2.17}$$

Keine Maschine ist effizienter als eine Carnot Maschine! ■

**Beweis Carnot Theorem (ii):** Nun wird der Fall betrachtet, in dem auch  $X$  eine Carnot Maschine ist, welche wir mit  $\tilde{C}$  bezeichnen. Wir wissen vom ersten Teil des Carnot Theorems bereits, dass

$$\eta_C \geq \eta_{\tilde{C}}$$

Da nun beide Maschinen Carnot Maschinen sind, gilt ebenso (wir beginnen in der Herleitung mit Carnot Maschine  $\tilde{C}$ )

$$\eta_{\tilde{C}} \geq \eta_C$$

und somit ist gezeigt, dass sämtliche Carnotmaschinen den gleichen Wirkungsgrad haben:

$$\eta_C = \eta_{\tilde{C}}$$

Da sämtliche Carnot Maschinen gleichen Wirkungsgrad haben, ist dieser Wirkungsgrad insbesondere unabhängig von der Substanz des Arbeitsmittels der Carnotmaschine. ■

### Bemerkung 2.9 (Wärmeaustausch bei unterschiedlichen Temperaturen)

Wir haben in diesem Abschnitt Kreisprozesse betrachtet, bei denen der Wärmeaustausch ausschließlich bei der Maximal- und Minimaltemperatur stattfindet. In diesem Fall ist *jede reversibel* laufende Maschine eine Carnot Maschine und der Wirkungsgrad jeder irreversibel laufenden Maschine ist kleiner als der einer reversibel laufenden.

Wir werden in Kürze allgemein zeigen (benötigen dazu jedoch die Clausius'sche Ungleichung bzw. den Begriff ENTROPIE), dass alle Maschinen, bei denen der Wärmeaustausch bei beliebigen unterschiedlichen Temperaturen (jedoch innerhalb der Maximal- und Mini-



und durch Einsetzen von Gleichung 2.3 ergibt sich

$$\begin{aligned} T_2 V_b^{\gamma-1} &= T_1 V_c^{\gamma-1} \\ T_2 V_a^{\gamma-1} &= T_1 V_d^{\gamma-1} \end{aligned}$$

Abschließend werden diese beiden Gleichungen noch dividiert

$$\left(\frac{V_b}{V_a}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_c}{V_d}\right)^{\gamma-1}$$

und wir erhalten:

$$\frac{V_b}{V_a} = \frac{V_c}{V_d} \quad (2.21)$$

Nun werden die gewonnenen Erkenntnisse verwertet, es ist

$$\Delta W = \Delta W_{ab} + \Delta W_{bc} + \Delta W_{cd} + \Delta W_{da}$$

und mittels der Gleichung 2.20 und im nächsten Schritt Gleichung 2.21 folgt

$$\begin{aligned} \Delta W &= n R \left( T_2 \ln \frac{V_b}{V_a} + T_1 \ln \frac{V_d}{V_c} \right) \\ &= n R (T_2 - T_1) \ln \frac{V_b}{V_a} \end{aligned}$$

Auf Isotherme bei Reservoir  $T_2$ :

$$\begin{aligned} \Delta U &= 0 = Q_2 - \Delta W_{ab} \\ \eta &= \frac{\Delta W}{Q_2} = \frac{\Delta W}{\Delta W_{ab}} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \end{aligned}$$

und somit

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad (2.22)$$

**Bemerkung 2.10** (allgemeine Gültigkeit von  $\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2}$ )

Wir haben den Wirkungsgrad  $\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2}$  der Carnot Maschine für ein ideales Gas berechnet, wegen des zweiten Carnot Theorems ist dies aber das allgemeine Resultat.

## 2.3.2 Absolute Temperaturskala

Da der Wirkungsgrad  $\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2}$  der Carnot Maschine unabhängig vom verwendeten Material ist, erhält die bislang verwendete Gastemperatur  $T$  eine allgemeinere Bedeutung. Wir bezeichnen die nun über den Wirkungsgrad  $\eta$  definierte Temperaturskala als *absolute* Temperaturskala. Die so definierte *absolute* Temperatur ist mit der bisherigen Gastemperatur identisch; neu ist aber die Erkenntnis, dass wegen  $\eta > 0$  der *absolute Nullpunkt* nur als Grenzwert möglich ist.

## 2.4 Entropie

Der zweite Hauptsatz erlaubt es eine neue Zustandsfunktion - die *Entropie* - zu definieren. Dafür wird jedoch zunächst der Satz von Clausius benötigt.

### 2.4.1 Satz von Clausius

#### Satz 2.3 (Satz von Clausius)

Für einen beliebigen Kreisprozess, bei dem die Temperatur durchgehend definiert ist, gilt bei Integration über einen vollen Zyklus

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad (2.23)$$

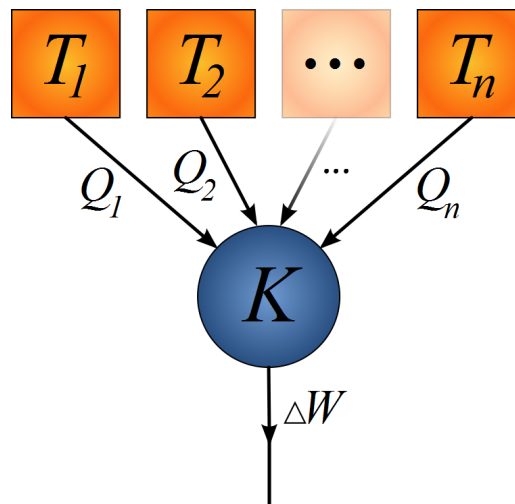
Das Gleichheitszeichen gilt, wenn der Kreisprozess reversibel ist.

**Beweis Satz von Clausius:** Der Kreisprozess  $K$  wird während der Zustandsänderung nacheinander mit Wärmespeichern der Temperaturen  $T_1, T_2, \dots, T_n$  in Kontakt gebracht, wo jeweils die Wärme  $Q_i$  aufgenommen wird, siehe dazu Abbildung 2.8. Wir zeigen:

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

Der Satz folgt schließlich für  $n \rightarrow \infty$

**Abbildung 2.8:** Kreisprozess der nacheinander mit Wärmespeichern der Temperaturen  $T_1, T_2, \dots, T_n$  in Verbindung gebracht wird und dabei die Wärme  $Q_i$  aufnimmt.



Wir wenden einen Trick an und fügen spezielle Carnot-Maschinen  $C_n$  sowie einen Wärmespeicher der Temperatur  $T_0$  hinzu, dies ist in Abbildung 2.9 dargestellt. Nach einem Zyklus des zusammengesetzten Prozesses wird die Wärme

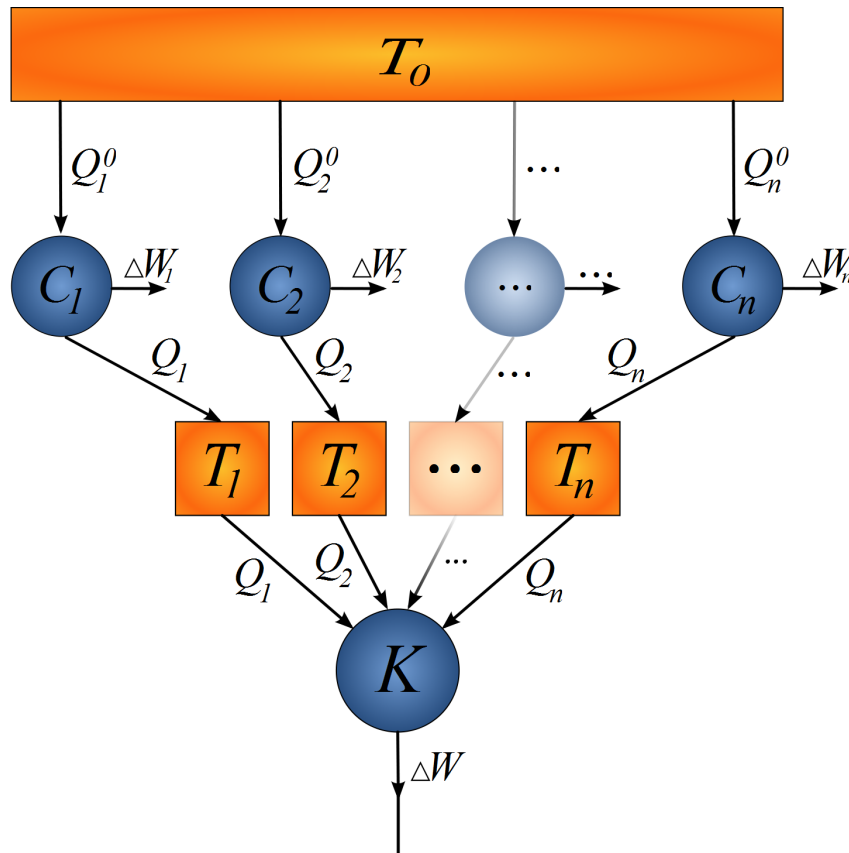
$$Q_0 = \sum_{i=1}^n Q_i^0$$

abgeführt, und Arbeit

$$\Delta W_0 = \Delta W + \sum_{i=1}^n \Delta W_i$$



**Abbildung 2.9:** Der selbe Kreisprozess wie in Abbildung 2.8 jedoch um  $n$  Carnot-Maschinen  $C_n$  sowie ein Wärmereservoir mit der Temperatur  $T_0$  erweitert



verrichtet. Um (K) nicht zu verletzen muss  $Q_0 \leq 0$  sein, d.h. die Arbeit in Wärme umgewandelt werden.

$$\Rightarrow \sum_{i=1}^n Q_i^0 \leq 0$$

Für Carnot Maschinen  $C_i$  gilt

$$\frac{Q_i^0}{Q_i} = \frac{T_0}{T_i}, \quad T_0 > 0$$

und somit

$$T_0 \cdot \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

und

$$\boxed{\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0}$$

Ist K **reversibel**, so können wir die Maschine umgekehrt laufen lassen

$$Q_i \Rightarrow -Q_i$$

$$\sum_{i=1}^n \frac{-Q_i}{T_i} \leq 0$$

also

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} = 0$$

$$\Rightarrow \oint \frac{dQ}{T} = 0$$

■

**Bemerkung 2.11** (Unabhängigkeit vom Integrationsweg)

Für reversible Zustandsänderungen ist  $\int_A^B \frac{dQ}{T}$  vom Integrationsweg unabhängig.

**Beispiel 2.6** (Wirkungsgrad allgemeiner Kreisprozesse)

Wir betrachten nun einen allgemeinen Kreisprozess  $Y$ , bei dem Wärmeaustausch mit der Umgebung bei unterschiedlichen Temperaturen stattfinden kann, nicht notwendigerweise nur bei der Maximal- und Minimaltemperatur. Wir zeigen, dass der Wirkungsgrad  $\eta_Y$  die Ungleichung

$$\eta_Y \leq \eta = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

erfüllt, wo  $\eta$  der Wirkungsgrad eines zwischen den Extremaltemperaturen operierenden Carnot-Prozesses ist.

Wir zerlegen den Prozess in Abschnitte mit Wärmezufuhr  $Q_2 = \int_{Wärmezufuhr} dQ$  und Wärmeabgabe  $Q_1 = \int_{Wärmeabgabe} dQ$  und lassen auch irreversible Prozessführung zu

$$\Delta W = \Delta Q = \int_{Wärmezufuhr} dQ - \int_{Wärmeabgabe} dQ = Q_2 - Q_1$$

Aus der Clausius'schen Ungleichung folgt

$$0 \geq \oint \frac{dQ}{T} = \int_{Wärmezufuhr} \frac{dQ}{T} - \int_{Wärmeabgabe} \frac{dQ}{T} \geq \frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1} \quad (2.24)$$

Hier wurde für das zweite Ungleichheitszeichen die Ungleichung  $T_1 \leq T \leq T_2$  ausgenutzt. Somit folgt

$$-\frac{Q_1}{Q_2} \leq -\frac{T_1}{T_2}$$

und für den Wirkungsgrad

$$\eta_Y = \frac{\Delta W}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} \leq 1 - \frac{T_1}{T_2} = \eta$$

Der Wirkungsgrad  $\eta_Y$  ist nur dann gleich dem Carnot Wirkungsgrad, wenn Wärmeübertragung ausschließlich bei Minimal- und Maximaltemperatur erfolgt (zweites Ungleichheitszeichen in (2.24)) und wenn der Prozess reversibel abläuft (erstes Ungleichheitszeichen in (2.24)).

## 2.4.2 Zustandsfunktion Entropie

### Definition 2.14 (Entropie)

Wir wählen auf der Zustandsfläche einen Punkt  $A$  und einen beliebig festgehaltenen Bezugspunkt  $0$ . Die *Zustandsfunktion* „**Entropie**“ wird definiert durch das Integral

$$S(A) := \int_0^A \frac{dQ}{T} \quad (\text{entlang eines reversiblen Weges}) \quad (2.25)$$

### Bemerkung 2.12 (Eigenschaften der Entropie)

Auf Grund des Clausius'schen Satzes gilt auf äquivalente Weise:

- $S(A)$  ist von der Wahl des reversiblen Integrationsweges unabhängig, jedoch in Bezug auf die Wahl des Bezugspunktes  $0$  nur bis auf eine *Konstante* eindeutig.
- Seien Punkte  $A, B$  auf der Zustandsfläche gegeben. Die Differenz

$$\Delta S = S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{dQ}{T} \quad (\text{entlang eines reversiblen Weges})$$

ist vom reversiblen Integrationsweg unabhängig und eindeutig.

- Für infinitesimale reversible Zustandsänderungen ist

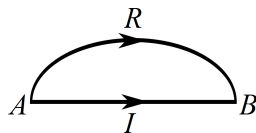
$$dS = \frac{dQ}{T} \quad \text{exakt!}$$

### Bemerkung 2.13 (Beliebige Zustandsänderungen und Entropie)

Bei einer irreversiblen (reversiblen) Zustandsänderung  $A \Rightarrow B$  gilt die Ungleichung (Gleichung)

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} \leq \Delta S = S(B) - S(A)$$

**Beweis:** Wir betrachten eine irreversible (reversible) Zustandsänderung  $A \Rightarrow B$  mit zugehörigem Integrationsweg  $I$  und wählen mit  $R$  irgendeinen zusätzlichen reversiblen Integrationsweg, wo  $R' = -R$ .



Wir wenden den Satz von Clausius an:

$$\int_I \frac{dQ}{T} + \underbrace{\int_{R'} \frac{dQ}{T}}_{-\int_R \frac{dQ}{T}} \leq 0$$

$$\int_I \frac{dQ}{T} \leq \int_R \frac{dQ}{T} \stackrel{!}{=} S(B) - S(A) \quad (2.26)$$

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} \leq S(B) - S(A) \quad (2.27)$$

Es gilt das Gleichheitszeichen, wenn für  $I$  eine reversible Zustandsänderung vorliegt. ■

### Bemerkung 2.14 (Entropieänderung eines thermisch isolierten Systems)

Die Entropie eines thermisch isolierten Systems nimmt nie ab!

**Beweis:** Für ein thermisch isoliertes System gilt bei einer irreversiblen (reversiblen) Zustandsänderung  $A \implies B$ , dass entlang des Integrationsweges  $I$  durchgehend  $dQ = 0$  vorliegt. Somit erhält man aus (2.27) sofort

$$0 \leq \Delta S = S(B) - S(A) \quad (2.28)$$

Das Gleichheitszeichen gilt bei einer reversiblen Zustandsänderung des thermisch isolierten Systems. ■

Die Entropie eines thermisch isolierten Systems bleibt bei einer reversiblen Zustandsänderung unverändert!

### Bemerkung 2.15 (Thermisch isoliertes System und reversible Zustandsänderung)

Erfolgt in einem thermisch isolierten System eine reversible Zustandsänderung  $A \implies B$ , so verschwindet die Entropieänderung aus zwei äquivalenten Gründen:

- wegen  $dQ = 0$  und wegen des Gleichheitszeichens in (2.27) folgt  $\Delta S = 0$ .
- aus der Definition der Entropie (2.25) und der Unabhängigkeit von der Wahl reversibler Wege ergibt sich mit einem vorliegenden reversiblen Weg mit  $dQ = 0$  sofort  $\Delta S = 0$  als allgemeines Ergebnis.

### Beispiel 2.7 (Entropieänderung bei isothermer Ausdehnung eines idealen Gases)

(i) **reversible Expansion** Abbildung 2.10 illustriert den betrachteten experimentellen Aufbau, (a) stellt den Anfangszustand dar, und (b) den Endzustand. Beim Ausdehnen des Gases wird Arbeit geleistet.

$$dU = dQ - dW$$

$$U = U(T) \quad \text{für ideales Gas}$$

$$\Rightarrow dU = 0 \quad \text{für } T = \text{konst}$$

$$(dS)_{Gas} = \frac{dQ}{T} = \frac{dW}{T} = \frac{PdV}{T}$$

Wir verwenden die Zustandsgleichung des idealen Gases (Gleichung 2.3) um für  $P$  einsetzen zu können:

$$(\Delta S)_{Gas} = n R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = n R \ln \frac{V_2}{V_1} =: \frac{\Delta Q}{T}$$

$$\Rightarrow \Delta Q = T n R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Der Speicher mit Temperatur  $T$  liefert Wärmemenge  $(-\Delta Q)$ , um das expandierende Gas auf konstanter Temperatur zu halten.

$$(\Delta S)_{\text{Speicher}} = -\frac{\Delta Q}{T} = -n R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Damit folgt, dass

$$\boxed{(\Delta S)_{\text{gesamt}} = 0}$$

Es wird Arbeit  $\Delta W = \Delta Q = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$  in der Feder gespeichert. Diese kann benutzt werden um das Gas wieder zu komprimieren und die Zustandsänderung rückgängig zu machen.

(ii) **freie Expansion** Der Aufbau ist in Abbildung 2.11 dargestellt, wobei wiederum (a) den Anfangszustand darstellt, und (b) den Endzustand. Anfangs- und Endzustand sind identisch zu jenen in (i), nur wird jetzt auf den Kolben und die Feder verzichtet. Wir wissen bereits, dass bei der freien Expansion keine Arbeit geleistet wird.

$$(\Delta S)_{\text{Gas}} = n R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Dies ist das gleiche Ergebnis wie vorher, da der gleiche Anfangs- und Endzustand vorliegt und die Entropie eine Zustandsfunktion ist. Da nun aber keine Wärme vom Speicher abfließt, gibt es keine Entropieänderung des Speichers

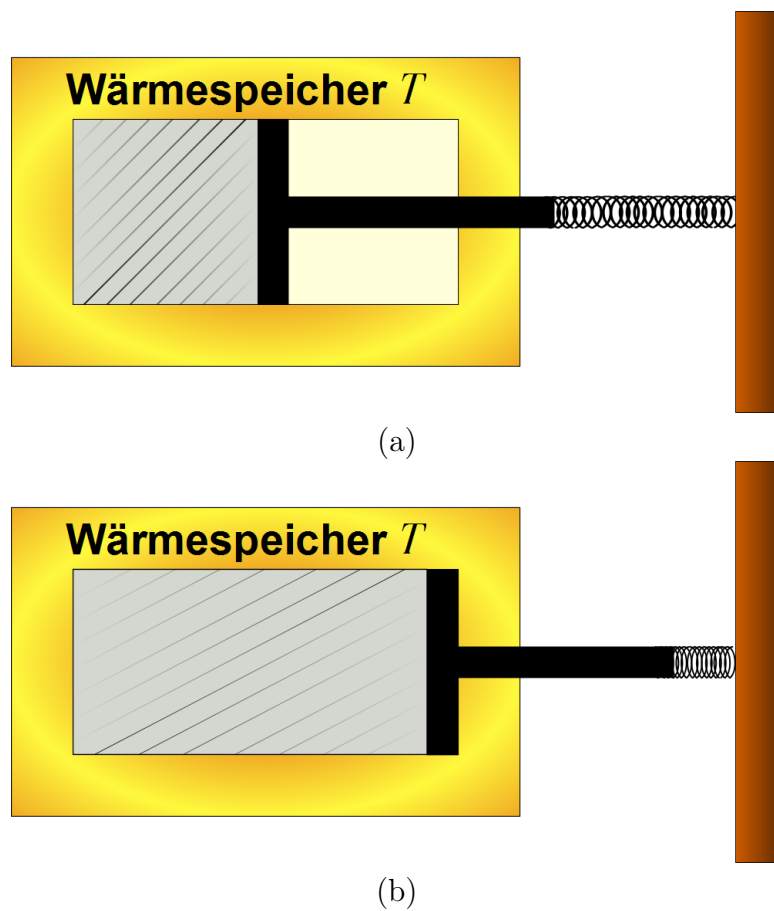
$$\Rightarrow (\Delta S)_{\text{Speicher}} = 0$$

und somit

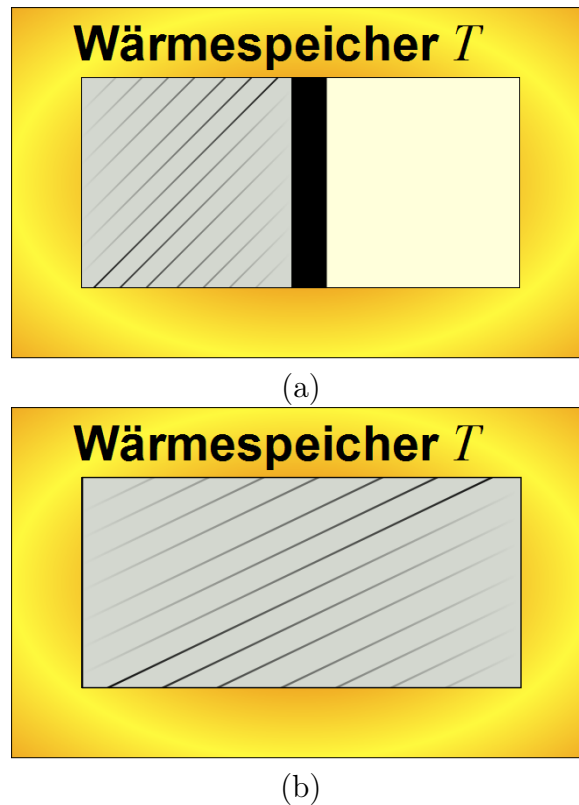
$$\boxed{(\Delta S)_{\text{gesamt}}} = n R \ln \frac{V_2}{V_1} \boxed{> 0}$$

Dieses Beispiel zeigt, dass bei **irreversiblen** Prozessen

- die **Gesamtentropie zunimmt**
- potentiell mögliche **Arbeit nicht geleistet wird** (z.B. hat bei freier Expansion das Gas keine Arbeit geleistet)



**Abbildung 2.10:** Grafik zum Beispiel 2.7 *Entropieänderung bei reversibler isothermer Ausdehnung eines idealen Gases ( $i$ )*, Seite 26. In dieser Anordnung wird ausgehend von (a) durch die Ausdehnung des Gases bis zu (b) Arbeit in der Feder gespeichert.



**Abbildung 2.11:** Grafik zum Beispiel 2.7 *Entropieänderung bei freier Expansion eines idealen Gases (ii)*, Seite 26. Beim Übergang von Ausgangszustand (a) in Endzustand (b) wird im Gegensatz zum Übergang in Abbildung 2.10 keine Arbeit geleistet.

### Beispiel 2.8 (Entropieveränderung bei Wärmeleitung)

Wird eine Wärmemenge  $Q$  vom Wärmespeicher  $T_2$  zum Wärmespeicher  $T_1$ , wobei  $T_2 > T_1$  übertragen, so gilt:

$$\begin{aligned}\Delta S &= \frac{Q}{T_1} - \frac{Q}{T_2} \\ &= \frac{Q}{T_1 T_2} (T_2 - T_1) > 0\end{aligned}$$

Dies ist ein weiteres Beispiel eines irreversiblen Prozess.

### 2.4.3 Folgen des Entropiebegriffes

Früher:

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] dV$$

jetzt betrachten wir:

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] dV \quad (2.29)$$

da  $dS$  exakt, muss

$$\left(\frac{\partial}{\partial V}\right)_T \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right] = \left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_V \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{P}{T}\right]$$

also

$$\frac{1}{T^2} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = -\frac{1}{T^2} \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \frac{1}{T^2} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} - \frac{1}{T^2} P + \frac{1}{T} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

und somit ist

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \quad (2.30)$$

### Beispiel 2.9 (Anwendung ideales Gas)

$$P = \frac{n R T}{V}$$

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{T n R}{V} - \frac{n R T}{V} = 0$$

$$U = U(T)$$

$U = U(T)$  für ein ideales Gas wurde früher (siehe Beispiel 2.3) aus Experiment und erstem Hauptsatz gefolgert. Nun sehen wir, dass es eine Folge des zweiten Hauptsatzes ist.

### Definition 2.15 (thermische Zustandsgleichung)

Eine Gleichung  $P = P(T, V)$  wie zum Beispiel für ein ideales Gas  $P = \frac{n R T}{V}$  heißt *thermische* Zustandsgleichung.

### Definition 2.16 (kalorische Zustandsgleichung)

Eine Gleichung  $U = U(T, V)$  wie zum Beispiel für ein ideales Gas  $U = C_V T$  heißt *kalorische* Zustandsgleichung.

### Bemerkung 2.16 (thermische und kalorische Zustandsgleichungen sind nicht unabhängig)

Diese beiden Gleichungen sind laut 2.30 nicht unabhängig:

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P$$

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

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T &= \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = \left( \frac{\partial}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \\ &= \left( \frac{\partial}{\partial T} \right)_V \left[ T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] \\ &= \cancel{\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V} + T \left( \frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V - \cancel{\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V} \end{aligned}$$

$$\boxed{\left( \frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V} \quad (2.31)$$



Für ein ideales Gas liefert der Entropiebegriff somit

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = 0 \quad \Rightarrow \quad C_V = C_V(T)$$

Für ein einatomiges klassisches ideales Gas ist experimentell sogar  $C_V = konst$

Weiters folgt aus 2.30 und aus 2.29

$$TdS = C_V dT + T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV$$

sowie mittels

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{-\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}$$

dass

$$TdS = C_V dT + \frac{\alpha T}{k_T} dV$$

wobei

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \dots \text{ thermischer Expansionskoeffizient}$$

$$k_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad \dots \text{ isotherme Kompressibilität.}$$

Analog lässt sich aus

$$dQ = C_P dT + \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \right] dP$$

nunmehr

$$TdS = C_P dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP$$

sowie

$$TdS = C_P dT - \alpha TV dP$$

herleiten, wobei gilt, dass

$$C_P - C_V = \frac{TV\alpha^2}{k_T}$$

$$\frac{C_P}{C_V} = \frac{k_T}{k_S}$$

$$k_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \quad \dots \text{ adiabatische Kompressibilität}$$

Explizit folgt

$$C_V = \frac{TV\alpha^2 k_S}{(k_T - k_S)k_T}$$

$$C_P = \frac{TV\alpha^2}{k_T - k_S}$$

## 2.4.4 Entropie des idealen Gases mit konstantem $C_V$

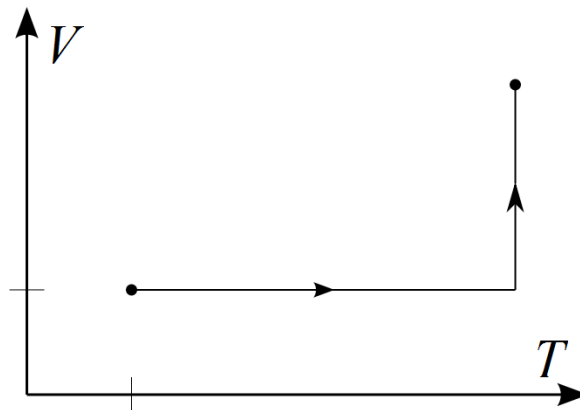
- Entropie als Funktion von  $T$  und  $V$ :

ausgehend von

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + \underbrace{\frac{P}{T}}_{n R \frac{dV}{V}} dV$$

führen wir die Integration gemäß Abbildung 2.4.4 durch, sodass

$$S(T, V) = C_V \ln T + n R \ln V + S_0$$



- Entropie als Funktion von  $U$  und  $V$ :

Wir können mittels der kalorischen Zustandsgleichung

$$U = C_V T$$

die Entropie  $S$  als Funktion der Variablen  $U$ ,  $V$  ausdrücken

$$\boxed{S(U, V) = C_V \ln U + n R \ln V + \tilde{S}_0} \quad (2.32)$$

$$\Rightarrow dS = C_V \frac{dU}{U} + n R \frac{dV}{V}$$

## 2.4.5 Thermodynamische Potentiale

**Bemerkung 2.17** (*natürliche* Variablen der Entropie)

Sei  $S(U, V)$  gegeben. Allgemein gilt mit erstem Hauptsatz und  $dQ = T dS$

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV$$

sodass für das ideale Gas mittels (2.32)

$$\left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = \frac{1}{T}$$

die kalorische Zustandsgleichung des idealen Gases  $U = U(T, V)$  folgt

$$C_V \frac{1}{U} = \frac{1}{T} \Rightarrow U = C_V T$$

sowie aus

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = \frac{P}{T}$$

die thermische Zustandsgleichung des idealen Gases  $P = P(T, V)$  folgt

$$\frac{n R}{V} = \frac{P}{T} \Rightarrow P = n R \frac{T}{V}$$

Die innere Energie  $U$  und das Volumen  $V$  spielen eine ausgezeichnete Rolle für die Entropie.  $S(U, V)$  enthält die vollständige thermodynamische Information, die Zustandsgleichungen können durch partielle Ableitungen daraus gewonnen werden, bzw. die übrigen thermodynamischen Variablen  $T$  und  $P$  sind eindeutig bestimmt. Wir bezeichnen  $U, V$  in Bezug auf die Entropie als *natürliche* Variable.

### Bemerkung 2.18 (*natürliche* Variablen der inneren Energie)

Sei  $U(S, V)$  gegeben, bzw. wir wollen es zunächst für ideales Gas aus (2.32) berechnen:

$$S = C_V \ln U + n R \ln V + \tilde{S}_0$$

$$\ln U = \frac{1}{C_V} S + \ln \left( V^{-\frac{nR}{C_V}} \right) - \frac{\tilde{S}_0}{C_V}$$

$$\boxed{U(S, V) = e^{\left(\frac{1}{C_V} S\right)} V^{-\frac{nR}{C_V}} \cdot \kappa} \quad (2.33)$$

Man gewinnt aus

$$dU = T dS - P dV$$

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

und mittels (2.33)

$$T = \frac{1}{C_V} U \quad \checkmark$$

$$P = - \left( -\frac{nR}{C_V} \right) \underbrace{V^{-\frac{nR}{C_V}-1} e^{\frac{1}{C_V} S} \kappa}_{\frac{U}{V}}$$

$$= \frac{nRT}{V} \quad \checkmark$$

$\Rightarrow$  thermische und kalorische Zustandsgleichungen können erhalten werden. Die Entropie  $S$  und das Volumen  $V$  spielen eine ausgezeichnete Rolle für die innere Energie,  $U(S, V)$  enthält die vollständige thermodynamische Information. Wir bezeichnen  $S, V$  in Bezug auf die innere Energie als *natürliche* Variable.

**Definition 2.17** (thermodynamisches Potential)

Wir bezeichnen

- $S(U, V)$  mit *natürlichen* Variablen  $U, V$
- $U(S, V)$  mit *natürlichen* Variablen  $S, V$

als thermodynamische Potentiale.

**Bemerkung 2.19** (Variablenänderungen)

Wenn man in einer Funktion eine Variablenänderung durchführen möchte, wo die neue Variable die Ableitung der Funktion nach der alten Variablen ist, muss man die Legendretransformation verwenden (siehe unten), um alle Informationen der Funktion zu bewahren. Dies trifft z.B. für  $U(S, V)$  beim Übergang  $S, V \implies T, V$  zu, da  $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$ , ein analoges Beispiel ist  $S(U, V)$  beim Übergang  $U, V \implies T, V$ , da  $\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V$ . Wir untersuchen in den folgenden 2 Beispielen Variablentransformationen *ohne* Legendretransformation.

**Beispiel 2.10** ( $S(T, V)$  ist kein thermodynamisches Potential)

$$\begin{aligned} dS &= \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV \\ &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \frac{1}{T} \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P \right] dV \end{aligned}$$

Können bei vorgegebenem  $S(T, V)$

$$\begin{aligned} U \text{ durch } \tilde{U} &= U + f(V) \\ P \text{ durch } \tilde{P} &= P - \frac{df(V)}{dV} \end{aligned}$$

ersetzen  $\implies$  Hiermit wären bei Vorgabe von  $S(T, V)$  die kalorische und thermische Zustandsgleichung nicht eindeutig, insbesondere wäre  $P$  nicht eindeutig bestimmt!

**Beispiel 2.11** ( $U(T, V)$  ist kein thermodynamisches Potential)

Wir wissen, dass im Falle eines idealen Gases gilt

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P = 0$$

Damit:

$$\begin{aligned} dU &= T dS - P dV \\ &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \underbrace{\left[ T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P \right]}_{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0} dV \end{aligned}$$

Somit liegt bei Vorgabe von  $U(T, V)$  eine Mehrdeutigkeit  $S \rightarrow S + f(V)$  vor und  $P = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$  wäre nicht eindeutig bestimmt. Es gibt jedoch ein thermodynamisches Potential,

welches  $T, V$  als natürliche Variable hat  $\implies$  die freie Energie  $F(T, V)$ , sie ist  $(-1) \times$  Legendre Transformation von  $U(S, V)$  bezüglich  $S$ .

## 2.4.6 Die Legendre Transformation

Zuerst benötigen wir den Satz über implizite Funktionen

### Satz 2.4 (Satz über implizite Funktionen)

Sei  $F(x_1, \dots, x_n)$  eine stetig partiell differenzierbare Funktion von  $n$  reellen Variablen  $x_1, \dots, x_n$ . Gilt an einer Stelle  $x_1^{(0)}, \dots, x_n^{(0)}$

$$F(x_1^{(0)}, \dots, x_n^{(0)}) = 0$$

und

$$\frac{\partial F}{\partial x_n}(x_1^{(0)}, \dots, x_n^{(0)}) \neq 0$$

so lässt sich in einer Umgebung dieser Stelle die Gleichung

$$F(x_1, \dots, x_n) = 0$$

nach  $x_n$  auflösen, d.h. es gilt

$$x_n = f(x_1, \dots, x_{n-1})$$

wobei  $f$  eindeutig und stetig partiell differenzierbar ist mit

$$\frac{\partial f}{\partial x_i} = -\frac{\frac{\partial F}{\partial x_i}}{\frac{\partial F}{\partial x_n}} \quad i = 1, 2, \dots, n-1$$

### Definition 2.18 (Legendre Transformation)

Sei  $y(x)$  gegeben und sei  $\frac{d^2 y(x)}{dx^2} \neq 0$ . Dann existiert nach dem Satz über implizite Funktionen für  $\xi = \frac{dy(x)}{dx}$  eine eindeutige Umkehrfunktion  $x(\xi)$  und die Legendre Transformation ist definiert durch

$$y^{(x)}(\xi) := \underbrace{x(\xi) \cdot \xi}_{\text{zusätzlicher Term}} - \underbrace{y(x(\xi))}_{\text{Funktion in neuer Variable}}$$

**Eigenschaften:**

a)

$$\begin{aligned} \frac{dy^{(x)}(\xi)}{d\xi} &= \cancel{\frac{dx(\xi)}{d\xi}} \xi + x(\xi) - \xi \cancel{\frac{dx(\xi)}{d\xi}} \\ \frac{dy^{(x)}(\xi)}{d\xi} &= x(\xi) \end{aligned}$$

b)

$$\frac{d^2 y^{(x)}(\xi)}{d\xi^2} = \frac{dx}{d\xi}$$

c)

$$\frac{d^2 y(x)}{dx^2} = \frac{d\xi}{dx}$$

d)

$$\begin{aligned} \frac{d^2 y^{(x)}}{d\xi^2} \cdot \underbrace{\frac{d^2 y}{dx^2}}_{\neq 0 \text{ lt. Vor.}} &= \frac{dx}{d\xi} \frac{d\xi}{dx} = 1 \\ \Rightarrow \frac{d^2 y^{(x)}(\xi)}{d\xi^2} &\neq 0 \end{aligned} \quad (2.34)$$

e) Können aus

$$x = \frac{dy^{(x)}(\xi)}{d\xi}$$

mit Satz von impliziter Funktion eindeutig  $\xi = \xi(x)$  erhalten. Es gilt

$$x(\xi(x)) = x$$

f) Zweifache Legendre Transformation

$$(y^{(x)})^{(\xi)}(x) = \xi(x)x - y^{(x)}(\xi(x)) = \cancel{\xi(x)x} - \underbrace{x(\xi(x))\xi(x) + y(x(\xi(x)))}_{=x\xi(x)+y(x)}$$

$$(y^{(x)})^{(\xi)}(x) = y(x)$$

Die Legendre Transformation ist involutiv!

**Beispiel 2.12** (Legendre Transformation von  $y(x) = (x - c)^2$ )

$$y(x) = (x - c)^2$$

$$\xi = \frac{dy}{dx} = 2(x - c) \rightarrow x(\xi) = \frac{\xi}{2} + c$$

$$\begin{aligned} y^{(x)}(\xi) &= x(\xi) \cdot \xi - y(x(\xi)) \\ &= \left(\frac{\xi}{2} + c\right) \xi - \frac{\xi^2}{4} \\ &= \frac{\xi^2}{4} + c\xi \end{aligned}$$

Überprüfen *nochmalige* Transformation:

$$(y^{(x)})^{(\xi)}(x) = \xi(x)x - y^{(x)}(\xi(x))$$

wo

$$\frac{dy^{(x)}}{d\xi} = x \rightarrow \frac{\xi}{2} + c = x, \xi = 2(x - c)$$

und somit

$$(y^{(x)})^{(\xi)}(x) = 2x^2 - 2cx - \frac{4(x-c)^2}{4} - c \cdot 2(x-c) = \dots = (x-c)^2 = y(x)$$

### Definition 2.19 (Allgemeine Legendre Transformation)

Sei allgemein  $y(x_1, x_2, \dots, x_n)$  gegeben und sei

$$\det \frac{\partial^2 y}{\partial x_i \partial x_j} \neq 0.$$

Dann existiert gemäß des Satzes über implizite Funktionen zu  $\xi_j$  eine eindeutige Umkehrfunktion  $x_j$

$$\xi_j = \frac{\partial y}{\partial x_j} \Rightarrow x_j(x_1, \dots, \xi_j, \dots, x_n)$$

und die Legendre Transformation lautet

$$y^{(x_j)}(x_1, \dots, \xi_j, \dots, x_n) = x_j(x_1, \dots, \xi_j, \dots, x_n) \cdot \xi_j - y(x_1, \dots, x_j(x_1, \dots, \xi_j, \dots, x_n), \dots, x_n)$$

Wir haben

$$\begin{aligned} dy^{(x_j)} &= \cancel{dx_j \xi_j} + x_j d\xi_j - \sum_{k \neq j} \xi_k dx_k - \cancel{x_j dx_j} \\ dy^{(x_j)} &= x_j d\xi_j - \sum_{k \neq j} \xi_k dx_k \end{aligned}$$

Es gilt

$$\frac{\partial y^{(x_j)}}{\partial \xi_j} = x_j, \quad \frac{\partial y^{(x_j)}}{\partial x_k} = -\xi_k$$

### Beispiel 2.13 (Lagrangefunktion $\iff$ Hamiltonfunktion)

Wir betrachten  $L(x, \dot{x})$  und den Variablenwechsel  $(x, \dot{x}) \implies (x, p)$ , wo  $p = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}}$ . Als Beispiel sei  $L(x, \dot{x}) = \frac{m}{2} \dot{x}^2 - U(x)$  genommen und es folgt  $p = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} = m\dot{x}$

$$\Rightarrow \dot{x}(p) = \frac{p}{m}$$

$$\begin{aligned} H(x, p) &= L^{(\dot{x})}(x, p) = \dot{x}(p) p - L(x, \dot{x}(p)) \\ &= \frac{p^2}{m} - \frac{m}{2} \frac{p^2}{m^2} + U(x) \end{aligned}$$

$$H(x, p) = \frac{p^2}{2m} + U$$

**Beispiel 2.14** (Freie Energie  $F(T, V)$ )

wo

$$F(T, V) = -U^{(S)}(T, V)$$

$$T = \left( \frac{\partial U(S, V)}{\partial S} \right)_V$$

$$F(T, V) = U(S(T, V), V) - S(T, V) T$$

$$\begin{aligned} dF &= \underbrace{dU}_{=TdS-PdV} - dS T - SdT \\ &= -SdT - PdV \end{aligned}$$

**Beispiel 2.15** (Enthalpie  $H(S, P)$ )

wo

$$H(S, P) = -U^{(V)}(S, P)$$

$$P = - \left( \frac{\partial U(S, V)}{\partial V} \right)_S \Rightarrow V = V(S, P)$$

$$\begin{aligned} H(S, P) &= U(S, V(S, P)) - V(S, P)(-P) \\ &= U(S, V(S, P)) + V(S, P)P \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} dH &= \underbrace{dU}_{=TdS-PdV} + dV P + VdP \\ &= TdS + VdP \end{aligned}$$

**Beispiel 2.16** (Gibbspotential  $G(T, P)$ )

$$G(T, P) = -F^{(V)}(T, P)$$

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

$$\begin{aligned} G(T, P) &= F(T, V(T, P)) - V(T, P)(-P) \\ &= F(T, V(T, P)) + V(T, P)P \end{aligned}$$

$$dG = \underbrace{dF}_{=-SdT-PdV} + dV P + VdP$$

$$\boxed{dG = -SdT + VdP}$$



Potential	natürliche Variablen	Differential
$S$	$U, V$	$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV$
$U$	$S, V$	$dU = TdS - PdV$
$F = U - ST$	$T, V$	$dF = -SdT - PdV$
$H = U + VP$	$S, P$	$dH = TdS + VdP$
$G = F + VP$	$T, P$	$dG = -SdT + VdP$

Da die Differentiale exakt sind, folgen zahlreiche Relationen (*Maxwell Relationen*, nicht zu verwechseln mit Maxwell Gleichungen der Elektrodynamik) wie zum Beispiel

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \\ -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T &= \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \text{etc.} \end{aligned}$$

## 2.4.7 Thermodynamische Potentiale und Gleichgewichtsbedingungen

**Entropie**  $S(U, V)$

Wir wissen bereits:

### Satz 2.5 (Gleichgewichtsbedingung für Entropie)

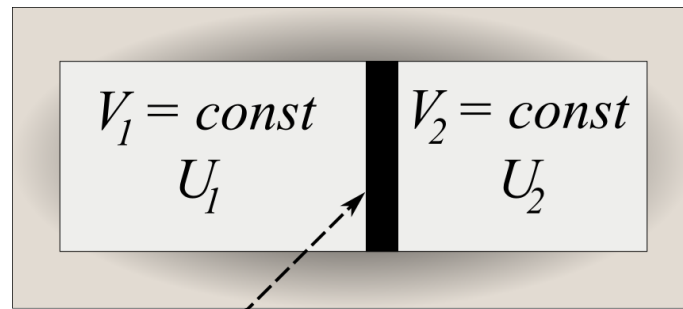
Für ein *thermisch isoliertes* System gilt für die Entropie laut dem zweiten Hauptsatz

$$\Delta S \geq 0$$

beziehungsweise ist die Entropie im Gleichgewicht im Maximum

$$\Delta S = 0$$

### Beispiel 2.17 ( $U, V$ konstant $\implies \Delta S = 0$ )



Trennwand,  
thermisch isolierter Behälter

Wir betrachten gemäß der oben gezeigten Ausgangssituation einen thermisch isolierten Behälter mit einer fixierten, wärmedurchlässigen Trennwand:

$V_1, V_2$  seien fest, welche  $U_1$  und  $U_2$  sind im Gleichgewicht?

$$U_1 + U_2 = U = konst \quad (\text{isoliertes System})$$

$$dU_1 + dU_2 = 0$$

$$dV_1 = dV_2 = 0 \quad (\text{feste Wand})$$

$$dU_1 = dQ_1 - P_1 \underbrace{dV_1}_{=0} = dQ_1$$

$$dU_2 = dQ_2$$

also folgt

$$dQ_1 + dQ_2 = 0$$

**Gleichgewichtsbedingung:**

$$0 = dS = dS_1 + dS_2$$

Mit

$$dS_1 = \frac{dQ_1}{T_1}, \quad dS_2 = \frac{dQ_2}{T_2}$$

folgt

$$0 = \frac{dQ_1}{T_1} + \frac{dQ_2}{T_2} = \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dQ_1$$

$$\Rightarrow T_1 = T_2$$

Es fließt so viel Energie in Form von Wärme, bis im Gleichgewicht die Temperaturen in beiden Teilsystemen gleich sind:  $T_1 = T_2$ .

**Freie Energie**  $F(T, V)$ **Satz 2.6** (Gleichgewichtsbedingung für freie Energie)

Für ein *mechanisch isoliertes* System ( $\Delta W = 0$ ), das auf *konstanter Temperatur* gehalten wird, nimmt freie Energie nie zu

$$\boxed{\Delta F \leq 0}$$

bzw. ist die freie Energie im Gleichgewicht minimal

$$\boxed{\Delta F = 0}$$

**Beweis:** Wir betrachten eine beliebige isotherme Zustandsänderung und wissen laut zweitem Hauptsatz:

$$\oint_A^B \frac{dQ}{T} \leq S(B) - S(A)$$

(Gleichheitszeichen für reversible Zustandsänderungen). Da  $T$  konstant ist

$$\frac{\Delta Q}{T} \leq \Delta S$$

und

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta W \quad (\text{erster Hauptsatz})$$

sehen wir sofort

$$\Delta W \leq \underbrace{-\Delta U + T\Delta S}_{-\Delta F}$$

Hier wurde  $F = U - TS$  und  $T = \text{konst}$  verwendet.

$$\Delta W \geq -\Delta F$$

Für ein *mechanisch isoliertes* System ( $\Delta W = 0$ )

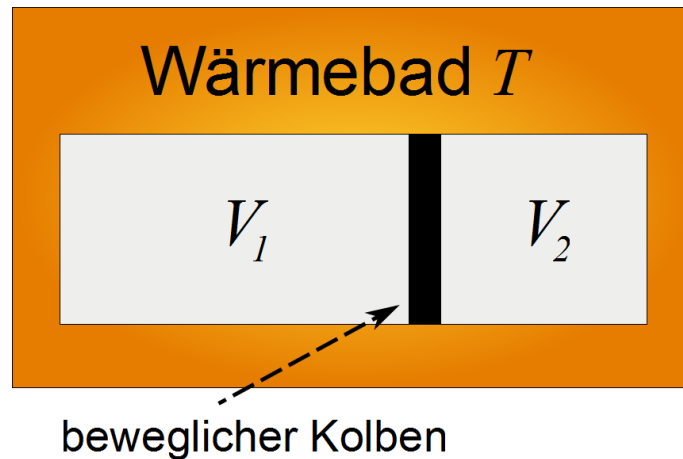
$$\boxed{\Delta F \leq 0}$$

bzw. es gilt im Gleichgewicht

$$\boxed{\Delta F = 0}$$

■

**Beispiel 2.18** ( $T, V$  fix  $\implies \Delta F = 0$ )



$T$  und  $V = V_1 + V_2$  sind fix, welche  $V_1$  und  $V_2$  liegen im Gleichgewicht vor?

$$\Delta F = \Delta F_1 + \Delta F_2$$

$$V_1 + V_2 = V = \text{konst}, \quad dV_1 + dV_2 = 0$$

Gleichgewichtsbedingung:  $0 = dF = dF_1 + dF_2$

$$dF_1 = - \underbrace{S_1 dT_1}_{=0} - P_1 dV_1 = -P_1 dV_1$$

$$dF_2 = -P_2 dV_2$$

$$0 = -(P_1 - P_2) dV_1$$

$$\Rightarrow P_1 = P_2$$

Die Volumina  $V_1$  und  $V_2$  stellen sich so ein, dass in beiden Teilsystemen der gleiche Druck herrscht:  $P_1 = P_2$ .

**Gibbsches Potential  $G(T, P)$**

**Satz 2.7** (Gleichgewichtsbedingung für Gibbsches Potential)

Für ein System, welches auf konstanter Temperatur und unter konstantem Druck gehalten wird, nimmt das Gibbsche Potential nie zu.

$$\Delta G \leq 0$$

bzw. ist das Gibbsche Potential im Gleichgewicht im Minimum

$$\Delta G = 0$$

**Beweis:** Hatten schon  $\Delta W \leq -\Delta F$ . Wenn nun  $P = konst \Rightarrow \Delta W = P\Delta V$ .

$$\underbrace{P\Delta V + \Delta F}_{\Delta G} \leq 0$$

Hier verwendeten wir  $G = F + VP$  und  $P = konst$ . ■

## 2.4.8 Additivität, Extensivität, Konkavität der Entropie

### Definition 2.20 (Additivität von innerer Energie, Arbeit und Wärme)

Wir betrachten zwei getrennte Systeme, die sich in thermischem Kontakt befinden und Zustandsänderungen erfahren. Die zugehörigen Differentiale seien  $dU_1, dQ_1, dW_1$  sowie  $dU_2, dQ_2, dW_2$ .

- Wir postulieren (bzw. beschränken uns auf solche Systeme, wo dies erfüllt ist), dass das Differential  $dU$  sowie  $dW$  - und wegen des ersten Hauptsatzes auch  $dQ$  - für das aus den zwei getrennten Systemen zusammengesetzte System additiv sind und dass gilt

$$dU = dU_1 + dU_2, \quad dQ = dQ_1 + dQ_2, \quad dW = dW_1 + dW_2$$

- Durch geeignete Wahl der Normierung (d.h. des Referenzwertes  $U_0$ ) proportional zur Substanzmenge) kann auch  $U$  als additiv postuliert werden. Für die Arbeit ist Additivität vorliegend, wegen des ersten Hauptsatzes somit auch für die Wärme.

### Definition 2.21 (Additivität von Entropie)

Wegen der Additivität von  $dQ$  gilt Additivität für das Differential der Entropie  $dS = \frac{dQ}{T}$ . Bei geeigneter Wahl der Normierung des Referenzwertes  $S_0$  der Entropie proportional zur Substanzmenge gilt Additivität auch für die Entropie  $S$ .

### Definition 2.22 (Extensivität von innerer Energie)

Wir postulieren (bzw. beschränken uns auf solche Systeme, wo dies erfüllt ist), dass bei Multiplikation von extensiven Größen wie z.B. Masse, Molzahl, Energie oder Volumen mit einem Parameter  $\lambda$  die innere Energie  $U$  mit dem gleichen Faktor skaliert  $U \Rightarrow \lambda U$ .

### Definition 2.23 (Extensivität von Entropie)

Wir postulieren (bzw. beschränken uns auf solche Systeme, wo dies erfüllt ist), dass bei Multiplikation von extensiven Größen wie z.B. Masse, Molzahl, Energie oder Volumen mit einem Parameter  $\lambda$  die Entropie  $S$  mit dem gleichen Faktor skaliert  $S \Rightarrow \lambda S$ .

**Definition 2.24** (molare Größen)

Können wegen Extensivität die thermodynamische Variablen und Potentiale auf 1 mol beziehen und definieren mittels der Molzahl  $n$

$$\begin{aligned} s &= \frac{S}{n} \\ u &= \frac{U}{n} \\ v &= \frac{V}{n} \\ c_v &= \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = \frac{C_V}{n} \end{aligned}$$

ebenso auch für freie Energie, Enthalpie und Gibbs Potential  $f, h, g$ .

Beachte feine Unterschiede zu den bisherigen Gleichungen, z.B.

$$Pv = RT$$

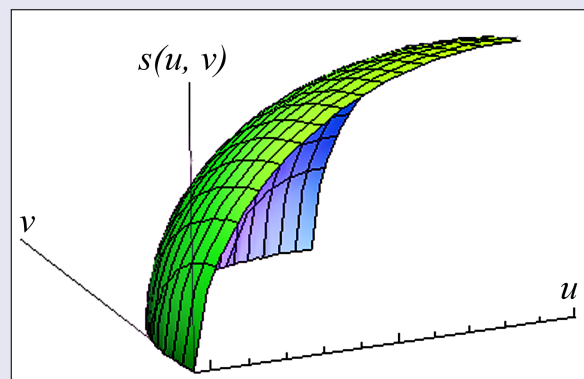
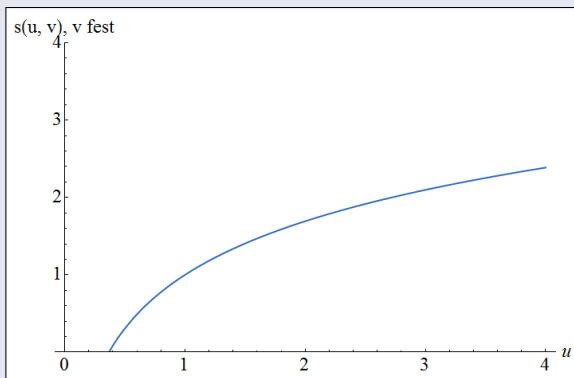
$$ds = \frac{c_v dT}{T} + \frac{R}{v} dv$$

**Satz 2.8** (Konkavität von  $s(u, v)$ )

$s(u, v)$  ist eine konkave Funktion von  $u, v$ , d.h.

$$s(\gamma u + (1 - \gamma)u', \gamma v + (1 - \gamma)v') \geq \gamma s(u, v) + (1 - \gamma)s(u', v')$$

$$\forall (u, v) \text{ und } (u', v') \text{ mit } 0 \leq \gamma \leq 1$$



**Bemerkung 2.20** (Hesse Matrix)

Wir wollen  $s(u, v)$  zweimal differenzierbar annehmen, sodass sich die Konkavität in Form von Ungleichungen für die zweiten Ableitungen schreiben lässt:

$$H = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 s}{\partial u^2} & \frac{\partial^2 s}{\partial u \partial v} \\ \frac{\partial^2 s}{\partial v \partial u} & \frac{\partial^2 s}{\partial v^2} \end{pmatrix}$$

*Hesse - Matrix*

Konkavität  $\iff$  quadratische Form ist negativ definit, dh.

$$\begin{aligned} x^+ H x &\leq 0 \quad \forall x \in \mathbb{R}^2 \\ \iff \frac{\partial^2 s}{\partial u^2} &\leq 0, \quad \frac{\partial^2 s}{\partial v^2} \leq 0 \\ \left( \frac{\partial^2 s}{\partial u^2} \right) \left( \frac{\partial^2 s}{\partial v^2} \right) &- \left( \frac{\partial^2 s}{\partial u \partial v} \right)^2 \geq 0 \end{aligned}$$

**Beweis:** Die Konkavität der Entropie folgt aus der Tatsache, dass Entropie im Gleichgewicht maximal ist

$$\Delta s \geq 0 \tag{2.36}$$

Wir betrachten ein abgeschlossenes System mit innerer Energie  $2u$  und Volumen  $2v$  und zerlegen es in zwei gleich große Teile mit jeweils  $u, v$ . Wir betrachten Änderungen der inneren Energien und Volumina der beiden Teilsysteme, die ursprünglich im Gleichgewichtszustand waren und leiten Konsequenzen für die Entropiebilanz ab:

$$\Delta s_1 = s(u + \Delta u, v + \Delta v) - s(u, v), \quad \Delta s_2 = s(u - \Delta u, v - \Delta v) - s(u, v)$$

Nach Taylorreihenentwicklung um die Stelle  $u, v$  zur zweiten Ordnung erhalten wir

$$\Delta s_1 = \Delta u \frac{\partial s}{\partial u} + \Delta v \frac{\partial s}{\partial v} + \frac{1}{2}(\Delta u)^2 \frac{\partial^2 s}{\partial u^2} + \frac{1}{2}(\Delta v)^2 \frac{\partial^2 s}{\partial v^2} + \Delta u \Delta v \frac{\partial^2 s}{\partial u \partial v} + \dots$$

und analog (beachte die unterschiedlichen Vorzeichen)

$$\Delta s_2 = -\Delta u \frac{\partial s}{\partial u} - \Delta v \frac{\partial s}{\partial v} + \frac{1}{2}(\Delta u)^2 \frac{\partial^2 s}{\partial u^2} + \frac{1}{2}(\Delta v)^2 \frac{\partial^2 s}{\partial v^2} + \Delta u \Delta v \frac{\partial^2 s}{\partial u \partial v} + \dots$$

Somit

$$\Delta s = \Delta s_1 + \Delta s_2 = (\Delta u)^2 \frac{\partial^2 s}{\partial u^2} + (\Delta v)^2 \frac{\partial^2 s}{\partial v^2} + 2\Delta u \Delta v \frac{\partial^2 s}{\partial u \partial v} + \dots$$

*Maximalität* der Entropie im Gleichgewicht bedeutet *negative* Definitheit der obigen quadratischen Form, also Konkavität. ■

## 2.4.9 Konkavitäts und Konvexitätseigenschaften der thermodynamischen Potentiale.

### Satz 2.9 (Konvexität von $u(s, v)$ )

$u(s, v)$  ist eine konvexe Funktion von  $s, v$  ist, d.h.

$$u(\gamma s + (1 - \gamma)s', \gamma v + (1 - \gamma)v') \leq \gamma u(s, v) + (1 - \gamma)u(s', v')$$

$$\forall (s, v) \text{ und } (s', v') \text{ mit } 0 \leq \gamma \leq 1$$

bzw. die quadratische Form  $x^+ H x$  der zweiten partiellen Ableitungen ist positiv definit, d.h.

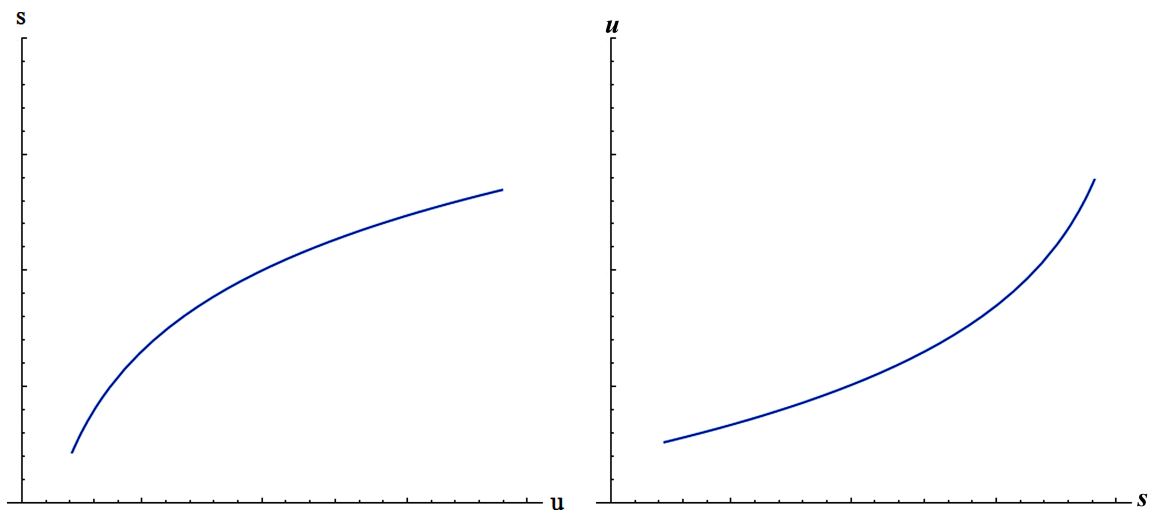
$$x^+ H x \geq 0 \quad \forall x \in \mathbb{R}^2$$

$$\Leftrightarrow \frac{\partial^2 u}{\partial s^2} \geq 0, \quad \frac{\partial^2 u}{\partial v^2} \geq 0$$

$$\left( \frac{\partial^2 u}{\partial s^2} \right) \left( \frac{\partial^2 u}{\partial v^2} \right) - \left( \frac{\partial^2 u}{\partial s \partial v} \right)^2 \geq 0$$

### Bemerkung 2.21 (Konvexität von $u(s, v)$ in $s$ für festes $v$ )

Leicht ist Konvexität von  $u(s, v)$  in  $s$  für festes  $v$  zu zeigen: Wegen der Konkavität von  $s(u, v)$  in  $u$  für festes  $v$  ist die Umkehrfunktion  $u(s, v)$  konvex in  $s$  für festes  $v$ ! Grafisch ist Konvexität evident



und lässt sich auch sofort aus der Formel für die zweite Ableitung der Umkehrfunktion erhalten.

**Beweis:** Die Konvexität von  $u(s, v)$  in beiden Variablen  $u, v$  folgt aus dem nachfolgenden Satz, dass die innere Energie im Gleichgewicht *minimal* zu sein hat! Dies impliziert analog zu (2.36) *Positivität* der Hesse Form und somit Konvexität. ■



**Satz 2.10** (Gleichgewichtsbedingung für die innere Energie)

Für ein *thermisch isoliertes* System mit festgehaltener Entropie nimmt die innere Energie nie zu

$$\Delta U \leq 0$$

bzw. ist die innere Energie im Gleichgewicht minimal

$$\Delta U = 0$$

**Beweis:** Wir führen den Beweis indirekt. Angenommen, die innere Energie hätte im Gleichgewicht nicht den kleinstmöglichen Wert angenommen, der bei vorliegender, festgehaltener Entropie möglich wäre. Dann könnten wir reversibel Energie in Form von Arbeit entnehmen, dabei aber die Entropie unverändert lassen. Die entnommene Energie könnten wir in Wärme umwandeln und an das System zurückführen. Danach wäre die innere Energie auf ihrem Ausgangswert, die Entropie jedoch - wegen des Wärmeflusses - höher. Das wäre ein Widerspruch zur Maximalität der Entropie im Gleichgewicht. ■

**Bemerkung 2.22** (Maximalität  $\iff$  Minimalität)

Die zwei Formulierungen des Extremalprinzips für Entropie und innere Energie erinnern an das isoperimetrische Problem in der Geometrie: Eine Kreisscheibe kann einerseits als zweidimensionale Figur maximaler Fläche bei vorgegebenem Umfang, oder als zweidimensionale Figur minimalen Umfangs bei vorgegebener Fläche betrachtet werden.

**Satz 2.11** ( $f(T, v)$  ist konkav in  $T$  bei festem  $v$ , sowie konvex in  $v$  bei festem  $T$ .)

**Beweis:** Um Konkavität in  $T$  bei festem  $v$  für  $f(T, v)$  zu beweisen, benützen wir die Tatsache, dass wir die Legendretransformation folgendermaßen darstellen können

$$f(T, v) = \inf_s \{u(s, v) - Ts\} \quad (2.37)$$

(Das Infimum wird angenommen wenn

$$\frac{\partial}{\partial s}(u(s, v) - Ts) = 0$$

d.h. wenn

$$\left(\frac{\partial u(s, v)}{\partial s}\right)_v = T$$

also ist  $s = s(T, v)$ .)

- $f$  ist konkav in  $T$  bei festem  $v$ . ( $f$  bei festem  $v$  ist Infimum über konkave Funktion von  $T$ , nämlich die affine Funktion  $T \rightarrow u(s, v) - Ts$ , selbst konkav!)
- $f$  ist konvex in  $v$  bei festem  $T$  (folgt aus Konkavität von  $u(s, v)$  in  $v$ ).

Analog zitieren wir (ohne Beweis):

**Satz 2.12** (Das Gibbspotential  $g(T, P)$  ist konkav in  $T, P$ .)

## 2.5 Ideale Gasgemische

### Ideale Gasgemische:

Betrachte ein System, das aus einer Mischung von verschiedenen idealen Gasen besteht. Die Molzahlen  $n_1, \dots, n_k$  (für  $k$  Substanzen) werden jetzt als variabel betrachtet. Alle thermodynamischen Potentiale sind nun Funktionen von  $n_1, \dots, n_k$  neben  $(T, V)$  oder  $(T, P) \dots$  Wir nehmen an, dass  $u_i, s_i$  etc. für reine Substanzen bekannt sind, wie sind die gesamte innere Energie, die gesamte Entropie, ... für Gemische beschaffen?

Aufgrund der Energieerhaltung ist  $U$  einfach zu berechnen, die Entropie eines Gasgemisches ist hingegen im Allgemeinen kompliziert zu erhalten (Vermischung von Gasen ist ein irreversibler Prozess). Wir treffen zunächst eine Vereinfachung und betrachten sogenannte *ideale Gasgemische*:

### Definition 2.25 (Ideales Gasgemisch)

- i)  $PV = nRT$  wobei  $n = n_1 + \dots + n_k$ . (Daltonsches Gesetz)
- ii)  $U(T, V, n_1, \dots, n_k) = \sum_{i=1}^k n_i u_i(T)$  unabhängig von  $V$ !

### Definition 2.26 (Partialdruck)

Der Druck  $p_i = \frac{n_i}{n} P$  wird Partialdruck genannt

$$p_i = \frac{n_i}{n} P, \quad \sum_{i=1}^k p_i = P$$

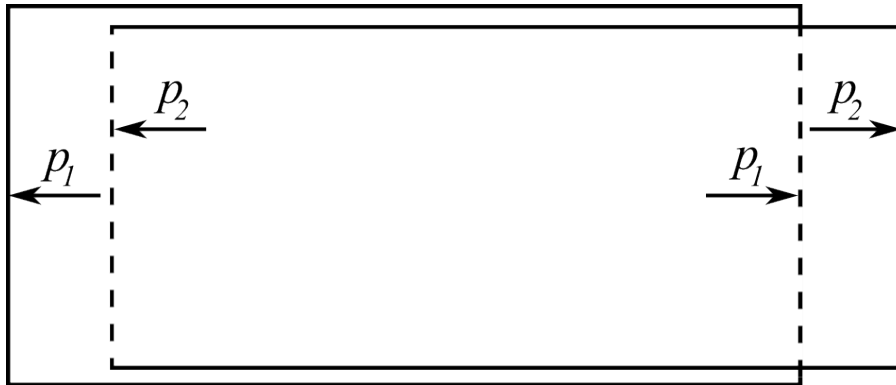
wobei mit  $v_i = \frac{V}{n_i}$  gilt

$$p_i v_i = \frac{\cancel{n_i}}{n} P \frac{V}{\cancel{n_i}} = P \frac{V}{n} = P v$$

$\underbrace{\hspace{1.5cm}}_{\text{Dalton}} = RT$

Für ein ideales Gasgemisch können wir die Gesamtentropie mittels der sogenannten „*adiabatischen reversiblen*“ Entmischung berechnen: Wir betrachten (der Einfachheit halber) zunächst ein Zweikomponentensystem und benutzen zwei Zylinder von gleichem Volumen  $V$  mit je einer semipermeablen Wand.

adiabatische reversible Trennung der Zylinder



Auf die selektiv durchlässigen Wände wirkt der Partialdruck  $p_1$  nur im Zylinder 1, bzw.  $p_2$  nur im Zylinder 2, es gilt  $P = p_1 + p_2$ . Zylinder 1 ist fixiert und hält Gas 1 zurück, wohingegen Zylinder 2 wegbewegt wird und Gas 2 mitnimmt.

Die Arbeit, die von Zylinder 2 verrichtet wird verschwindet:

$$\Delta W = p_2 \Delta V + (-p_2) \Delta V = 0$$

Da die Entmischung reversibel ist, wird die Gesamtentropie nicht verändert. In den beiden Zylindern beträgt die Entropie nach der Entmischung jeweils  $S_1(T, p_1, n_1)$  bzw.  $S_2(T, p_2, n_2)$  und mittels Additivität folgt für die Entropie des Gasgemisches

$$S(T, P, n_1, n_2) = S_1(T, p_1, n_1) + S_2(T, p_2, n_2)$$

Allgemein gilt

$$S(T, P, n_1, \dots, n_k) = \sum_{i=1}^k S_i(T, p_i, n_i) \quad \text{Entropie eines idealen Gasgemisches}$$

### Definition 2.27 (Molare Entropie)

Ist die Entropie des  $i$ -ten idealen Gases  $S_i(T, p_i, n_i)$  gegeben, so kann wegen der Extensivität der Entropie die *molare* Entropie  $s_i(T, p_i)$  des  $i$ -ten idealen Gases definiert werden

$$S_i(T, p_i, n_i) = n_i S_i(T, p_i, 1) = n_i s_i(T, p_i)$$

Hier bezeichnen wir in verkürzter Notation  $S_i(T, p_i, 1) =: s_i(T, p_i)$ .

Unter Verwendung der molaren Entropien schreibt sich die Entropie eines idealen Gasgemisches als

$$S(T, P, n_1, \dots, n_k) = \sum_{i=1}^k n_i s_i(T, p_i) \quad \text{Entropie eines idealen Gasgemisches}$$

**Bemerkung 2.23** (diverse Entropieformeln des idealen Gases)

Zur Erinnerung fassen wir zahlreiche Formeln zur Entropie des idealen Gases in mehreren Formulierungen zusammen: Ausgangspunkt ist der Ausdruck (2.32), vermehrt durch explizites Hinzufügen des Substanzindex  $i$

$$S_i(T, V, n_i) = C_{V,i} \log T + n_i R \log V + S_{0,i}$$

Die molaren Entropien lauten

$$S_i(T, V, n_i) = n_i S_i(T, v_i, 1) =: n_i s_i(T, v_i), \quad s_i(T, v_i) = c_{v,i} \log T + R \log v_i + s_{0,i}$$

Hier haben wir  $V = v_i n_i$  verwendet und definierten  $c_{v,i} = \frac{C_{V,i}}{n_i}$ . Mit  $V = nRT/P$  schreiben wir nun analog, wiederum ausgehend von (2.32)

$$S_i(T, P, n_i) = (C_{V,i} + n_i R) \log T - n_i R \log P + \hat{S}_{0,i}$$

Die molaren Entropien sind

$$S_i(T, P, n_i) = n_i s_i(T, P, 1) =: n_i s_i(T, P), \quad s_i(T, P) = (c_{v,i} + R) \log T - R \log P + \hat{s}_{0,i}$$

Wenn wir statt  $P$  nunmehr  $p_i$  einsetzen

$$S_i(T, p_i, n_i) = (C_{V,i} + n_i R) \log T - n_i R \log p_i + \hat{S}_{0,i}$$

sind die entsprechenden molaren Entropien

$$S_i(T, p_i, n_i) = n_i s_i(T, p_i, 1) =: n_i s_i(T, p_i), \quad s_i(T, p_i) = (c_{v,i} + R) \log T - R \log p_i + \hat{s}_{0,i}$$

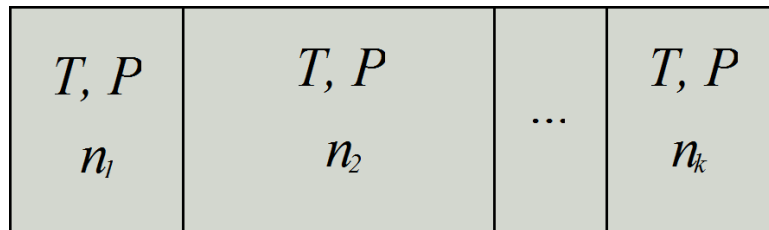
Dies erlaubt, die Entropie eines idealen Gasgemisches auch durch den Variablensatz  $(T, V, n_1, \dots, n_k)$  auszudrücken:

$$S(T, V, n_1, \dots, n_k) = \sum_{i=1}^k S_i(T, V, n_i) = \sum_{i=1}^k n_i s_i(T, v_i)$$

$S(T, V, n_1, \dots, n_k) = \sum_{i=1}^k n_i s_i(T, v_i)$	Entropie eines idealen Gasgemisches
---	-------------------------------------

## 2.5.1 Mischentropie

Wir betrachten ideale Gase mit Molzahlen  $n_i$ , die sich in anfänglich (!) getrennten Kammern bei *gleicher* Temperatur  $T$  und *gleichem* Druck  $P$  befinden. Jede einzelne Kammer hat Entropie  $S_i(T, P, n_i) = n_i s_i(T, P, 1) =: n_i s_i(T, P)$ .



Wegen der Additivität der Entropie bedeutet dies für das Gesamtsystem mit getrennten Kammern

$$S_{\text{getrennte Kammern}} = \sum_i S_i(T, P, n_i) = \sum_i n_i s_i(T, P)$$

Beachte den für alle Kammern gleichen Druck  $P$  ! Nun werden die Zwischenwände entfernt und die Gase vermischen sich, bis sich ein Gleichgewichtszustand einstellt: Die Entropie dieses Gasgemisches ist bereits bekannt

$$S_{\text{ideales Gasgemisch}} = \sum_i n_i s_i(T, p_i)$$

Wir definieren

### Definition 2.28 (Mischentropie)

**Mischentropie** ist die Differenz der Entropie des idealen Gasgemisches und der Entropie aller Gase in getrennten Kammern

$$\Delta S_{\text{Mischung}} = S_{\text{ideales Gasgemisch}} - S_{\text{getrennte Kammern}}$$

und berechnen

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{Mischung}} &= \sum_i n_i [(\cancel{c_{v,i}} + R) \log T - R \log p_i + \hat{s}_{0,i} - (\cancel{c_{v,i}} + R) \log T + R \log P - \hat{s}_{0,i}] \\ &= R \sum_i n_i \log \underbrace{\frac{P}{p_i}}_{\frac{n}{n_i}} \end{aligned}$$

$$\Delta S_{\text{Mischung}} = R \sum_i n_i \log \frac{n}{n_i} \quad (2.38)$$

### Bemerkung 2.24 (Vermischung ist irreversibel)

Da  $n > n_i$  (wir setzen voraus, dass alle  $n_i > 0$  sind) ist  $\Delta S_{\text{Mischung}} > 0$ , Vermischung ist irreversibel!

## 2.5.2 Das chemische Potential

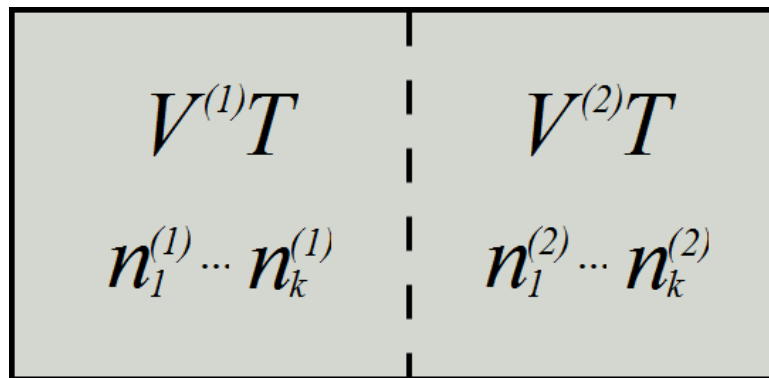
Wir wissen bislang  $U(T, V, n_1, \dots, n_k)$  und  $S(T, V, n_1, \dots, n_k)$  eines idealen Gasgemisches. Daraus können wir die freie Energie eines idealen Gasgemisches bilden

**Definition 2.29** (freie Energie eines idealen Gasgemisches  $F(T, V, \mathbf{n}_1, \dots, \mathbf{n}_k)$ )

$$F(T, V, n_1, \dots, n_k) := U(T, V, n_1, \dots, n_k) - TS(T, V, n_1, \dots, n_k)$$

Wir betrachten nun ein Zweikomponentensystem von Mischungen, getrennt durch eine semipermeable Membran, welche nur für Sorte  $i$  durchlässig ist:

Zweikomponentensystem von Mischungen



Alle  $T, V^{(1)}, V^{(2)}, n_j^{(1)}, n_j^{(2)}$  seien festgehalten für  $j \neq i$ . Die  $n_i^{(1)}, n_i^{(2)}$  sind variabel, wobei Gesamtanzahl  $n_i^{(1)} + n_i^{(2)}$  aber fest! Im Falle des Gleichgewichts folgt für

$$F = F^{(1)} + F^{(2)}$$

die Gleichgewichtsbedingung  $dF = 0$  bei infinitesimaler Änderung  $dn_i^{(1)} + dn_i^{(2)} = 0$ :

$$\begin{aligned} 0 &= dF^{(1)} + dF^{(2)} \\ &= \left( \frac{\partial F^{(1)}}{\partial n_i^{(1)}} \right)_{T, V^{(1)}, n_j^{(1)}, j \neq i} dn_i^{(1)} + \left( \frac{\partial F^{(2)}}{\partial n_i^{(2)}} \right)_{T, V^{(2)}, n_j^{(2)}, j \neq i} dn_i^{(2)} \\ &= \left( \frac{\partial F^{(1)}}{\partial n_i^{(1)}} - \frac{\partial F^{(2)}}{\partial n_i^{(2)}} \right) dn_i^{(1)} = 0 \end{aligned}$$

und somit

$$\left( \frac{\partial F^{(1)}}{\partial n_i^{(1)}} \right)_{T, V^{(1)}, n_j^{(1)}, j \neq i} = \left( \frac{\partial F^{(2)}}{\partial n_i^{(2)}} \right)_{T, V^{(2)}, n_j^{(2)}, j \neq i}$$

**Definition 2.30** (chemisches Potential  $\mu_i(T, V, \mathbf{n}_1, \dots, \mathbf{n}_k)$ )

$$\mu_i(T, V, n_1, \dots, n_k) = \left( \frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j, j \neq i}$$

Somit lautet die Gleichgewichtsbedingung

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)}$$

Für das Differential der freien Energie verwenden wir nun auch die Definition des chemischen Potentials

$$dF = -SdT - PdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i$$

Nun betrachten wir

$$\begin{aligned} G &= F + PV \\ dG &= -SdT + VdP + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \end{aligned}$$

Eine alternative Definition von  $\mu_i$  wäre:

**Definition 2.31** (chemisches Potential  $\mu_i(T, P, n_1, \dots, n_k)$ )

$$\mu_i(T, P, n_1, \dots, n_k) = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j, n_j \neq i}$$

Weiters ist  $U = F + TS$  sodass

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (2.39)$$

und noch eine weitere Definition:

**Definition 2.32** (chemisches Potential der Sorte  $\mu_i(S, V, n_1, \dots, n_k)$ )

$$\mu_i(S, V, n_1, \dots, n_k) = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j, j \neq i}$$

und von Gleichung (2.39)

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \sum_{i=1}^k \frac{\mu_i}{T} dn_i \quad (2.40)$$

sodass auch

**Definition 2.33** (chemisches Potential  $\mu_i(U, V, n_1, \dots, n_k)$ )

$$\mu_i(U, V, n_1, \dots, n_k) = -T \left( \frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{U, V, n_j, j \neq i}$$

**Bemerkung 2.25** (Anschauliche Bedeutung des chemischen Potentials)

Mit

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i$$

ist das chemische Potential  $\mu_i(S, V, n_1, \dots, n_k)$  jene Menge an innerer Energie, um die das System zunimmt, wenn ein Mol der  $i$ -ten Substanz hinzugefügt wird, wobei Entropie und Volumen fixiert werden.

Wir können analog auch sagen, dass wegen

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i$$

das chemische Potential  $\mu_i(T, P, n_1, \dots, n_k)$  jene Menge Gibbs Potential ist, um die das System zunimmt, wenn ein Mol der  $i$ -ten Substanz hinzugefügt wird, wobei Temperatur und Druck fixiert werden.

**Bemerkung 2.26** (Abhängigkeit von Molverhältnissen)

Wegen der Extensivität von  $G$  (diese folgt aus  $G = F + VP = U - TS + PV$  und der Extensivität von  $U$  und  $S$ ) gilt

$$G(T, P, \lambda n_1, \dots, \lambda n_k) = \lambda G(T, P, n_1, \dots, n_k) \quad (2.41)$$

sodass durch Differenzieren nach  $n_i$

$$\mu_i(T, P, \lambda n_1, \dots, \lambda n_k) \cdot \lambda = \lambda \mu_i(T, P, n_1, \dots, n_k)$$

und somit

$$\mu_i(T, P, \lambda n_1, \dots, \lambda n_k) = \mu_i(T, P, n_1, \dots, n_k)$$

Das bedeutet  $\mu_i(T, P, n_1, \dots, n_k)$  ist keine extensive Funktion der Molzahlen, sondern hängt von *Molverhältnissen*  $\frac{n_i}{n}$  ab!

**Bemerkung 2.27** (Gibbs-Duhem Gleichung)

Differenzieren von Gleichung (2.41) nach  $\lambda$  führt zur

**Gibbs-Duhem Gleichung**

$$G = \sum_{i=1}^k n_i \mu_i \quad (2.42)$$

Falls nur eine Stoffsorte vorliegt:

$$G = n\mu = ng$$

Das molare Gibbs Potential entspricht dem chemischen Potential.



Wir hatten  $G = F + VP = U - TS + PV$ , damit können wir Gibbs-Duhem Gleichung auch auf folgende Weise schreiben

$$U = TS - PV + \sum_{i=1}^k n_i \mu_i$$

Mit Gleichung (2.40)

$$TdS = dU + PdV - \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i$$

ergibt sich auch die Relation

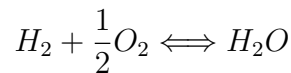
$$0 = SdT - VdP + \sum_{i=1}^k n_i d\mu_i \quad (2.43)$$

### 2.5.3 Flüssigkeitsgemische

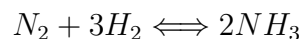
Wollen näherungsweise die obigen Formeln, die wir für ideale Gasgemische entwickelt haben, auch für Flüssigkeiten, oder auch für Gemische aus Flüssigkeiten und idealen Gasen gelten lassen (wir werden später diskutieren, dass die bisherigen Formeln näherungsweise gelten, wenn die Dampfdrücke über reinen Flüssigkeiten oder über Flüssigkeitsgemischen so niedrig sind, dass sie durch die ideale Gasgleichung beschreibbar sind).

### 2.5.4 Chemische Reaktionen, Massenwirkungsgesetz

Typischerweise gehen chemische Reaktionen in beide Richtungen, z.B.:

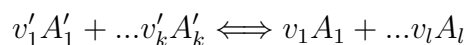


oder



Wo stellt sich das Mischungsgleichgewicht ein? Wieviel von jeder Seite ist vorhanden?

Schreibweise:



definieren:

$$\begin{aligned} A_{l+i} &= A'_i & i &= 1 \dots k \\ v_{l+i} &= -v'_i & i &= 1 \dots k \end{aligned}$$

Somit

$$0 \rightleftharpoons v_1 A_1 + \dots + v_{l+k} A_{l+k}$$

**zum Beispiel:**  $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$

$v_1 = 2$ ,  $v_2 = -1$  und  $v_3 = -3$

$A_1 = NH_3$ ,  $A_2 = N_2$  und  $A_3 = H_2$

Seien  $n_i$  mol der Sorte  $i$  gegeben, Partialdrücke seien  $p_i = \frac{n_i}{n}P$ ,  $n = n_1 + \dots n_{l+k}$ . Es gilt das **Massenwirkungsgesetz**:

$$\prod_{i=1}^{l+k} p_i^{v_i} = K(T)$$

Hier ist  $K(T)$  nur eine Funktion der Temperatur, unabhängig von  $P$  und  $n_1, \dots, n_{k+l}$ .

**Bemerkung 2.28** (Gibbs Potential im Gleichgewicht)

Bei festem  $P$  und  $T$  ist im Gleichgewicht das Gibbs Potential  $G$  minimal:

$$\begin{aligned} 0 = dG &= -S \underbrace{dT}_{=0} + V \underbrace{dP}_{=0} + \sum_{i=1}^{k+l} \mu_i dn_i \\ &= \sum_{i=1}^{k+l} \mu_i dn_i \end{aligned} \quad (2.44)$$

Betrachten Variationen der  $n_i$ , die im Einklang mit der chemischen Formel für die Reaktion stehen:

$$dn_i = v_i d\alpha$$

$$dG = 0 \Rightarrow \sum_{i=1}^{k+l} v_i \mu_i = 0$$

$$G = U + PV - TS$$

Betrachten ideale Gasgemische:

$$\begin{aligned} U &= \sum_i n_i u_i(T) \\ PV &= \sum_i n_i RT \\ S &= \sum_i n_i s_i(T, p_i) = \sum_i n_i [-R \log p_i + \text{bekannte Funktion von } T] \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \mu_i = \frac{\partial G}{\partial n_i} = RT \log p_i + \mu_i^0(T)$$

Hier haben wir mit  $\mu_i^0(T)$  die im Prinzip bekannte (von uns an dieser Stelle jedoch nicht im Detail weiter ausgeführte)  $T$ - Abhängigkeit bezeichnet. Mit (2.44) gilt

$$0 = RT \sum v_i \log p_i + \sum v_i \mu_i^0(T)$$

sodass schlussendlich

$$\prod_{i=1}^{l+k} p_i^{v_i} = K(T)$$

gilt.  $K(T)$  fasst die im Prinzip bekannten  $T$ - Abhängigkeiten zusammen. Eine analoge Formel kann für Konzentrationen

$$c_i := \frac{n_i}{n} = \frac{p_i}{P}$$

aufgestellt werden:

$$\prod_{i=1}^{l+k} c_i^{v_i} = P^{-\sum_i v_i} K(T)$$

**Beispiel 2.19** ( $\text{NH}_3$  Ausbeute)

$\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3$   
 mit  $v_1 = 2$ ,  $v_2 = -1$  und  $v_3 = -3$ , und somit  $\sum v_i = -2$ .

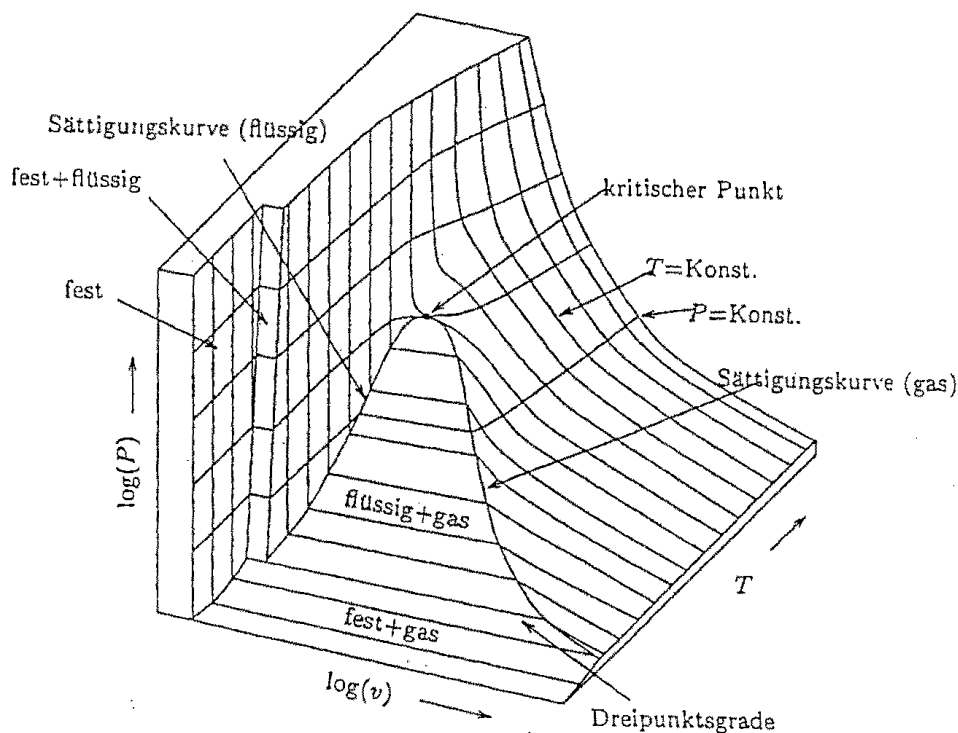
$$(c_{\text{NH}_3})^2 (c_{\text{N}_2})^{-1} (c_{\text{H}_2})^{-3} = P^2 K(T)$$

für eine große  $\text{NH}_3$  Ausbeute muss  $P$  also möglichst groß sein!

## 2.6 Phasenübergänge

Reale Substanzen können in mehreren Phasen auftreten - fest, flüssig und gasförmig - und haben Phasenübergänge, wo sich Materialeigenschaften sprunghaft ändern. Die Phase ist ein homogener Teil der Substanz, und es können mehrere Phasen gleichzeitig bestehen. Bei *kritischen Punkten* kann von einer Phase zur anderen gewechselt werden, ohne Unstetigkeiten zu begegnen. Am *Tripelpunkt* finden sich z.B. drei Phasen gleichzeitig. Betrachten hier ausführlicher den Übergang zwischen gasförmiger und flüssiger Phase. Der Übergang findet bei konstanter Temperatur und konstantem Druck statt, wie in Abbildung (2.12) gezeigt ist. Dieser Druck wird DAMPFDRUCK bei Temperatur  $T$  genannt.

Das PVT Diagramm einer normalen Substanz



Phasenübergang, Tripelpunkt und kritischer Punkt in PT und PV Diagramme

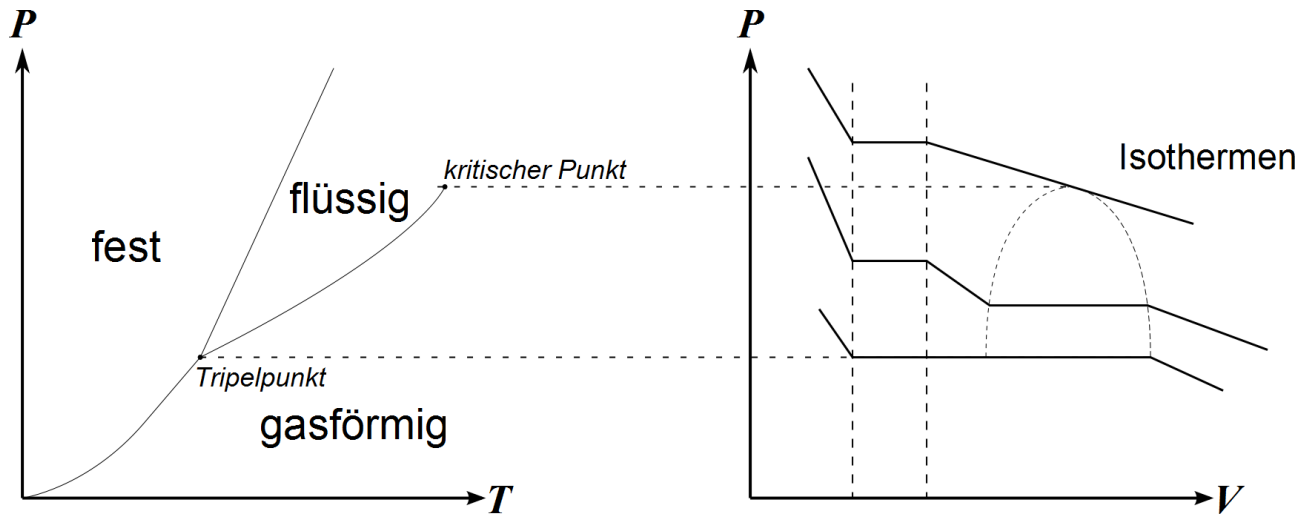
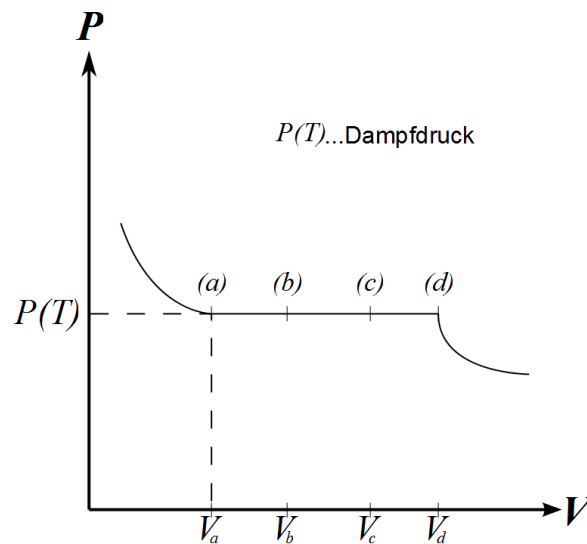
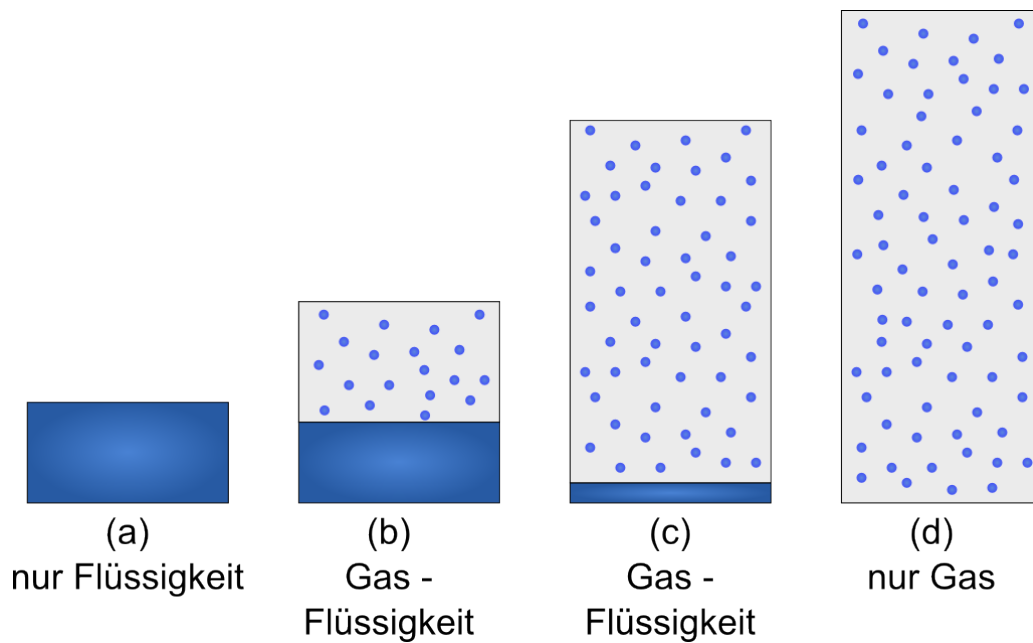


Abbildung 2.12: Isotherme bei Phasenübergang



Wegen der unterschiedlichen Dichten von Gas und Flüssigkeit ändert sich beim Phasenübergang das Gesamtvolumen,  $T$  und  $P$  bleiben konstant. Im Gas Flüssigkeitsgemisch existiert die Flüssigkeit wie in Abbildung (2.13.a) und das Gas wie in (2.13.d). Durch die Zufuhr von Wärme wird die Flüssigkeit nach und nach in Gas übergeführt,  $T$  und  $P$  bleiben konstant.

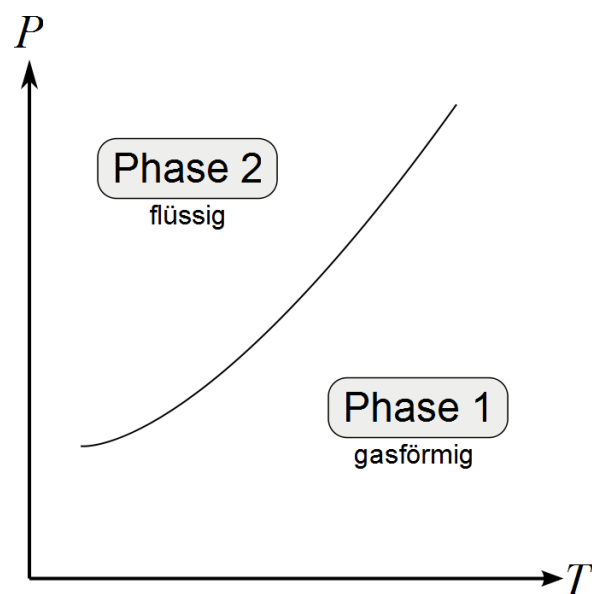
Abbildung 2.13: Phasenübergänge



### 2.6.1 Clausius Clapeyron Gleichung

Wir betrachten die Phasen gasförmig-flüssig im Gleichgewicht.

Zwei Phasen im Gleichgewicht



Es sei die Gesamtanzahl  $n$ , wobei  $n = n_1 + n_2$ .

$n_1$ ... Anzahl in Phase 1

$n_2$ ... Anzahl in Phase 2

Die beiden Phasen bestehen *gleichzeitig* bzw. die beiden Phasen *mischen nicht*, siehe Abbildung

(2.13). Mit

$$G = U - TS + PV$$

wo wir die Entropie von *unvermischten* Systemen verwenden

$$S \stackrel{!}{=} \sum_{i=1}^2 n_i s_i(T, P), \quad U = \sum_{i=1}^2 n_i u_i(T), \quad PV = \sum_{i=1}^2 n_i RT,$$

läßt sich das gesamte Gibbs Potential als Summe über die molaren Gibbsche Potentiale  $g_i(T, P)$  der *reinen* Phasen  $i = 1, 2$  schreiben

$$G(T, P, n_1, n_2) = n_1 g_1(T, P) + n_2 g_2(T, P)$$

Seien  $P, T, n = n_1 + n_2$  fest, lediglich  $n_1$  und  $n_2$  variabel mit  $dn_1 + dn_2 = 0$ .

Gleichgewichtsbedingung:

$$\begin{aligned} dG = 0 &= dn_1 g_1(T, P) + dn_2 g_2(T, P) \\ 0 &= (g_1 - g_2) dn_1 \\ g_1(T, P) &= g_2(T, P) \end{aligned} \tag{2.45}$$

Fordern nun

$$g_1(T + dT, P + dP) = g_2(T + dT, P + dP)$$

sodass

$$g_1(T, P) + \left(\frac{\partial g_1}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial g_1}{\partial P}\right)_T dP = g_2(T, P) + \left(\frac{\partial g_2}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial g_2}{\partial P}\right)_T dP$$

Wir wissen, dass

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_P &= -s \\ \left(\frac{\partial g}{\partial P}\right)_T &= v \\ v_1 \frac{dP}{dT} - s_1 &= v_2 \frac{dP}{dT} - s_2 \end{aligned}$$

somit

$$\boxed{\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v}}$$

wobei  $\Delta s = s_2 - s_1$  und  $\Delta v = v_2 - v_1$ .

Mit  $\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$ , wo  $\Delta Q$  die Phasenübergangswärme bezeichnet (jene Wärmemenge, die erforderlich ist, um ein Mol von Phase 1 in Phase 2 überzuführen), erhalten wir

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta Q}{T \Delta v} \quad \text{Clausius - Clapeyron Gleichung}$$

Dabei werden  $\Delta Q$  und  $\Delta v$  experimentell gewonnen.

**Beispiel 2.20** (Anwendung der Clausius Clapeyron Gleichung für ideales Gas)

Phase 1 sei eine Flüssigkeit, Phase 2 sei ein ideales Gas, sodass

$$v_2 \gg v_1 \Rightarrow \Delta v \approx v_2 = \frac{RT}{P}$$

Wollen annehmen, dass  $\Delta Q = konst$ , somit lösen wir sofort

$$\begin{aligned} \frac{dP}{dT} &= \frac{\Delta Q}{R} \frac{P}{T^2} \\ \int \frac{dP}{P} &= \frac{\Delta Q}{R} \int \frac{dT}{T^2} \\ \ln P &= -\frac{\Delta Q}{RT} \\ P(T) &= konst \exp\left(-\frac{\Delta Q}{RT}\right) \end{aligned}$$

**Definition 2.34** (Phasenübergang 1. Ordnung)

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial(g_2 - g_1)}{\partial T}\right)_P &= -(S_2 - S_1) \neq 0 \\ \left(\frac{\partial(g_2 - g_1)}{\partial P}\right)_T &= v_2 - v_1 \neq 0 \end{aligned}$$

Die Unstetigkeit bei Ableitungen erster Ordnung von  $g$  entspricht dem *Phasenübergang erster Ordnung*.

**Definition 2.35** (Phasenübergang n-ter Ordnung)

$$\left(\frac{\partial^n(g_2 - g_1)}{\partial T^n}\right)_P \neq 0$$

und

$$\left(\frac{\partial^n(g_2 - g_1)}{\partial P^n}\right)_T \neq 0$$

alle niedrigeren Ableitungen von  $\Delta g$  verschwinden (z.B. Para- / Ferromagnetismus Verhalten am Curie Punkt; Normal / Supraleitend; Normal / Supraflüssige Übergänge sind Phasenübergänge zweiter Ordnung)

**2.6.2 Van der Waals Gas**

Die Gleichung des idealen Gases

$$P v = R T$$

gilt nur näherungsweise für verdünnte Gase. Reale Gase können besser mittels der

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R T \quad \text{van der Waals - Gleichung}$$

beschrieben werden, wobei  $a$  und  $b$  Parameter sind.

Allgemeine Möglichkeiten zur Beschreibung realer Gase bieten sogenannte *Virialentwicklungen*

$$\frac{P}{RT} = \frac{1}{v} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} B_n(T) \frac{1}{v^n}$$

wobei  $B_n(T)$  Virialkoeffizienten genannt werden. Die van der Waals Gleichung ist ein spezielles Beispiel einer Virialentwicklung.

### Beispiel 2.21 (Virialkoeffizienten für van der Waals Gas)

$$P(v - b) = RT - \frac{a}{v} + \frac{ab}{v^2} \quad | \cdot \frac{1}{(v - b)}$$

$$P = \frac{1}{1 - \frac{b}{v}} \frac{RT}{v} \left( 1 - \frac{a}{RTv} + \frac{ab}{RTv^2} \right)$$

Den eingeklammerten Term schreiben wir als

$$1 - \frac{a}{RTv} + \frac{ab}{RTv^2} = 1 - \frac{a}{RTv} \left( 1 - \frac{b}{v} \right)$$

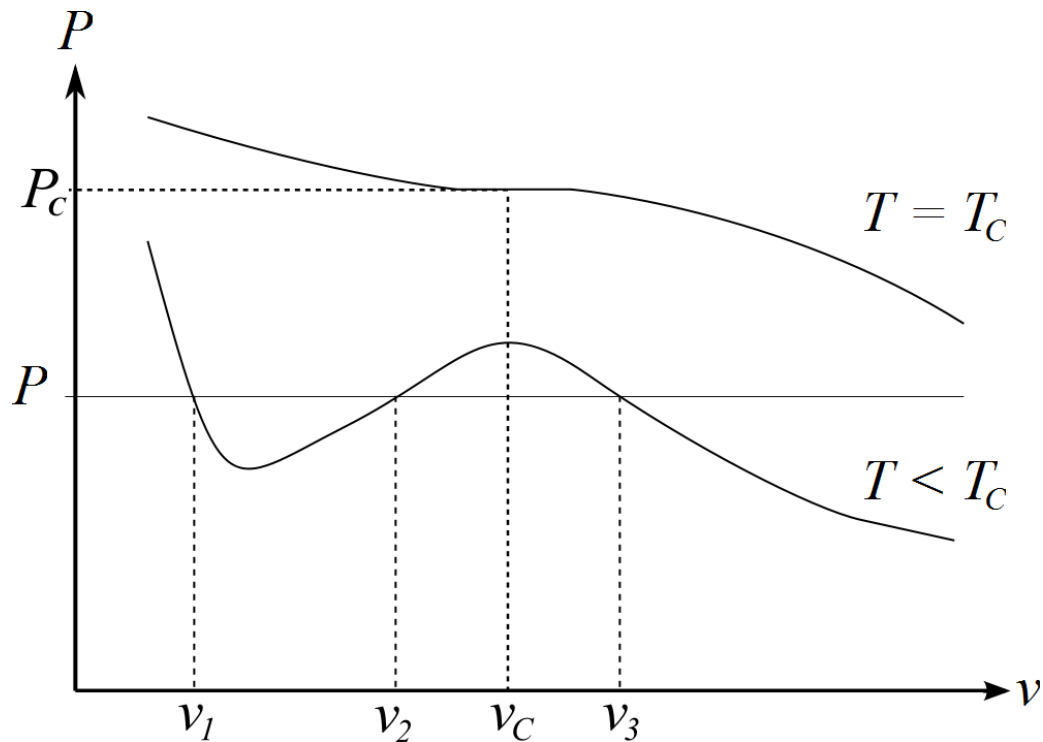
sodass

$$\begin{aligned} \frac{P}{RT} &= \frac{1}{v} \left( \frac{1}{1 - \frac{b}{v}} - \frac{a}{RTv} \right) \\ &= \frac{1}{v} \left( 1 + \frac{b}{v} + \left( \frac{b}{v} \right)^2 + \dots - \frac{a}{RTv} \right) \end{aligned}$$

Wir lesen ab

$$\begin{aligned} B_0 &= 1 \\ B_1 &= b - \frac{a}{RT} \\ B_n &= b^n, \quad n \geq 2 \end{aligned}$$





Für gegebenes  $T$  und  $P$  gibt es im Allgemeinen 3 Lösungen. Bei  $T = T_C$  fallen diese zusammen und

$$(v - v_C)^3 = 0$$

$$v^3 - 3v_C v^2 + 3v_C^2 v - v_C^3 = 0$$

Wir vergleichen dies mit

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT_C \quad / \cdot \frac{v^2}{P_C}$$

$$v^3 - \left(b + \frac{RT_C}{P_C}\right)v^2 + \frac{a}{P_C}v - \frac{ab}{P_C} = 0$$

$$\Rightarrow 3v_C = b + \frac{RT_C}{P_C}$$

$$3v_C^2 = \frac{a}{P_C}$$

$$v_C^3 = \frac{ab}{P_C}$$

$$\text{bzw. } RT_C = \frac{8a}{27b}$$

$$P_C = \frac{a}{27b^2}$$

$$V_C = 3b$$

Damit können die van der Waalschen Konstanten  $a$  und  $b$  dem Experiment angeglichen werden, indem man zwei der Größen  $T_C$ ,  $P_C$  und  $V_C$  misst. Es kann eine für alle Substanzen gültige universelle Gleichung angegeben werden (*Gesetz der korrespondierenden Zustände*).

Sei

$$\bar{P} = \frac{P}{P_C}$$

$$\bar{T} = \frac{T}{T_C}$$

$$\bar{v} = \frac{v}{v_C}$$

$$\begin{aligned} \left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) &= RT \\ \left(\bar{P}P_C + \frac{1}{\bar{v}^2} \underbrace{\frac{a}{v_C^2}}_{3P_C}\right) \left(\bar{v}v_C - \underbrace{b}_{3v_C}\right) &= \bar{T}RT_C \end{aligned}$$

Weiters ist

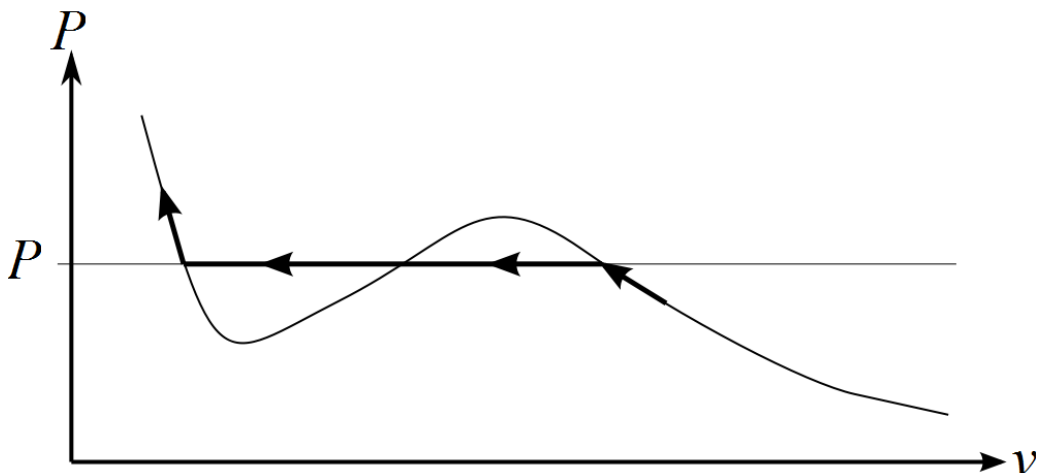
$$RT_C = \frac{8}{27} \frac{a}{b} = \frac{8}{27} P_C \cancel{a} \underbrace{b}_{=\frac{v_C}{3}} = \frac{8}{3} P_C v_C$$

somit

$$\boxed{\left(\bar{P} + \frac{3}{\bar{v}^2}\right) \left(\bar{v} - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3} \bar{T}}$$

### 2.6.3 Maxwell'sche Konstruktion

Experimentell wissen wir - siehe Beginn dieses Abschnitts - dass die Dellen im  $P, v$ - Diagramm des Van der Waalschen Gases nicht durchlaufen werden!



Als Erklärung erinnern wir uns, dass aus allgemeinen Prinzipien Konvexität der molaren freien Energie  $f(T, v)$  in  $v$  vorliegt, was  $\left(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2}\right)_T = -\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T \geq 0$  impliziert. Dies wäre aber im  $P, v$ -Diagramm entlang einer Isotherme mit van der Waalschen Dellen nicht durchgehend erfüllt!

Suchen jenen thermodynamisch korrekt definierten Druck  $P$  (bzw. jene Horizontale im  $P, v$ -Diagramm einer Isotherme mit Temperatur  $T$ ), wo das molare Gibbs Potential in beiden Phasen übereinstimmt, siehe (2.45). In unserem Fall liegt ein einkomponentiges System vor und das molare Gibbspotential stimmt mit dem chemischen Potential überein. Wir fordern daher

$$\Delta\mu = \mu_2(T, P) - \mu_1(T, P) = 0 \quad (2.46)$$

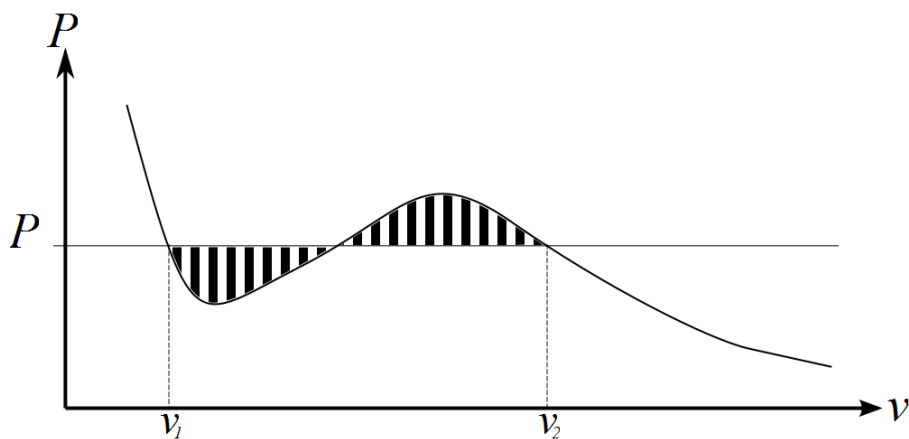
Hier ist  $\mu_1$  und  $\mu_2$  das chemische Potential von Phase 1 bzw. von Phase 2 bei Temperatur  $T$  und Druck  $P$ .

Wir haben früher - siehe (2.43) - die Gibbs-Duhem Gleichung für ein einkomponentiges System

$$0 = s dT - v dP + d\mu$$

kennengelernt. Wir führen eine Integration entlang der Isotherme zwischen  $(v_1, P)$  und  $(v_2, P)$  durch, siehe die folgende Abbildung:

Veranschaulichung der Maxwell'schen Konstruktion



Das führt sofort zu

$$\int v dP = \Delta\mu = \mu(v_2, P) - \mu(v_1, P) =: \mu_2(T, P) - \mu_1(T, P) \stackrel{!}{=} 0$$

Gleichbedeutend - mittels  $d(vP) = v dP + P dv$  - folgt, dass die Wahl von  $P$  dadurch festgelegt ist, dass die schraffierten Flächenstücke gleich groß sind:

$$P(v_2 - v_1) = \int_{v_1}^{v_2} dv P \quad \text{Maxwellsche Konstruktion}$$

## 2.6.4 Gibbsche Phasenregel

Wieviele Phasen  $\phi$  können maximal miteinander im Gleichgewicht sein, wenn die Substanz aus  $k$  Komponenten besteht?

Es gibt zu jeder Phase ein Gibbs Potential  $G^{(\alpha)}$ ,  $\alpha = 1 \dots \phi$  und somit  $\phi$  Gibbs-Duhem Gleichungen. Im gesuchten Phasen-Gleichgewichtspunkt sind  $T, P$  und  $\mu_i, i = 1 \dots k$  vorgegeben, also  $1 + 1 + k = k + 2$  Relationen. Demzufolge dürfen nicht mehr als  $k + 2$  Duhemgleichungen vorliegen

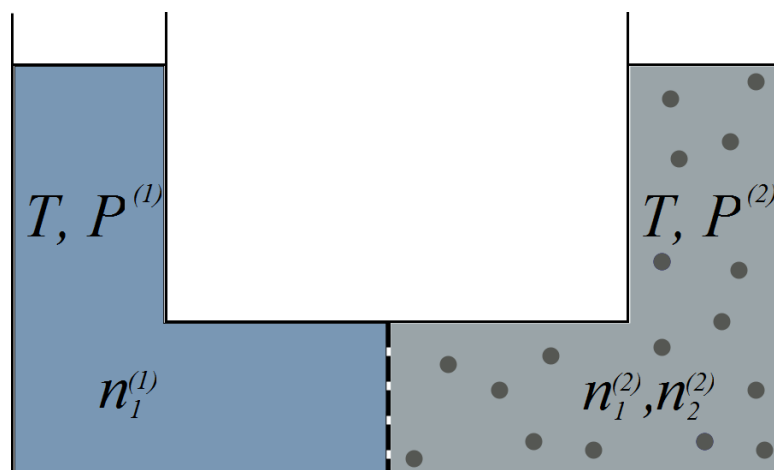
$$\phi \leq k + 2$$

### Beispiel 2.22 (Anzahl der Phasen für Wasser)

Für Wasser ist  $k = 1$ ,  $\phi_{max} = 3$

Tripelpunkt: Eis, Wasser, Wasserdampf.

## 2.6.5 Osmose



Zwei Behälter sind durch eine semipermeable Membran getrennt, welche nur für Substanz 1 durchlässig ist. Wir bezeichnen als *Lösungsmittel* die reine Substanz 1, als *Lösung* die Mischung aus Substanz 1 und Substanz 2. Im linken Behälter befindet sich ausschließlich Lösungsmittel (Substanz 1), im rechten Behälter befindet sich Lösung (Mischung aus Substanz 1 und wenig Substanz 2), wobei angenommen ist, dass  $n_2^{(2)} \ll n_1^{(2)}$ .

Wir interessieren uns für die Differenz

$$\mu_1(T, P^{(2)}, n_1^{(2)}, n_2^{(2)}) - \mu_1(T, P^{(2)})$$

Dabei ist  $\mu_1(T, P^{(2)}, n_1^{(2)}, n_2^{(2)})$  das chemische Potential von Substanz 1 in der Lösung,  $\mu_1(T, P^{(2)})$  das chemische Potential von der reinen Substanz 1 bei Temperatur  $T$  und Druck  $P^{(2)}$ . Wir können diese Differenz durch Ableitung einer geeigneten Entropiedifferenz nach  $n_1$  erhalten, nämlich

$$\mu_1(T, P^{(2)}, n_1^{(2)}, n_2^{(2)}) - \mu_1(T, P^{(2)}) = -T \frac{\partial}{\partial n_1^{(2)}} \left( S(T, P^{(2)}, n_1^{(2)}, n_2^{(2)}) - \sum_{i=1}^2 S_i(T, P^{(2)}, n_1^{(2)}) \right)$$

und erkennen, dass

$$\mu_1(T, P^{(2)}, n_1^{(2)}, n_2^{(2)}) - \mu_1(T, P^{(2)}) = -T \frac{\partial \Delta S_{\text{Mischung}}}{\partial n_1^{(2)}}$$

wo von früher

$$\Delta S_{\text{Mischung}} = R(n_1^{(2)} \log \frac{n_1^{(2)}}{n_1^{(2)}} + n_2^{(2)} \log \frac{n_2^{(2)}}{n_2^{(2)}})$$

Hier ist  $n^{(2)} = n_1^{(2)} + n_2^{(2)}$ , wir betrachten Näherungen für  $n_2^{(2)} \ll n_1^{(2)}$

$$\begin{aligned} n_1^{(2)} \log \frac{n_1^{(2)} + n_2^{(2)}}{n_1^{(2)}} &= n_1^{(2)} \log \frac{n_1^{(2)}}{n_1^{(2)}} \left( 1 + \frac{n_2^{(2)}}{n_1^{(2)}} \right) \approx n_1^{(2)} \frac{n_2^{(2)}}{n_1^{(2)}} = n_2^{(2)} \\ n_2^{(2)} \log \frac{n_1^{(2)} + n_2^{(2)}}{n_2^{(2)}} &= n_2^{(2)} \log \frac{n_1^{(2)}}{n_2^{(2)}} \left( 1 + \frac{n_2^{(2)}}{n_1^{(2)}} \right) \approx n_2^{(2)} \log \frac{n_1^{(2)}}{n_2^{(2)}} \end{aligned}$$

sodass

$$\Delta S_{\text{Mischung}} = R n_2^{(2)} \log \frac{n_1^{(2)}}{n_2^{(2)}}$$

und

$$\frac{\partial \Delta S_{\text{Mischung}}}{\partial n_1^{(2)}} = R \frac{n_2^{(2)}}{n_1^{(2)}}$$

Somit

$$\boxed{\mu_1(T, P^{(2)}, n_1^{(2)}, n_2^{(2)}) - \mu_1(T, P^{(2)}) = -TR \frac{n_2^{(2)}}{n_1^{(2)}}} \quad (2.47)$$

Mit  $P^{(2)} = P^{(1)} + \Delta P$  führen wir eine Taylorreihenentwicklung durch

$$\begin{aligned} \mu_1(T, P^{(2)}) &= \mu_1(T, P^{(1)}) + \left( \frac{\partial \mu_1(T, P^{(1)})}{\partial P^{(1)}} \right)_T \Delta P \\ &= \mu_1(T, P^{(1)}) + \underbrace{\left( \frac{\partial g_1(T, P^{(1)})}{\partial P^{(1)}} \right)_T}_{v_1} \Delta P \end{aligned}$$

Die Gleichgewichtsbedingung (entlang der semipermeablen Membran) für Substanz 1 lautet

$$\mu_1(T, P^{(1)}) = \underbrace{\mu_1(T, P^{(2)}, n_1^{(2)}, n_2^{(2)})}_{\mu_1(T, P^{(2)}) - TR \frac{n_2^{(2)}}{n_1^{(2)}}}$$

und mit der Taylorreihenentwicklung folgt

$$0 = v_1 \Delta P - TR \frac{n_2^{(2)}}{n_1^{(2)}}$$

oder

$$\Delta P = n_2^{(2)} \frac{RT}{v_1 n_1^{(2)}} = n_2^{(2)} \frac{RT}{V^{(2)}}$$

Da  $V^{(2)} = v_1 n_1^{(2)} + v_2 n_2^{(2)} \approx v_1 n_1^{(2)}$  das Volumen der Lösung ist, ergibt sich die

$$\Delta P = \frac{n_2^{(2)} RT}{V^{(2)}} \quad \text{osmotischer Druck, van't Hoff Gleichung} \quad (2.48)$$

Der osmotische Druck  $\Delta P$  erfüllt eine ideale Gasgleichung mit der Molzahl der gelösten Substanz 2.

### Erläuterung

Bei gegebenem gleichen Druck von Lösung und Lösungsmittel ist das chemische Potential von Substanz 1 in der Lösung kleiner als das chemische Potential des Lösungsmittels. Lösungsmittel fließt daher durch die semipermeable Membran hindurch in die Lösung und führt zur Verdünnung der Lösung *und* zum Ansteigen des Lösung. Durch den Gewichtsdruck wird der Druck in der Lösung erhöht und Gleichgewicht zwischen osmotischem Druck und Gewichtsdruck erreicht

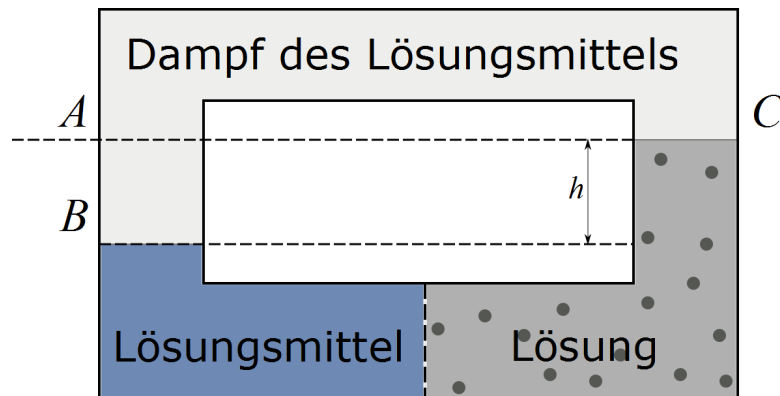
$$\Delta P = \rho_{\text{Lösung}} gh$$

Hier ist  $\rho_{\text{Lösung}}$  die Dichte der Lösung,  $h$  die Höhe, um die die Lösung angehoben wird und  $g$  die Erdbeschleunigung. Der osmotische Fluss kommt bei  $P^{(2)} = P^{(1)} + \Delta P = P^{(1)} + n_2 \frac{RT}{V^{(2)}}$  zum Erliegen.

## 2.6.6 Erniedrigung des Dampfdrucks einer Lösung

Wir zeigen, dass der Dampfdruck einer Lösung geringer ist als der Dampfdruck des Lösungsmittels. Treffen zunächst die Voraussetzung, dass die Substanz 2 schwer flüchtig ist, und der Dampf ausschließlich aus Lösungsmittel besteht.

Die Erniedrigung des Dampfdrucks einer Lösung folgt aus der durch Osmose bedingten unterschiedlichen Höhe von Lösung und Lösungsmittel  $\implies$  die Luftsäulen über Lösung und Lösungsmittel sind unterschiedlich hoch und ein Druckunterschied  $\Delta P_{\text{Dampf}}$  liegt vor:



$$\Delta P_{\text{Dampf}} = P_B - P_C = P_B - P_A = \rho_{\text{Dampf}} gh$$

wobei  $g$  die Erdbeschleunigung bezeichnet. Wir drücken  $gh$  mithilfe des osmotischen Druckes aus

$$\Delta P_{\text{Osmose}} = \rho_{\text{Lösung}} gh$$

und erhalten

$$\Delta P_{\text{Dampf}} = \frac{\rho_{\text{Dampf}} n_2^{(2)} RT}{\rho_{\text{Lsg}} n_1^{(2)} v_1^{(2)}}$$

Im Folgenden ist  $A$  die Avogadro Zahl und  $m$  die Molekülmasse sowohl des Lösungsmittels als auch des Dampfes. Wir formen um

$$\frac{\rho_{\text{Dampf}}}{\rho_{\text{Lsg}}} \approx = \frac{\frac{n_{\text{Dampf}} A m}{V_{\text{Dampf}}}}{\frac{n_1^{(2)} A m}{V_1^{(2)}}} = \frac{\frac{n_{\text{Dampf}}}{V_{\text{Dampf}}} \frac{P_{\text{Dampf}}}{RT}}{\frac{n_1^{(2)}}{V_1^{(2)}} \frac{1}{v_1}} = \frac{P_{\text{Dampf}} v_1}{RT}$$

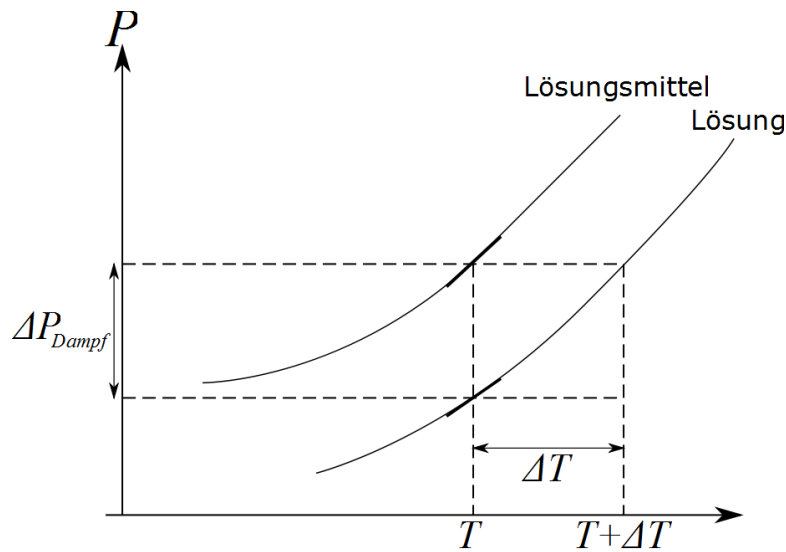
Somit ergibt sich

$$\Delta P_{\text{Dampf}} = P_{\text{Dampf}} \frac{n_2^{(2)}}{n_1^{(2)}}$$

### 2.6.7 Erhöhung des Siedepunktes einer Lösung

Bei gegebenem Druck ist der Siedepunkt einer Lösung höher als der des Lösungsmittels. Zeichnen zunächst die Dampfdruckkurven von Lösungsmittel und Lösung und verifizieren sofort grafisch die Behauptung.

Erhöhung des Siedepunktes einer Lösung



rechnerisch gilt näherungsweise

$$\frac{\Delta P_{\text{Dampf}}}{\Delta T} = \frac{dP_{\text{reine Substanz}}}{dT} \stackrel{\text{Clausius Clapeyron}}{=} \frac{\Delta Q_1}{T \Delta v_1}$$

$$\Delta T = \Delta P_{\text{Dampf}} \frac{T \Delta v_1}{\Delta Q_1} = P_{\text{Dampf}} \frac{n_2^{(2)} T \Delta v_1}{n_1^{(2)} \Delta Q_1}$$

hier ist  $\Delta Q_1$  die molare Verdampfungswärme des Lösungsmittels und  $\Delta v_1$  die molare Volumensänderung des Lösungsmittels. Näherungsweise gilt

$$\Delta v_1 \approx v_{\text{Dampf}} = \frac{RT}{P_{\text{Dampf}}}$$

Somit

$$\frac{\Delta T}{T} = \cancel{P_{\text{Dampf}}} \frac{n_2^{(2)}}{n_1^{(2)}} \frac{RT}{\Delta Q_1 \cancel{P_{\text{Dampf}}}}$$

$$\boxed{\frac{\Delta T}{T} = \frac{n_2^{(2)}}{n_1^{(2)}} \frac{RT}{\Delta Q_1}}$$

## 2.7 Der dritte Hauptsatz der Thermodynamik

Der dritte Hauptsatz der Thermodynamik stellt makroskopische Auswirkungen von Quanteneffekten dar und gilt nicht für ein klassisches ideales oder van der Waals Gas. Vorgreifend zu den Kapiteln Quantenstatistik sowie ideale Fermi- und Bosegase formulieren wir:

**Definition 2.36** (Dritter Hauptsatz der Thermodynamik (Nernstsches Theorem))

Die spezifische Entropie (Entropie pro Masseneinheit, oder molare Entropie) jeder homogenen Substanz wird bei  $T \rightarrow 0$  unabhängig von Druck und Volumen. Diese Konstante kann universell für alle Substanzen 0 gewählt werden.

$$\lim_{T \rightarrow 0} s(T, V) = \lim_{T \rightarrow 0} s(T, P) = 0$$



Folgerungen aus dem dritten Hauptsatz:

$$\lim_{T \rightarrow 0} c_v(T) = \lim_{T \rightarrow 0} c_P(T) = \lim_{T \rightarrow 0} \alpha(T) = 0$$

**Beweis für  $c_v$ :**

Wir wissen

$$T ds = c_v dT + T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dv$$

Für einen reversiblen Weg, der einen Zustand des Systems am absoluten Nullpunkt mit dem Zustand  $A$ , dessen Entropie berechnet werden soll, bei konstantem Volumen verbindet, gilt

$$s(A) = \int_0^T \frac{c_v(T')}{T'} dT'$$

Nachdem  $s(A) \rightarrow 0$  für  $T \rightarrow 0$  gelten soll, muss  $c_v(0) \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$  vorliegen.

□

**Beweis für  $c_p$**  analog wie für  $c_v$ , wobei nun die Beziehung  $T ds = c_P dT - \alpha T v dP$  und Integration entlang eines Weges mit konstantem Druck gewählt wird

$$s(A) = \int_0^T \frac{c_p(T')}{T'} dT' \quad (2.49)$$

**Beweis für  $\alpha$ :**

Wir wissen von früher

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P$$

und

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_P &= \frac{c_P}{T} \\ \left( \frac{\partial s}{\partial P} \right)_T &= - \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \end{aligned}$$

bzw.

$$\left( \frac{\partial c_P}{\partial P} \right)_T = -T \left( \frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_P$$

Damit gilt mithilfe von ( 2.49)

$$\begin{aligned} v\alpha &= \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = - \left( \frac{\partial s}{\partial P} \right)_T \\ &= - \int_0^T \left( \frac{\partial c_P}{\partial P} \right)_{T'} \frac{dT'}{T'} = \int_0^T \left( \frac{\partial^2 v}{\partial T'^2} \right)_P dT' \\ &= \left( \frac{\partial v(T, P)}{\partial T} \right)_P - \left( \frac{\partial v(T=0, P)}{\partial T} \right)_P \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0 \end{aligned}$$

□

**Bemerkung 2.29** ( Absoluter Nullpunkt ist durch adiabatische Expansion unerreichbar!)

Betrachten adiabatische Zustandsänderungen:

$$0 = Tds = c_P dT - \alpha v T dP$$

$$dT = \frac{\alpha v}{c_P} T dP$$

Zeigen nun, dass

$$\frac{\alpha v}{c_P} \xrightarrow{T \rightarrow 0} \text{endlich}$$

sodass unbeschränkt große Druckänderungen bei  $T \rightarrow 0$  nötig wären, um  $dT \neq 0$  zu bewirken.

Entwickeln für kleines  $T$

$$c_P = T^x (a(P) + b(P)T + c(P)T^2 + \dots)$$

wobei wegen  $c_P \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$  für  $x > 0$  gelten muss!

$$\left( \frac{\partial c_P}{\partial P} \right)_T = T^x \left( \frac{da}{dP} + \frac{db}{dP} T + \frac{dc}{dP} T^2 + \dots \right)$$

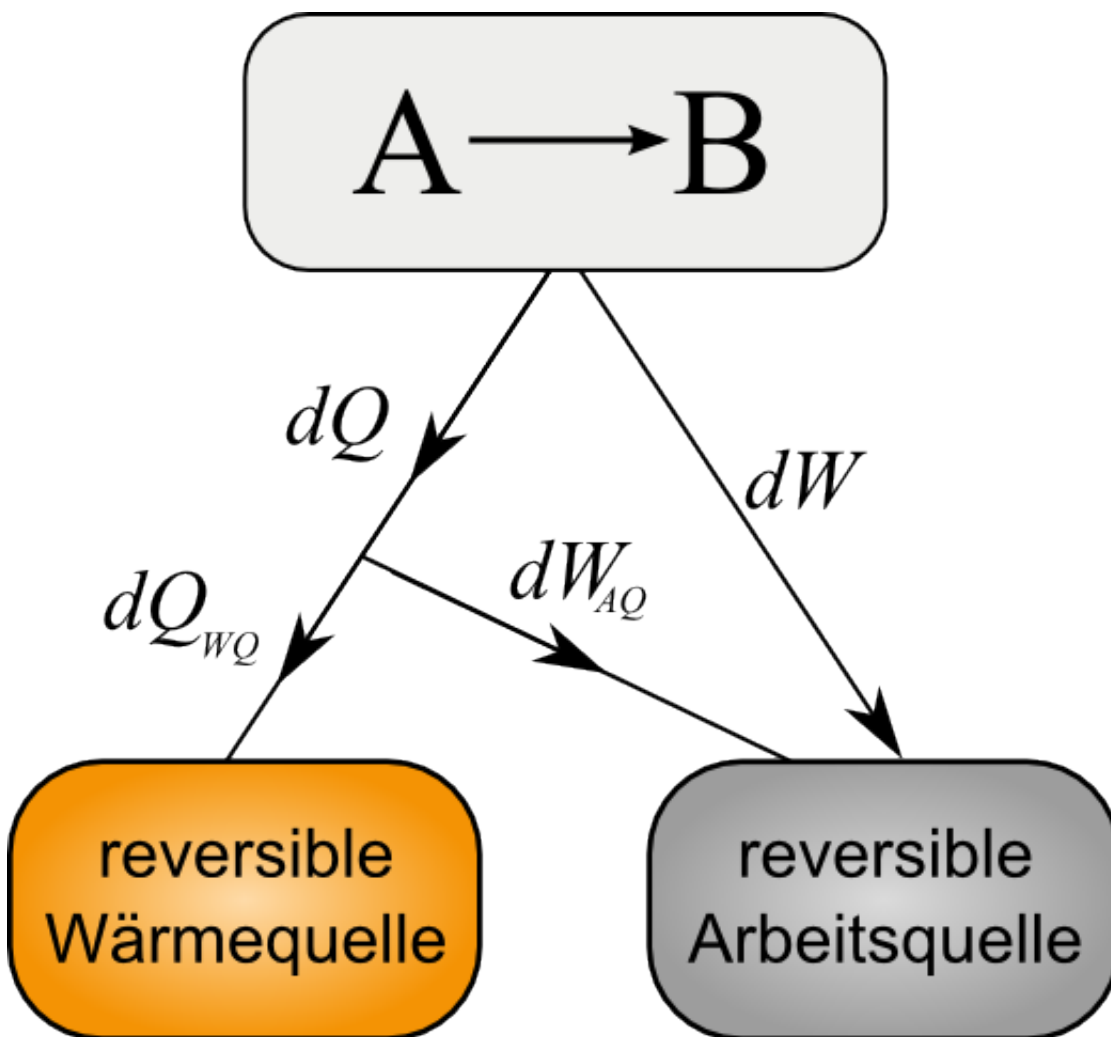
$$\begin{aligned} v\alpha(T, P) &= - \int_0^T \left( \frac{\partial c_P}{\partial P} \right)_T \frac{dT}{T} \\ &= - \int_0^T dT \left[ \frac{da}{dP} T^{x-1} + \frac{db}{dP} T^x + \dots \right] \\ &= -T^x \left( \frac{da}{dP} \frac{1}{x} + \frac{db}{dP} T \frac{1}{x+1} + \dots \right) \end{aligned}$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{v\alpha}{c_P} = - \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\mathcal{P}^x \frac{da}{dP} \frac{1}{x} + \dots}{\mathcal{P}^x (a + bT + \dots)} \right) = - \frac{da}{dP} \frac{1}{ax} \rightarrow \text{endlich}$$

□

## 2.8 NACHTRAG: Reversible / irreversible Zustandsänderungen und maximale Arbeit

Wir betrachten ein thermodynamisches System, das eine infinitesimale Änderung seines Gleichgewichtszustands  $A$  zu einem Gleichgewichtszustand  $B$  durchmacht und dabei eine infinitesimale Wärmemenge  $dQ$  abgibt und eine infinitesimale Arbeit  $dW$  leistet. Weiters gibt es zwei zusätzliche Systeme, eine „reversible Wärmequelle  $WQ$ “, die ausschließlich Wärme (abgeben oder) aufnehmen kann, und eine „reversible Arbeitsquelle  $AQ$ “, die ausschließlich Arbeit (abgeben oder) aufnehmen kann.



Reversible Wärmequellen sind Systeme mit Wärme isolierenden festen Wänden, reversible Arbeitsquellen sind konservative, reibungsfreie Systeme der klassischen Mechanik mit Wärme isolierenden festen Wänden.

Das thermodynamische System habe die Temperatur  $T$ , die reversible Wärmequelle die Temperatur  $T_{WQ}$ , es sei  $T_{WQ} < T$ .

Die infinitesimalen Änderungen der inneren Energien der drei Systeme lauten

$$dU = -dQ - dW, \quad dU_{WQ} = dQ_{WQ}, \quad dU_{AQ} = dW_{AQ} + dW$$

und es gilt, dass die totale innere Energie  $U_{tot}$  erhalten ist

$$0 = dU_{tot} = dU + dU_{WQ} + dU_{AQ}$$

$$0 = -dQ - dW + dQ_{WQ} + dW_{AQ} + dW = -dQ + dQ_{WQ} + dW_{AQ}$$

Infinitesimale Änderungen der Entropien der drei Systeme lauten

$$dS = -\frac{dQ}{T}, \quad dS_{WQ} = \frac{dQ_{WQ}}{T_{WQ}}, \quad dS_{AQ} = 0$$

und für die Gesamtentropie gilt

$$dS_{tot} = dS + dS_{WQ} + dS_{AQ} = -\frac{dQ}{T} + \frac{dQ_{WQ}}{T_{WQ}} \geq 0$$

Wir interessieren uns nun insbesondere für die durch Umwandlung der Wärme  $dQ$  herrührende Arbeit  $dW_{AQ}$

$$dW_{AQ} = dQ - dQ_{WQ} = dQ - \left(\frac{dQ}{T} + dS_{tot}\right) T_{WQ}$$

$$dW_{AQ} = dQ \left(1 - \frac{T_{WQ}}{T}\right) - dS_{tot} T_{WQ} \quad (2.50)$$

Wir erkennen, dass für fixe  $dQ, T, T_{WQ}$  bei  $dS_{tot} = 0$  die Arbeit  $dW_{AQ}$  maximal groß wird, d.h. eine *reversible* Zustandsänderung führt zum größtmöglichen Arbeitsgewinn.

### **Bemerkung 2.30** (Wirkungsgrad des Carnot Prozesses)

Das Verhältnis von größtmöglichem infinitesimalen Arbeitsgewinn zu abgegebener infinitesimaler Wärme wird durch den Carnot Wirkungsgrad  $\eta = \left(1 - \frac{T_{WQ}}{T}\right)$  beschrieben:

$$\frac{dW_{AQ}}{dQ} = \left(1 - \frac{T_{WQ}}{T}\right)$$

Umgekehrt können wir leicht jenen irreversiblen Prozess herausfinden, der bei fixen  $dQ, T, T_{WQ}$  mit maximalem Wert für  $dS_{tot}$  möglich ist. Dies ergibt sich aus

$$0 \leq dS_{tot} = -\frac{dQ}{T} + \frac{dQ_{WQ}}{T_{WQ}} \leq -\frac{dQ}{T} + \frac{dQ}{T_{WQ}} = \frac{dQ}{T_{WQ}} \left(1 - \frac{T_{WQ}}{T}\right)$$

sodass maximal

$$dS_{tot} = \frac{dQ}{T_{WQ}} \left(1 - \frac{T_{WQ}}{T}\right)$$

In diesem Fall verschwindet die Arbeit  $dW_{AQ}$  gemäß (2.50)

$$dW_{AQ} = dQ \left(1 - \frac{T_{WQ}}{T}\right) - \frac{dQ}{T_{WQ}} \left(1 - \frac{T_{WQ}}{T}\right) T_{WQ} = 0$$

Bei allgemeinen endlichen Zustandstransformationen mit  $\Delta U, \Delta Q, \Delta W, \dots$  sind entsprechende integrierte Versionen der obigen Formeln zu verwenden.

In den Übungen ÜT4 können mehrere Beispiele in obigem Sinne interpretiert werden, z.B. in Bsp. 10) stellt A das System mit  $T_2$ , B das System mit  $T' = \sqrt{T_1 T_2}$  dar.

# Kapitel 3

## Kinetische Gastheorie

### 3.1 Boltzmann-Gleichung

Die klassische kinetische Gastheorie behandelt ein verdünntes Gas von  $N$  Molekülen im Volumen  $V$ , wo  $T$  so hoch und die Gasdichte  $\rho$  so niedrig sind, dass Gasmoleküle lokalisierte Wellenpakete sind. Deren Ausdehnung soll klein sein im Vergleich mit dem mittleren Molekül-Abstand:

$$\frac{h}{\sqrt{2mkT}} \ll \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}$$

wobei der linke Term die thermische De-Broglie Wellenlänge  $\lambda$  darstellt, und der rechte den mittleren Molekül-Abstand.

#### **Bemerkung 3.1** (thermische De-Broglie Wellenlänge $\lambda$ )

Wir werden später sehen, dass die wahrscheinlichste Geschwindigkeit  $\bar{v}$  eines Moleküls  $\bar{v} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$  ist, sodass

$$\begin{aligned}\bar{p} &= \sqrt{2mkT} \\ \lambda &= \frac{h}{\bar{p}} = \frac{h}{\sqrt{2mkT}}\end{aligned}$$

Unter diesen Bedingungen kann jedes Molekül als klassisches unterscheidbares Teilchen mit wohldefiniertem Ort und Impuls betrachtet werden. Moleküle treten durch Stöße, definiert durch den differentiellen Wirkungsquerschnitt  $\frac{d\sigma}{d\Omega}$  in Wechselwirkung.  $\frac{d\sigma}{d\Omega}$  muss quantenmechanisch berechnet werden, da sich die Wellenpakete der stoßenden Moleküle im Gebiet des Zusammenstoßes notwendigerweise überlappen, sodass für diese Situation das System nicht klassisch betrachtet werden kann. Wir nehmen an, dass  $\frac{d\sigma}{d\Omega}$  als Teil der Spezifikation des betrachteten Gases gegeben ist.

#### **Definition 3.1** (Phasenraum $(\vec{x}, \vec{v})$ )

Der 6-dimensionale Phasenraum wird mit  $(\vec{x}, \vec{v})$  bezeichnet. Jeder seiner Punkte entspricht einem möglichen Zustand eines Moleküls. Zu allen Zeiten  $t$  wird der Zustand des gesamten Systems von  $N$  Teilchen durch  $N$  Punkte im 6-dimensionalen Phasenraum  $(\vec{x}, \vec{v})$  repräsentiert.

**Bemerkung 3.2** (Geschwindigkeit vs. Impuls)

In der kinetischen Gastheorie betrachtet man üblicherweise die Variable *Geschwindigkeit*  $\vec{v}$  anstelle der Variablen *Impuls*  $\vec{p} = m\vec{v}$ .

**Bemerkung 3.3** ( $d^3x d^3v$ )

$d^3x d^3v$  wird als so groß angesehen, dass es eine sehr große Zahl von Molekülen enthält, aber mit makroskopischen Dimensionen verglichen, punktförmig ist.

Beispielsweise betrachten wir  $d^3x \approx 10^{-10} \text{ cm}^3$ . Da typischerweise  $10^{19} \text{ Moleküle/cm}^3$ , gibt es in  $d^3x$  die große Zahl von  $10^9$  Moleküle.

**Definition 3.2** (Verteilungsfunktion  $f(\vec{x}, \vec{v}, t)$ )

$f(\vec{x}, \vec{v}, t) d^3x d^3v$  bezeichnet die Zahl der Moleküle in  $d^3x$  bei  $\vec{x}$  und mit Geschwindigkeit in  $d^3v$  bei  $\vec{v}$ . Wir nennen  $f(\vec{x}, \vec{v}, t)$  Verteilungsfunktion, und sehen sie als stetige Funktion ihrer Argumente an. Die Normierungsbedingung lautet

$$\int_V d^3x \int_{-\infty}^{\infty} d^3v f(\vec{x}, \vec{v}, t) = N$$

Wir bezeichnen

$$\bar{n}(\vec{x}, t) = \int d^3v f(\vec{x}, \vec{v}, t)$$

als mittlere Teilchenzahldichte. Sind die Moleküle räumlich gleichförmig verteilt, sodass  $f$  unabhängig von  $\vec{x}$  ist, so wird

$$\int d^3v f(\vec{x}, \vec{v}, t) = \frac{N}{V}$$

Das Ziel ist es, eine Gleichung für  $f(\vec{x}, \vec{v}, t)$  herauszufinden, diese für  $f(\vec{x}, \vec{v}, t)$  zu lösen und damit Erwartungswerte von Funktionen  $A(\vec{x}, \vec{v})$  mittels Integration über  $\vec{x}$  und  $\vec{v}$  zu berechnen! Der Grenzwert von  $f(\vec{x}, \vec{v}, t)$  für  $t \rightarrow \infty$  wird dann auch die Gleichgewichtseigenschaften des Systems beschreiben. Das Ziel der kinetischen Gastheorie schließt also die Ableitung der Thermodynamik eines verdünnten Gases ein!

**Definition 3.3** (Erwartungswerte in der kinetischen Gastheorie)

Für eine Funktion  $A(\vec{x}, \vec{v})$  definieren wir den Erwartungswert bezüglich  $f(\vec{x}, \vec{v}, t)$  mittels Integration über  $\vec{x}$  und  $\vec{v}$

$$\langle A \rangle_t = \frac{\int_V d^3x \int_{-\infty}^{\infty} d^3v A(\vec{x}, \vec{v}) f(\vec{x}, \vec{v}, t)}{\int_V d^3x \int_{-\infty}^{\infty} d^3v f(\vec{x}, \vec{v}, t)} = \frac{1}{N} \int_V d^3x \int_{-\infty}^{\infty} d^3v A(\vec{x}, \vec{v}) f(\vec{x}, \vec{v}, t)$$

Fallweise werden wir Mittelwerte bezüglich  $f(\vec{x}, \vec{v}, t)$  lediglich mittels Integration über die Geschwindigkeit  $\vec{v}$  definieren, d.h.

$$\langle A \rangle_{\vec{x}, t} = \frac{\int d^3v A(\vec{x}, \vec{v}) f(\vec{x}, \vec{v}, t)}{\int d^3v f(\vec{x}, \vec{v}, t)} = \frac{1}{\bar{n}(\vec{x}, t)} \int_{-\infty}^{\infty} d^3v A(\vec{x}, \vec{v}) f(\vec{x}, \vec{v}, t)$$

Die explizite  $t$  oder  $\vec{x}, t$  Abhängigkeit der Erwartungswerte werden wir der Einfachheit halber nicht anführen, dies sollte aus dem Kontext heraus klar sein.

Sei anfänglich angenommen, es gäbe keine molekularen Zusammenstöße, d.h. sei zunächst  $\frac{d\sigma}{d\Omega} = 0$ . Alle Moleküle, die bei  $t$  in  $d^3x d^3v$  bei  $(\vec{x}, \vec{v})$  sind, werden sich bei  $t + dt$  in  $d^3x' d^3v'$  bei  $(\vec{x}' = \vec{x} + \vec{v}dt, \vec{v}' = \vec{v} + \frac{\vec{F}}{m}dt)$  befinden. Eine auf alle Moleküle wirkende äußere Kraft  $\vec{F}$  geht hier ein,  $m$  bezeichnet die Masse eines Moleküls. Die neuen Variablen  $(\vec{x}', \vec{v}')$  sind mit den alten durch die klassische Zeitentwicklung

$$\vec{x}' = \vec{x} + \vec{v}dt, \quad \vec{v}' = \vec{v} + \frac{\vec{F}}{m}dt$$

verbunden. Teilchenzahlerhaltung impliziert

$$f(\vec{x} + \vec{v}dt, \vec{v} + \frac{\vec{F}}{m}dt, t + dt) d^3x' d^3v' = f(\vec{x}, \vec{v}, t) d^3x d^3v$$

Es gilt  $d^3x d^3v = d^3x' d^3v'$

**Beweis :**

$$d^3x' d^3v' = \frac{\partial(\vec{x}', \vec{v}')}{\partial(\vec{x}, \vec{v})} d^3x d^3v$$

$$\frac{\partial(\vec{x}', \vec{v}')}{\partial(\vec{x}, \vec{v})} = \begin{vmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{1}dt \\ \frac{\nabla_i F_j}{m} dt & \mathbf{1} \end{vmatrix} = 1 + O(dt^2) \approx 1$$

**Bemerkung 3.4** (Satz von Liouville)

Der obige Satz ist aus der klassischer Mechanik als Satz von Liouville bekannt: das Phasenraumvolumen ist unter kanonischen Transformationen invariant; die Zeitentwicklung ist eine kanonische Transformation.

Somit erhalten wir

$$f(\vec{x} + \vec{v}dt, \vec{v} + \frac{\vec{F}}{m}dt, t + dt) - f(\vec{x}, \vec{v}, t) = 0$$

Entwickeln zur ersten Ordnung in  $dt$  liefert

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \vec{\nabla}_x + \frac{\vec{F}}{m} \vec{\nabla}_v \right) f(\vec{x}, \vec{v}, t) = 0$$

Nun nehmen wir auch molekulare Zusammenstöße an und fügen einen Zusatzterm  $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}}$ , den es im Folgenden explizit zu bestimmen gilt, auf der rechten Seite hinzu

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \vec{\nabla}_x + \frac{\vec{F}}{m} \vec{\nabla}_v \right) f(\vec{x}, \vec{v}, t) = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}}$$

Die nun Herleitung für  $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}}$  erfolgt unter folgenden Näherungen:

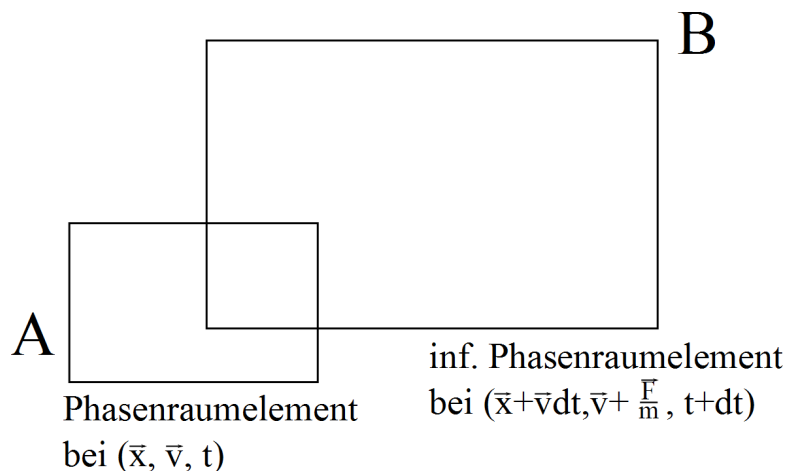
- nur Zweierstöße werden berücksichtigt
- Einflüsse der Gefäßwände werden vernachlässigt
- Einflüsse der äußeren Kraft auf  $\frac{d\sigma}{d\Omega}$  werden vernachlässigt
- molekulares Chaos wird vorausgesetzt:

### Definition 3.4 (molekulares Chaos)

Die Zahl der Molekülpaare in  $d^3x$  um  $\vec{x}$  mit Geschwindigkeiten in  $d^3v_1$  um  $\vec{v}_1$  und in  $d^3v_2$  um  $\vec{v}_2$  ist durch

$$f(\vec{x}, \vec{v}_1, t) d^3x d^3v_1 f(\vec{x}, \vec{v}_2, t) d^3x d^3v_2$$

gegeben. Es liegt keine Korrelation von  $\vec{v}_1$  und  $\vec{v}_2$  vor, was den Namen molekulares Chaos erklärt. Molekulares Chaos wird wegen seiner mathematischen Nützlichkeit zur Beschreibung des Gases eingeführt, später werden wir seine weiterreichende Bedeutung analysieren.



- Während des kurzen Zeitintervalls  $dt$  werden einige Moleküle aus  $A$  durch Stöße verschwinden ( $A$  wird so klein angenommen, dass jeder Zusammenstoß beide Stoßpartner herausschleudert) und werden daher  $B$  nicht erreichen.



- Andererseits gibt es außerhalb von  $A$  Moleküle, die während des Zeitintervalls  $dt$  durch Stöße in  $A$  hineinkommen, diese werden zu  $t + dt$  in  $B$  sein.
- Bei einem Zusammenstoß zweier Moleküle verändern sich in dem kurzen Zeitintervall  $dt$  vor allem deren Geschwindigkeiten, aber (nahezu) nicht deren Orte.
- Haben angenommen, dass jeder Stoßpartner weder vor noch nach dem Stoß in  $A$  oder  $B$  ist.

Für  $t + dt$  ist die Zahl der Moleküle in  $B$  gleich der Zahl der Moleküle in  $A$  modifiziert um die „Nettozahl“ durch Stöße

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = \bar{R} - R$$

**Definition 3.5** (Zusammenstöße)

- $R dt d^3x d^3v$  bezeichnet die Zahl der Stöße zwischen  $t$  und  $t + dt$ , bei denen sich eines der Moleküle *vor* dem Stoß in  $d^3x d^3v$  bei  $(\vec{x}, \vec{v})$  befindet.
- $\bar{R} dt d^3x d^3v$  bezeichnet die Zahl der Stöße zwischen  $t$  und  $t + dt$ , bei denen sich eines der Moleküle *nach* dem Stoß in  $d^3x d^3v$  bei  $(\vec{x}, \vec{v})$  befindet, dabei war das Teilchen *vor* dem Stoß bereits am Ort  $\vec{x}$ .

**Bemerkung 3.5** (Differentieller Wirkungsquerschnitt)

Betrachten Stöße  $(\vec{v}_1, \vec{v}_2) \rightarrow (\vec{v}'_1, \vec{v}'_2)$  und bezeichnen mit  $\Omega$  den Winkel zwischen  $\vec{v}_2 - \vec{v}_1$  und  $\vec{v}'_2 - \vec{v}'_1$ .

- Fluss = Teilchenzahldichte  $\times$  Geschwindigkeit
- $\frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega$  = Anzahl der pro Zeit in  $d\Omega$  um  $\Omega$  gestreuten Teilchen / Anzahl der pro Zeit pro Fläche einfallenden Teilchen

Die Zahl der Stöße  $(\vec{v}_1, \vec{v}_2) \rightarrow (\vec{v}'_1, \vec{v}'_2)$  in Richtung  $\Omega$  innerhalb des Raumwinkelements  $d\Omega$  zwischen Zeit  $t$  und  $t + dt$  = Fluss (des - in Bezug auf das mit  $\vec{v}_1$  bewegte Teilchen - einfallenden Teilchenstroms mit Geschwindigkeit in  $d^3v_2$  um  $\vec{v}_2$ )  $\times$  (Zahl der Stöße von Molekülen, die zwischen Zeit  $t$  und  $t + dt$  in Richtung  $\Omega$  innerhalb  $d\Omega$  abgelenkt werden / Zahl der pro Sekunde pro Fläche einfallenden Moleküle), was in Formeln lautet:

$$\underbrace{f(\vec{x}, \vec{v}_2, t) d^3v_2}_{\text{Teilchenzahldichte}} \underbrace{|\vec{v}_1 - \vec{v}_2|}_{\text{Fluss}} \underbrace{\frac{d\sigma}{d\Omega}}_{\text{differentieller Wirkungsquerschnitt}} d\Omega dt$$

$R d^3x d^3v_1$  = Zahl der Moleküle in  $d^3x d^3v_1$  um  $(\vec{x}, \vec{v}_1) \times$  Zahl der Stöße  $(\vec{v}_1, \vec{v}_2) \rightarrow (\vec{v}'_1, \vec{v}'_2)$  in alle Richtungen pro Zeit

$$= f(\vec{x}, \vec{v}_1, t) d^3x d^3v_1 \cdot \int d^3v_2 \int d\Omega \frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{v}_1, \vec{v}_2 | \vec{v}'_1, \vec{v}'_2) |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| f(\vec{x}, \vec{v}_2, t)$$

also

$$R = f(\vec{x}, \vec{v}_1, t) \int d^3v_2 \int d\Omega \frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{v}_1, \vec{v}_2 | \vec{v}'_1, \vec{v}'_2) |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| f(\vec{x}, \vec{v}_2, t)$$

$\bar{R} d^3x d^3v_1$  = Zahl der Stöße pro Zeit, bei denen sich eines der Moleküle, das vorher bereits in  $\vec{x}$  war, nach dem Stoß in  $d^3x d^3v_1$  um  $(\vec{x}, \vec{v}_1)$  befindet. Interessieren uns also für Stöße  $(\vec{v}'_1, \vec{v}'_2) \rightarrow (\vec{v}_1, \vec{v}_2)$  wo  $\vec{x}$  und  $\vec{v}_1$  vorgegeben. Betrachten Molekül mit  $\vec{v}'_1$  und einen einfallenden Fluss von Molekülen mit Geschwindigkeit in  $d^3v'_2$  um  $\vec{v}'_2$

$$f(\vec{x}, \vec{v}'_2, t) d^3v'_2 |\vec{v}'_1 - \vec{v}'_2|$$

Die Zahl der Moleküle in  $d^3x d^3v'_1$  um  $(\vec{x}, \vec{v}'_1)$  ist  $f(\vec{x}, \vec{v}'_1, t) d^3x d^3v'_1$  sodass

$$\bar{R} d^3x d^3v_1 = \int d^3v'_2 \int d\Omega f(\vec{x}, \vec{v}'_1, t) d^3x d^3v'_1 f(\vec{x}, \vec{v}'_2, t) |\vec{v}'_1 - \vec{v}'_2| \frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{v}'_1, \vec{v}'_2 | \vec{v}_1, \vec{v}_2)$$

Beachte, dass auf der rechten Seite Integration über  $\vec{v}_2, \Omega$  vorliegt, aber keine Integration über  $\vec{x}, \vec{v}'_1$ . Für eine Teilchensorte der Masse  $m$  gilt

$$\begin{aligned} \vec{v}_1 + \vec{v}_2 &= \vec{v}'_1 + \vec{v}'_2 && \text{Impulserhaltung} \\ v_1^2 + v_2^2 &= v_1'^2 + v_2'^2 && \text{Energieerhaltung} \end{aligned}$$

und (siehe ÜT4)

$$\begin{aligned} |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| &= |\vec{v}'_1 - \vec{v}'_2| \\ d^3v_1 d^3v_2 &= d^3v'_1 d^3v'_2 \end{aligned}$$

Alle molekularen Wechselwirkungen sind elektromagnetischer Natur und weisen demnach die grundlegenden Invarianzeigenschaften der elektromagnetischen Wechselwirkungen auf - insbesondere Zeitumkehrinvarianz - sodass

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{v}_1, \vec{v}_2 | \vec{v}'_1, \vec{v}'_2) = \frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{v}'_1, \vec{v}'_2 | \vec{v}_1, \vec{v}_2)$$

Damit wird

$$\bar{R} = \int d^3v_2 \int d\Omega \frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{v}_1, \vec{v}_2 | \vec{v}'_1, \vec{v}'_2) |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| f(\vec{x}, \vec{v}'_1, t) f(\vec{x}, \vec{v}'_2, t)$$

Hier ist  $\vec{v}_1$  fest und  $\vec{v}'_1, \vec{v}'_2$  sind Funktionen von  $\vec{v}_1, \vec{v}_2, \Omega$ . Beachte, dass über  $\vec{v}_2, \Omega$  integriert wird.

Insgesamt - in kompakter Notation -

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial f}{\partial t}(\vec{x}, \vec{v}_1, t) \right)_{\text{coll}} &= \bar{R} - R = \\ &= \int d^3v_2 \int d\Omega \frac{d\sigma}{d\Omega} |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| (f'_1 f'_2 - f_1 f_2) \end{aligned}$$

wo wir die Abkürzungen

$$\begin{aligned} f_1 &= f(\vec{x}, \vec{v}_1, t) \\ f_2 &= f(\vec{x}, \vec{v}_2, t) \\ f'_1 &= f(\vec{x}, \vec{v}'_1, t) \\ f'_2 &= f(\vec{x}, \vec{v}'_2, t) \end{aligned}$$

verwendeten. Wir erhalten die Boltzmann-Gleichung

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + \vec{v}_1 \vec{\nabla}_x + \frac{\vec{F}}{m} \vec{\nabla}_{v_1} \right) f_1 = \int d^3v_2 \int d\Omega \frac{d\sigma}{d\Omega} |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| (f_1' f_2' - f_1 f_2) \quad \text{Boltzmann-Gleichung}$$

## 3.2 Gleichgewichtszustand eines verdünnten Gases

### 3.2.1 Boltzmannsches H-Theorem

Treffen zunächst die vereinfachende Annahme, dass keine äußeren Kräfte ( $\vec{F} = 0$ ) vorliegen und dass die Verteilungsfunktion ortsunabhängig ist, d.h.  $f = f(\vec{v}, t)$ .

$$\partial_t f(\vec{v}, t) = \left( \frac{\partial f(\vec{v}, t)}{\partial t} \right)_{\text{coll}}$$

Definieren die Boltzmannsche H-Funktion

#### Definition 3.6 (Boltzmannsche H-Funktion)

$$H(t) = \int d^3v f(\vec{v}, t) \log f(\vec{v}, t)$$

wo  $f(\vec{v}, t)$  die zeitabhängige Lösung der Boltzmann-Gleichung

$$\partial_t f(\vec{v}, t) = \left( \frac{\partial f(\vec{v}, t)}{\partial t} \right)_{\text{coll}}$$

ist.

#### Satz 3.1 (Boltzmannsches H-Theorem)

$$\frac{dH(t)}{dt} \leq 0$$

**Beweis :**

$$\frac{dH(t)}{dt} = \int d^3v \frac{\partial f(\vec{v}, t)}{\partial t} \left[ 1 + \log f(\vec{v}, t) \right] \quad (3.1)$$

Mit

$$\frac{\partial}{\partial t} f(\vec{v}_1, t) = \int d^3 v_2 \int d\Omega \frac{d\sigma}{d\Omega} |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| \left( f'_1 f'_2 - f_1 f_2 \right)$$

gilt

$$\frac{dH}{dt} = \int d^3 v_1 \int d^3 v_2 \int d\Omega \frac{d\sigma}{d\Omega} |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| (f'_1 f'_2 - f_1 f_2) (1 + \log f_1)$$

Führen Variablenänderung  $\vec{v}_1 \leftrightarrow \vec{v}_2$  durch, da  $\frac{d\sigma}{d\Omega}$  diesbezüglich invariant  $\implies$

$$\frac{dH}{dt} = 1/2 \int d^3 v_1 \int d^3 v_2 \int d\Omega \frac{d\sigma}{d\Omega} |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| (f'_1 f'_2 - f_1 f_2) (2 + \underbrace{\log f_1 + \log f_2}_{\log(f_1 f_2)})$$

weitere Variablenänderung  $(\vec{v}_1 \vec{v}_2) \leftrightarrow (\vec{v}'_1 \vec{v}'_2)$  wo

$$d^3 v_1 d^3 v_2 = d^3 v'_1 d^3 v'_2, \quad \frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{v}_1, \vec{v}_2 | \vec{v}'_1, \vec{v}'_2) = \frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{v}'_1, \vec{v}'_2 | \vec{v}_1, \vec{v}_2)$$

und

$$|\vec{v}_1 - \vec{v}_2| = |\vec{v}'_1 - \vec{v}'_2|$$

Damit

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} &= 1/4 \int d^3 v_1 \int d^3 v_2 \int d\Omega \frac{d\sigma}{d\Omega} |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| \\ &\cdot \left[ 2 \left( \cancel{f'_1 f'_2} - \cancel{f_1 f_2} \right) \right. \\ &+ 2 \left( \cancel{f_1 f_2} - \cancel{f'_1 f'_2} \right) \\ &+ \left( f'_1 f'_2 - f_1 f_2 \right) \log(f_1 f_2) \\ &\left. + \left( f_1 f_2 - f'_1 f'_2 \right) \log(f'_1 f'_2) \right] \end{aligned}$$

sodass

$$\frac{dH}{dt} = 1/4 \int d^3 v_1 \int d^3 v_2 \int d\Omega \frac{d\sigma}{d\Omega} \overbrace{|\vec{v}_1 - \vec{v}_2|}^{\geq 0} \underbrace{\left( f'_1 f'_2 - f_1 f_2 \right)}_{(I)} \underbrace{\left[ \log(f_1 f_2) - \log(f'_1 f'_2) \right]}_{(II)} \quad (3.2)$$

wobei (I) und (II) entgegengesetztes Vorzeichen haben, und somit

$$\frac{dH}{dt} \leq 0 \quad \blacksquare$$

### Bemerkung 3.6 (Irreversibilität und Zeitumkehrinvarianz)

Die H-Funktion nimmt im Laufe der Zeit immer ab, es liegt also *Irreversibilität* vor. Dass aus der Boltzmann-Gleichung, die aus der Newtonschen Mechanik abgeleitet wurde - die zeitumkehrinvariant ist - Irreversibilität folgt, hat zu Boltzmanns Zeiten Widerspruch hervorgerufen.

Wir werden etwas später auf die Annahme von „molekularem Chaos“ und das Auftreten

von Irreversibilität noch ausführlicher zu sprechen kommen.

**Bemerkung 3.7** (Boltzmannsche H-Funktion für  $f(\vec{x}, \vec{v}, t)$ )

Im allgemeinen Fall definiert man die H-Funktion gemäß

$$H(\vec{x}, t) = \int d^3v f(\vec{x}, \vec{v}, t) \log f(\vec{x}, \vec{v}, t)$$

und erhält (mit einigen speziellen Voraussetzungen) analog zu oben

$$\frac{d}{dt} \int_V d^3x H(\vec{x}, t) \leq 0$$

### 3.2.2 Maxwell - Boltzmann Geschwindigkeitsverteilung

Wollen zunächst die zeitunabhängige Lösung der Boltzmann-Gleichung studieren (wir erwarten, dass diese zugleich Grenzwert der Verteilungsfunktion ist, wenn  $t \rightarrow \infty$ ). Suchen also  $f_0(\vec{v})$  wo

$$0 = \int d\Omega \int d^3v_2 \frac{d\sigma}{d\Omega} |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| \left( f_0(\vec{v}_1') f_0(\vec{v}_2') - f_0(\vec{v}_1) f_0(\vec{v}_2) \right)$$

Hinreichend:

$$f_0(\vec{v}_1') f_0(\vec{v}_2') - f_0(\vec{v}_1) f_0(\vec{v}_2) = 0$$

Können zeigen, dass dies auch notwendig ist: Mit  $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$  folgt aus (3.1)  $\Rightarrow \frac{dH}{dt} = 0$ . Da der Integrand in (3.2) ein fixes Vorzeichen hat, muss, falls  $\frac{dH}{dt} = 0$  gilt, notwendigerweise  $f_2' f_1' - f_2 f_1 = 0$  sein! Somit haben wir also die Schlusskette

$$\frac{\partial f}{\partial t} = 0 \Rightarrow \frac{dH}{dt} = 0 \Rightarrow f_1' f_2' - f_1 f_2 = 0$$

Wir bestimmen nun die stationäre Lösung der Boltzmann-Gleichung:

$$\begin{aligned} f_0(\vec{v}_1) f_0(\vec{v}_2) &= f_0(\vec{v}_1') f_0(\vec{v}_2') \quad / \log \\ \log f_0(\vec{v}_1) + \log f_0(\vec{v}_2) &= \log f_0(\vec{v}_1') + \log f_0(\vec{v}_2') \end{aligned}$$

Dies ist ein Erhaltungssatz, und daraus folgt, dass  $\log f_0$  eine Linearkombination aus den beim Zweierstoß bekannten 5 Erhaltungsgrößen

$$\underbrace{\vec{v}}_3 + \underbrace{\vec{v}^2}_1 + \underbrace{\text{Konstante}}_1 = 5$$

Also setzen wir

$$\begin{aligned} \log f_0(\vec{v}) &= -A(\vec{v} - \vec{v}_0)^2 + \log C \\ f_0(\vec{v}) &= C e^{-A(\vec{v} - \vec{v}_0)^2} \end{aligned}$$

$C, A, \vec{v}_0 \dots$  5 Konstanten festgelegt durch beobachtbare Größen des Systems:

- 1)  $\bar{n} = \frac{N}{V} = \int d^3v f_0(\vec{v}) \dots$  mittlere Teilchenzahldichte (nicht zu verwechseln mit der Molzahl  $n$ )
- 2)  $\vec{v}_0 := \langle \vec{v} \rangle = \frac{\int d^3v \vec{v} f_0(\vec{v})}{\int d^3v f_0(\vec{v})} \dots$  mittlere Geschwindigkeit eines Gasmoleküls (=des Gases)
- 3)  $\bar{\epsilon} := \langle \frac{1}{2} m (\vec{v} - \vec{v}_0)^2 \rangle = \frac{\int d^3v \frac{1}{2} m (\vec{v} - \vec{v}_0)^2 f_0(\vec{v})}{\int d^3v f_0(\vec{v})} \dots$  mittlere kinetische Energie eines Gasmoleküls

also

$$\begin{aligned}
 \bar{n} &= \int d^3v f_0(\vec{v}) = C \int d^3v e^{-A(\vec{v}-\vec{v}_0)^2} = \\
 &= C \int d^3v' e^{-A\vec{v}'^2} = C \left( \int dv e^{-Av^2} \right)^3 \\
 &= C \left( \frac{\pi}{A} \right)^{3/2} \\
 \Rightarrow & C = \bar{n} \left( \frac{A}{\pi} \right)^{3/2}
 \end{aligned}$$

Zeigen nun, dass die eingeführte Konstante  $\vec{v}_0$  tatsächlich die mittlere Geschwindigkeit eines Gasmoleküls ist

$$\begin{aligned}
 \langle \vec{v} \rangle &= \frac{\int d^3v \vec{v} e^{-A(\vec{v}-\vec{v}_0)^2}}{\int d^3v e^{-A(\vec{v}-\vec{v}_0)^2}} \\
 &= \frac{\int d^3v' (\vec{v}' + \vec{v}_0) e^{-A\vec{v}'^2}}{\int d^3v' e^{-A\vec{v}'^2}} \\
 &= \vec{v}_0
 \end{aligned}$$

Weiters haben wir

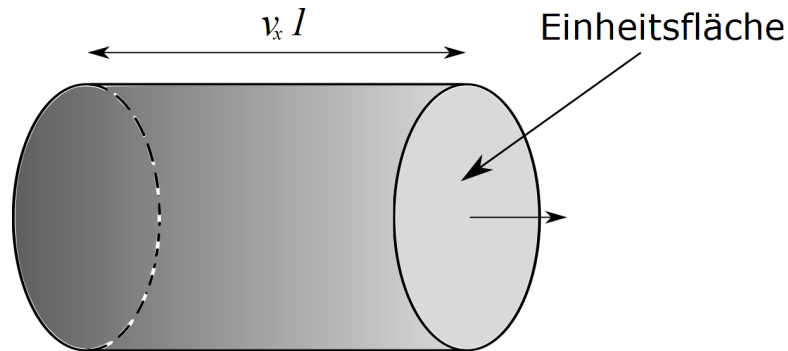
$$\begin{aligned}
 \bar{\epsilon} &= \langle \frac{1}{2} m (\vec{v} - \vec{v}_0)^2 \rangle = \frac{\int d^3v \frac{1}{2} m (\vec{v} - \vec{v}_0)^2 C e^{-A(\vec{v}-\vec{v}_0)^2}}{\int d^3v f_0(\vec{v})} \\
 &= \frac{1}{2} \frac{m}{\bar{n}} \underbrace{\left( \frac{\bar{n} (\frac{A}{\pi})^{3/2}}{C} \int d^3v' \vec{v}'^2 e^{-A\vec{v}'^2} \right)}_{\frac{4\pi \int_0^\infty dv v^4 e^{-Av^2}}{3/8\pi^{1/2} A^{-5/2}}} = \frac{3}{4} \frac{m}{A}
 \end{aligned}$$

und somit

$$\boxed{\bar{\epsilon} = \frac{3}{4} \frac{m}{A}}$$

Da  $\bar{\epsilon}$  nicht direkt messbar ist, wollen wir die Beziehung zum Druck des Gases herstellen (nehmen zur Vereinfachung nun  $\vec{v}_0 = 0$ ).

$$\text{Druck} = \frac{\text{Kraft}}{\text{Fläche}} = \frac{\text{Impulsübertrag}}{\text{Zeit Fläche}}$$



In 1 Sekunde: Molekül kann auf Einheitsfläche treffen, wenn  $v_x$  positiv und Molekül innerhalb des obigen Zylinders ist.

Impulsübertrag:  $2mv_x$

Zahl der Moleküle =  $\underbrace{\text{Volumen}}_{v_x \cdot 1 \cdot 1} \times \underbrace{\text{Teilchenzahldichte}}_{f_0(\vec{v}) d^3v}$

$$\begin{aligned}
 P &= \int_{v_x > 0} d^3v \, 2mv_x v_x \cdot 1 \cdot 1 f_0(\vec{v}) \\
 &= 2mC \int_0^\infty dv_x \, v_x^2 e^{-Av_x^2} \cdot \int_{-\infty}^\infty dv_y \, e^{-Av_y^2} \cdot \int_{-\infty}^\infty dv_z \, e^{-Av_z^2} \\
 &= mC \int d^3v \, v_x^2 e^{-Av^2} \\
 &= mC \frac{1}{3} \int d^3v \, \vec{v}^2 e^{-Av^2} \\
 &= \frac{2}{3} C \underbrace{\int d^3v \, \frac{m}{2} \vec{v}^2 e^{-Av^2}}_{\bar{\epsilon} \bar{n}}
 \end{aligned}$$

$$P = \frac{2}{3} \bar{n} \bar{\epsilon}$$

Vergleiche: Gasgleichung aus Experiment

$$PV = nRT$$

(zur Klarstellung:  $n$  ist die Molzahl,  $\bar{n}$  die mittlere Teilchenzahldichte)

$$P = \frac{N}{V} \underbrace{\frac{nR}{N}}_k T = \bar{n} kT$$

Durch Vergleich mit oben

$$\bar{\epsilon} = \frac{3}{2} kT$$

Somit haben wir erhalten

$$C = \bar{n} \left( \frac{A}{\pi} \right)^{3/2}, \quad \bar{\epsilon} = \frac{3m}{4A}, \quad \bar{\epsilon} = \frac{3}{2} kT$$

$$\begin{aligned}\Rightarrow A &= \frac{3m}{4\bar{\epsilon}} = \frac{\beta}{A^2} \frac{m\mathcal{Z}}{\beta kT} = \frac{m}{2kT} \\ \Rightarrow C &= \bar{n} \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2}\end{aligned}$$

$$f_0(\vec{v}) = \bar{n} \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{m(\vec{v}-\vec{v}_0)^2}{2kT}}$$

Die Maxwell - Boltzmann Geschwindigkeitsverteilung

$$f_0(\vec{v}) = \bar{n} \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{m(\vec{v}-\vec{v}_0)^2}{2kT}} \quad (3.3)$$



**Definition 3.7** (wahrscheinlichste Geschwindigkeit)

Für ein Gas mit  $\vec{v}_0 = 0$  definieren wir als wahrscheinlichste Geschwindigkeit jenes  $v = |\vec{v}|$ , wo  $v^2 e^{-\frac{m v^2}{2kT}}$  ein Maximum hat. Dort ist der maximale Beitrag zu

$$\bar{n} = \int d^3v f_0(\vec{v}) = C \cdot 4\pi \int_0^\infty dv v^2 e^{-\frac{m v^2}{2kT}}$$

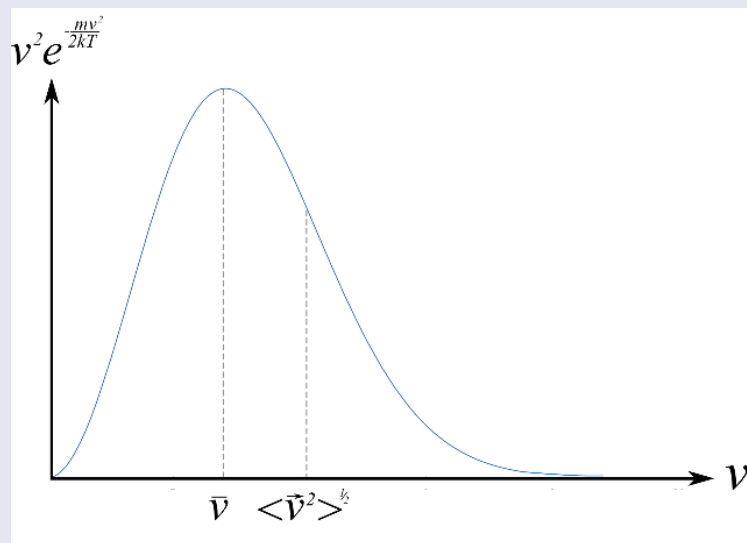
$$\frac{d}{dv} \left( v^2 e^{-\frac{m v^2}{2kT}} \right) = 0$$

$$2v - 2v^3 \frac{m}{2kT} = 0$$

$$v \left( 1 - v^2 \frac{m}{2kT} \right) = 0 \Rightarrow \bar{v} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

Vergleiche

$$\begin{aligned} \langle \vec{v}^2 \rangle^{1/2} &= \left( \frac{\int d^3v v^2 f_0(\vec{v})}{\int d^3v f_0(\vec{v})} \right)^{1/2} \\ &= \left( \frac{2}{m} \bar{\epsilon} \right)^{1/2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \end{aligned}$$



### 3.2.3 Maxwell - Boltzmann Verteilung bei äußerem Kraftfeld

Sei für  $\vec{v}_0 = 0$  ein äußeres konservatives Kraftfeld vorliegend

$$\vec{F} = -\vec{\nabla}V(\vec{x})$$

**Behauptung:**

Abgesehen von einer Normierungskonstante  $B$  ist  $f_0(\vec{x}, \vec{v})$  gegeben durch

$$f_0(\vec{x}, \vec{v}) = B f_0(\vec{v}) e^{-\frac{V(\vec{x})}{kT}} = B \bar{n} \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\left( \frac{m\vec{v}^2}{2} + V(\vec{x}) \right) \cdot \frac{1}{kT}}$$

Wollen zeigen:

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + \vec{v}_1 \vec{\nabla}_x + \frac{\vec{F}}{m} \vec{\nabla}_v \right) f_0(\vec{x}, \vec{v}) = \int d\Omega \, d^3 v_2 \frac{d\sigma}{d\Omega} |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| \left( f'_{01} f'_{02} - f_{01} f_{02} \right)$$

Linke Seite:

$$\left[ 0 + \vec{v}_1 \left( -\frac{\vec{\nabla} V(\vec{x})}{kT} \right) + \frac{\vec{F}}{m} \left( -\frac{m}{2} 2\vec{v}_1 \right) \right] f_0(\vec{x}, \vec{v}) = 0 \checkmark$$

Rechte Seite:

$$B^2 e^{-\frac{2V(\vec{x})}{kT}} \int d\Omega \int d^3 v_2 \frac{d\sigma}{d\Omega} |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| \cdot \underbrace{\left( f_0(\vec{v}_1') f_0(\vec{v}_2') - f_0(\vec{v}_1) f_0(\vec{v}_2) \right)}_{=0} = 0$$

Normierungsbedingung (beachte dass  $V(\vec{x})$  das Potential und  $V$  das Volumen bezeichnet:

$$\begin{aligned} N &= \int f_0(\vec{x}, \vec{v}) d^3 x \, d^3 v \\ &= B \frac{N}{V} \int d^3 x e^{-\frac{V(\vec{x})}{kT}} \\ B &= \frac{V}{\int_V d^3 x e^{-\frac{V(\vec{x})}{kT}}} \end{aligned}$$

$$f_0(\vec{x}, \vec{v}) = \frac{N}{V \bar{n}} \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\left( \frac{1}{2} m \vec{v}^2 + V(\vec{x}) \right) \cdot \frac{1}{kT}} \cdot \frac{1}{\int d^3 x e^{-V(\vec{x})/kT}}$$

und da

$$\int d^3 v e^{-\frac{m\vec{v}^2}{2kT}} = \left( \frac{2\pi kT}{m} \right)^{3/2}$$

gilt

$$f_0(\vec{x}, \vec{v}) = N \frac{e^{-\left( \frac{1}{2} m \vec{v}^2 + V(\vec{x}) \right) \cdot \frac{1}{kT}}}{\int d^3 x d^3 v e^{-\left( \frac{1}{2} m \vec{v}^2 + V(\vec{x}) \right) \cdot \frac{1}{kT}}}$$

**Bemerkung 3.8** (Hamiltonfunktion)

wo  $\vec{p} = m\vec{v}$

$$\frac{m\vec{v}^2}{2} + V(\vec{x}) = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{x}) = H(\vec{x}, \vec{p})$$

**Definieren**  $f_0(\vec{x}, \vec{p}) = m^{-3} f_0(\vec{x}, \vec{v})$

Dann gilt

$$f(\vec{x}, \vec{v}) d^3x d^3v = f(\vec{x}, \vec{p}) d^3x d^3p$$

Die **Maxwell-Boltzmann Verteilung**

$$f_0(\vec{x}, \vec{p}) = N \frac{\exp -H(\vec{x}, \vec{p})/kT}{\int d^3x d^3p \exp -H(\vec{x}, \vec{p})/kT} \quad (3.4)$$

### 3.2.4 Thermodynamik eines verdünnten Gases

Die innere Energie eines Gases ist die Summe der mittleren kinetischen Energien aller Gasmoleküle:

$$U(T) = N\bar{\epsilon} = \frac{3}{2} NkT = \frac{3}{2} nRT, \quad u(T) = \frac{3}{2} RT \quad (3.5)$$

Hatten schon Gasgleichung

$$P V = nRT$$

somit

$$c_v = \frac{\partial u(T)}{\partial T} = \frac{3}{2} R$$

$$c_p = \frac{\partial(u(T) + \overbrace{Pv}^{RT})}{\partial T} = (\frac{3}{2} + 1) R = \frac{5}{2} R$$

Gemäß der Definition des Drucks ist bei Volumensänderung  $dV$  die vom Gas geleistete Arbeit

$$dW = PdV$$

Aus dem Energieerhaltungssatz folgt nun die Definition der (dem System zugeführten) Wärme:

Wärme := mittlere kinetische Energie aller Moleküle + geleistete mechanische Arbeit

infinitesimal:

$$dQ = dU + PdV \quad \boxed{\text{Der erste Hauptsatz}}$$

Betrachten nun die  $H$ - Funktion

$$H_0 = \int d^3v f_0(\vec{v}) \log f_0(\vec{v})$$

$$= \int d^3v f_0(\vec{v}) \left[ -\frac{m\vec{v}^2}{2kT} + \log \bar{n} \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \right]$$

$$H_0 = -\frac{\bar{n}}{kT} \bar{\epsilon} + \bar{n} \log \bar{n} \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2}$$

mit  $1/kT = 3/2 \frac{N}{U}$ ,  $\bar{\epsilon} = 3/2 kT$ ,  $\bar{n} = \frac{N}{V}$  und nach dem Multiplizieren von  $H_0$  mit  $-V k$  ergibt sich (wir fassen mehrere Konstante mittels  $c_0$  zusammen)

$$-H_0 V k = 3/2 N k - N k \log \frac{N}{V} \left( \frac{N}{U} \right)^{3/2} \left( \frac{m}{2\pi} \right)^{3/2} = N k \log \left[ \frac{V}{N} \left( c_0 \frac{U}{N} \right)^{3/2} \right]$$

Wir erkennen, dass  $-H_0 V k$  mit der Entropie des idealen Gases übereinstimmt - siehe ÜT4 Bsp. 16 - und bezeichnen diesen Ausdruck daher als Entropie  $S$

$$S = N k \log \left[ \frac{V}{N} \left( c_0 \frac{U}{N} \right)^{3/2} \right]$$

Mittels der H-Funktion wird auch im nichtstationären Fall Entropie definiert. Das  $H$ -Theorem besagt, dass (für ein isoliertes Gas) die Entropie nie abnimmt, was eine Aussageform des zweiten Hauptsatzes ist.

$$\text{H-Theorem} \Leftrightarrow \Delta S \geq 0$$

Weiters gilt z.B.

$$\Delta S = \frac{dQ}{T}$$

$$\begin{aligned} dS &= N k \left[ \frac{1}{V} dV + \frac{1}{U^{3/2}} \frac{3}{2} u^{1/2} dU \right] \\ &= N k \left[ \frac{1}{V} dV + \frac{3}{2} \frac{1}{U} dU \right] \end{aligned}$$

Vergleiche mit  $(T = \frac{2}{3} \frac{U}{Nk}, \frac{N}{V} k = \frac{P}{T})$

$$\frac{dQ}{T} = \frac{dU}{T} + \frac{P dV}{T} = \frac{Nk \frac{3}{2}}{U} dU + \frac{Nk}{V} dV$$

## 3.3 Bemerkungen zum H-Theorem

### 3.3.1 Maximales-Entropie Prinzip

Wir können zeigen, dass

$$H = \int d^3v f(\vec{v}, t) \log f(\vec{v}, t)$$

minimal ist (infolgedessen ist Entropie  $S$  maximal), wenn  $f(\vec{v}, t)$  die Maxwell-Boltzmann Verteilung ist. Dabei sollen

- 1)  $\int d^3v f(\vec{v}, t) = \bar{n}$
- 2)  $\int d^3v f(\vec{v}, t) \frac{m}{2} (\vec{v} - \vec{v}_0)^2 = \bar{n} \frac{3}{2} kT$

erfüllt sein. Benützen die Methode der Lagrangen Multiplikatoren: Anstelle  $H$  unter Nebenbedingungen (1) und (2) zu minimieren, betrachten wir

$$\begin{aligned}\tilde{H} = H &+ \lambda_1 \left[ \int d^3v f(\vec{v}, t) - \bar{n} \right] \\ &+ \lambda_2 \left[ \int d^3v f(\vec{v}, t) \frac{1}{2} m (\vec{v} - \vec{v}_0)^2 - \bar{n} \frac{3}{2} kT \right]\end{aligned}$$

und studieren Extremum gemäß

$$\begin{aligned}0 &= \frac{\partial \tilde{H}}{\partial f(\vec{v}, t)} = \log f(\vec{v}, t) + 1 + \lambda_1 + \lambda_2 \frac{1}{2} m (\vec{v} - \vec{v}_0)^2 \\ \Rightarrow f(\vec{v}, t) &= \exp \left( -1 - \lambda_1 - \lambda_2 \frac{1}{2} m (\vec{v} - \vec{v}_0)^2 \right)\end{aligned}$$

Weiters legen (1) und (2)  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  fest  $\Rightarrow$  entsprechen genau unserer früheren Rechnung, sodass

$$f(\vec{v}, t) = \bar{n} \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{m(\vec{v} - \vec{v}_0)^2}{2kT} \right)$$

(Die zweifache Ableitung von  $\tilde{H}$  ist positiv  $\Rightarrow$  **Minimum**)

### 3.3.2 Stabilitätstheorem

Das H-Theorem lautet

$$\begin{aligned}\frac{dH(t)}{dt} &= -\frac{1}{4} \int d^3v_1 \int d^3v_2 \int d\Omega \frac{d\sigma}{d\Omega} |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| \\ &\cdot (f_1 f_2 - f'_1 f'_2) (\log(f_1 f_2) - \log(f'_1 f'_2)) \leq 0\end{aligned}$$

wobei  $f(\vec{v}, t)$  allgemeine Lösung der Boltzmann-Gleichung ist. Führen nun Integral  $\int_0^t dt$  aus

$$H(t) + \frac{1}{4} \int_0^t dt \int d^3v_1 \int d^3v_2 \int d\Omega \frac{d\sigma}{d\Omega} |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| (f_1 f_2 - f'_1 f'_2) \left( \log(f_1 f_2) - \log(f'_1 f'_2) \right) \leq H(0)$$

Diese Ungleichung bedeutet sowohl die Endlichkeit der Entropie, als auch die der (integrierten) Entropieproduktion.  $\Rightarrow$  *Stabilitätstheorem* für  $f(\vec{v}, t)$ .

### 3.3.3 Konvergenz zum Gleichgewicht

Sei  $f(\vec{v}, t)$  Lösung der Boltzmann-Gleichung und seien alle Momente  $\langle |\vec{v}|^k \rangle < \infty$ , seien alle Ableitungen von  $f$  zu jeder Ordnung beschränkt, sei  $f > 0$ .

Dann konvergiert, schneller als jede inverse Potenz der Zeit  $t$ ,  $f(\vec{v}, t)$  für  $t \rightarrow \infty$  zur eindeutigen Gleichgewichtsverteilung  $f_0(\vec{v})$ . Das Theorem trifft zu, wenn das System nahe dem Gleichgewicht ist; man verwendet zu seinem Beweis Ungleichungen für Entropieproduktion und  $H(t)$ .

### 3.3.4 Molekulares Chaos und H-Theorem

Wenn zu einem gegebenem Zeitpunkt  $t$  die Annahme des molekularen Chaos erfüllt ist, gilt zu  $t + \epsilon$  ( $\epsilon \rightarrow 0$ )

a)  $\frac{dH}{dt} \leq 0$

b)  $\frac{dH}{dt} = 0 \Leftrightarrow f$  ist Maxwell-Boltzmann Verteilung

Es lässt sich zeigen:

Wenn *jetzt* molekulares Chaos herrscht, ist im *nächsten* Augenblick  $\frac{dH}{dt} \leq 0$ .

Wenn im *nächsten* Augenblick molekulares Chaos herrschen wird, ist *jetzt*  $\frac{dH}{dt} \geq 0$

**Beweis:** Annahme von molekularem Chaos sagt aus, dass Wahrscheinlichkeit zur Zeit  $t$  ein Molekül mit Geschwindigkeit  $\vec{v}$  und gleichzeitig ein anderes mit Geschwindigkeit  $\vec{v}'$  anzutreffen gegeben ist durch  $f(\vec{v}, t) f(\vec{v}', t)$ . Annahme von molekularem Chaos betrifft die Korrelation *zweier* Moleküle, bei Gas mit gegebenem  $f$  kann oder kann nicht die Annahme von molekularem Chaos erfüllt sein.

Betrachten Gas in einem gegen Zeitumkehr invarianten Anfangszustand, d.h. die Verteilungsfunktion  $f$  hängt am Anfang von  $|\vec{v}|$ , aber nicht von der Richtung der Geschwindigkeit ab. Sei molekulares Chaos vorliegend und sei das Gas zur Zeit  $t = 0$  nicht Maxwellisch. Also gilt

$$\frac{dH}{dt} \leq 0, \quad \text{für } t = 0^+$$

Betrachten anderes Gas, das für  $t = 0$  genau gleich dem vorigen ist, abgesehen davon, dass alle Geschwindigkeiten entgegengesetzte Richtung haben. Dieses Gas hat zu  $t = 0$  gleiches  $H$  wie das erste Gas (da  $f$  zu  $t = 0$  nur von  $|\vec{v}|$  abhängt) und molekulares Chaos. Deshalb gilt für das zweite Gas ebenso

$$\frac{dH}{dt} \leq 0, \quad \text{für } t = 0^+$$

Wegen Invarianz der klassischen Bewegungsgleichungen gegen Zeitumkehr ist die Zukunft des neuen Gases gleich der Vergangenheit des ursprünglichen. Deshalb gilt für das ursprüngliche Gas

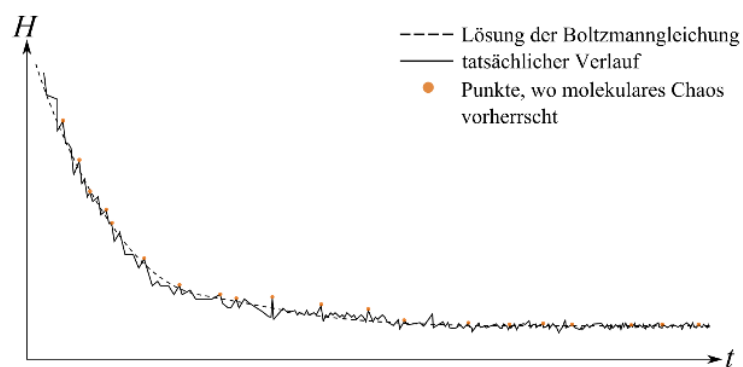
$$\frac{dH}{dt} \leq 0, \quad \text{für } t = 0^+$$

$$\frac{dH}{dt} \geq 0, \quad \text{für } t = 0^-$$

also hat  $H$  ein lokales Maximum. ■

- Molekulare Stöße können molekulares Chaos erzeugen, wenn es nicht vorhanden ist sowie molekulares Chaos aufheben, wenn es vorhanden ist.
- molekulares Chaos bedingt probabilistische Formulierung: Die 2-Punkt Verteilung für Geschwindigkeiten ist gegeben durch  $f(\vec{v}, t) \times f(\vec{v}', t)$ , das Produkt der Wahrscheinlichkeitsdichten bedeutet Unabhängigkeit und Zufälligkeit des gleichzeitigen Auftretens von  $\vec{v}$  und  $\vec{v}'$ .
- $H$  hat den kleinstmöglichen Wert, wenn  $f$  Maxwellisch.

- Verteilungsfunktion  $f$  ist fast immer Maxwellisch (d.h. Gleichgewichtszustand liegt fast immer vor), dies besprechen wir später genauer.
- $H$  hat kleinen Schwankungen („Rauschen“) und seltene scharfe Spitzen
- In den lokalen Maxima von  $H$  herrscht tendenziell molekulares Chaos.



## 3.4 Transporterscheinungen

Wir studieren ein Gas, dessen Verteilungsfunktion  $f$  von der *Maxwell-Boltzmann Gleichgewichtsverteilung* abweicht:  $T, \bar{n}, \bar{\epsilon}$  sind örtlich und zeitlich nicht konstant, das Gas strebt nach Gleichgewicht, wobei Masse, Impuls und Energie durch molekulare Zusammenstöße solange *transportiert* werden, bis die Homogenität von  $T, \bar{n}, \bar{\epsilon}$  erreicht ist.

### 3.4.1 mittlere freie Weglänge

Die mittlere Entfernung, über die durch einen Stoß Transport stattfindet, heißt *mittlere freie Weglänge*  $\lambda$ . Wir beginnen mit der Abschätzung von  $n_S :=$  Zahl der pro sec im Einheitsvolumen bei  $\vec{x}$  im *Gleichgewicht* stattfindenden Stöße mittels der Definition von  $Rd^3x d^3v$  (siehe Abschnitt 3.1). Hier ist zu beachten, dass für diese Abschätzung die *Gleichgewichtsverteilung*  $f_0(\vec{v})$  verwendet wird und  $\bar{n}, \bar{v}$  Konstante sind!

$$\begin{aligned} n_S &= \int d^3v_1 \int d^3v_2 \int d\Omega \frac{d\sigma}{d\Omega} |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| f(\vec{v}_1) f(\vec{v}_2) \\ &\approx \sigma_{tot} \int d^3v_1 \int d^3v_2 |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| f(\vec{v}_1) f(\vec{v}_2) \\ \text{mit } \vec{V} &= \frac{1}{2} (\vec{v}_1 + \vec{v}_2) \text{ und } \vec{v} = \vec{v}_2 - \vec{v}_1 \\ &\approx \sigma_{tot} \bar{n}^2 \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^3 \int d^3V \int d^3v |\vec{v}| \exp \left( -\frac{m}{2kT} \left( 2\vec{V}^2 + \frac{1}{2}\vec{v}^2 \right) \right) \\ &= \sigma_{tot} \bar{n}^2 4 \sqrt{\frac{kT}{\pi m}} \\ &= \sigma_{tot} 4 \bar{n}^2 \frac{\bar{v}}{\sqrt{2\pi}} \end{aligned}$$

wo

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad \text{die wahrscheinlichste Geschwindigkeit eines Moleküls}$$

$$\bar{n} \quad \text{die Zahl der Moleküle im Einheitsvolumen}$$

$$\frac{2n_S}{\bar{n}} \quad \text{Zahl der Weglängen für 1 Molekül in 1 Sekunde}$$

$$\lambda = \bar{v} \frac{\bar{n}}{2n_S} \quad \text{mittlere freie Weglänge}$$

$$\lambda = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{1}{\bar{n} \sigma_{tot}}$$

Stoßzeit  $\tau$  ist die mittlere Zeit für einen Durchlauf von  $\lambda$

$$\tau = \lambda / \bar{v} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{1}{\bar{n} \bar{v} \sigma_{tot}}$$

#### Beispiel 3.1 (H<sub>2</sub>-Gas bei kritischem Punkt)

$$\lambda \approx 10^{-7} \text{cm}, \tau \approx 10^{-11} \text{sec}$$

Zielsetzung: Wir wollen die Boltzmann-Gleichung näherungsweise lösen, wenn  $T, \bar{n}, \bar{\epsilon}$  über eine charakteristische Länge  $L$  konstant sind, wobei  $L$  derart gewählt sein soll, dass  $\frac{\lambda}{L} \ll 1 \Rightarrow$



Entwicklung von  $f$  nach Potenzen von  $\lambda/L$  mittels eines systematischen Verfahrens: *Chapman-Enskog Entwicklung*

### 3.4.2 Erhaltungssätze

Angenommen wir wüssten (näherungsweise) die Lösung der Boltzmann-Gleichung, so folgen allgemeine Relationen aus der Tatsache der Existenz von Erhaltungsgrößen:

$$X_1 + X_2 = X'_1 + X'_2$$

Unabhängige Erhaltungsgrößen sind Masse, Impuls und Energie,  $X(\vec{x}, \vec{v})$  bezeichne eine von diesen.

**Beispiel 3.2** (Energieerhaltung bei einem Teilchenstoß)

$$\vec{v}_1^2 + \vec{v}_2^2 = (\vec{v}'_1)^2 + (\vec{v}'_2)^2$$

Dann gilt

$$\int d^3v X(\vec{x}, \vec{v}) \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} = 0$$

**Beweis:**

$$\int d^3v X \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} = \int d^3v_1 \int d^3v_2 \int d\Omega \frac{d\sigma}{d\Omega} |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| X(f'_1 f'_2 - f_1 f_2)$$

Analog zum Beweis vom H-Theorem vertauschen wir die Integrationsvariablen und nützen die (teilweise) Invarianz des Integranden

$$\vec{v}_1 \leftrightarrow \vec{v}_2$$

$$\vec{v}_1 \leftrightarrow \vec{v}'_1 \quad , \quad \vec{v}_2 \leftrightarrow \vec{v}'_2$$

$$\vec{v}_1 \leftrightarrow \vec{v}'_2 \quad , \quad \vec{v}_2 \leftrightarrow \vec{v}'_1$$

$$\begin{aligned} & \int d^3v X \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} = \\ & = 1/4 \int d^3v_1 \int d^3v_2 \int d\Omega \frac{d\sigma}{d\Omega} |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| (f'_1 f'_2 - f_1 f_2) \underbrace{\left( X_1 + X_2 - X'_1 - X'_2 \right)}_{\stackrel{!}{=} 0} = 0 \end{aligned}$$

Betrachten nun Boltzmann-Gleichung mit  $\vec{F} = \vec{F}(\vec{x})$ :

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \vec{\nabla}_x + \frac{1}{m} \vec{F} \vec{\nabla}_v \right) f = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} \quad | \quad \int X d^3v$$

$$\int d^3v X(\vec{x}, \vec{v}) \left( \frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \vec{\nabla}_x + \frac{1}{m} \vec{F} \vec{\nabla}_v \right) f(\vec{x}, \vec{v}, t) = 0$$

■

und weiter

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \int d^3v X f + \vec{\nabla}_x \int d^3v \vec{v} X f \\ & - \int d^3v \vec{v} (\vec{\nabla}_x X) f + \frac{1}{m} \overbrace{\int d^3v \vec{\nabla}_v (\vec{F} X f)}^{=0 \text{ lt. Satz von Gauss}} \\ & - \frac{1}{m} \int d^3v \vec{F} (\vec{\nabla}_v X) f - \frac{1}{m} \int d^3v \underbrace{(\vec{\nabla}_v \vec{F})}_{=0} X f \end{aligned}$$

Sei Funktion  $A(\vec{x}, \vec{v})$  gegeben, mit der Definition des Erwartungswertes

$$\langle A \rangle(\vec{x}, t) := \frac{\int d^3v A(\vec{x}, \vec{v}) f(\vec{x}, \vec{v}, t)}{\int d^3v f(\vec{x}, \vec{v}, t)} = \frac{\int d^3v A(\vec{x}, \vec{v}) f(\vec{x}, \vec{v}, t)}{\bar{n}(\vec{x}, t)}$$

wo  $\bar{n}(\vec{x}, t) = \int d^3v f(\vec{x}, \vec{v}, t)$  die mittlere Teilchendichte ist, schreiben wir die **Erhaltungssätze** als

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \bar{n} X \rangle + \vec{\nabla}_x \langle \bar{n} \vec{v} X \rangle - \langle \bar{n} \vec{v} \vec{\nabla}_x X \rangle - \frac{1}{m} \langle \bar{n} \vec{F} \vec{\nabla}_v X \rangle = 0 \quad (3.6)$$

### Bemerkung 3.9 (Erhaltungsgrößen)

- wir bezeichnen der Kürze halber  $\langle A \rangle := \langle A \rangle(\vec{x}, t)$
- $\langle \bar{n} A \rangle = \bar{n} \langle A \rangle$ , da  $\bar{n}$  nicht von  $\vec{v}$  abhängt
- die Position der Ableitungsoperatoren  $\vec{\nabla}_x$  und  $\vec{\nabla}_v$  ist zu beachten!

Für  $X = m$  haben wir sofort aus (??)

$$\frac{\partial}{\partial t} (m \bar{n}) + \vec{\nabla}_x \langle m \bar{n} \vec{v} \rangle = 0$$

### Definition 3.8 (Massendichte)

Massendichte:

$$\rho(\vec{x}, t) := m \bar{n}(\vec{x}, t)$$

### Definition 3.9 (mittlere Geschwindigkeit)

mittlere Geschwindigkeit

$$\vec{u}(\vec{x}, t) := \langle \vec{v} \rangle$$

Massenerhaltung:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla}_x (\rho \vec{u}) = 0 \quad (3.7)$$

$$X = mv_i$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \rho v_i \rangle + \frac{\partial}{\partial x_j} \langle \rho v_i v_j \rangle - \frac{1}{m} \rho F_i = 0$$

umschreiben mittels

$$\begin{aligned} \langle v_i v_j \rangle &= \langle (v_i - u_i)(v_j - u_j) \rangle + \langle v_i \rangle u_j + u_i \langle v_j \rangle - u_i u_j = \\ &= \langle (v_i - u_i)(v_j - u_j) \rangle + u_i u_j \end{aligned}$$

und

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \rho v_i \rangle = u_i \dot{\rho} + \rho \dot{u}_i = -u_i \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho u_j) + \rho \dot{u}_i$$

somit

$$\rho \dot{u}_i - \cancel{u_i \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho u_j)} + \frac{\partial}{\partial x_j} \langle \rho (v_i - u_i)(v_j - u_j) \rangle + \underbrace{\frac{\partial}{\partial x_j} (\rho u_i u_j)}_{u_i \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho u_j) + \rho u_j \frac{\partial}{\partial x_j} u_i} - \frac{1}{m} \rho F_i = 0$$

$$\rho \left( \dot{u}_i + u_j \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) = \frac{1}{m} \rho F_i - \frac{\partial}{\partial x_j} \underbrace{\langle \rho (v_i - u_i)(v_j - u_j) \rangle}_{=: P_{ij} \text{ Drucktensor}}$$

**Definition 3.10 (Drucktensor)**

**Drucktensor**

$$P_{ij}(\vec{x}, t) := \langle \rho (v_i - u_i)(v_j - u_j) \rangle$$

**Impulserhaltung**

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + \vec{u} \cdot \vec{\nabla}_x \right) u_i = \frac{1}{m} F_i - \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial x_j} P_{ij} \tag{3.8}$$

$$\chi = m \frac{\vec{v}^2}{2}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \underbrace{\langle \bar{n} m \rangle}_{\rho} \frac{\vec{v}^2}{2} + \frac{\partial}{\partial x_i} \underbrace{\langle \bar{n} m \rangle}_{\rho} v_i \frac{\vec{v}^2}{2} - \frac{1}{m} \underbrace{\langle \bar{n} m \rangle}_{\rho} F_i v_i = 0 \quad / \cdot m$$

verwenden nun

$$\begin{aligned} \langle \vec{v}^2 \rangle &= \langle (\vec{v} - \vec{u})^2 \rangle + \vec{u}^2 \\ \langle v_i \vec{v}^2 \rangle &= \langle (v_i - u_i)(\vec{v} - \vec{u})^2 \rangle \\ &+ 2 \langle (v_i - u_i)(v_j - u_j) \rangle u_j + \langle (\vec{v} - \vec{u})^2 \rangle u_i \\ &+ \vec{u}^2 u_i \end{aligned}$$

also (Streichungen gemäß Farbe „salopp“ über mehrere Zeilen hinweg durchgeführt)

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial}{\partial t} \left[ \rho \left\langle m \frac{(\vec{v} - \vec{u})^2}{2} \right\rangle + m\rho \frac{\vec{u}^2}{2} \right] \\
 & + \frac{\partial}{\partial x_i} \left[ \left\langle m \frac{\rho(v_i - u_i)(\vec{v} - \vec{u})^2}{2} \right\rangle \right. \\
 & + m \langle \rho(v_i - u_i)(v_j - u_j) \rangle u_j \\
 & + \left. \rho \left\langle m \frac{(\vec{v} - \vec{u})^2}{2} \right\rangle u_i + \cancel{m\rho \frac{\vec{u}^2}{2} u_i} \right] \\
 & - \cancel{\rho \vec{F} \vec{u}} = 0
 \end{aligned}$$

weilers

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \rho \left\langle m \frac{(\vec{v} - \vec{u})^2}{2} \right\rangle \right) = \underbrace{-\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i)}_{\dot{\rho}} \left\langle m \frac{(\vec{v} - \vec{u})^2}{2} \right\rangle + \rho \frac{\partial}{\partial t} \left\langle m \frac{(\vec{v} - \vec{u})^2}{2} \right\rangle$$

und

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial t} \left( m\rho \frac{\vec{u}^2}{2} \right) & = m \overbrace{\dot{\rho}}^{\text{Gl. (3.7)}} \frac{\vec{u}^2}{2} + m\rho u_i \overbrace{\dot{u}_i}^{\text{Gl. (3.8)}} \\
 & = \cancel{-m \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i) \frac{\vec{u}^2}{2}} - \cancel{m\rho u_i u_j \frac{\partial u_i}{\partial x_j}} + \cancel{\rho u_i F_i} - m u_i \frac{\partial}{\partial x_j} P_{ij}
 \end{aligned}$$

Damit folgt

$$\begin{aligned}
 & \rho \frac{\partial}{\partial t} \left\langle m \frac{(\vec{v} - \vec{u})^2}{2} \right\rangle \\
 & + \frac{\partial}{\partial x_j} \langle m\rho(v_i - u_i)(\vec{v} - \vec{u})^2 \rangle \\
 & + \langle \rho(v_i - u_i)(v_j - u_j) \rangle m \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \\
 & + \rho u_i \frac{\partial}{\partial x_i} \left\langle m \frac{(\vec{v} - \vec{u})^2}{2} \right\rangle = 0
 \end{aligned}$$

Haben bereits die *Massendichte*  $\rho$  und die *mittlere Geschwindigkeit*  $\vec{u}$  definiert. Nun folgt die Definition der *mittleren Temperatur*  $\Theta$  und des *Wärmestromvektors*  $\vec{q}$ .

### Definition 3.11 (mittlere Temperatur)

**Mittlere Temperatur:**

$$\Theta(\vec{x}, t) = \frac{1}{3} \langle m(\vec{v} - \vec{u})^2 \rangle$$

### Definition 3.12 (Wärmestromvektor)

**Wärmestromvektor:**

$$\vec{q}(\vec{x}, t) = \left\langle m\rho \frac{1}{2} (\vec{v} - \vec{u})(\vec{v} - \vec{u})^2 \right\rangle$$

Eine weitere Hilfsgröße ist

$$\Lambda_{ij} = \frac{1}{2}m \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)$$

Wegen der Symmetrie gilt

$$m \frac{\partial u_i}{\partial x_j} P_{ij} = P_{ij} \Lambda_{ij}$$

und schlussendlich erhalten wir

$$\rho \left( \frac{\partial}{\partial t} + u_i \frac{\partial}{\partial x_i} \right) \Theta + \frac{2}{3} \vec{\nabla}_x \vec{q} + \frac{2}{3} \Lambda_{ij} P_{ij} = 0$$

bzw. nach Division durch  $\rho$

### Energieerhaltung

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + u_i \frac{\partial}{\partial x_i} \right) \Theta = -\frac{2}{3\rho} \vec{\nabla}_x \vec{q} - \frac{2}{3\rho} \Lambda_{ij} P_{ij} \quad (3.9)$$

Zusammenfassung der Erhaltungssätze:

### Massenerhaltung

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla}(\rho \vec{u}) = 0$$

### Impulserhaltung

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + \vec{u} \cdot \vec{\nabla} \right) u_i = \frac{1}{m} F_i - \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial x_j} P_{ij}$$

### Energieerhaltung:

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + \vec{u} \cdot \vec{\nabla} \right) \Theta = -\frac{2}{3\rho} \vec{\nabla}_x \vec{q} - \frac{2}{3\rho} \Lambda_{ij} P_{ij}$$

Haben suggestive Namen für  $\vec{u}$ ,  $\rho$ ,  $\Theta$ ,  $\vec{q}$  und  $P_{ij}$  vergeben, müssen aber erst die Boltzmann-Gleichung lösen, um diese Größen berechnen zu können. Werden Erhaltungssätze als die physikalisch bedeutsamsten Gleichungen der Hydrodynamik erkennen!

## 3.4.3 Lokale Maxwell - Boltzmann Verteilung

### Definition 3.13 (lokale Maxwell-Boltzmann Verteilung)

$$f^0(\vec{x}, \vec{v}, t) = \bar{n}(\vec{x}, t) \left( \frac{m}{2\pi\Theta(\vec{x}, t)} \right)^{3/2} \cdot \exp \left( -\frac{m}{2\Theta(\vec{x}, t)} (\vec{v} - \vec{u}(\vec{x}, t))^2 \right) \quad (3.10)$$

heißt lokale Maxwell-Boltzmann Verteilung

### Bemerkung 3.10 ()

$f^0(\vec{x}, \vec{v}, t)$  ist im Allgemeinen keine Lösung der Boltzmann-Gleichung, die linke Seite der Boltzmann-Gleichung verschwindet nämlich nicht, nur die rechte Seite, der Kollisionsterm,

verschwindet identisch. Wir wollen dennoch annehmen, dass für ein Gas, das sich annähernd in einem Gleichgewichtszustand befindet (dann ist ja die Maxwell - Boltzmannverteilung  $f_0(\vec{v})$  die Lösung der Boltzmann-Gleichung) die lokale Maxwell - Boltzmann Verteilung  $f^0(\vec{x}, \vec{v}, t)$  eine akzeptable Lösung darstellt und es sinnvoll ist, physikalische Konsequenzen dieser Lösung zu diskutieren. Eine Abschätzung der Genauigkeit dieser Näherung "nullter" Ordnung erfolgt erst später, wenn die Näherung "erster" Ordnung besprochen wird, bzw wenn wir die Chapman - Enskog Methode diskutieren.

Die in der lokalen Maxwell - Boltzmann Verteilung vorkommenden Funktionen  $\bar{n}(\vec{x}, t), \vec{u}(\vec{x}, t)$  und  $\Theta(\vec{x}, t)$  stimmen mit den vorher eingeführten Größen überein (Erwartungswerte sind Integrationen über  $\vec{v}$  und betreffen die  $\vec{x}$  und  $t$  Abhängigkeiten nicht)

$$\begin{aligned} \int d^3v f^0(\vec{x}, \vec{v}, t) &= \bar{n}(\vec{x}, t) \left( \frac{m}{2\pi\Theta(\vec{x}, t)} \right)^{3/2} \int d^3v \exp \left( -\frac{m}{2\Theta(\vec{x}, t)} (\vec{v} - \vec{u}(\vec{x}, t))^2 \right) \\ &= \bar{n}(\vec{x}, t) \left( \frac{m}{2\pi\Theta(\vec{x}, t)} \right)^{3/2} \int d^3w \exp -\frac{m}{2\Theta(\vec{x}, t)} \vec{w}^2 \\ &= \bar{n}(\vec{x}, t) \left( \frac{m}{2\pi\Theta(\vec{x}, t)} \right)^{3/2} \left( \frac{2\pi\Theta(\vec{x}, t)}{m} \right)^{3/2} \\ &= \bar{n}(\vec{x}, t) \checkmark \end{aligned}$$

analog

$$\langle \vec{v} \rangle = \frac{\int d^3v f^0(\vec{x}, \vec{v}, t) \vec{v}}{\bar{n}(\vec{x}, t)} = \dots = \vec{u}(\vec{x}, t) \checkmark$$

und

$$\frac{1}{3} \langle m(\vec{v} - \vec{u})^2 \rangle = \frac{1}{3} m \bar{n} \left( \frac{m}{2\pi\Theta} \right)^{3/2} \cdot \underbrace{\frac{1}{n} \int d^3v v^2 e^{-\frac{m}{2\Theta(\vec{x}, t)} \vec{v}^2}}_{\frac{3\Theta(\vec{x}, t)}{m}} = \Theta(\vec{x}, t) \checkmark$$

Wenn  $f^0(\vec{x}, \vec{v}, t)$  eine gute Näherung ist, muss die linke Seite der Boltzmann-Gleichung näherungsweise verschwinden und die Erhaltungssätze näherungsweise erfüllt sein. Die Erhaltungssätze sind dann Gleichungen, die  $\bar{n}(\vec{x}, t), \vec{u}(\vec{x}, t)$  und  $\Theta(\vec{x}, t)$  zu bestimmen erlauben. Diese Gleichungen wollen wir nun berechnen.

Zuerst betrachten wir den Wärmestrom und erkennen, dass dieser verschwindet

$$\begin{aligned} \vec{q} &= \text{konst} \int d^3v (\vec{v} - \vec{u})(\vec{v} - \vec{u})^2 \exp - \left( \frac{m}{2\Theta(\vec{x}, t)} (\vec{v} - \vec{u})^2 \right) \\ &= \text{konst} \int d^3w \vec{w} \vec{w}^2 \exp - \left( \frac{m}{2\Theta(\vec{x}, t)} \vec{w}^2 \right) \\ &= \vec{0} \\ &\Rightarrow \text{Keine Wärmeleitung} \end{aligned}$$

Sodann studieren wir den Drucktensor

$$\begin{aligned} P_{ij} &= \langle \rho(v_i - u_i)(v_j - u_j) \rangle \\ &= \rho \bar{n} \frac{\left( \frac{m}{2\pi\Theta(\vec{x}, t)} \right)^{3/2} \int d^3w w_i w_j e^{-\frac{m\vec{w}^2}{2\Theta(\vec{x}, t)}}}{\bar{n}} \\ &= \delta_{ij} P \end{aligned}$$

der diagonal sein muss, wobei

$$P = \frac{1}{3} m \bar{n} \left( \frac{m}{2\pi\Theta(\vec{x}, t)} \right)^{3/2} \int d^3w \, w^2 e^{-\frac{mw^2}{2\Theta(\vec{x}, t)}} = \bar{n}(\vec{x}, t) \theta(\vec{x}, t)$$

Wir erhalten die **Zustandsgleichung für den lokalen Druck**:

$$\boxed{P(\vec{x}, t) = \bar{n}(\vec{x}, t) \Theta(\vec{x}, t)}$$

Es gilt:

$$\frac{\partial}{\partial x_j} P_{ij} = \frac{\partial}{\partial x_i} P$$

sowie

$$\begin{aligned} \frac{1}{\rho} \Lambda_{ij} P_{ij} &= \frac{1}{\rho} \frac{1}{2} m \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \delta_{ij} P \\ &= \frac{1}{\rho} m \bar{n}(\vec{x}, t) \Theta(\vec{x}, t) \vec{\nabla} \vec{u} \\ &= \Theta(\vec{x}, t) \vec{\nabla} \vec{u} \end{aligned}$$

Eingesetzt in die Erhaltungssätze ergibt das

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla}(\rho \vec{u}) = 0 \quad \text{Kontinuitätsgleichung} \quad (3.11)$$

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + \vec{u} \vec{\nabla} \right) u_i = \frac{1}{m} F_o - \frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial x_i} \quad \text{Eulersche Gleichung} \quad (3.12)$$

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + \vec{u} \vec{\nabla} \right) \Theta = -\frac{2}{3} (\vec{\nabla} \vec{u}) \Theta \quad (3.13)$$

Dies sind die hydrodynamischen Gleichungen für die Strömung eines Gases oder einer Flüssigkeit unter Vernachlässigung der Viskosität (Zähflüssigkeit). Diese hydrodynamischen Gleichungen besitzen Lösungen, die unendlich lange Strömungsvorgänge beschreiben  $\implies$  in dieser Näherung der Boltzmanngleichung strebt die Lösung  $f^0(\vec{x}, \vec{v}, t)$  niemals gegen die zeit- und ortsunabhängige Maxwell - Boltzmann Verteilung  $f_0(\vec{v})$ .

### **Bemerkung 3.11** ()

$\left( \frac{\partial}{\partial t} + \vec{u} \vec{\nabla} \right)$  beschreibt die zeitliche Änderung für einen Beobachter, der sich mit lokaler mittlerer Geschwindigkeit  $\vec{u}(\vec{x}, t)$  mitbewegt. Wir zeigen nun, dass für solch einen Beobachter das Gas nur adiabatische Zustandsänderungen erfahren kann:

Addieren Gleichung (3.11) und Gleichung (3.13):

$$+ \begin{cases} (3.11) & \left( \frac{\partial}{\partial t} + \vec{u} \vec{\nabla} \right) \rho = -\rho \vec{\nabla} \vec{u} \\ (3.13) & -\frac{3}{2} \frac{\rho}{\Theta} \left( \frac{\partial}{\partial t} + \vec{u} \vec{\nabla} \right) \Theta = \rho \vec{\nabla} \vec{u} \end{cases}$$

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial}{\partial t} + \vec{u} \vec{\nabla} \right) \rho - \frac{3}{2} \frac{\rho}{\Theta} \left( \frac{\partial}{\partial t} + \vec{u} \vec{\nabla} \right) \Theta &= 0 \\ \Theta^{3/2} \left( \frac{\partial}{\partial t} + \vec{u} \vec{\nabla} \right) \rho \Theta^{-3/2} &= 0 \end{aligned}$$

mit  $\Theta = \frac{P}{n} = m \frac{P}{\rho} \Rightarrow$

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial}{\partial t} + \vec{u} \vec{\nabla} \right) \rho^{5/2} P^{-3/2} &= 0 \\ \rho^{5/2} P^{-3/2} &= \text{konst entlang einer Stromlinie} \end{aligned}$$

$$\boxed{P \rho^{-5/3}} = \text{konst entlang einer Stromlinie}$$

Dies ist die Gleichung für eine adiabatische Zustandsänderung eines idealen Gases, da

$$c_P/c_v = 5/3$$

Ein verdünntes Gas kann für einen sich längs einer Stromlinie bewegenden Beobachter nur adiabatische Zustandsänderungen erfahren.

### 3.4.4 Relaxationszeitnäherung

Sei  $f(\vec{x}, \vec{v}, t)$  die exakte Lösung der Boltzmann-Gleichung. Wir definieren

$$g(\vec{x}, \vec{v}, t) := f(\vec{x}, \vec{v}, t) - f^0(\vec{x}, \vec{v}, t) \quad (3.14)$$

unter der Annahme (gleich im Anschluss genauer)

$$g(\vec{x}, \vec{v}, t) \ll f^0(\vec{x}, \vec{v}, t)$$

Im Kollisionsterm setzen wir (3.14) ein und vernachlässigen quadratische Terme in  $g$ .

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} &= \int d^3 v_2 \int d\Omega \frac{d\sigma}{d\Omega} |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| (f_1' f_2' - f_1 f_2) \\ &\approx \int d^3 v_2 \int d\Omega \frac{d\sigma}{d\Omega} |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| \cdot \left( \overbrace{f_1' f_2' - f_1 f_2}^{=0} + f_1' g_2' + g_1' f_2' - f_1 g_2 - g_1 f_2 + \dots \right) \end{aligned}$$

Größenordnungsmäßige Abschätzung des Kollisionsterms durch das Herausgreifen eines typischen Terms

$$\begin{aligned} -g(\vec{x}, \vec{v}_1, t) \underbrace{\int d^3 v_2 \int d\Omega \frac{d\sigma}{d\Omega} |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| f_2^0}_{\approx \bar{n} \sigma_{\text{tot}} v = 1/\tau} \\ \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} \approx -\frac{g}{\tau} \end{aligned}$$

Ansatz:  $f = f^0 + g$ , wo  $g \ll f^0$

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \vec{\nabla}_x + \frac{\vec{F}}{m} \vec{\nabla}_v \right) (f^0 + g) \approx -\frac{g}{\tau}$$



Abschätzung der Genauigkeit der Lösungsmethode: Sei angenommen, dass sich  $f^0$  um einen nennenswerten Betrag von  $O(f^0)$  erst ab Distanzen  $L$  verändert und zeitlich mehr oder weniger konstant ist, sei  $\vec{F} = 0$ , dann

$$\begin{aligned} \vec{v}\vec{\nabla}_x f^0 &\approx \bar{v} \frac{f^0}{L} \approx -\frac{g}{\tau} \\ \frac{g}{f^0} &= -\frac{\bar{v}\tau}{L} = -\frac{\lambda}{L} \end{aligned}$$

Wir sehen, dass  $f^0$  eine gute Näherung ist, wenn  $f^0$  (gleichermaßen auch  $\bar{n}$  oder  $\rho$ ,  $\vec{u}$ ,  $\Theta$ ) lediglich über Distanzen  $L \gg \lambda$  variabel sind! In diesem Fall ist  $g \ll f^0$ . Eine systematische Entwicklung von  $f$  nach Potenzen von  $\frac{\lambda}{L}$  liefert die Chapman - Enskog Entwicklung.

Es gilt also zunächst  $g$  zu bestimmen

$$\Rightarrow \boxed{g = -\tau \left( \frac{\partial}{\partial t} + v_i \frac{\partial}{\partial x_i} + \frac{F_i}{m} \frac{\partial}{\partial v_i} \right) f^0}$$

damit  $f = f^0 + g$  zu bilden,  $\vec{q}$  und  $P_{ij}$  zu berechnen und schlussendlich die Erhaltungssätze aufzustellen.

Da  $f^0$  von  $\vec{x}$  und  $t$  nur über  $\rho, \Theta$  und  $\vec{u}$  abhängt gilt mit der expliziten Form (3.10)

$$\begin{aligned} f^0 &= f^0(\rho(\vec{x}, t), \Theta(\vec{x}, t), u(\vec{x}, t), \vec{v}) \\ \frac{\partial f^0}{\partial \rho} &= \frac{1}{m} \frac{\partial f^0}{\partial \bar{n}} = \frac{f^0}{\rho} \\ \frac{\partial f^0}{\partial \Theta} &= \frac{1}{\Theta} \left( \frac{m}{2\Theta} \vec{w}^2 - \frac{3}{2} \right) f^0 \\ \frac{\partial f^0}{\partial u_i} &= \frac{m}{\Theta} w_i f^0 \\ \frac{\partial f^0}{\partial v_i} &= -\frac{m}{\Theta} w_i f^0 \end{aligned}$$

wo  $\vec{w} = \vec{v} - \vec{u}(\vec{x}, t)$ . Weiters haben wir

$$\begin{aligned} \left( \overbrace{\frac{\partial}{\partial t} + v_i \frac{\partial}{\partial x_i}}^{=D} \right) f^0 &= \frac{\partial f^0}{\partial \rho} D\rho + \frac{\partial f^0}{\partial \Theta} D\Theta + \frac{\partial f^0}{\partial u_i} Du_i \\ &= \frac{f^0}{\rho} D\rho + \frac{1}{\Theta} \left( \frac{m}{2\Theta} \vec{w}^2 - \frac{3}{2} \right) f^0 D\Theta + \frac{m}{\Theta} w_i f^0 Du_i \end{aligned}$$

$$\frac{F_i}{m} \frac{\partial}{\partial v_i} f^0 = -\frac{F_i}{m} \frac{m}{\Theta} w_i f^0 = -\frac{F_i}{\Theta} w_i f^0$$

Mit den hydrodynamischen Gleichungen nullter Ordnung (3.11,3.12,3.13) schreiben wir

$$\begin{aligned}
 D\rho &= \underbrace{\frac{\partial}{\partial t}\rho}_{-\vec{\nabla}(\rho\vec{u})} + \underbrace{v_i \frac{\partial}{\partial x_i}\rho}_{(\vec{w}+\vec{u})\vec{\nabla}\rho} = -\rho\vec{\nabla}\vec{u} + \vec{w}\vec{\nabla}\rho \\
 D\Theta &= \frac{\partial}{\partial t}\Theta + (\vec{w} + \vec{u})\vec{\nabla}\Theta = -2/3(\vec{\nabla}\vec{u})\Theta + \vec{w}\vec{\nabla}\Theta \\
 Du_i &= \frac{\partial}{\partial t}u_i + (\vec{w} + \vec{u})\vec{\nabla}u_i = \frac{1}{m}F_i - \frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial x_i}P + \vec{w}\vec{\nabla}u_i \\
 \\
 g &= -\tau f^0 \left[ -\nabla\vec{u} + \frac{1}{\rho}\vec{w}\vec{\nabla}\rho + \frac{1}{\theta} \left( \frac{m}{2\Theta}\vec{w}^2 - 3/2 \right) \left( -\frac{2}{3}\Theta\vec{\nabla}\vec{u} + \vec{w}\vec{\nabla}\Theta \right) \right. \\
 &\quad \left. + \frac{m}{\Theta}w_j \left( -\frac{1}{\rho} \overbrace{\frac{\partial P}{\partial x_j}}^{\rho\Theta/m} + \frac{F_j}{m} + w_i \frac{\partial u_j}{\partial x_j} \right) - \frac{1}{\Theta} \cancel{F}\vec{w} \right] \\
 &= -\tau f^0 \left[ \frac{1}{\rho} \cancel{\vec{w}\vec{\nabla}\rho} - \frac{m}{3\Theta}\vec{w}^2\vec{\nabla}\vec{u} + \frac{\vec{w}^2}{2\Theta^2}m\vec{w}\vec{\nabla}\Theta - \frac{1}{\Theta} \frac{3}{2}\vec{w}\vec{\nabla}\Theta - \underbrace{\frac{1}{\Theta\rho}\vec{w}\vec{\nabla}(\rho\Theta)}_{\frac{1}{\rho}\vec{w}\vec{\nabla}\rho + \frac{1}{\Theta}\vec{w}\vec{\nabla}\Theta} + \underbrace{\frac{m}{w_j}w_i \frac{\partial u_j}{\partial x_i}}_{\frac{1}{\Theta}w_jw_i\Lambda_{ij}} \right]
 \end{aligned}$$

$$\boxed{g(\vec{x}, \vec{v}, t) = -\tau f^0 \left[ \frac{1}{\Theta} (\vec{\nabla}\Theta) \vec{w} \left( \frac{m}{2\Theta}\vec{w}^2 - 5/2 \right) + \frac{1}{\Theta} \Lambda_{ij} \left( w_i w_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \vec{w}^2 \right) \right]}$$

wobei  $\vec{w} = \vec{v} - \vec{u}$ .

Berechnen nun  $\vec{q}$  und  $P_{ij}$  mittels  $f = f^0 + g$ .

$$\begin{aligned}
 q_i &= \frac{1}{2} \frac{m\rho}{\bar{n}} \int d^3v w_i \vec{w}^2 (f^0 + g) \\
 &= -1/2 m^2 \tau \int d^3v f^0 w_i \vec{w}^2 \frac{1}{\Theta} \left( \frac{\partial \Theta}{\partial x_j} \right) w_j \left( \frac{m}{2\Theta} \vec{w}^2 - 5/2 \right)
 \end{aligned}$$

Der zweite Teil von  $g$  fällt wegen der Antisymmetrie von  $\vec{w}$  weg.

$$\begin{aligned}
 q_i &= -\underbrace{\frac{1}{2} \frac{m^2 \tau}{\Theta} \int d^3v f^0 w_i w_j \vec{w}^2 \left( \frac{m}{2\Theta} \vec{w}^2 - 5/2 \right)}_{\delta_{ij} K} \frac{\partial \Theta}{\partial x_j} \\
 K &= \frac{m^2 \tau}{6\Theta} \int d^3v f^0 (\vec{w}^2)^2 \left( \frac{m}{2\Theta} \vec{w}^2 - 5/2 \right) \\
 &= (\text{Mathematica...}) = \frac{5}{2} \tau \Theta \bar{n}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 K &= \frac{5}{2} \tau \Theta \bar{n} \quad \dots \text{thermische Leitfähigkeit} \\
 \vec{q} &= -k \vec{\nabla} \Theta
 \end{aligned}$$

Vom Drucktensor  $P_{ij} = \delta_{ij}P + P'_{ij}$  wissen schon von nullter Näherung, dass  $P = \frac{p}{m}$

$$P'_{ij} = \frac{\rho}{\bar{n}} \int d^3w w_i w_j g(\vec{x}, \vec{v}, t)$$

Von  $g(\vec{x}, \vec{v}, t)$  trägt hier nur der Teil quadratisch in  $w_i$  bei

$$P'_{ij} = -\frac{\tau\rho}{\bar{n}} \Lambda_{kl} \int d^3w f_0 w_i w_j \frac{1}{\Theta} (w_k w_l - \frac{1}{3} \delta_{kl} \bar{w}^2) \tag{3.16}$$

**Bemerkung 3.12 ()**

$P'_{ij}$  ist symmetrischer Tensor mit verschwindender Spur:

$$P'_{ii} = konst \Lambda_{kl} \int d^3w f_0 \bar{w}^2 (w_k w_l - \frac{1}{3} \delta_{kl} \bar{w}^2)$$

Wir können uns überzeugen, dass dieser Ausdruck verschwindet, da  $\int d^3w f_0 \bar{w}^2 w_k w_l = \delta_{kl} A$ , mit  $A = \frac{1}{3} \int d^3w f_0 (\bar{w}^2)^2$ .

Das Integral (3.16) hat eine Indizes-Abhängigkeit der Form  $\int d^3w f_0 w_i w_j \frac{1}{\Theta} (w_k w_l - \frac{1}{3} \delta_{kl} \bar{w}^2) = a\delta_{ij}\delta_{kl} + b\delta_{ik}\delta_{jl}$ . Mit der Spurfreiheit  $P'_{ii} = 0$  bedingt dies die Parametrisierung durch

$$P'_{ij} = -\frac{2\mu}{m} \left( \Lambda_{ij} - \frac{1}{3} \delta_{ij} \overbrace{tr \Lambda}^{m \vec{\nabla} \vec{u}} \right)$$

Hier ist  $\mu$  - der Viskositätskoeffizient - eine Konstante, die wir sogleich bestimmen werden. Berechnen  $\mu$  z.B. durch die Wahl  $i = 1, j = 2$ :

$$\begin{aligned} P'_{12} &= -\frac{\tau m}{\Theta} \Lambda_{kl} \int d^3w f_0 w_1 w_2 \left( w_k w_l - \frac{1}{3} \delta_{kl} \bar{w}^2 \right) \\ &= -\frac{2\Lambda_{12}}{m} \underbrace{\frac{\tau m^2}{\Theta} \int d^3w f_0 w_1^2 w_2^2}_{\tau \bar{n} \Theta} \\ &= -\frac{2\Lambda_{12}}{m} \mu \\ \Rightarrow \boxed{\mu = \tau \bar{n} \Theta} &\quad \dots \text{Viskositätskoeffizient} \\ P_{ij} &= \delta_{ij} P - \frac{2\mu}{m} \left( \Lambda_{ij} - \frac{m}{3} \delta_{ij} \vec{\nabla} \vec{u} \right) \end{aligned}$$

**Bemerkung 3.13 ()**

$$\frac{K}{\mu} = \frac{\frac{5}{2} \tau \Theta \bar{n}}{\tau \bar{n} \Theta} = \frac{5}{2}$$

unabhängig von  $\tau$ !

**Bemerkung 3.14 ()**

Die Größen  $\mu$  und  $K$  sind unabhängig von der Dichte  $\bar{n}$ !

$$\begin{aligned} \tau &\approx \frac{\text{konst}}{\bar{n} \sigma_{\text{tot}} \bar{v}} \\ \bar{v} &= \sqrt{2kT/m} \\ &\pi \end{aligned}$$

wo  $a$  Moleküldurchmesser.

$$\mu \approx K \approx \text{konst} \frac{1}{\bar{n} a^2 \sqrt{\frac{kT}{m}}} \bar{n} kT \approx \frac{\sqrt{mkT}}{a^2}$$

Weiters benötigen wir zum Einsetzen in die Erhaltungssätze

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \vec{q} &= -\vec{\nabla}(K \vec{\nabla} \Theta) = -(\vec{\nabla} K) \vec{\nabla} \Theta - K \Delta \Theta \\ \frac{\partial P_{ij}}{\partial x_j} &= \frac{\partial P}{\partial x_i} - \frac{2}{m} \frac{\partial \mu}{\partial x_j} \left( \Lambda_{ij} - \frac{m}{3} \delta_{ij} \vec{\nabla} \vec{u} \right) - \frac{2\mu}{m} \underbrace{\frac{\partial \Lambda_{ij}}{\partial x_j}}_{m/2 \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)} + \frac{2}{3} \mu \frac{\partial}{\partial x_i} \vec{\nabla} \vec{u} \\ \frac{\partial P_{ij}}{\partial x_j} &= \frac{\partial P}{\partial x_i} - \frac{2}{m} \frac{\partial \mu}{\partial x_j} \left( \Lambda_{ij} - \frac{m}{3} \delta_{ij} \vec{\nabla} \vec{u} \right) \\ &\quad - \mu \left( \Delta u_i + \frac{1}{3} \frac{\partial}{\partial x_i} \vec{\nabla} \vec{u} \right) \end{aligned}$$

brauchen auch

$$P_{ij} \Lambda_{ij} = \underbrace{m P \vec{\nabla} \vec{u}}_{\rho \Theta \vec{\nabla} \vec{u}} - \frac{2\mu}{m} \Lambda_{ij} \Lambda_{ij} + \frac{2}{3} \mu m \left( \vec{\nabla} \vec{u} \right)^2$$

und  $\Lambda_{ij} \Lambda_{ij} = \frac{m^2}{2} [\Delta u^2 - 2 \vec{u} \Delta \vec{u} - (\text{rot } \vec{u})^2]$

Dies alles wird eingesetzt in

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla}(\rho \vec{u}) &= 0 \\ \left( \frac{\partial}{\partial t} + \vec{u} \vec{\nabla} \right) u_i &= \frac{1}{m} F_i - \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial x_j} P_{ij} \\ \left( \frac{\partial}{\partial t} + \vec{u} \vec{\nabla} \right) \Theta &= -\frac{2}{3\rho} \vec{\nabla} \vec{q} - \frac{2}{3\rho} \Lambda_{ij} P_{ij} \end{aligned}$$

Wir beobachten, dass  $\mu$ ,  $K$ ,  $\vec{u}$  und Ableitungen von  $\rho$ ,  $\Theta$ ,  $\vec{k}$  sehr klein sind, und berücksichtigen dominante Beiträge:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla}(\rho \vec{u}) &= 0 && \dots \text{Kontinuitätsgleichung} \\ \left( \frac{\partial}{\partial t} + \vec{u} \vec{\nabla} \right) u_i &= \frac{1}{m} F_i - \frac{1}{\rho} \nabla_i \left( P - \frac{\mu}{3} \vec{\nabla} \vec{u} \right) + \frac{\mu}{\rho} \Delta u_i && \dots \text{Navier - Stokes Gleichung} \\ \left( \frac{\partial}{\partial t} + \vec{u} \vec{\nabla} \right) \Theta &= -\frac{2}{3} (\vec{\nabla} \vec{u}) \Theta + \frac{2K}{3\rho} \Delta \Theta && \dots \text{Wärmeleitungsgleichung} \end{aligned}$$

Insbesondere erkennen wir die übliche Wärmeleitungsgleichung, wenn  $\vec{u} = 0$

$$\frac{\partial}{\partial t} \Theta = \frac{2K}{3\rho} \Delta \Theta$$

**Bemerkung 3.15** (Herleitung der hydrodynamischen Gleichungen)

Obwohl wir die hydrodynamischen Gleichungen nur mittels grober Näherungen der Boltzmann-Gleichung erhalten haben, kann deren Herleitung unter verschiedenen verfeinerten Annahmen (mit oder ohne Stetigkeit, nahe oder fern des Gleichgewichts, kompressibles oder inkompressibles Regime) auch mathematisch rigoros durchgeführt werden.

**3.4.5 Chapman-Enskog Entwicklung**

Schreiben die Boltzmann-Gleichung in der Form

$$\frac{\partial f}{\partial t} + (\vec{v}\nabla_x + \frac{\vec{F}}{m}\nabla_v)f = J(f|f)$$

wo

$$J(f|g) = \int d\Omega \int d^3v_1 \frac{d\sigma}{d\Omega} |\vec{v} - \vec{v}_1| \left( f(\vec{v}')g(\vec{v}_1') - f(\vec{v})g(\vec{v}_1) \right)$$

Die Ungleichheit zwischen mikroskopischer Skala (charakterisiert durch mittlere freie Weglänge  $\lambda$  und Stoßzeit  $\tau$ ) sowie der makroskopischen Skalen ( $L \gg \lambda$ ) ist zentrales Thema in der Herleitung der makroskopischen hydrodynamischen Gesetze aus der mikrophysikalischen Boltzmann-Gleichung. Wir folgen den Überlegungen von Chapman - Enskog, die das Verhältnis der mikroskopischen und makroskopischen Skala  $\xi \simeq \frac{\lambda}{L}$  als expliziten Parameter in die Boltzmann-Gleichung einführen. Der Boltzmann-Gleichung werden die Erhaltungssätze für die *langsam* in Raum und Zeit veränderlichen hydrodynamischen Variablen  $\rho, \Theta$  und  $\vec{u}$  an die Seite gestellt; wir suchen Lösungen der Boltzmann-Gleichung, die von Raum und Zeit nur implizit über die *langsame* Abhängigkeit von  $\rho, \Theta$  und  $\vec{u}$  abhängen. Wir entwickeln im Folgenden  $f$  in  $\xi \simeq \frac{\lambda}{L}$  und bestimmen Näherungslösungen zur Boltzmann-Gleichung.

Mathematisch anspruchsvolle Untersuchungen (die über den Rahmen der Vorlesung hinaus gehen) beweisen für  $\xi \rightarrow 0$  unter gewissen strengen Voraussetzungen Konvergenz von  $f$  zur lokalen Maxwell - Boltzmann-Verteilung  $f^0$ .

Ausgangspunkt ist die formale Entwicklung

$$f = \frac{1}{\xi} (f^{(0)} + \xi f^{(1)} + \xi^2 f^{(2)} + \dots) \quad (3.17)$$

wo wir fordern

$$\int d^3v f^{(0)} = \bar{n}(\vec{x}, t), \quad \frac{\int d^3v f^{(0)} \vec{v}}{\bar{n}(\vec{x}, t)} = \vec{u}(\vec{x}, t), \quad \frac{\int d^3v f^{(0)} \frac{1}{3} m (\vec{v} - \vec{u})^2}{\bar{n}(\vec{x}, t)} = \Theta(\vec{x}, t)$$

wie auch

$$\int d^3v f^{(n)} = 0, \quad \int d^3v f^{(n)} \vec{v} = \vec{0} \quad \int d^3v f^{(n)} \frac{1}{3} m (\vec{v} - \vec{u})^2 = 0, \quad n > 0$$

Wir schreiben die Erhaltungssätze gemäß der Entwicklung (3.17) als

$$\boxed{\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla}(\rho \vec{u}) = 0}$$

$$\boxed{\rho \left( \frac{\partial}{\partial t} + \vec{u} \cdot \vec{\nabla} \right) u_i = \frac{\rho}{m} F_i - \sum_{n=0}^{\infty} \xi^n \frac{\partial}{\partial x_j} P_{ij}^{(n)}}$$

$$\boxed{\rho \left( \frac{\partial}{\partial t} + \vec{u} \cdot \vec{\nabla} \right) \Theta = -\frac{2}{3} \sum_{n=0}^{\infty} \xi^n (\vec{\nabla} \vec{q}^{(n)} - \Lambda_{ij} P_{ij}^{(n)})}$$

wobei

$$q_i^{(n)} = \int d^3v f^{(n)}(v_i - u_i)(\vec{v} - \vec{u})^2$$

und

$$P_{ij}^{(n)} = m \int d^3v f^{(n)}(v_i - u_i)(v_j - u_j)$$

Nach Annahme hängt  $f$  von  $t$  nur über  $\rho, \Theta$  und  $\vec{u}$  ab, daher

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial f}{\partial \rho} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \Theta} \frac{\partial \Theta}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial u_i} \frac{\partial u_i}{\partial t}$$

wo entsprechend zu (3.17)

$$\frac{\partial f}{\partial \rho} = \frac{1}{\xi} \left( \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \rho} + \xi \frac{\partial f^{(1)}}{\partial \rho} + \dots \right)$$

sowie

$$\frac{\partial f}{\partial \Theta} = \frac{1}{\xi} \left( \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \Theta} + \xi \frac{\partial f^{(1)}}{\partial \Theta} + \dots \right)$$

und

$$\frac{\partial f}{\partial u_i} = \frac{1}{\xi} \left( \frac{\partial f^{(0)}}{\partial u_i} + \xi \frac{\partial f^{(1)}}{\partial u_i} + \dots \right)$$

Immer wenn  $\frac{\partial}{\partial t}$  auf  $\rho, \Theta$  und  $\vec{u}$  angewendet wird, definieren wir

$$\frac{\partial}{\partial t} := \frac{\partial_0}{\partial t} + \xi \frac{\partial_1}{\partial t} + \xi^2 \frac{\partial_2}{\partial t} + \dots$$

wobei - motiviert aus der  $n$ -ten Näherung der Erhaltungssätze - die folgenden Ausdrücke gewählt werden

$$\begin{aligned} \frac{\partial_0}{\partial t} \rho &:= -\vec{\nabla}(\rho \vec{u}), & \frac{\partial_n}{\partial t} \rho &:= 0, \quad n > 0 \\ \frac{\partial_0}{\partial t} u_i &:= -\vec{u} \cdot \vec{\nabla} u_i + \frac{1}{m} F_i - \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial x_j} P_{ij}^{(0)}, & \frac{\partial_n}{\partial t} u_i &:= -\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial x_j} P_{ij}^{(n)}, \quad n > 0 \\ \frac{\partial_0}{\partial t} \Theta &:= -\vec{u} \cdot \vec{\nabla} \Theta - \frac{2}{3\rho} \vec{\nabla} \vec{q}^{(0)} - \frac{2}{3\rho} \Lambda_{ij} P_{ij}^{(0)} \\ \frac{\partial_n}{\partial t} \Theta &:= -\frac{2}{3\rho} \vec{\nabla} \vec{q}^{(n)} - \frac{2}{3\rho} \Lambda_{ij} P_{ij}^{(n)}, \quad n > 0 \end{aligned}$$

Als nächstes betrachten wir das Stoßintegral in der Boltzmann-Gleichung

$$J(f|f) = \frac{1}{\xi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \xi^{m+n} \int d\Omega \int d^3v_1 \frac{d\sigma}{d\Omega} |\vec{v} - \vec{v}_1| \left( f^{(n)}(\vec{v}') g^{(m)}(\vec{v}_1') - f^{(n)}(\vec{v}) g^{(m)}(\vec{v}_1) \right)$$

bzw.

$$J(f|f) = \frac{1}{\xi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \xi^{m+n} J(f^{(n)}|f^{(m)})$$

Wir definieren

$$J^{(n)}(f^{(0)}, f^{(1)}, f^{(2)}, \dots, f^{(n)}) := \sum_{r,s; r+s=n} J(f^{(r)}|f^{(s)})$$

Damit können wir schreiben

$$J(f|f) = \frac{1}{\xi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \xi^n J^{(n)}(f^{(0)}, \dots, f^{(n)})$$

Die Boltzmann-Gleichung wird nun Ordnung für Ordnung in  $\xi$  ausgeschrieben. Wir erhalten

$$J^{(0)}(f^{(0)}) = 0$$

$$\frac{\partial_0}{\partial t} f^{(0)} + (\vec{v} \vec{\nabla}_x + \frac{\vec{F}}{m} \vec{\nabla}_v) f^{(0)} = J^{(1)}(f^{(0)}, f^{(1)})$$

$$\frac{\partial_0}{\partial t} f^{(1)} + \frac{\partial_1}{\partial t} f^{(0)} + (\vec{v} \vec{\nabla}_x + \frac{\vec{F}}{m} \vec{\nabla}_v) f^{(1)} = J^{(2)}(f^{(0)}, f^{(1)}, f^{(2)})$$

...

Die Näherung nullter Ordnung entsteht als Beitrag zur Entwicklung der Ordnung  $\xi^{-1}$  und liefert die uns bereits wohlbekannte Gleichung für die lokale Maxwell-Boltzmann-Verteilung  $f^{(0)} = f^0$ .

Die Korrektur erster Ordnung ist eine Lösung von

$$\frac{\partial_0}{\partial t} f^{(0)} + (\vec{v} \vec{\nabla}_x + \frac{\vec{F}}{m} \vec{\nabla}_v) f^{(0)} = J^{(1)}(f^{(0)}, f^{(1)})$$

mit den Nebenbedingungen

$$\int d^3v f^{(1)} = 0, \quad \int d^3v f^{(1)} \vec{v} = \vec{0} \quad \int d^3v f^{(1)} \frac{1}{3} m (\vec{v} - \vec{u})^2 = 0$$

Analog zu (3.15) erhalten wir zunächst

$$\frac{\partial_0}{\partial t} f^{(0)} + (\vec{v} \vec{\nabla}_x + \frac{\vec{F}}{m} \vec{\nabla}_v) f^{(0)} = f^0 \left[ \frac{1}{\Theta} (\vec{\nabla} \Theta) \vec{w} \left( \frac{m}{2\Theta} \vec{w}^2 - 5/2 \right) + \frac{1}{\Theta} \Lambda_{ij} \left( w_i w_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \vec{w}^2 \right) \right]$$

Sei  $\Phi$  definiert durch

$$f^{(1)}(\vec{x}, \vec{v}, t) := f^{(0)}(\vec{x}, \vec{v}, t) \Phi(\vec{x}, \vec{v}, t)$$

Wir berechnen zunächst

$$J^{(1)}(f^{(0)}, f^{(1)}) = \int d\Omega \int d^3v_1 \frac{d\sigma}{d\Omega} |\vec{v} - \vec{v}_1| \cdot$$

$$\left( f^{(0)}(\vec{v}') f^{(0)}(\vec{v}'_1) \phi(\vec{v}') + f^{(0)}(\vec{v}') f^{(0)}(\vec{v}'_1) \phi(\vec{v}'_1) - f^{(0)}(\vec{v}) f^{(0)}(\vec{v}_1) \phi(\vec{v}) - f^{(0)}(\vec{v}) f^{(0)}(\vec{v}_1) \phi(\vec{v}_1) \right)$$

Mittels des H-Theorems wissen wir

$$f^{(0)}(\vec{v}') f^{(0)}(\vec{v}'_1) - f^{(0)}(\vec{v}) f^{(0)}(\vec{v}_1) = 0$$

sodass

$$\mathcal{J}(\phi) := \frac{J^{(1)}(f^{(0)}, f^{(1)})}{f^{(0)}} = \int d\Omega \int d^3v_1 \frac{d\sigma}{d\Omega} |\vec{v} - \vec{v}_1| f^{(0)}(\vec{v}_1) \left( \phi(\vec{v}') + \phi(\vec{v}_1') - \phi(\vec{v}) - \phi(\vec{v}_1) \right)$$

Damit suchen wir  $\Phi$  als Lösung der Gleichung

$$\mathcal{J}(\phi) = \frac{1}{\Theta} \left( \vec{\nabla} \Theta \right) \vec{w} \left( \frac{m}{2\Theta} \vec{w}^2 - 5/2 \right) + \frac{1}{\Theta} \Lambda_{ij} \left( w_i w_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \vec{w}^2 \right) \quad (3.18)$$

mit den Nebenbedingungen

$$\int d^3v f^{(0)} \Phi = 0, \quad \int d^3v f^{(0)} \Phi \vec{v} = \vec{0} \quad \int d^3v f^{(0)} \Phi \frac{1}{3} m (\vec{v} - \vec{u})^2 = 0 \quad (3.19)$$

Da  $\mathcal{J}(\phi)$  linear in  $\Phi$ , ist die partikuläre Lösung linear in den voneinander unabhängigen Termen  $\nabla_i \Theta$  und  $\Lambda_{ij}$

$$\Phi = \frac{1}{\Theta} R_i \nabla_i \Theta + \frac{1}{\Theta} S_{ij} \Lambda_{ij}$$

wo die Funktionen  $R_i, S_{ij}$  durch Einsetzen in die separierten Gleichungen

$$\mathcal{J}(R_i) = w_i \left( \frac{m}{2\Theta} \vec{w}^2 - 5/2 \right)$$

$$\mathcal{J}(S_{ij}) = \left( w_i w_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \vec{w}^2 \right)$$

bestimmt sind. Partikuläre Lösungen für  $R_i, S_{ij}$  sind nun ihrerseits von der Form

$$R_i = -w_i F(\vec{w}^2, \Theta, \rho)$$

$$S_{ij} = - \left( w_i w_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \vec{w}^2 \right) G(\vec{w}^2, \Theta, \rho)$$

wo  $F, G$  - analog zu oben - Lösungen von

$$\mathcal{J}(w_i F) = -w_i \left( \frac{m}{2\Theta} \vec{w}^2 - \frac{5}{2} \right) \quad (3.20)$$

$$\mathcal{J} \left( \left( w_i w_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \vec{w}^2 \right) G \right) = - \left( w_i w_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \vec{w}^2 \right) \quad (3.21)$$

sind.

Homogene Lösungen von (3.18) für  $\Phi$  sind  $1, w_i, \vec{w}^2$ . Zusammensetzung der allgemeinen homogenen und partikulären Lösung ergibt

$$\Phi = - \left[ \frac{1}{\Theta} \left( \vec{\nabla} \Theta \right) \vec{w} F + \frac{1}{\Theta} \Lambda_{ij} \left( w_i w_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \vec{w}^2 \right) G + \alpha + \vec{\beta} \vec{w} + \gamma \vec{w}^2 \right] \quad (3.22)$$

wo  $\alpha, \vec{\beta}, \gamma$  Konstante sind. Wenn wir die Relationen

$$\int d^3v f^{(0)} \left( w_i w_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \vec{w}^2 \right) = 0, \quad \int d^3v f^{(0)} \left( w_i w_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \vec{w}^2 \right) \vec{w} = \vec{0}, \quad \int d^3v f^{(0)} \left( w_i w_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \vec{w}^2 \right) \vec{w}^2 = 0$$



berücksichtigen, ergibt die Erfüllung der Nebenbedingungen (3.19) folgende nichtverschwindende Relationen

$$\int d^3v f^{(0)}(\alpha + \gamma \vec{w}^2) = 0, \quad \int d^3v f^{(0)} \left( \frac{1}{\Theta} (\vec{\nabla}_i \Theta) F + \beta_i \right) \vec{w} = \vec{0} \quad \int d^3v f^{(0)}(\alpha + \gamma \vec{w}^2) \vec{w}^2 = 0$$

Wir finden aus der Addition des ersten Terms (nach Multiplikation mit  $\alpha$ ) und des dritten Terms (nach Multiplikation mit  $\gamma$ )

$$\int d^3v f^{(0)}(\alpha + \gamma \vec{w}^2)^2 = 0$$

sodass  $(\alpha + \gamma \vec{w}^2)$  für alle  $w$  verschwinden muss, was zu

$$\alpha = \gamma = 0$$

führt. Andererseits kann der zu  $\beta_i$

$$\vec{\beta} = \frac{1}{\Theta} (\vec{\nabla} \Theta) \frac{\int d^3v f^{(0)} \vec{w}^2 F}{\int d^3v f^{(0)} \vec{w}^2}$$

proportionale Term durch Umdefinition von  $F$  in (3.22) absorbiert werden. Damit liegt schlussendlich die vollständige Korrektur erster Ordnung vor, wo auch die Nebenbedingungen (3.20,3.21) hinzugesetzt werden:

**Chapman - Enskog Korrekturterm erster Ordnung:**

$$f^{(1)} = -f^{(0)} \left[ \frac{1}{\Theta} (\vec{\nabla} \Theta) \vec{w} F(\vec{w}^2, \Theta, \rho) + \frac{1}{\Theta} \Lambda_{ij} (w_i w_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \vec{w}^2) G(\vec{w}^2, \Theta, \rho) \right]$$

$$\mathcal{J}(w_i F) = -w_i \left( \frac{m}{2\Theta} \vec{w}^2 - \frac{5}{2} \right), \quad \mathcal{J} \left( (w_i w_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \vec{w}^2) G \right) = - \left( w_i w_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \vec{w}^2 \right)$$

**Bemerkung 3.16** (numerische Berechnung)

Bei Vorgabe des Wirkungsquerschnittes bzw. des intermolekularen Potentials können  $F$  und  $G$  numerisch bestimmt und somit  $f^{(1)}$  vollständig angegeben werden.

**Bemerkung 3.17** (Relaxationszeitnäherung)

Unsere frühere vereinfachte Behandlung mittels Relaxationszeitnäherung entsteht, wenn sowohl  $F$  als auch  $G$  durch eine Konstante, die reziproke Stoßzeit, ersetzt werden

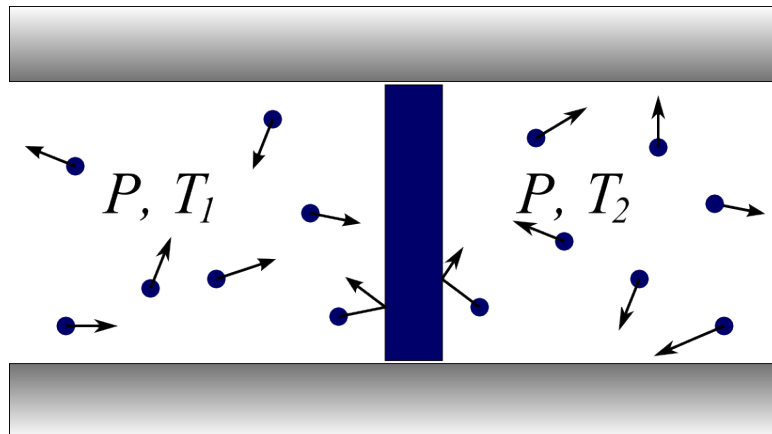
$$F \simeq G \simeq \frac{1}{\tau}$$

## 3.5 Boltzmann - Mastergleichung

### 3.5.1 Einleitung

Können Wärmefluktuationen eine kollektive makroskopische Bewegung erzeugen? Hier ist nicht die ungeordnete Brownsche Bewegung gemeint, sondern eine langfristige, im Mittel in eine gewisse Richtung gerichtete Bewegung. Gemäß des zweiten Hauptsatzes ist dies für ein System im Gleichgewicht nicht möglich! Für kleine Systeme (in Biologie oder auf Nanoskala) muss involviertere Diskussion geführt werden, ein historisches Beispiel stellt der „Maxwellsche Dämon“ dar: Dieser bewegt eine kleine Tür zwischen zwei Abteilungen eines Gasbehälters und läßt zum Beispiel nur schnelle Teilchen von der einen Seite und langsamere von der anderen Seite durch.

Wir wollen hier eine spezielle Nichtgleichgewichtssituation diskutieren, den sogenannten *adiabatischen Kolben*. Ein wärmeisolierter Zylinder enthält einen beweglichen Kolben. Der bewegliche Kolben ist gleichzeitig in Kontakt mit zwei (unendlich) großen Reservoiren idealer Gase. Die Gase sollen jeweils im Gleichgewicht sein, gleichen Druck, aber unterschiedliche Temperatur haben.



Der Kolben ist wärmeisierend angenommen („*adiabatischer*“ Kolben) und erfährt zufällige Zusammenstöße mit den Gasmolekülen. Die mittleren freien Weglängen der Gase seien viel größer als die Länge oder Breite des Kolbens. Dann gilt *molekulares Chaos* für die Verteilung der Geschwindigkeiten des Kolbens und der Gasmoleküle. Insbesondere ist der zeitliche Verlauf der Geschwindigkeit des Kolbens ein *Markov Prozess* mit sprunghaften Änderungen. Daher lässt sich die Geschwindigkeitsverteilung durch eine Mastergleichung - die Boltzmann-Mastergleichung - beschreiben. Gibt es eine gerichtete, mittlere Bewegung des Kolbens?

### 3.5.2 Stochastische Prozesse

Ein stochastischer Prozess  $\{X_t\}_{t \in \mathbb{R}}$  ist durch Vorgabe einer Familie von  $p(\vec{x}_1, t_1; \vec{x}_2, t_2; \dots)$  definiert. Dies sind „Wahrscheinlichkeitsdichten, dass  $\vec{x}_1$  zu  $t_1$ ,  $\vec{x}_2$  zu  $t_2$ , ... angenommen werden“ und erfüllen

- 1)  $p \geq 0$
- 2)  $p$  invariant unter  $(\vec{x}_k, t_k) \leftrightarrow (\vec{x}_j, t_j)$
- 3)  $\int p(\vec{y}_1, t_1; \dots; \vec{y}_{n-1}, t_{n-1}; \vec{y}_n, t_n) d^3 y_n = p(\vec{y}_1, t_1; \dots; \vec{y}_{n-1}, t_{n-1})$
- 4)  $\int p(\vec{y}, t) d^3 y = 1$

**Definition 3.14** (bedingte Wahrscheinlichkeitsdichte)

$$p(\vec{x}_1, t_1; \vec{x}_2, t_2 \dots | \vec{y}_1, \tau_1; \vec{y}_2, \tau_2; \dots) = \frac{p(\vec{x}_1, t_1; \vec{x}_2, t_2; \dots; \vec{y}_1, \tau_1; \vec{y}_2, \tau_2 \dots)}{p(\vec{y}_1, t_1; \vec{y}_2, \tau_2, \dots)}$$

„Wahrscheinlichkeitsdichte dass  $\vec{x}_1$  zu  $t_1$ ,  $\vec{x}_2$  zu  $t_2$  ... angenommen werden, wenn  $\vec{y}_1$  zu  $\tau_1, \vec{y}_2$  zu  $\tau_2$ , ... angenommen werden“

### 3.5.3 Markov Prozess

**Definition 3.15** (Markov Prozess)

$\{X_t\}$  ist Markov Prozess, wenn für  $\tau_1 < \dots < \tau_m < t_1 < \dots < t_n$  gilt:

$$p(\vec{x}_1, t_1; \vec{x}_2, t_2 \dots \vec{x}_n, t_n | \vec{y}_1, \tau_1; \vec{y}_2, \tau_2; \dots; \vec{y}_m, \tau_m) = p(\vec{x}_1, t_1; \vec{x}_2, t_2, \dots \vec{x}_n, t_n | \vec{y}_m, \tau_m)$$

**Bemerkung 3.18** (Markov Prozess ist nur durch zwei p's bestimmt)

Jeder Markov Prozess ist durch  $p(\vec{x}, t)$  und  $p(\vec{x}_2, t_2 | \vec{x}_1, t_1)$  vollständig bestimmt!

**Beispiel 3.3** (Zerlegung der 3 Punktdichte)

$$p(\vec{y}_1, t_1; \vec{y}_2, t_2; \vec{y}_3, t_3) = \underbrace{p(\vec{y}_3, t_3 | \vec{y}_1, t_1; \vec{y}_2, t_2)}_{p(\vec{y}_3, t_3 | \vec{y}_2, t_2)} \cdot \underbrace{p(\vec{y}_1, t_1; \vec{y}_2, t_2)}_{p(\vec{y}_2, t_2 | \vec{y}_1, t_1) p(\vec{y}_1, t_1)}$$

### 3.5.4 Chapman-Kolmogorow Gleichung

Für  $t_1 < t_2 < t_3$  erfüllt jeder Markov Prozess

$$p(\vec{y}_3, t_3 | \vec{y}_1, t_1) = \int d^3 \vec{y}_2 p(\vec{y}_3, t_3 | \vec{y}_2, t_2) p(\vec{y}_2, t_2 | \vec{y}_1, t_1) \quad (3.23)$$

die Chapman-Kolmogorow Gleichung

**Beweis:** Zunächst gilt für  $t_1 < t_2 < t_3$

$$p(\vec{y}_1, t_1; \vec{y}_2, t_2; \vec{y}_3, t_3) = \underbrace{p(\vec{y}_3, t_3 | \vec{y}_1, t_1; \vec{y}_2, t_2)}_{p(\vec{y}_3, t_3 | \vec{y}_2, t_2)} \cdot \underbrace{p(\vec{y}_1, t_1; \vec{y}_2, t_2)}_{p(\vec{y}_2, t_2 | \vec{y}_1, t_1) p(\vec{y}_1, t_1)}$$

somit

$$\begin{aligned} \frac{\int d^3 y_2 p(\vec{y}_1, t_1; \vec{y}_2, t_2; \vec{y}_3, t_3)}{p(\vec{y}_1, t_1)} &\stackrel{!}{=} p(\vec{y}_3, t_3 | \vec{y}_1, t_1) \\ &= \int d^3 y_2 p(\vec{y}_3, t_3 | \vec{y}_2, t_2) p(\vec{y}_2, t_2 | \vec{y}_1, t_1) \end{aligned}$$

### 3.5.5 Differentielle Chapman-Kolmogorow Gleichung

Betrachten Markov Prozess  $\{X_t\}$  mit ausschließlich Sprüngen und nehmen an, dass für  $|\vec{x} - \vec{z}| \geq \epsilon$

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{p(\vec{x}, t + \Delta t | \vec{z}, t)}{\Delta t} = W(\vec{x} | \vec{z}, t)$$

gleichmäßig in  $\vec{x}, \vec{z}, t$  konvergiert. Wir fordern weiters, dass

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \int_{|\vec{x} - \vec{z}| < \epsilon} d^3 x (x_i - z_i) p(\vec{x}, t + \Delta t | \vec{z}, t) = O(\epsilon) \quad (3.24)$$

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \int_{|\vec{x} - \vec{z}| < \epsilon} d^3 x |x_i - z_i| (x_j - z_j) p(\vec{x}, t + \Delta t | \vec{z}, t) = O(\epsilon) \quad (3.25)$$

Hätten wir in (3.24, 3.25) nichtverschwindende Beiträge zugelassen, so hätten wir Markov Prozesse nicht nur mit Sprüngen, sondern auch mit Diffusions- und Driftverhalten beschrieben und die sogenannte Fokker-Planck Gleichung (die Mastergleichung verallgemeinernd) herleiten können.

Betrachten  $\frac{\partial}{\partial t} p(\vec{x}, t | \vec{y}, t')$  und Integration mittels Testfunktion  $f(\vec{x})$

$$\begin{aligned} &\int d^3 x f(\vec{x}) \frac{\partial}{\partial t} p(\vec{x}, t | \vec{y}, t') = \\ &= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \left[ \int d^3 x f(\vec{x}) \underbrace{p(\vec{x}, t + \Delta t | \vec{y}, t')}_{\int d^3 z p(\vec{x}, t + \Delta t | \vec{z}, t) p(\vec{z}, t | \vec{y}, t')} - \int d^3 z f(\vec{z}) p(\vec{z}, t | \vec{y}, t') \right] = \end{aligned}$$

#### Bemerkung 3.19 (Einfügungen)

Im ersten Integranden haben wir die Chapman-Kolmogorow Gleichung eingefügt, in den zweiten Integranden werden wir

$$1 = \int d^3 x p(\vec{x}, t + \Delta t | \vec{z}, t)$$

anmultiplizieren. Es gilt ja

$$\int d^3 x p(\vec{x}, t + \Delta t | \vec{z}, t) = \frac{\int d^3 x p(\vec{x}, t + \Delta t; \vec{z}, t)}{p(\vec{z}, t)} = \frac{p(\vec{z}, t)}{p(\vec{z}, t)} = 1$$

$$\begin{aligned}
&= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \int \int d^3x d^3z [f(\vec{x}) - f(\vec{z})] \cdot p(\vec{x}, t + \Delta t | \vec{z}, t) p(\vec{z}, t | \vec{y}, t') \\
&= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \int \int_{|\vec{x}-\vec{z}| < \epsilon} d^3x d^3z [f(\vec{x}) - f(\vec{z})] p(\vec{x}, t + \Delta t | \vec{z}, t) p(\vec{z}, t | \vec{y}, t') \\
&+ \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \int \int_{|\vec{x}-\vec{z}| < \epsilon} d^3x d^3z [f(\vec{x}) - f(\vec{z})] p(\vec{x}, t + \Delta t | \vec{z}, t) p(\vec{z}, t | \vec{y}, t') \\
&= \int \int_{|\vec{x}-\vec{z}| < \epsilon} d^3x d^3z [f(\vec{x}) - f(\vec{z})] W(\vec{x} | \vec{z}, t) p(\vec{z}, t | \vec{y}, t') \\
&= \int d^3z f(\vec{z}) \int_{|\vec{x}-\vec{z}| < \epsilon} d^3x \left[ W(\vec{z} | \vec{x}, t) p(\vec{x}, t | \vec{y}, t') - W(\vec{x} | \vec{z}, t) p(\vec{z}, t | \vec{y}, t') \right]
\end{aligned}$$

Jetzt können wir  $\epsilon \mapsto 0$  streben lassen und die Integration über die Testfunktion beiseite lassen  $\Rightarrow$

$$\frac{\partial}{\partial t} p(\vec{z}, t | \vec{y}, t') = \int d^3x \left[ W(\vec{z} | \vec{x}, t) p(\vec{x}, t | \vec{y}, t') - W(\vec{x} | \vec{z}, t) p(\vec{z}, t | \vec{y}, t') \right]$$

Für „homogene“ stochastische Prozesse, d.h. für  $W = W(\vec{z} | \vec{x})$  ohne Zeitabhängigkeit, erhalten wir die **Master Gleichung**

$$\frac{\partial}{\partial t} p(\vec{z}, t | \vec{y}, t') = \int d^3x \left[ W(\vec{z} | \vec{x}) p(\vec{x}, t | \vec{y}, t') - W(\vec{x} | \vec{z}) p(\vec{z}, t | \vec{y}, t') \right]$$

### Bemerkung 3.20 (Anfangsbedingung)

Suchen Lösung  $p(\vec{z}, t | \vec{y}, t')$  der Mastergleichung für Zeit  $t > t'$ , wo  $\vec{y}$  zur Zeit  $t'$  vorgegeben ist und die Anfangsbedingung

$$p(\vec{z}, t | \vec{y}, t') = \delta^3(\vec{z} - \vec{y})$$

gefordert wird.

### Bemerkung 3.21 (vereinfachte Notation)

Häufig wird zur Verringerung des Schreibaufwandes bei der Diskussion von Mastergleichungen die verkürzte Notation  $p(\vec{z}, t)$  anstelle von  $p(\vec{z}, t | \vec{y}, t')$  verwendet; es ist aber immer letzteres gemeint.

### Bemerkung 3.22 (Diskrete Mastergleichung)

Wenn  $\{X_t\}$  Markov Prozess mit ausschließlich diskreten Werten ist, lautet die Mastergleichung

$$\dot{p}_n(t) = \sum_{n'} \{W_{nn'} p_{n'}(t) - W_{n'n} p_n(t)\}$$

wo die Anfangsbedingung

$$p_n(0) = \delta_{nn_0}$$

gesetzt wird. Hier ergibt sich besonders transparent die Interpretation der Mastergleichung als eine Gewinn-Verlust Gleichung:

- 1. Term: Gewinn durch Übergang  $n' \rightarrow n$
- 2. Term: Verlust durch Übergang  $n \rightarrow n'$

### 3.5.6 Kramers-Moyal Entwicklung der Mastergleichung

In verkürzter Notation ergibt sich im 1-dim. Fall folgende Mastergleichung

$$\begin{aligned} \frac{\partial p(x, t)}{\partial t} &= \int dx' \left[ \underbrace{W(x|x') p(x', t)}_{y=x-x'} - \underbrace{W(x'|x) p(x, t)}_{y=x'-x} \right] \\ &= \int dy \left[ \underbrace{W(x|x-y) p(x-y, t)}_{=: \tilde{W}(x-y, y)} - \underbrace{W(x+y|x) p(x, t)}_{=: \tilde{W}(x, y)} \right] \end{aligned}$$

Wir entwickeln in eine Taylorreihe

$$= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-y)^n}{n!} \frac{\partial^n}{\partial x^n} \left[ \tilde{W}(x, y) p(x, t) \right]$$

vertauschen Integral und Summe

$$\frac{\partial p(x, t)}{\partial t} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \frac{\partial^n}{\partial x^n} \left[ \underbrace{\int dy y^n \tilde{W}(x, y) p(x, t)}_{\alpha_n(x)} \right]$$

und erhalten die **Kramers-Moyal Entwicklung** der Master Gleichung:

$$\frac{\partial p(x, t)}{\partial t} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \frac{\partial^n}{\partial x^n} \left[ \alpha_n(x) p(x, t) \right]$$

### 3.5.7 Kramers-Moyal - van Kampen Entwicklung der Mastergleichung

Die Kramers-Moyal Entwicklung konvergiert in manchen Fällen ausgezeichnet, in anderen schlechter, es fehlt ein geeigneter Entwicklungsparameter! *Van Kampen*: Es wird angenommen, dass  $x$  eine extensive Größe ist und proportional zur Systemgröße  $\Omega$  ist. Es wird beobachtet, dass die Übergangsamplitude von der *extensiven Sprungweite* abhängt, für den Startwert trägt aber nur der *intensive Anteil* bei:

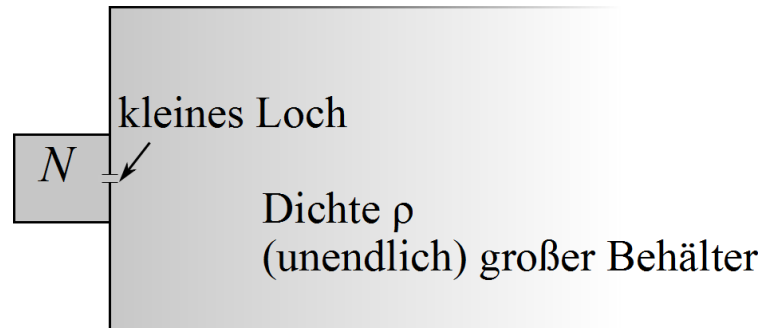
$$W(x|x') = \tilde{W}(x', \Delta x) = \bar{W}\left(\frac{x'}{\Omega}, \Delta x\right)$$

⇒ die Momente  $\alpha_n(x)$  hängen nur vom intensiven Anteil  $\frac{x}{\Omega}$  ab!

Allgemeiner gilt - je nach betrachtetem System mit unterschiedlicher Funktion  $f(\Omega)$

$$W(x|x') = \tilde{W}(x', \Delta x) = f(\Omega) \bar{W}\left(\frac{x'}{\Omega}, \Delta x\right)$$

Wir werden im Anschluss ein Beispiel mit  $f(\Omega) = 1$  betrachten, später bei der Diskussion des adiabatischen Kolbens wird  $f(\Omega) = \Omega$  vorliegen.

**Beispiel 3.4** (Dichtefluktuation eines Gases)

$$\begin{aligned}\tilde{W}(N, \Delta N) &= \frac{N}{\Omega} \delta_{\Delta N, -1} + \rho \delta_{\Delta N, +1} \\ &= \bar{W} \left( \frac{N}{\Omega}, \Delta N \right)\end{aligned}$$

Hier ist  $N$  die Zahl der Teilchen im (kleinen) Volumen  $\Omega$ , offensichtlich liegt  $f(\Omega) = 1$  vor.

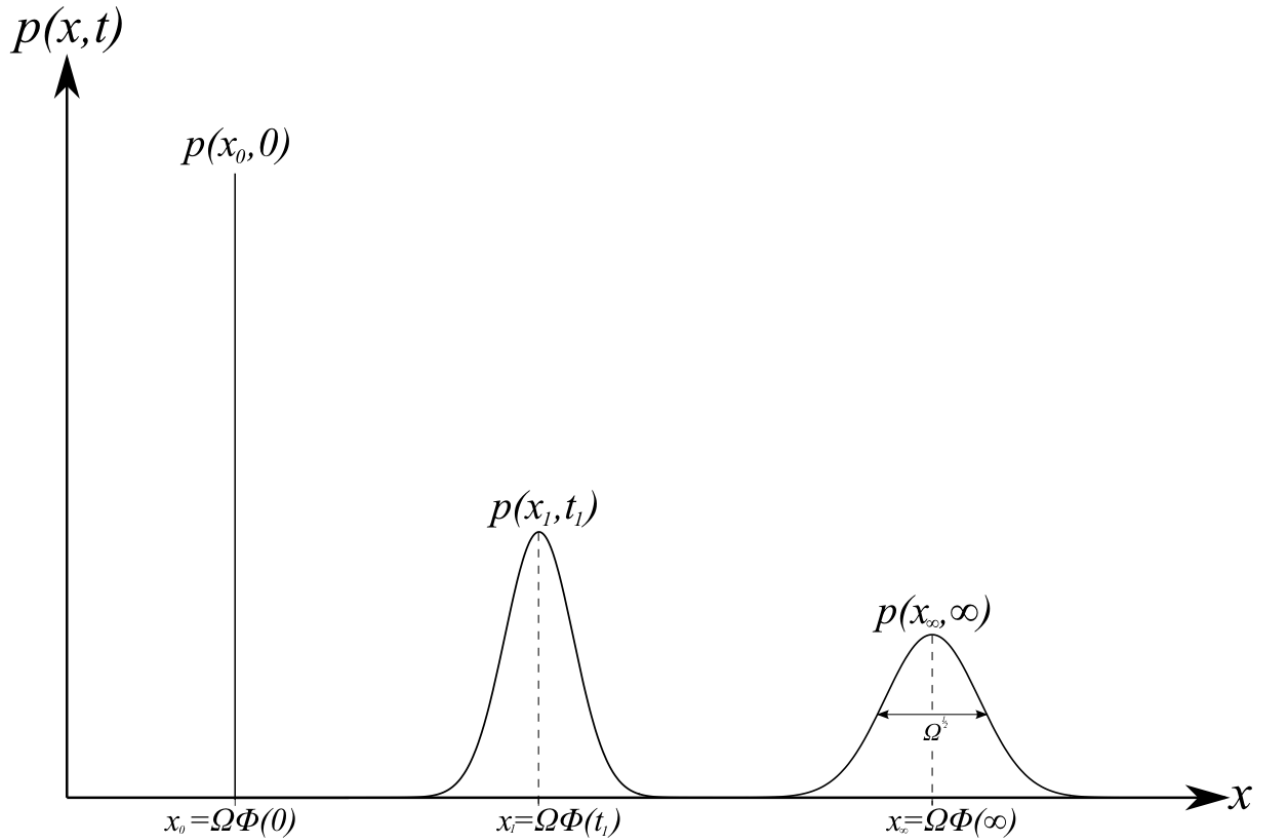
Für die spätere Anwendung betrachten wir ab nun  $f(\Omega) = \Omega$ , d.h.

$$\tilde{W}(x', \Delta x) = \Omega \bar{W} \left( \frac{x'}{\Omega}, \Delta x \right)$$

Wir spalten die extensive Variable  $x$  in einen makroskopischen Anteil  $\phi(t)$  und einen fluktuierenden Anteil  $\xi$  auf

$$x = \Omega \phi(t) + \Omega^{1/2} \xi$$

Eine Differentialgleichung für  $\phi(t)$  wird kurze Zeit später gefunden werden können: Die Zeitentwicklung von  $\phi(t)$  wird entsprechend dem zeitlichen Verlauf des Maximums der Verteilung  $p(x, t)$  gewählt. Die Anfangsbedingung liefert für  $p(x_0, 0)$  eine  $\delta$ -Funktion, die im Laufe der Zeit mit typischer Breite  $\Omega^{1/2}$  zerfließt. In der folgenden Grafik sind 3 typische Formen der Verteilung zu verschiedenen Zeiten angeführt.



Analog zur Variablenänderung führen wir neue Funktionen  $\Pi, \beta_n$  ein

$$\begin{aligned}\Pi(\xi, t) &:= p(\Omega\phi(t) + \Omega^{1/2}\xi, t) \\ \beta_n(\phi(t) + \Omega^{-1/2}\xi) &:= \Omega^{-1}\alpha_n(\Omega\phi(t) + \Omega^{1/2}\xi)\end{aligned}$$

sodass

$$\begin{aligned}\frac{\partial\Pi}{\partial\xi} &= \Omega^{1/2}\frac{\partial p}{\partial x} \\ \frac{\partial\beta_n}{\partial\xi} &= \Omega^{-1/2}\frac{\partial\alpha_n}{\partial x}\end{aligned}$$

weilers

$$\begin{aligned}\frac{\partial\Pi}{\partial t} &= \frac{\partial p}{\partial t} + \frac{\partial p}{\partial x}\Omega\dot{\phi} \\ &= \frac{\partial p}{\partial t} + \Omega^{1/2}\frac{\partial\Pi}{\partial\xi}\dot{\phi}\end{aligned}$$

Somit wird aus

$$\frac{\partial p(x, t)}{\partial t} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(-\frac{\partial}{\partial x}\right)^n \left(\alpha_n\left(\frac{x}{\Omega}\right)p(x, t)\right)$$

nunmehr

$$\begin{aligned}\frac{\partial\Pi}{\partial t} - \Omega^{1/2}\frac{\partial\Pi}{\partial\xi}\dot{\phi} &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\Omega^{-1/2(n-2)}}{n!} \left(-\frac{\partial}{\partial\xi}\right)^n (\beta_n\Pi) \\ &= -\Omega^{1/2}\frac{\partial\beta_1}{\partial\xi}\Pi - \Omega^{1/2}\beta_1\frac{\partial\Pi}{\partial\xi} + \sum_{n=2}^{\infty} \frac{\Omega^{-1/2(n-2)}}{n!} \left(-\frac{\partial}{\partial\xi}\right)^n (\beta_n\Pi)\end{aligned}$$



Wir setzen die **makroskopische DGL**

$$\dot{\phi} = \beta_1(\phi(t))$$

sodass

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Pi}{\partial t} &= -\Omega^{1/2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left\{ \left[ \beta_1(\phi(t) + \Omega^{-1/2} \xi) - \beta_1(\phi(t)) \right] \Pi(\xi, t) \right\} \\ &+ \sum_{n=2}^{\infty} \frac{\Omega^{1/2(n-2)}}{n!} \left( -\frac{\partial}{\partial \xi} \right)^n \left( \beta_n(\phi(t) + \Omega^{-1/2} \xi) \Pi(\xi, t) \right) \end{aligned}$$

Nach Taylorreihenentwicklung erhalten wir

$$\frac{\partial \Pi}{\partial t} = \Omega^{1/2} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k!} \beta_1^{(k)}(\phi) \Omega^{-k/2} \left( -\frac{\partial}{\partial \xi} \right) (\xi^k \pi) + \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{n! k!} \Omega^{-\frac{1}{2}(n-2+k)} \beta_n^{(k)} \left( -\frac{\partial}{\partial \xi} \right)^n (\xi^k \pi)$$

und mit der Summationsumordnung  $k \rightarrow m - n$ ,  $n \rightarrow n$

$$\frac{\partial \Pi(\xi, t)}{\partial t} = \sum_{m=2}^{\infty} \frac{\Omega^{-\frac{1}{2}(m-2)}}{m!} \sum_{n=1}^m \binom{m}{n} \beta_n^{(m-n)}(\phi(t)) \left( -\frac{\partial}{\partial \xi} \right)^n [\xi^{m-n} \pi(\xi, t)]$$

Dies ist die **Kramers - Moyal - van Kampen Entwicklung** der Mastergleichung nach inversen Potenzen der Systemgröße  $\Omega$ .

Explizit lauten die ersten Terme

$$\dot{\Pi} = -\beta_1' \frac{\partial}{\partial \xi} (\xi \Pi) + \frac{\beta_2}{2} \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} \Pi + \Omega^{-1/2} \frac{1}{3!} \left[ -3\beta_1'' \frac{\partial}{\partial \xi} (\xi^2 \Pi) + 3\beta_2' \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} (\xi \Pi) - \beta_3 \frac{\partial^3}{\partial \xi^3} \Pi \right] + \dots \quad (3.26)$$

Definieren Erwartungswerte  $\langle \xi^k \rangle(t) = \int_{-\infty}^{\infty} d\xi \xi^k \Pi(\xi, t)$

und beachten partielle Integration:

$$\int d\xi \xi^k \Pi' = - \int_{-\infty}^{\infty} d\xi (\xi^k)' \Pi = -k \langle \xi^{k-1} \rangle \text{ etc...}$$

Multiplizieren Gleichung (3.26) mit  $\int_{-\infty}^{\infty} d\xi \xi$

$$\langle \dot{\xi} \rangle = \beta_1' \langle \xi \rangle + \Omega^{-1/2} \frac{1}{3!} 3\beta_1'' \langle \xi^2 \rangle + \dots$$

analog multiplizieren von Gleichung (3.26) mit  $\int_{-\infty}^{\infty} d\xi \xi^2$

$$\langle \dot{\xi}^2 \rangle = 2\beta_1' \langle \xi^2 \rangle + \beta_2 + \dots$$

Im Gleichgewichtslimes  $t \rightarrow \infty$  verschwinden die Zeitableitungen der Erwartungswerte

$$0 = \beta_1'(\phi(\infty)) \langle \xi \rangle_{\text{equ}} + \Omega^{-1/2} \frac{1}{2} \beta_1''(\phi(\infty)) \langle \xi^2 \rangle_{\text{equ}} + \dots$$

$$0 = 2\beta_1'(\phi(\infty)) \langle \xi^2 \rangle_{\text{equ}} + \beta_2(\phi(\infty)) + \dots$$

Damit ist in erster Näherung

$$\langle \xi \rangle_{\text{equ}} = \Omega^{-1/2} \frac{1}{4} \frac{\beta_1''(\phi(\infty)) \beta_2(\phi(\infty))}{\beta_1'(\phi(\infty))^2}$$

### 3.5.8 Adiabatischer Kolben, Boltzmann - Mastergleichung

Betrachten die Geschwindigkeitsänderung  $\vec{V} \rightarrow \vec{V}'$  des adiabatischen Kolbens, der sich in  $x$ -Richtung hin- und herbewegt, bei einem Zusammenstoß mit Gasmolekül, dessen Geschwindigkeitsänderung  $\vec{v} \rightarrow \vec{v}'$  beträgt.

$$\vec{v} = \begin{pmatrix} v_x \\ v_y \\ v_z \end{pmatrix} \quad \vec{v}' = \begin{pmatrix} v'_x \\ v'_y \\ v'_z \end{pmatrix} \quad \vec{V} = \begin{pmatrix} V \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \vec{V}' = \begin{pmatrix} V' \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Mittels Impuls und Energieerhaltung

$$\begin{aligned} mv_x + MV &= mv'_x + MV' \\ mv_x^2 + MV^2 &= mv_x'^2 + MV'^2 \end{aligned}$$

sowie

$$v_y = v'_y, \quad v_z = v'_z$$

und ein paar Umformungen folgt

$$V' = V + \frac{2m}{m+M}(v_x - V)$$

Analog zur Berechnung des Drucks eines verdünnten Gases mittels Boltzmannverteilung erhalten wir für die Übergangsamplitude  $W(V'|V)$  wenn  $V' > V$

$$W(V'|V) = \int d^3v (v_x - V) \Theta(v_x - V) f_{10}(\vec{v}) \delta \left( V' - V - \frac{2m}{m+M}(v_x - V) \right)$$

und wenn  $V' < V$

$$W(V'|V) = \int d^3v (V - v_x) \Theta(V - v_x) f_{20}(\vec{v}) \delta \left( V' - V - \frac{2m}{m+M}(v_x - V) \right)$$

Hier ist für  $i = 1, 2$  (linke bzw. rechte Seite des Kolbens)

$$f_{i0}(\vec{v}) = \bar{n}_i \left( \frac{m}{2\pi kT_i} \right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT_i} \vec{v}^2}$$

die Maxwell- Boltzmann Gleichgewichtsverteilung der Geschwindigkeit  $\vec{v}$  des Gasteilchens. Die zugehörige Mastergleichung heißt *Boltzmann - Mastergleichung*.

$$\begin{aligned} W(V'|V) &= \frac{m+M}{m} \frac{m+M}{m} (V' - V) \frac{1}{4} \left\{ \right. \\ &\Theta(V' - V) \bar{n}_1 \left( \frac{m}{2\pi kT_1} \right)^{1/2} e^{-\frac{m^2}{2kT_1} \left[ V + \frac{1}{2} \frac{m+M}{m} (V' - V) \right]^2} \\ &- \Theta(V' - V) \bar{n}_2 \left( \frac{m}{2\pi kT_2} \right)^{1/2} e^{-\frac{m^2}{2kT_2} \left[ V + \frac{1}{2} \frac{m+M}{m} (V' - V) \right]^2} \left. \right\} \end{aligned}$$

Wir identifizieren

$$\begin{aligned}\Omega &= \frac{m+M}{m} \\ V\dots &\text{ intensiv} \\ \frac{m+M}{m} V\dots &\text{ extensiv} \\ \frac{m+M}{m} V &= \frac{m+M}{m} \phi + \sqrt{\frac{m+M}{m}} \xi\end{aligned}$$

und erkennen  $f(\Omega) = \Omega$

$$W(V'|V) = \Omega \bar{W} \left( V, \frac{m+M}{m} (V' - V) \right)$$

Das erste Argument von  $\bar{W}$  ist der intensive Startwert  $V$ , das zweite Argument die extensive Sprungweite  $\Delta V = \frac{m+M}{m} (V' - V)$

$$\begin{aligned}\bar{W}(V, \Delta V) &= \frac{1}{4} \Delta V \left[ \Theta(\Delta V) \bar{n}_1 \left( \frac{m}{2\pi k T_1} \right)^{1/2} e^{-\frac{m}{2kT_1} (V + \frac{1}{2} \Delta V)^2} \right. \\ &\quad \left. - \Theta(-\Delta V) \bar{n}_2 \left( \frac{m}{2\pi k T_2} \right)^{1/2} e^{-\frac{m}{2kT_2} (V + \frac{1}{2} \Delta V)^2} \right]\end{aligned}$$

Müssen nun die Momente  $\beta_n$  berechnen, wo zur Erinnerung

$$\begin{aligned}\beta_n(\phi) &= \Omega^{-1} \alpha_n(\Omega\phi) = \Omega^{-1} \int dy y^n \tilde{W}(\Omega\phi, y) \\ &= \int dy y^n \bar{W}(\phi, y)\end{aligned}$$

und

$$\beta_n^{(m)}(\phi) = \int dy y^n \frac{\partial^m}{\partial \phi^m} \bar{W}(\phi, y)$$

Wir berechnen (mittels Mathematica) bei  $P_1 = \bar{n}_1 T_1 = P_2 = \bar{n}_2 k T_2 = P$  sowie für  $T_1 < T_2$

$$\begin{aligned}\beta_1(0) &= 0 \\ \beta_2(0) &= 8(2\pi m^3)^{-1/2} P (T_1^{1/2} + T_2^{1/2}) \\ \beta_1'(0) &= -4(2\pi m)^{-1/2} P (T_1^{-1/2} + T_2^{-1/2}) < 0 \\ \beta_1''(0) &= 2P (T_1^{-1} - T_2^{-1}) > 0\end{aligned}$$

Sehen, dass  $\lim_{t \rightarrow \infty} \phi(t) = \phi(\infty) = 0 \implies$  bei gleichem Druck  $P_1 = P_2 = P$  ist Kolben im Gleichgewicht in makroskopischer Ruhe!

$$\begin{aligned}\dot{\phi}(t) &= \beta_1(\phi(t)) \approx \beta_1(0) + \phi(t) \beta_1'(0) + \dots \\ \phi(t) &= \text{konst } e^{\beta_1'(0)t} \rightarrow 0 \text{ da } \beta_1'(0) < 0\end{aligned}$$

Wir berechnen damit

$$\langle V \rangle_{\text{equ}} = \Omega^{-1/2} \langle \xi \rangle_{\text{equ}} = \Omega^{-1} \frac{1}{4} \frac{\beta_1''(0)}{\beta_1'(0)^2} \beta_2(0)$$

und somit

$$\boxed{\langle V \rangle_{\text{equ}} = \frac{m}{m+M} \sqrt{\frac{\pi}{8m}} \left( T_2^{1/2} - T_1^{1/2} \right)}$$

**Bemerkung 3.23** (adiabatischer Kolben)

Der Kolben bewegt sich mit Geschwindigkeit  $\langle V \rangle_{\text{equ}} = \frac{m}{m+M} \sqrt{\frac{\pi}{8m}} \left( T_2^{1/2} - T_1^{1/2} \right)$  in Richtung *höherer Temperatur!*

**heuristische Erklärung:**

Das System ist bemüht, durch Vibration des Kolbens die höhere Temperatur abzuführen. Durch Absinken der Temperatur fällt jedoch der Druck ab, was durch entgegengesetzte Bewegung des Kolbens kompensiert wird.

# Kapitel 4

## Statistische Mechanik

### 4.1 Klassische statistische Mechanik

#### 4.1.1 Gesamtheit (Ensemble)

Die statistische Mechanik befasst sich mit Eigenschaften der Materie im Gleichgewicht. Das Ziel ist die Ableitung der Gesetze der Thermodynamik und der verschiedenen thermodynamischen Funktionen (z.B. Entropie, freie Energie, ...).

Die statistische Mechanik beschreibt weder, wie ein System dem Gleichgewicht zustrebt, noch sagt sie voraus, ob ein System jemals im Gleichgewicht angetroffen werden kann. Nicht nur der Gleichgewichtszustand eines verdünnten Gases, sondern auch der eines *beliebigen makroskopischen* Systems kann diskutiert werden!

Die in der Natur vorkommenden Systeme gehorchen nicht der klassischen Mechanik, sondern der Quantenmechanik, welche die klassische Mechanik als speziellen Grenzfall enthält. Nur aus didaktischen Gründen beginnen wir mit der klassischen statistischen Mechanik. Wir werden im Anschluss die Quantenstatistik unabhängig von den klassischen Konzepten einführen.

Wir betrachten ein klassisches System bestehend aus einer großen Anzahl  $N$  von Molekülen in einem großem Volumen  $V$ . Typisch

- $N \approx 10^{23}$  Moleküle
- $V \approx 10^{23}$  Molekülvolumina

und betrachten System im Grenzfall

- $N \rightarrow \infty$
- $V \rightarrow \infty$
- $V/N$  ... spez. Volumen, sei fixer endlicher Wert

Das betrachtete „System“ soll (nahezu) abgeschlossen und isoliert sein mit erhaltener Energie. Gewisse Wechselwirkungen zwischen „System“ und Umgebung können prinzipiell nicht ausgeschlossen werden, sollen aber hinreichend schwach vorausgesetzt sein. Der Zustand des „Systems“ ist durch  $3N$  Koordinaten  $\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N$  und  $3N$  Impulse  $\vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N$  vollständig und eindeutig definiert.

Abkürzung  $(p, x) = (\vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N, \vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N)$

Die Dynamik wird mittels der Hamiltonfunktion  $H(p, x)$  und der Hamiltonschen Bewegungsgleichung beschrieben

$$\frac{\partial H(p, x)}{\partial p_i} = \dot{x}_i, \quad i = 1, 2, \dots, 3N \quad (4.1)$$

$$\frac{\partial H(p, x)}{\partial x_i} = -\dot{p}_i, \quad i = 1, 2, \dots, 3N \quad (4.2)$$

Bezeichnen den  $6N$ -dimensionalen Phasenraum  $(p, x)$  mit  $\Gamma$ . Ein Punkt im  $\Gamma$ -Raum repräsentiert einen Zustand des „Systems“, wir nennen ihn *repräsentativen Punkt*. Es ist klar, dass eine sehr große (defacto unendlich große) Anzahl von Zuständen einem gegebenen makroskopischen Zustand entspricht. Zum Beispiel ist die

- Bedingung, dass Gas in einem Kasten von  $1\text{cm}^3$  enthalten ist mit einer praktisch unendlichen Anzahl von Möglichkeiten verträglich, die Moleküle räumlich zu verteilen.
- Der Ort aller Punkte im  $\Gamma$ -Raum, welche die Bedingung

$$H(p, q) = E$$

erfüllen, definiert die sogenannte Energiefläche mit Energie  $E$ . Ein Zustand ändert sich im Laufe der Zeit gemäß (4.1,4.2) und durchläuft eine Bahn im  $\Gamma$ -Raum. Aufgrund der zahlreichen Moleküle und deren Wechselwirkungen ist die Bahn eines Zustands im  $\Gamma$ -Raum unregelmäßig (sie ist ein random walk) und schneidet sich niemals (self avoiding random walk), weil die Lösungen der Bewegungsgleichungen eindeutig sind; die Bahn bleibt auf der Energiefläche (die Energie ist eine Erhaltungsgröße); es wird für große Zeiten die gesamte Energiefläche überstrichen (Ergodenhypothese, siehe auch eine weitere diesbezgl. Bemerkung weiter unten).

Wir haben weder die Möglichkeit noch den Wunsch, in jedem Augenblick den Zustand eines makroskopischen Systems festzustellen. Wir legen bestimmte makroskopische Eigenschaften des Systems fest, wie z.B. dass das System  $N$  Teilchen und Volumen  $V$  hat, sowie dass die Energie zwischen  $E$  und  $E + \Delta$  liegt.  $\Delta$  ist eine feste Zahl, die die Genauigkeit der Energiemessung beschreibt, wobei  $\Delta \ll E$ . Eine (meistens) unendliche Anzahl von Zuständen erfüllt diese makroskopischen Bedingungen.

#### **Definition 4.1** (*Gesamtheit* (Ensemble))

Wir stellen uns nicht ein einzelnes System vor, sondern eine (unendliche) Schar von Kopien des gleichen Systems, welche sich in all den möglichen Zuständen befinden, die die gewählten makroskopischen Bedingungen erfüllen. Mitglieder dieser Schar von Systemen wechselwirken *nicht* miteinander. Wir nennen diese Menge von Systemen *Gesamtheit* (Ensemble) und stellen diese durch eine Verteilung von repräsentativen Punkten im  $\Gamma$ -Raum mittels der Dichtefunktion  $\rho(p, x, t)$  dar.

#### **Definition 4.2** (Dichtefunktion)

Die Dichtefunktion ist so definiert, dass (für eine endliche Gesamtzahl von repräsentativen Punkten)

$$\rho(p, x, t) d^{3N} p d^{3N} x$$

die Anzahl der *repräsentativen Punkte*, die zu Zeit  $t$  in  $d^{3N} p d^{3N} x$  bei  $(p, x)$  enthalten sind, angibt.

**Bemerkung 4.1** (Wahrscheinlichkeit eines Zustands)

Die Wahrscheinlichkeit, einen Zustand des Systems zur Zeit  $t$  in  $d^{3N}p d^{3N}x$  bei  $(p, x)$  vorzufinden, ist durch

$$\frac{d^{3N}p d^{3N}x \rho(p, x, t)}{\int d^{3N}p d^{3N}x \rho(p, x, t)}$$

gegeben.

**Satz 4.1** (Liouvillescher Satz)

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

**Beweis:** Anzahl der repräsentativen Punkte, die sich in beliebigem Volumen des  $\Gamma$ -Raumes befinden, ist konstant  $\Rightarrow$  es gilt die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \nabla(V\rho) = 0$$

wo

$$\begin{aligned} \nabla &= \left( \frac{\partial}{\partial p_1}, \frac{\partial}{\partial p_2}, \dots, \frac{\partial}{\partial p_{3N}}; \frac{\partial}{\partial x_1}, \dots, \frac{\partial}{\partial x_{3N}} \right) \\ V &= (\dot{p}_1, \dot{p}_2, \dots, \dot{p}_{3N}, \dot{x}_1, \dots, \dot{x}_{3N}) \\ \Rightarrow \frac{\partial\rho}{\partial t} + &\underbrace{\sum_{i=1}^{3N} \left[ \frac{\partial}{\partial p_i} (\dot{p}_i \rho) + \frac{\partial}{\partial x_i} (\dot{x}_i \rho) \right]}_{\sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{\partial\rho}{\partial p_i} \dot{p}_i + \frac{\partial\rho}{\partial x_i} \dot{x}_i \right) + \sum_{i=1}^{3N} \rho \underbrace{\left( \frac{\partial\dot{p}_i}{\partial p_i} + \frac{\partial\dot{x}_i}{\partial x_i} \right)}_{=0}}_{\frac{\partial}{\partial p_i} \left( -\frac{\partial H}{\partial x_i} \right) + \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \frac{\partial H}{\partial p_i} \right)} = 0 \end{aligned}$$

Wir sehen  $\nabla V = 0 \Rightarrow$  repräsentative Punkte bewegen sich im  $\Gamma$ -Raum wie eine inkompressible Flüssigkeit. Unter Verwendung der Poisson Klammern lässt sich die Zeitentwicklung auch in der Form

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

schreiben. ■

Beschränken wir uns auf eine Gesamtheit, deren Dichtefunktion  $\rho$  entweder konstant ist oder nur von der Hamiltonfunktion  $H$  abhängt, so ist die Gesamtheit in diesem Fall zeitlich konstant.

Sei  $F(p, x)$  Messgröße, dann ist der **Ensemble-Mittelwert** von  $F(p, x)$ : definiert durch

$$\langle F \rangle (t) := \frac{\int d^{3N}p d^{3N}x F(p, x) \rho(p, x, t)}{\int d^{3N}p d^{3N}x \rho(p, x, t)}$$

**Bemerkung 4.2** (Wechselwirkung System - Umgebung)

Die Einführung der Dichtefunktion ist keineswegs nur Ausdruck unserer Unkenntnis der detaillierten Form der Mikrozustände, sondern hat auch noch einen weiteren Hintergrund: Durch die unvermeidbare (wenngleich äußerst schwache) Wechselwirkung des „Systems“ mit der Umgebung ändern sich zwar die vorgegebenen makroskopischen Bedingungen (wie z.B.  $N, V, E$ ) des „Systems“ nicht, jedoch ändert das „System“ immer wieder seinen Mikrozustand und durchläuft - beispielsweise während eines Messvorgangs - eine Abfolge von Mikrozuständen.

Statt zeitliche Mittelwerte zu bilden und dabei eine sequentielle stochastische Folge von Mikrozuständen zugrunde zu legen, erlaubt die Ergodenhypothese die Berechnung von Mittelwerten mittels der Zeitentwicklung des Ensembles bzw. der Dichtefunktion vorzunehmen: *Zeitmittelwert = Ensemble-Mittelwert*. Die Dichtefunktion  $\rho$  beschreibt also nicht nur die statistischen Eigenschaften eines gedachten fiktiven Ensembles von (unendlich) vielen Kopien des betrachteten Systems in den diversen Mikrozuständen, sondern auch das Langzeitverhalten eines Einzelsystems.

#### Bemerkung 4.3 (Verteilungsfunktion $f$ versus Dichtefunktion $\rho$ )

In der kinetischen Gastheorie gab  $f(\vec{x}, \vec{p}, t) d^3x d^3p$  die Anzahl der Gasmoleküle an, die zur Zeit  $t$  in  $d^3x d^3p$  bei  $(\vec{x}, \vec{p})$  enthalten sind. Der Zusammenhang zur Dichtefunktion  $\rho(p, x, t)$  folgt aus

$$f(\vec{x}_1, \vec{p}_1, t) = N \frac{\int d^3p_2 d^3x_2 d^3p_3 d^3x_3 \dots d^3p_N d^3x_N \rho(\vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N, \vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N, t)}{\int d^3p_1 d^3x_1 d^3p_2 d^3x_2 d^3p_3 d^3x_3 \dots d^3p_N d^3x_N \rho(\vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N, \vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N, t)}$$

Liegt ein Ensemble vor - d.h. ist  $\rho(p, x, t)$  vorgegeben - so ist  $f$  eindeutig bestimmt. Liegt ein bestimmter Zustand vor - d.h. sind alle  $\vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N, \vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N$  und deren Zeitentwicklung gegeben - so ist  $f$  ebenso eindeutig bestimmt. Wenn umgekehrt  $f$  vorgegeben ist, ist der Zustand nicht eindeutig festgelegt, sondern lediglich ein Teilraum des  $\Gamma$ -Raumes zugeordnet, den man das durch  $f$  „belegte Volumen“ nennt. Dieser Teilraum hängt von der vorliegenden Gesamtheit ab.

Beispiel: Ein Zustand, bei dem sich Molekül 2 bei  $\vec{x}_2$  und Molekül 3 bei  $\vec{x}_3$  befinden, unterscheidet sich vom Zustand, wo  $\vec{x}_2$  mit  $\vec{x}_3$  vertauscht ist. Beide haben jedoch die gleiche Verteilungsfunktion  $f$ .

### 4.1.2 Postulat gleicher a-priori Wahrscheinlichkeit

Die klassische statistische Physik gründet sich auf das Postulat gleicher a-priori Wahrscheinlichkeit:

Wenn sich ein makroskopisches System im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, ist sein Zustand mit *gleicher* Wahrscheinlichkeit *irgendein* Zustand, der mit den makroskopischen Bedingungen verträglich ist.

### 4.1.3 Die mikrokanonische Gesamtheit

Wir betrachten im thermodynamischen Gleichgewicht ein makroskopisches System von  $N$  Molekülen, Volumen  $V$  und Energie zwischen  $E$  und  $E + \Delta$ . Hier ist  $\Delta$  eine vorgegebene Zahl, die



die Genauigkeit der Energiemessung beschreibt, wobei  $\Delta \ll E$ . Wegen des Postulats gleicher a-priori Wahrscheinlichkeit ist jeder Zustand, der mit den soeben erwähnten makroskopischen Bedingungen verträglich ist, gleich wahrscheinlich. Jedes System in einem dieser Zustände heißt Bestandteil der sogenannten *mikrokanonischen Gesamtheit*:

**Definition 4.3** (mikrokanonische Gesamtheit)

Die mikrokanonische Gesamtheit ist durch die Dichtefunktion

$$\rho(p, x) = \begin{cases} 1 & \text{wenn } E < H(p, x) < E + \Delta \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

definiert.

$\Gamma(E)$  sei das Volumen im  $\Gamma$ -Raum, das von mikrokanonischer Gesamtheit eingenommen wird

$$\Gamma(E) = \int \rho(p, x) d^{3N}p d^{3N}x = \int_{E < H(p, x) < E + \Delta} d^{3N}p d^{3N}x$$

$\Gamma(E)$  gibt - falls es nur endlich viele repräsentativen Punkte gibt - die Gesamtzahl der repräsentativen Punkte in der Energieschale  $E < H(p, x) < E + \Delta$  an, dies ist zugleich die Anzahl der Mikrozustände. Es versteht sich, dass  $\Gamma(E)$  auch von  $N, V$  und  $\Delta$  abhängt.

$\Sigma(E)$  sei das von der Energiefläche  $E$  eingeschlossene Volumen des  $\Gamma$ -Raumes

$$\Sigma(E) = \int_{H(p, x) < E} d^{3N}p d^{3N}x$$

Dann ist (auch  $\Sigma(E)$  ist von  $N, V$  und  $\Delta$  abhängig)

$$\Gamma(E) = \Sigma(E + \Delta) - \Sigma(E) \approx w(E)\Delta$$

wo  $w(E)$  die Zustandsdichte des Systems bei Energie  $E$  genannt wird

$$w(E) = \frac{\partial \Sigma(E)}{\partial E}$$

Fundamentaler Zusammenhang zwischen mikrokanonischer Gesamtheit und Thermodynamik:

**Definition 4.4** (Boltzmannentropie, Entropie in der mikrokanonischen Gesamtheit)

$$S(E, V) := k \log \Gamma(E)$$

Wir wollen beweisen, dass  $S$  die Eigenschaften der Entropiefunktion in der Thermodynamik besitzt, nämlich dass

- $S$  ist extensiv
- $\Delta S \geq 0$

Somit kann  $k \log \Gamma(E)$  mit der aus der Thermodynamik bekannten Entropiefunktion  $S$  identifiziert werden!

Zeigen zunächst die Extensivität: Das System wird in 2 Teilsysteme zerlegt:  $N_1$  Teilchen in  $V_1$ ,  $N_2$  in  $V_2$ . Wollen annehmen, dass die Energie der molekularen Wechselwirkung zwischen den beiden Teilsystemen im Vergleich zur Gesamtenergie jedes Teilsystems vernachlässigt werden kann, sodass näherungsweise

$$H(p, x) \approx H_1(p_1, x_1) + H_2(p_2, x_2)$$

Betrachten Energien der Teilsysteme zwischen  $E_1, E_1 + \Delta$  bzw.  $E_2, E_2 + \Delta$

Entropien der isolierten Teilsysteme:

$$\begin{aligned} S_1(E_1, V_1) &= k \log \Gamma_1(E_1) \\ S_2(E_2, V_2) &= k \log \Gamma_2(E_2) \end{aligned}$$

Für das zusammengesetzte System: fordern wir

$$E < (E_1 + E_2) < E + 2\Delta$$

Wir unterteilen in Energieintervalle der Größe  $\Delta$

$$\Gamma(E) = \sum_{i=1}^{E/\Delta} \Gamma_1(E_i) \Gamma_2(E - E_i)$$

wo  $E_i$  die mittlere Energie des  $i$ -ten Intervalls ist.

$$S(E, V) = k \log \sum_{i=1}^{E/\Delta} \Gamma_1(E_i) \Gamma_2(E - E_i)$$

Es kann nun gezeigt werden, dass für  $N_1 \rightarrow \infty, N_2 \rightarrow \infty$  nur ein *einzig*er Term in  $\Gamma(E)$  bzw.  $S(E, V)$  dominiert:

Den maximalen Beitrag findet man mittels  $\delta(\Gamma_1(E_1)\Gamma_2(E_2)) = 0$  und  $\delta(E_1 + E_2) = 0$ . Wir bezeichnen das Maximum mit  $\bar{E}_1$ , somit ist  $\bar{E}_2 = E - \bar{E}_1$ .

$$\begin{aligned} \Rightarrow \Gamma_1(\bar{E}_1) \Gamma_2(\bar{E}_2) &\leq \Gamma(E) \leq \frac{E}{\Delta} \Gamma_1(\bar{E}_1) \Gamma_2(\bar{E}_2) \\ k \log \Gamma_1(\bar{E}_1) \Gamma_2(\bar{E}_2) &\leq S(E, V) \leq k \log \Gamma_1(\bar{E}_1) \Gamma_2(\bar{E}_2) + \underbrace{k \log \left( \frac{E}{\Delta} \right)}_{\text{vernachlässigbar}} \end{aligned}$$

typischerweise gilt (siehe ÜT4, ideales Gas)

$$\begin{aligned} \log \Gamma_1 &\approx N_1 \\ \log \Gamma_2 &\approx N_2 \\ E &\approx N_1 + N_2 \end{aligned}$$

sodass

$$S(E, V) \approx S_1(\bar{E}_1, V_1) + S_2(\bar{E}_2, V_2) + O(\log N)$$

Die Entropie ist für große Teilchenzahlen extensiv!

Haben mehr als nur die Extensivität der Entropie bewiesen, nämlich dass die Energien der Teilsysteme die festen Werte  $\bar{E}_1, \bar{E}_2 = E - \bar{E}_1$  haben. Genauer gilt

$$\left( \frac{\partial \Gamma_1(E_1)}{\partial E_1} \Gamma_2(E_2) - \Gamma_1(E_1) \frac{\partial \Gamma_2(E_2)}{\partial E_2} \right) = 0$$

wobei  $E_1 = \bar{E}_1$  und  $E_2 = \bar{E}_2 = E - \bar{E}_1$  bzw.

$$\frac{1}{\Gamma_1(E_1)} \frac{\partial \Gamma_1(E_1)}{\partial E_1} \Big|_{E_1=\bar{E}_1} = \frac{1}{\Gamma_2(E_2)} \frac{\partial \Gamma_2(E_2)}{\partial E_2} \Big|_{E_2=\bar{E}_2}$$

bzw.

$$\frac{\partial}{\partial E_1} \log \Gamma_1(E_1) \Big|_{E_1=\bar{E}_1} = \frac{\partial}{\partial E_2} \log \Gamma_2(E_2) \Big|_{E_2=\bar{E}_2}$$

bzw.

$$\frac{\partial S_1(E_1, V_1)}{\partial E_1} \Big|_{E_1=\bar{E}_1} = \frac{\partial S_2(E_2, V_2)}{\partial E_2} \Big|_{E_2=\bar{E}_2}$$

**Definition 4.5** (Temperatur im mikrokanonischen Ensemble)

$$\frac{\partial S(E, V)}{\partial E} \Big|_V =: \frac{1}{T}$$

Die Temperatur eines abgeschlossenen Systems ist derjenige Parameter, der das Gleichgewicht zwischen einem Teil des Systems und einem anderen charakterisiert:

$$T_1 = T_2$$

Die Temperatur der zwei Subsysteme stimmt im thermodynamischen Gleichgewicht überein. Obwohl ein großer Bereich von Energien (somit auch von Temperaturen) für die Subsysteme prinzipiell möglich wäre, wird im Grenzfall großer Teilchenzahlen nahezu ausschließlich  $\bar{E}_1, \bar{E}_2$  angenommen, wobei die gleiche Temperatur vorliegt.

**Bemerkung 4.4** ()

Bis auf additive Konstante  $O(\log N)$  können wir äquivalent definieren

$$S = k \log \Gamma(E)$$

$$S = k \log \Sigma(E)$$

$$S = k \log w(E)$$

und Extensivität zeigen.

Wir beweisen nun, dass für ein abgeschlossenes System  $\Delta S \geq 0$  gilt:  $N, E$  seien fix, zulässige Zustandsänderung ist nur Volumensvergrößerung z.B. durch Entfernung von Hindernissen (würde man das Volumen verkleinern, würde man die Abgeschlossenheit des Systems verletzen).

Verwenden

$$S(E, V) = k \log \Sigma(E) = k \log \int_{H < E} d^{3N} p d^{3N} x$$

Für  $V_1 < V_2$  gilt trivialerweise

$$S(E, V_1) \leq S(E, V_2) \checkmark$$

### 4.1.4 Thermodynamik und mikrokanonische Gesamtheit

Betrachten quasistatische Zustandsänderungen, d.h. langsame Änderungen von  $E, V$  hervorgerufen durch äußere Einwirkung auf das System. Die Gesamtheit wird durch eine Menge von repräsentativen Punkten dargestellt, die gleichmäßig über ein langsam veränderliches Gebiet des  $\Gamma$ -Raumes verteilt ist. Änderung ist so langsam, dass in jedem Augenblick mikrokanonische Gesamtheit vorliegt. Bei infinitesimaler Zustandsänderung ändert sich die Entropie gemäß

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

Mit

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_V &=: \frac{1}{T} \\ T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_E &=: P \end{aligned}$$

sowie der Definition der inneren Energie

**Definition 4.6** (Innere Energie in mikrokanonischer Gesamtheit)

$$U(S, V) := E(S, V)$$

folgt

$$\Rightarrow \boxed{dU = TdS - PdV}$$

Dies ist der **erste Hauptsatz**, der die übliche Thermodynamik impliziert.

**Beispiel 4.1** (Entropie des klassischen idealen Gases)

$$H = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N \vec{p}_i^2$$

$$\begin{aligned} S(E, V) &= k \log \Sigma(E) \\ &= k \log \frac{1}{h^{3N}} \int_{\frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N \vec{p}_i^2 < E} d^3 p_1 \dots d^3 p_N \int_V d^3 x_1 \dots d^3 x_N \end{aligned}$$

wobei eine Konstante  $h$  der Dimension Impuls×Länge eingeführt wurde, um  $\Sigma(E)$  dimensionslos zu machen (werden in Rahmen der Quantenstatistik  $h$  mit dem Planckschen Wirkungsquantum identifizieren)

$$\begin{aligned} &= k \log \left( \frac{V}{h^3} \right)^N \underbrace{\int_{\frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N \vec{p}_i^2 < E} dp_1 \dots dp_{3N}}_{= \frac{\pi^{\frac{3N}{2}} R^{3N}}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)}} \end{aligned}$$

Das eingeklammerte Integral entspricht dem Volumen einer  $3N$ -dimensionalen Kugel von Radius  $R = \sqrt{2mE}$ .

$$\text{Stirling: } \Gamma(x+1) \approx \sqrt{2\pi x} \left(\frac{x}{e}\right)^x \quad \text{für } x \gg 1$$

$$\log \Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right) \approx \frac{3N}{2} \log \frac{3N}{2} - \frac{3N}{2}$$

$$S(E, V) = Nk \log \left[ V \left( c_0 \frac{E}{N} \right)^{3/2} \right] + \frac{3}{2} Nk$$

$$\text{wo } c_0 = \frac{4\pi m}{3h^3}$$

Josiah Willard Gibbs: Das korrekte Ergebnis für die Entropie erhält man nur bei Verwendung der korrekten „Boltzmann Abzählung“. Dies bedeutet, dass wir  $\Sigma(E)$  noch zusätzlich durch  $N!$  dividieren müssen (werden diese im Augenblick willkürliche Vorschrift später im Rahmen der Quantenstatistik im Grenzfall hoher Temperaturen herleiten).

Der richtige (bereits aus der klassischen Thermodynamik - siehe insbesondere auch ÜT4 - sowie der kinetischen Gastheorie bekannte) Ausdruck für die Entropie des idealen Gases lautet

$$S(E, V) = Nk \log \left[ \frac{V}{N} \left( c_0 \frac{E}{N} \right)^{3/2} \right] + \frac{3}{2} Nk$$

#### **Bemerkung 4.5** (korrekte Boltzmann Abzählung von $\Gamma(\mathbf{E}), \Sigma(\mathbf{E})$ )

Wollen ab sofort für die Definition von  $\Gamma(E)$  und  $\Sigma(E)$  die dimensionsbehaftete Konstante  $h$  einbeziehen und auch die korrekte Boltzmann Abzählung verwenden:

$$\Gamma(E) = \int_{E < H(p,x) < E+\Delta} \frac{d^{3N}p \, d^{3N}x}{N! \, h^{3N}}$$

$$\Sigma(E) = \int_{H(p,x) < E} \frac{d^{3N}p \, d^{3N}x}{N! \, h^{3N}}$$

### 4.1.5 Die kanonische Gesamtheit

Betrachten ein abgeschlossenes, zusammengesetztes System aus 2 Teilsystemen mit Teilchenzahlen  $N_1$  und  $N_2$ , sowie Hamiltonfunktionen  $H_1(p_1, x_1)$  und  $H_2(p_2, x_2)$ . Nehmen an, dass  $N_2 \gg N_1$  (wo sowohl  $N_1$  als auch  $N_2$  makroskopisch groß sind) und interessieren uns nur für System 1. Wir suchen die Gesamtheit, die das nicht abgeschlossene System 1 beschreibt, das mit dem größeren System 2 im thermischen Gleichgewicht steht. Unser Ausgangspunkt ist die mikrokanonische Gesamtheit des Gesamtsystems von Energie  $E$

$$E < (E_1 + E_2) < E + 2\Delta$$

Wissen bereits, dass für die beiden Teilsysteme ein einziger dominanter Beitrag bei  $\bar{E}_1, \bar{E}_2 = E - \bar{E}_1$  vorliegt, wo nun  $\bar{E}_1 \ll \bar{E}_2$  bzw.  $\bar{E}_1 \ll \bar{E}$  gelten möge. Die Wahrscheinlichkeit das System 1 in  $dp_1 dx_1$  bei  $(p_1, x_1)$  - somit mit Energie  $E_1 = H_1(p_1, x_1)$  - ohne Rücksicht auf System 2 zu finden ist proportional zu

$$\approx dp_1 \, dx_1 \, \Gamma_2(E_2), \quad E_2 = E - E_1$$

Daher

$$\rho(p_1, x_1) \approx \Gamma_2(E - E_1)$$

Betrachten  $E_1 \approx \bar{E}_1 \ll E$  und entwickeln  $k \log \Gamma_2(E - E_1)$  um  $E$

$$\begin{aligned} k \log \Gamma_2(E - E_1) &= S_2(E - E_1) \\ &\approx S_2(E) - E_1 \left. \frac{\partial S_2}{\partial E_2}(E_2) \right|_{E_2=E} + \dots \\ &\approx S_2(E) - \frac{E_1}{T} + \dots \end{aligned}$$

wo  $T$  die Temperatur des größeren Systems 2 ist! Also

$$\rho(p_1, x_1) \approx \Gamma_2(E - E_1) \approx \underbrace{e^{\frac{1}{k} S_2(E)}}_{\text{ist eine Konstante bzgl. des kleineren Teilsystems}} e^{-\frac{E_1}{kT}}$$

Verwenden  $E_1 = H_1(p_1, x_1)$ , lassen Index 1 weg und lesen die Dichtefunktion ab.

#### Definition 4.7 (kanonische Gesamtheit)

Die Dichtefunktion eines kleinen Teilsystems in Kontakt mit großem System - genannt „Wärmebad“ der Temperatur  $T$  - lautet

$$\rho(p, x) = e^{-\beta H(p, x)}, \quad \beta = \frac{1}{kT}$$

und definiert die kanonische Gesamtheit.

#### Definition 4.8 (Zustandssumme)

$$Z_N(V, T) := \int \frac{d^{3N} p \, d^{3N} x \, e^{-\beta H(p, x)}}{N! \, h^{3N}}$$

$h$  ... Konstante von Dimension Impuls  $\times$  Länge

$N!$  ... korrekte „Boltzmann Abzählung“

### 4.1.6 Thermodynamik und kanonische Gesamtheit

#### Definition 4.9 (Innere Energie in kanonischer Gesamtheit)

$$U(V, T) = \langle H \rangle = \frac{\int d^{3N} p \, d^{3N} x \, H e^{-\beta H}}{\int d^{3N} p \, d^{3N} x \, e^{-\beta H}}$$

#### Bemerkung 4.6 (Innere Energie und Zustandssumme)

Die innere Energie  $U(V, T) = \langle H \rangle$  lässt sich als geeignete Ableitung der Zustandssumme berechnen

$$U(V, T) = \langle H \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z_N(V, T) \quad (4.3)$$

Die weitere Formulierung der Thermodynamik folgt einerseits aus dem Zusammenhang der Zustandssumme zur *freien* Energie

**Satz 4.2** (Freie Energie in kanonischer Gesamtheit)

$$Z_N(T, V) = e^{-\beta F(V, T)} \quad (4.4)$$

sowie der Definition von Entropie mittels der freien Energie

$$S(V, T) = -\left(\frac{\partial F(V, T)}{\partial T}\right)_V \quad (4.5)$$

**Beweis:** Wir zeigen, dass die in der Thermodynamik gültige Relation  $F = U - TS$  gilt, wo (4.3, 4.4, 4.5).

Es folgt zunächst aus der Definition der Zustandssumme

$$1 = \frac{\int d^{3N}p d^{3N}x}{N! h^{3N}} e^{-\beta[H(p, x) - F(V, T)]}$$

Nach  $\beta$  differenzieren liefert

$$0 = \frac{\int d^{3N}p d^{3N}x}{N! h^{3N}} e^{-\beta[H(p, x) - F(V, T)]} \cdot \left[ -H(p, x) + F(V, T) + \beta \left( \frac{\partial F(V, T)}{\partial T} \right)_V \frac{\partial T}{\partial \beta} \right]$$

bzw.

$$-U(V, T) + F(V, T) + TS(V, T) = 0 \quad \blacksquare$$

Alle thermodynamischen Funktionen können aus  $F(V, T)$  hergeleitet werden, da  $F(V, T)$  thermodynamisches Potential ist.

### 4.1.7 Äquivalenz kanonische und mikrokanonische Gesamtheit

Obwohl die kanonische Gesamtheit Systeme aller Energien enthält, haben fast alle von ihnen die gleiche Energie  $\langle H \rangle = U$ . Es gilt nämlich

$$\begin{aligned}
 0 &= \frac{\int d^{3N}p d^{3N}x}{N! h^{3N}} [U - H(p, x)] e^{-\beta[H(p, x) - F(V, T)]} \Big| \frac{\partial}{\partial \beta} \\
 &= \frac{\partial U}{\partial \beta} + \frac{\int d^{3N}p d^{3N}x}{N! h^{3N}} (U - H) \left( -H + F - \underbrace{T \frac{\partial F}{\partial T}}_{+U} \right) e^{-\beta(H - F)} \\
 0 &= \underbrace{\frac{\partial U}{\partial \beta}}_{-\frac{\partial U}{\partial T} kT^2 = -C_V kT^2} + \langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 \\
 \Rightarrow \langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 &= C_V kT^2 \quad \Big| \frac{1}{N^2}, \sqrt{\dots} \\
 &\quad \sqrt{\frac{\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2}{\langle H \rangle^2}} = O\left(\frac{1}{\sqrt{N}}\right)
 \end{aligned}$$

Hier wurde  $\beta \frac{\partial F}{\partial \beta} = -T$  verwendet sowie  $\langle H \rangle \sim N$ ,  $C_V \sim N \Rightarrow$  Die mittlere quadratische Schwankung ist von  $O(\frac{1}{\sqrt{N}}) \Rightarrow$  für  $N \rightarrow \infty$  haben (fast) alle Systeme des kanonischen Ensembles die Energie  $\langle H \rangle = U \Rightarrow$  die kanonische und mikrokanonische Gesamtheit sind äquivalent!

#### Bemerkung 4.7 ()

Man kann zeigen, dass sich die in der kanonischen und der mikrokanonischen Gesamtheit definierten Entropien nur um Terme von  $O(\log N)$  unterscheiden und somit äquivalent sind.

### 4.1.8 Die Großkanonische Gesamtheit

Analog zur kanonischen Gesamtheit, wo die mittlere Energie eines kleinen Systems durch die Temperatur des großen Systems (des „Wärmespeichers“) bestimmt ist, betrachten wir nun ein kleines System mit (anscheinend) beliebiger Teilchenzahl, die aber - so werden wir sehen - im Mittel durch die dem kleinen System auferlegten äußeren Bedingungen bestimmt ist.

Betrachten als Ausgangspunkt die *kanonische* Gesamtheit für ein System von  $N$  Teilchen im Volumen  $V$  bei Temperatur  $T$ , bilden Teilsysteme mit  $V_1, N_1$ ,  $V_2 = V - V_1$ ,  $N_2 = N - N_1$  und nehmen an, dass  $N_2 \gg N_1$ ,  $V_2 \gg V_1$ .

Dichte für kleineres Teilsystem 1

$$\rho(p_1, x_1, N_1) \approx e^{-\beta H_1(p_1, x_1, N_1)} \int_{V_2} d^{3N_2} p_2 d^{3N_2} x_2 e^{-\beta H_2(p_2, x_2, N_2)}$$



Hier bezeichnet  $H(p, x, N)$  die übliche Hamiltonfunktion, wo wir jedoch auch die N-Abhängigkeit explizit vermerken. Wir wählen eine bestimmte Normierung

$$\rho(p_1, x_1, N_1) = \frac{N!}{N_1!N_2!} \frac{e^{-\beta H_1(p_1, x_1, N_1)} \int_{V_2} d^{3N_2} p_2 d^{3N_2} x_2 e^{-\beta H_2(p_2, x_2, N_2)}}{\int_V d^{3N} p d^{3N} x e^{-\beta H(p, x, N)}}$$

sodass auch

$$\rho(p_1, x_1, N_1) = \frac{Z_{N_2}(V_2, T) e^{-\beta H_1(p_1, x_1, N_1)}}{Z_N(V, T) N_1! h^{3N_1}}$$

Es gilt (ÜT4)

$$\sum_{N_1=0}^N \int d^{3N_1} p_1 d^{3N_1} x_1 \rho(p_1, x_1, N_1) = 1$$

Weiters

$$\begin{aligned} \frac{Z_{N_2}(V_2, T)}{Z_N(V, T)} &= e^{-\beta[F(N_2, V_2, T) - F(N, V, T)]} \\ &= e^{-\beta[F(N - N_1, V - V_1, T) - F(N, V, T)]} \\ &\approx e^{-\beta(-N_1 \mu + V_1 P)} \end{aligned}$$

wo

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{\partial F(N, V, T)}{\partial N} \\ P &= -\frac{\partial F(N, V, T)}{\partial V} \end{aligned}$$

chemisches Potential und Druck des außerhalb des kleinen Volumens  $V_1$  befindlichen größeren Systems 2 sind.

#### Definition 4.10 (Fugazität)

$$z := e^{\beta \mu}$$

Lassen nun Index 1 weg:

Die Dichtefunktion eines kleinen Teilsystems von Volumen  $V$  in Kontakt mit einem Wärmebad (von Temperatur  $T$ , chemischem Potential  $\mu$  sowie Druck  $P$ ) lautet

$$\rho(p, x, N) = \frac{z^N}{N! h^{3N}} e^{-\beta PV - \beta H(p, x, N)} \quad \text{mit } N = 0, 1, 2, \dots$$

und definiert die großkanonische Gesamtheit.

Wir erlauben, dass das System außerhalb von  $V$  beliebig groß werden kann und lassen den Bereich

$$0 \leq N < \infty$$

zu. Wir definieren die Erwartungswerte in der großkanonischer Gesamtheit mittels zusätzlicher Summation über  $N$ :

$$\begin{aligned}
 \langle f \rangle &= \frac{\sum_{N=0}^{\infty} \int \frac{d^{3N}p \, d^{3N}x}{N! \, h^{3N}} f(p, x, N) z^N e^{-\beta PV - \beta H(p, x, N)}}{\sum_{N=0}^{\infty} \int \frac{d^{3N}p \, d^{3N}x}{N! \, h^{3N}} z^N e^{-\beta PV - \beta H(p, x, N)}} \\
 &= \frac{\sum_{N=0}^{\infty} z^N \int \frac{d^{3N}p \, d^{3N}x}{N! \, h^{3N}} f(p, x, N) e^{-\beta H(p, x, N)}}{\sum_{N=0}^{\infty} z^N \int \frac{d^{3N}p \, d^{3N}x}{N! \, h^{3N}} e^{-\beta H(p, x, N)}} \\
 &= \frac{\sum_{N=0}^{\infty} z^N \langle f \rangle_N Z_N(V, T)}{\sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N(V, T)}
 \end{aligned}$$

Hier wurde

$$\langle f \rangle_N := \frac{\int d^{3N}p \, d^{3N}x \, f(p, x, N) e^{-\beta H(p, x, N)}}{\int d^{3N}p \, d^{3N}x \, e^{-\beta H(p, x, N)}}$$

verwendet. Mit

#### Definition 4.11 (Großkanonische Zustandssumme)

$$\Xi(z, V, T) := \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N(V, T)$$

schreiben sich Erwartungswerte im großkanonischen Ensemble auch als

$$\langle f \rangle = \frac{1}{\Xi(z, V, T)} \sum_{N=0}^{\infty} z^N \langle f \rangle_N Z_N(V, T)$$

### 4.1.9 Thermodynamik und großkanonische Gesamtheit

Wir integrieren die Dichtefunktion  $\rho(p, x, N)$  über  $\int d^{3N}p \, d^{3N}x$  und summieren über  $N$ , damit folgt

$$1 = \Xi(z, V, T) e^{-\beta PV}$$

oder

$$\frac{PV}{kT} = \log \Xi(z, V, T)$$

Sei  $N$  die mittlere Teilchenzahl im Volumen  $V$

$$\begin{aligned}
 N = \langle N \rangle &= \frac{\sum_{N'=0}^{\infty} z^{N'} \int \frac{d^{3N'} p d^{3N'} x}{N'! h^{3N'}} N' e^{-\beta H(p,x,N')}}{\sum_{N'=0}^{\infty} z^{N'} \int \frac{d^{3N'} p d^{3N'} x}{N'! h^{3N'}} e^{-\beta H(p,x,N')}} \\
 &= \frac{\sum_{N'=0}^{\infty} N' z^{N'} Z_{N'}(V, T)}{\sum_{N'=0}^{\infty} z^{N'} Z_{N'}(V, T)} \\
 &\stackrel{!}{=} z \frac{\partial}{\partial z} \log \Xi(z, V, T)
 \end{aligned}$$

Zustandsgleichung in Parameterform (Parameter  $z$ )

$$\begin{cases} \frac{PV}{kT} = \log \Xi(z, V, T) \\ N = z \frac{\partial}{\partial z} \log \Xi(z, V, T) \end{cases}$$

(bzw. kann  $z$  eliminiert werden)

#### Definition 4.12 (innere Energie)

$$\begin{aligned}
 U(z, V, T) := \langle H \rangle &= \frac{\sum_{N=0}^{\infty} z^N \int \frac{d^{3N} p d^{3N} x}{N! h^{3N}} H(p, x, N) e^{-\beta H(p,x,N)}}{\sum_{N=0}^{\infty} z^N \int \frac{d^{3N} p d^{3N} x}{N! h^{3N}} e^{-\beta H(p,x,N)}} \\
 &= \frac{\sum_{N=0}^{\infty} z^N U(V, T, N) Z_N(V, T)}{\sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N(V, T)} \\
 &\stackrel{!}{=} -\frac{\partial}{\partial \beta} \log \Xi(z, V, T)
 \end{aligned}$$

wo

$$U(V, T, N) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z_N(V, T)$$

verwendet wurde. Damit erlaubt - in Parameterform mit Parameter  $z$  -

$$\begin{cases} U(z, V, T) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log \Xi(z, V, T) \\ N = z \frac{\partial}{\partial z} \log \Xi(z, V, T) \end{cases}$$

alle weiteren thermodynamischen Funktionen herzuleiten.

### 4.1.10 Äquivalenz der kanonischen und großkanonischen Gesamtheit

Wir finden

$$\sqrt{\frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle^2}} = \sqrt{\frac{kT\kappa_T}{V}}$$

sodass im thermodynamischen Limes  $V \rightarrow \infty$  die Teilchenzahl de facto fix ist. Daraus folgt, dass das kanonische und großkanonische Ensemble - somit auch das mikrokanonische Ensemble - zueinander äquivalent sind.

## 4.2 Quantenstatistik

### 4.2.1 Die Postulate der Quantenstatistik

Wir betrachten die Wellenfunktion eines Systems in Wechselwirkung mit der äußeren Umgebung

$$\Psi(x, t; X)$$

wobei  $x$  die Systemkoordinate,  $t$  die Zeit, und  $X$  die Koordinaten der Umgebung bedeuten.

Sei  $\Psi_n$  vollständiges Orthonormalsystem (VONS) von Eigenfunktionen des Hamiltonoperators  $H$  des Systems

$$H\Psi_n(x) = E_n \Psi_n(x)$$

Entwicklung von  $\Psi$  nach dem VONS  $\Psi_n$  ergibt

$$\Psi(x, t; X) = \sum_n c_n(X, t) \Psi_n(x)$$

Der in der QM übliche Erwartungswert ( $O$ ) eines Operators einer Observable des Systems lautet

$$\langle \Psi | O \Psi \rangle = \sum_{n,m} c_n^* c_m O_{nm}$$

wo

$$O_{nm} = (\Psi_n | O \Psi_m) = \int dx \Psi_n^*(x) O \Psi_m(x)$$

Wir wollen nun Erwartungswerte  $\langle O \rangle$  auch mittels zusätzlicher Integration über die Koordinaten  $X$  der Umgebung definieren, sowie eine Zeitmittelung (angedeutet durch Querstrich) über ein Zeitintervall, das kurz im Vergleich zum Messvorgang, aber lang im Vergleich zur Stoßzeit der Moleküle ist, durchführen. Damit

$$\langle O \rangle = \frac{\overline{\int dX (\Psi | O \Psi)}}{\overline{\int dX (\Psi | \Psi)}} = \frac{\sum_{n,m} \overline{\int dX c_n^* c_m O_{nm}}}{\overline{\int dX (\Psi | \Psi)}} = \frac{\sum_{n,m} \overline{\int dX c_n^* c_m O_{nm}}}{\sum_n \overline{\int dX c_n^* c_n}}$$

**Bemerkung 4.8 ()**

$\int dX (\Psi, \Psi)$  hängt von Zeit  $t$  nicht ab und muss daher nicht über Zeit  $t$  gemittelt werden: Der im Prinzip bekannte, in manchen Modellen explizit konstruierbare Hamiltonoperator des Gesamtsystems (= System und Umgebung) ist hermitisch, sodass die Zeitabhängigkeit im Erwartungswert  $\int dX (\Psi, \Psi)$  herausfällt.

**Postulat der zufälligen Phasen:**

$$\overline{\int dX c_n^*(X, t) c_m(X, t)} = 0 \quad \text{wenn } n \neq m$$

Aus dem Postulat der zufälligen Phasen folgt, dass der Zustand eines Systems im thermodynamischen Gleichgewicht mit der Umgebung als *inkohärente* Überlagerung von Energie-Eigenzuständen angesehen werden kann, in dem Sinne dass

$$\langle O \rangle = \frac{\sum_n \rho_n O_{nn}}{\sum_n \rho_n} = \frac{\sum_n \rho_n (\Psi_n | O \Psi_n)}{\sum_n \rho_n} \quad (4.6)$$

wo

$$\rho_n := \overline{\int dX c_n^* c_n} = \int dX c_n^* c_n \geq 0$$

Das System der Eigenzustände interferiert nicht, dies stellt Verallgemeinerung des Begriffs des Ensembles in der Quantenmechanik dar.

**Bemerkung 4.9 (Gemischter Zustand)**

$p_n := \frac{\rho_n}{\sum_n \rho_n}$  ist normierte Wahrscheinlichkeitsdichte mit  $p_n \geq 0$  und  $\sum_n p_n = 1$ . Wir schreiben den Erwartungswert  $\langle O \rangle$  als

$$\langle O \rangle = \sum_n p_n (\Psi_n | O \Psi_n) \quad (4.7)$$

und sagen, dass sich das System in einem gemischten Zustand befindet. Die Mittelung (4.7) wird durch zwei unterschiedliche Prozesse erreicht, einerseits durch quantenmechanische Erwartungswerte  $(\Psi_n | O \Psi_n)$  andererseits durch statistische Mittelung mit Wahrscheinlichkeitsdichten  $p_n$ . Letzteres hat keine Interferenzeffekte zur Folge.

**Definition 4.13 (Dichteoperator)**

$$\rho := \sum_n \rho_n |\Psi_n\rangle \langle \Psi_n|, \quad \text{wo } \rho_n = \int dX c_n^* c_n \geq 0$$

**Bemerkung 4.10 (Dichtematrix)**

Der Dichteoperator  $\rho$  ist in Bezug auf Energie-Eigenzustände diagonal

$$\begin{aligned}\rho_{mn} &:= (\Psi_m | \rho \Psi_n) \\ &= \sum_k \rho_k \underbrace{(\Psi_m | \Psi_k)}_{\delta_{mk}} \underbrace{(\Psi_k | \Psi_n)}_{\delta_{kn}} \\ &= \delta_{mn} \rho_n \quad (\text{ohne Summation})\end{aligned}$$

**Bemerkung 4.11** (Spur des Dichteoperators)

$$\text{Tr} \rho = \sum_n (\Psi_n | \rho \Psi_n) = \sum_n \rho_{nn} = \sum_n \underbrace{\delta_{nn}}_{=1} \rho_n = \sum_n \rho_n$$

**Satz 4.3** (Erwartungswerte und Dichteoperator)

Für Erwartungswerte  $\langle O \rangle$  - siehe (4.6) - gilt die wichtige Formel

$$\langle O \rangle = \frac{\text{Tr}(O\rho)}{\text{Tr}(\rho)}$$

**Beweis:** Verwenden die Vollständigkeitsrelation

$$\sum_l |\Psi_l\rangle \langle \Psi_l| = 1$$

$$\begin{aligned}\text{Tr}(O\rho) &= \sum_{k,l} \underbrace{(\Psi_k | O \Psi_l)}_{O_{kl}} \underbrace{(\Psi_l | \rho \Psi_k)}_{\delta_{lk} \rho_k} \\ &= \sum_k \rho_k O_{kk}\end{aligned}$$

**Bemerkung 4.12** ()

Mit der Dichtematrix  $\rho$  wird lediglich eine Bezeichnungsweise ohne neuen physikalischen Inhalt eingeführt.

## 4.2.2 Die Gesamtheiten der Quantenstatistik

### Mikrokanonische Gesamtheit

Die *mikrokanonische Gesamtheit* ist definiert durch

$$\rho_n = \begin{cases} 1 & \text{für } E < E_n < E + \Delta \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

beziehungsweise

$$\rho = \sum_{E < E_n < E + \Delta} |\Psi_n\rangle \langle \Psi_n|$$

Es folgt

$$\text{Tr}\rho = \sum_{E < E_n < E + \Delta} =: \Gamma(E) \Rightarrow$$

$\text{Tr}\rho$  ist die Zahl der Zustände, deren Energie zwischen  $E$  und  $E + \Delta$  liegen.

Analog zu früher erfolgt die Definition der Entropie mittels

$$S(E, V) = k \log \Gamma(E)$$

und erlaubt die Formulierung der Thermodynamik.

### Kanonische Gesamtheit

Die *kanonische Gesamtheit* ist definiert durch

$$\rho_n = e^{-\beta E_n} \quad , \quad \beta = \frac{1}{kT}$$

Wir nennen  $e^{-\beta E_n}$  Boltzmannfaktor, es gilt

$$\begin{aligned} \rho &= \sum_n e^{-\beta E_n} |\Psi_n\rangle \langle \Psi_n| = \\ &= e^{-\beta H} \underbrace{\sum_n |\Psi_n\rangle \langle \Psi_n|}_{=1} = e^{-\beta H} \\ \rho &= e^{-\beta H} \end{aligned}$$

$$Z_N(V, T) := \text{Tr}\rho = \sum_n e^{-\beta E_n} = \text{Tr}e^{-\beta H} \quad (4.8)$$

Hier wird die Spur mittels einer Summe über alle Zustände des Systems gebildet. Die Boltzmannfaktoren  $e^{-\beta E_n}$  zu entarteten Zuständen müssen dem Entartungsgrad entsprechend häufig gezählt werden.

Die freie Energie - Ausgangspunkt der Thermodynamik - ist analog zu früher definiert durch

$$Z_N(T, V) = e^{-\beta F(V, T)}$$

Der Erwartungswert einer Observable in der kanonischen Gesamtheit lautet

$$\langle O \rangle_N = \frac{\text{Tr}(O e^{-\beta H})}{\text{Tr}e^{-\beta H}} \quad (4.9)$$

### Großkanonische Gesamtheit

Großkanonische Zustandssumme

$$\Xi(z, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N(V, T)$$

$$\langle O \rangle = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} z^N \langle O \rangle_N Z_N(V, T)$$

wo  $Z_N(V, T)$  gemäß Gleichung (4.4),  $\langle O \rangle_N$  gemäß Gleichung (4.9) definiert sind. Die Formulierung der Thermodynamik erfolgt analog zum klassischen Setting.

### 4.2.3 Gibbs'sche Entropie

Mittels des normierten Dichteoperators  $\hat{\rho} := \frac{1}{\text{Tr}\rho}\rho$  führte Gibbs einen eigenen Entropiebegriff  $S_G$  ein

$$S_G = -k \text{Tr} \hat{\rho} \log \hat{\rho}$$

der - bis auf einen Faktor - gleich dem Erwartungswert des Logarithmus des (normierten) Dichteoperators ist

$$S_G = -k \langle \log \hat{\rho} \rangle$$

Für die mikrokanonische, kanonische und großkanonische Gesamtheit kann man leicht Übereinstimmung mit den jeweiligen vorangegangenen Definitionen der Entropie zeigen, dies gilt im klassischen, wie auch im quantenstatistischen Bild.

Insbesondere wollen wir hier zeigen, dass die Gibbs'sche und Boltzmann'sche Entropie (4.3) im mikrokanonischen Ensemble überein stimmen. Ausgangspunkt ist

$$\hat{\rho} = \frac{1}{\Gamma(E)} \sum_{E < E_n < E + \Delta} |\Psi_n\rangle \langle \Psi_n|$$

mit den Eigenwertgleichungen

$$\hat{\rho} |\Psi_n\rangle = \begin{cases} \frac{1}{\Gamma(E)} |\Psi_n\rangle & \text{für } E < E_n < E + \Delta \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

$$\hat{\rho} \log \hat{\rho} |\Psi_n\rangle = \begin{cases} \frac{1}{\Gamma(E)} \log \frac{1}{\Gamma(E)} |\Psi_n\rangle & \text{für } E < E_n < E + \Delta \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

sodass

$$S_G = -k \text{Tr} \hat{\rho} \log \hat{\rho} = -k \sum_{E < E_n < E + \Delta} \frac{1}{\Gamma(E)} \log \frac{1}{\Gamma(E)} \underbrace{(\Psi_n | \Psi_n)}_1 = k \log \Gamma(E)$$

#### **Bemerkung 4.13** (Zeitentwicklung von Gibbs'scher und Boltzmann'scher Entropie)

Wenn das makroskopische System nicht im vollständigen Gleichgewicht ist, sind der Gibbs'sche und Boltzmann'sche Entropiebegriffe ungleich, die Zeitentwicklung der Boltzmann'schen und Gibbs'schen Entropie sind nämlich völlig unterschiedlich: Während die Gibbs'sche Entropie auf einem konstanten Wert bleibt, ändert sich die Boltzmann'sche Entropie und wächst - wie schon früher bewiesen - an. Die zeitliche Konstanz der Gibbs'schen Entropie folgt aus der Tatsache, dass die Größe eines Phasenraumvolumens im gesamten Zeitverlauf immer gleich dem des Ausgangszustands bleibt. Formal können wir die zeitliche Konstanz von  $S_G$  (im klassischen Bereich mittels Liouville Gleichung, im quantenmechanischen Bereich mittels von Neumann Gleichung) leicht beweisen.

Die Boltzmann Entropie ist der relevante Entropiebegriff für die statistische Mechanik, der auch geeignet ist, zeitliche Veränderungen makroskopischer Systeme zu erfassen.



### 4.2.4 Ideale Quantengase in der großkanonischen Gesamtheit

Betrachten  $N$  spinlose Teilchen ohne Wechselwirkung mit Hamiltonoperator  $H$

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} \quad \vec{p}_i \dots \text{Impulsoperator des } i\text{-ten Teilchens}$$

Studieren zunächst einzelnes freies Teilchen: Wellenfunktion in Würfel mit Volumen  $V$

$$\begin{aligned} \Psi_{\vec{p}}(\vec{x}) &= \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\frac{\vec{p}\vec{x}}{\hbar}} \\ \Psi_{\vec{p}}(\vec{x} + \vec{n}L) &= \Psi_{\vec{p}}(\vec{x}) \\ \vec{p} &= \frac{2\pi\hbar}{L} \vec{n} \end{aligned}$$

Hier ist

$\vec{x}$  ... Ort des Teilchens

$\vec{p}$  ... Vektor der Impulswerte des Impulsoperators des Teilchens (verwenden aus Bequemlichkeit keine unterschiedliche Notation Operator / Eigenwert)

$\vec{n}$  ... Vektor von ganzen Zahlen

$$\vec{n} = \begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \end{pmatrix} \quad n_i \in \mathbb{Z}$$

Es werden bezüglich des Volumens  $V$  periodische Randbedingungen gefordert, sodass  $\vec{p}$  in kubischem Gitter mit Gitterkonstante  $\frac{2\pi\hbar}{L} = \frac{h}{L}$ , wobei  $L = V^{1/3}$ , liegt. Energie  $\epsilon$  des Teilchens wird ausgedrückt durch Impulswert  $\vec{p}$  des Impulsoperators des Teilchens

$$\epsilon_p = \frac{p^2}{2m} \quad , \quad p = |\vec{p}|$$

Ein quantenmechanisches System von  $N$  identischen Teilchen kann nur *Bose System* oder *Fermi System* sein. Die  $N$ -Teilchen Wellenfunktion  $\Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N)$  von  $N$  freien Teilchen in Würfel mit Volumen  $V$  ist eine gerade (ungerade) Funktion beim Austauschen eines beliebigen Paares von Koordinaten für Bosonen (Fermionen).

$$\Psi_{\vec{p}_1 \dots \vec{p}_N}(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\text{Permutationen } \Pi \text{ über alle Orte}} (\pm 1)^\Pi \Psi_{\vec{p}_1}(\vec{x}_1) \dots \Psi_{\vec{p}_N}(\vec{x}_N)$$

Der Zustand des N-Teilchensystems ist durch die Vorgabe von Besetzungszahlen  $\{n_{\vec{p}}\}$  angegeben, dies entspricht der Zahl der Teilchen mit Impuls  $\vec{p}$

$$\begin{aligned} E &= \sum_p \epsilon_p n_{\vec{p}} \\ N &= \sum_p n_{\vec{p}} \\ n_{\vec{p}} &= \begin{cases} 0, 1, 2, 3, \dots & \text{für Bose Gas} \\ 0, 1 & \text{für Fermi Gas, wegen Pauli Ausschlussprinzips} \end{cases} \end{aligned}$$

Ideales Gas, großkanonische Gesamtheit

$$\begin{aligned} \Xi(z, V, T) &= \sum_{N=0}^{\infty} z^N \sum_{\{n_{\vec{p}}\}, \sum_{\vec{p}} n_{\vec{p}}=N} e^{-\beta \sum_{\vec{p}} \epsilon_p n_{\vec{p}}} \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \underbrace{\sum_{\{n_{\vec{p}}\}, \sum_{\vec{p}} n_{\vec{p}}=N}}_{\stackrel{!}{=} \sum_{\{n_{\vec{p}}\}}} \prod_{\vec{p}} (ze^{-\beta \epsilon_p})^{n_{\vec{p}}} \\ &= \sum_{\{n_{\vec{p}}\}} \prod_{\vec{p}} (ze^{-\beta \epsilon_p})^{n_{\vec{p}}} \quad \text{nummerieren vorübergehend } \vec{p} \text{ des Impulsgitters mit } 0, 1, 2, \dots \\ &= \sum_{n_0} \sum_{n_1} \dots (ze^{-\beta \epsilon_0})^{n_0} (ze^{-\beta \epsilon_1})^{n_1} \dots \\ &= \left[ \sum_{n_0} (ze^{-\beta \epsilon_0})^{n_0} \right] \left[ \sum_{n_1} (ze^{-\beta \epsilon_1})^{n_1} \right] \dots \\ &= \prod_{\vec{p}} \left[ \sum_n (ze^{-\beta \epsilon_p})^n \right] \\ &= \begin{cases} \prod_{\vec{p}} \frac{1}{1 - ze^{-\beta \epsilon_p}} & \dots \text{Bose Gas} \\ \prod_{\vec{p}} (1 + ze^{-\beta \epsilon_p}) & \dots \text{Fermi Gas} \end{cases} \end{aligned}$$

#### Bemerkung 4.14 (Unterschied Fermi- Bosegas)

Die unterschiedlichen Ausdrücke für die großkanonischen Zustandssumme entstehen, weil die Summe  $\sum_n$  bei einem Bose-Gas über  $n = 0, 1, 2, 3, \dots$  bei einem Fermi-Gas jedoch über  $n = 0, 1$  zu erstrecken ist.

#### Zustandsgleichungen

$$\begin{aligned}
\frac{PV}{kT} &= \log \Xi(z, V, T) = \begin{cases} -\sum_{\vec{p}} \log(1 - ze^{-\beta\epsilon_p}) \\ \sum_{\vec{p}} \log(1 + ze^{-\beta\epsilon_p}) \end{cases} \\
N &= z \frac{\partial}{\partial z} \log \Xi(z, V, T) = \begin{cases} \sum_{\vec{p}} \frac{ze^{-\beta\epsilon_p}}{1 - ze^{-\beta\epsilon_p}} \\ \sum_{\vec{p}} \frac{ze^{-\beta\epsilon_p}}{1 + ze^{-\beta\epsilon_p}} \end{cases}
\end{aligned} \tag{4.11}$$

**Beispiel 4.2** (mittlere Besetzungszahl in Großkanonischer Gesamtheit)

$$\begin{aligned}
\langle n_{\vec{p}} \rangle &= \frac{\sum_{N=0}^{\infty} z^N \sum_{\{n_{\vec{p}}\}, \sum_{\vec{p}} n_{\vec{p}}=N} n_{\vec{p}} e^{-\beta \sum_{\vec{p}} \epsilon_p n_{\vec{p}}}}{\Xi(z, V, T)} \\
&= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_p} \log \Xi(z, V, T) \\
&= \frac{ze^{-\beta\epsilon_p}}{1 \mp ze^{-\beta\epsilon_p}}
\end{aligned} \tag{4.12}$$

Die Gleichungen (4.11) bedeuten nichts anderes als  $N = \sum_{\vec{p}} \langle n_{\vec{p}} \rangle$ .

### 4.3 Ideales Fermi-Gas

Im Einheitsvolumen gibt es  $\frac{V}{h^3}$  Gitterpunkte, wenn thermodynamischer Limes  $V \rightarrow \infty$  betrachtet wird gilt

$$\sum_{\vec{p}} = \frac{V}{h^3} \sum_{\vec{p}} \frac{h^3}{V} \rightarrow \frac{V}{h^3} \int d^3p$$

Wir formen um

$$\begin{aligned}
\frac{PV}{kT} &= \sum_{\vec{p}} \log(1 + ze^{-\beta\epsilon_p}) \\
N &= \sum_{\vec{p}} \frac{1}{z^{-1} e^{\beta\epsilon_p} + 1}
\end{aligned}$$

und für  $\epsilon_p = \frac{p^2}{2m}$  erhalten wir

$$\begin{aligned}
\frac{PV}{kT} &= \frac{V}{h^3} \int d^3p \log \left( 1 + z e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \right) \\
\frac{P}{kT} &= \frac{4\pi}{h^3} \int_0^{\infty} dp p^2 \log \left( 1 + z e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \right)
\end{aligned}$$

sowie

$$N = \frac{V}{h^3} \int d^3p \frac{1}{z^{-1} e^{\beta \frac{p^2}{2m}} + 1} \quad (4.13)$$

$$\frac{1}{\bar{v}} := \frac{N}{V} = \frac{4\pi}{h^3} \int_0^\infty dp p^2 \frac{1}{z^{-1} e^{\beta \frac{p^2}{2m}} + 1}$$

Hier bezeichnet  $\bar{v} := V/N$  das spezifische Volumen (sollte nicht mit Molvolumen verwechselt werden!)

umschreiben

$$\frac{P}{kT} = \frac{1}{\lambda^3} f_{5/2}(z) \quad (4.14)$$

$$\frac{1}{\bar{v}} = \frac{1}{\lambda^3} f_{3/2}(z) \quad (4.15)$$

wo  $\lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mkT}}$  die thermische de Broglie Wellenlänge ist und

$$f_{5/2}(z) := \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx x^2 \log(1 + z e^{-x^2}) =$$

$$= \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^{l+1} z^l}{l^{5/2}}$$

$$f_{3/2}(z) := z \frac{d}{dz} f_{5/2}(z) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx \frac{x^2}{z^{-1} e^{x^2} + 1} =$$

$$= \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^{l+1} z^l}{l^{3/2}}$$

Für kleines  $z$  kann eine Taylorreihenentwicklung durchgeführt werden

$$f_{5/2}(z) \approx z - \frac{z^2}{2^{5/2}} + \dots$$

$$f_{3/2}(z) \approx z - \frac{z^2}{2^{3/2}} + \dots$$

Für großes  $z$  gilt gemäß der *Methode von Sommerfeld* (ohne Beweis)

$$f_{3/2}(z) \approx \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \left[ (\log z)^{3/2} + \frac{\pi^2}{8} (\log z)^{-1/2} + \dots \right] \quad (4.16)$$

$$f_{5/2}(z) \approx \frac{8}{15\sqrt{\pi}} \left[ (\log z)^{5/2} + \frac{5\pi^2}{8} (\log z)^{1/2} + \dots \right]$$

### 4.3.1 Ideales Fermi Gas bei hoher Temperatur und niedriger Dichte

Sei  $\frac{\lambda^3}{\bar{v}} \ll 1 \Rightarrow$  ist gleichbedeutend damit, dass der mittlere Teilchenabstand  $\bar{v}^{1/3} \gg \lambda$ . Es ist also zu erwarten, dass quantenmechanische Effekte eher unbedeutend sind! Aus Gleichung (4.15) folgt

$$\frac{\lambda^3}{\bar{v}} = z - \frac{z^2}{2^{3/2}} \Rightarrow$$

quadratische Gleichung  $\Rightarrow$

$$z \approx \frac{\lambda^3}{\bar{v}} + \frac{1}{2\sqrt{2}} \left( \frac{\lambda^3}{\bar{v}} \right)^2$$

damit reduziert sich die mittlere Besetzungszahl auf Maxwell-Boltzmannsche Form

$$\langle n_{\vec{p}} \rangle \approx \frac{\frac{\lambda^3}{\bar{v}} e^{-\beta \epsilon_p}}{1 + \frac{\lambda^3}{\bar{v}} e^{-\beta \epsilon_p}} \approx \frac{\lambda^3}{\bar{v}} e^{-\beta \epsilon_p}$$

sowie

$$\frac{P\bar{v}}{kT} = \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)} \approx \dots \approx 1 + \frac{1}{2^{5/2}} \frac{\lambda^3}{\bar{v}}$$

Dies stellt eine Virialentwicklung dar und zeigt eine quantenmechanische Korrektur zu klassischem idealem Gasgesetz!

### 4.3.2 Ideales Fermi Gas bei niedriger Temperatur und hoher Dichte

In diesem Fall ist  $\frac{\lambda^3}{\bar{v}} \gg 1$  sodass große quantenmechanische Effekte zu erwarten sind! Aus Gleichung (4.15) bestimmen wir  $\log z$

$$\frac{\lambda^3}{\bar{v}} = \frac{1}{\bar{v}} \left( \frac{2\pi\hbar^2}{mkT} \right)^{3/2} \approx \frac{4}{3\sqrt{\pi}} (\log z)^{3/2}$$

und es folgt

$$z \approx e \left( \frac{3\sqrt{\pi}}{4\bar{v}} \right)^{2/3} \frac{2\pi\hbar^2}{mkT} =: e^{\beta \epsilon_F}$$

wo wir die „Fermi Energie“  $\epsilon_F$  einführen

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{6\pi^2}{\bar{v}} \right)^{2/3} \quad \dots \text{„Fermi Energie“}$$

$$\boxed{z = e^{\beta \epsilon_F}}$$

Mit diesem Wert schreiben wir  $\langle n_{\vec{p}} \rangle$  als

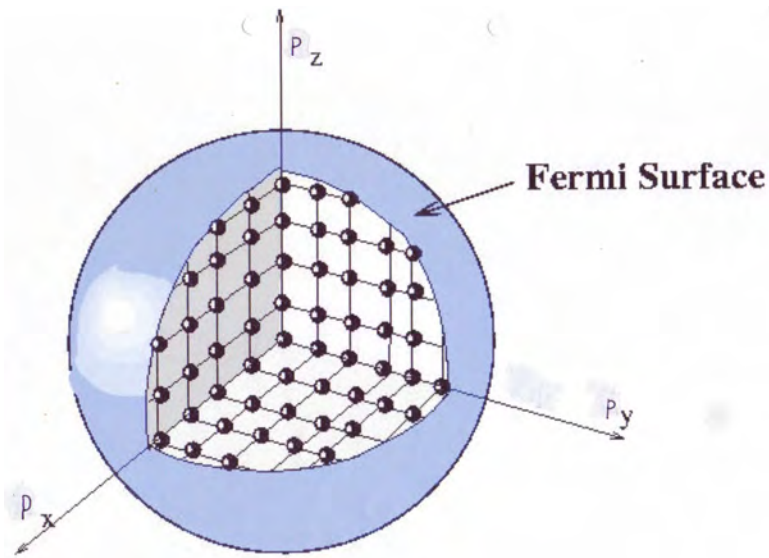
$$\langle n_{\vec{p}} \rangle \approx \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_p - \epsilon_F)} + 1}$$

und erkennen, dass für  $T \rightarrow 0$  bzw. für  $\beta \rightarrow \infty$

$$\langle n_{\vec{p}} \rangle_{T=0} = \begin{cases} 1 & \epsilon_p < \epsilon_F \\ 0 & \epsilon_p > \epsilon_F \end{cases}$$

Physikalische Bedeutung: Wegen des *Pauli-Ausschlussprinzips* können keine 2 Teilchen die gleichen Besetzungszahlen haben. Im *Grundzustand* füllen die  $N$  Teilchen die *untersten möglichen Niveaus* bis Energie  $\epsilon_F$ . Dies entspricht im Impulsraum einer Kugel („Fermikugel“) vom Radius  $p_F$ , den wir mit  $\epsilon_F$  folgendermaßen in Zusammenhang setzen können

$$\frac{p_F^2}{2m} = \epsilon_F \quad \Longrightarrow \quad p_F = \hbar \left( \frac{6\pi^2}{\bar{v}} \right)^{1/3}$$



$\epsilon_F$  ist gerade dasjenige Energieniveau, unterhalb dessen es genau  $N$  Zustände gibt. Im Grundzustand sind alle Energien bis  $\epsilon_F$  besetzt, wenn ein zusätzliches Teilchen hinzugefügt werden soll, muss  $\mu = \epsilon_F$  aufgewendet werden.

**Bemerkung 4.15** („Fermikugel“ für  $T = 0$ )

Überprüfen für  $T = 0$  die Bedingung

$$N = \sum_{\vec{p}} \langle n_{\vec{p}} \rangle_{T=0}$$

$$\begin{aligned} N &= \frac{V}{h^3} \left( \int d^3p \frac{1}{z^{-1} e^{\beta \frac{p^2}{2m}} + 1} \right)_{T=0} = \\ &= \frac{V}{h^3} \int_{\frac{p^2}{2m} \leq \epsilon_F} d^3p \cdot 1 = \frac{V}{h^3} \frac{4\pi}{3} p_F^3 = \frac{V}{h^3} \frac{4\pi}{3} \frac{\hbar^3 6\pi^2}{\bar{v}} = \\ &= N \checkmark \end{aligned}$$

Wir wollen nun die vorige grobe Berechnung von  $z$  verfeinern und die thermodynamischen Funktionen berechnen: Wir setzen  $\log z = \beta\mu$  in Gleichung (4.15) ein, verwenden (4.16) und erhalten

$$\frac{1}{\bar{v}} \left( \frac{2\pi\hbar^2}{mkT} \right)^{3/2} = (\beta\epsilon_F)^{3/2} \frac{4}{3\sqrt{\pi}} = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \left[ (\beta\mu)^{3/2} + \frac{\pi^2}{8} (\beta\mu)^{-1/2} + \dots \right]$$

Umgeformt ergibt dies

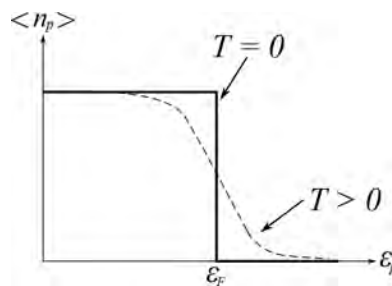
$$1 = \left( \frac{\mu}{\epsilon_F} \right)^{3/2} \left[ 1 + \frac{\pi^2}{8} \left( \frac{kT}{\mu} \right)^2 + \dots \right]$$

Mittels  $(1 - \epsilon)^x \approx 1 - x\epsilon$  lösen wir iterativ

$$\mu \approx \epsilon_F \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{kT}{\epsilon_F} \right)^2 + \dots \right] \quad (4.17)$$

$\Rightarrow$  Das chemische Potential verringert sich im Vergleich zu seinem Wert bei  $T = 0$ , weil bei  $T \neq 0$  nicht mehr alle Zustände innerhalb der Fermikugel besetzt sind. Das Hinzufügen eines weiteren Teilchens ist auch mit weniger Energieaufwand als  $\epsilon_F$  möglich!

Numerisch erhalten wir für  $\langle n_{\vec{p}} \rangle$



Die innere Energie berechnen wir folgendermaßen

$$U = \frac{3}{2}PV = \frac{3}{2}V \frac{kT}{\lambda^3} f_{5/2}(e^{\beta\mu})$$

und entwickeln  $f_{5/2}(e^{\beta\mu})$  gemäß (4.16)

$$U = \frac{3}{2}V \frac{kT}{\lambda^3} \frac{8}{15\sqrt{\pi}} \left[ (\beta\mu)^{5/2} + \frac{5}{8}\pi^2(\beta\mu)^{3/2} + \dots \right]$$

Mit (4.17) und  $(1 - \epsilon)^x \approx 1 - x\epsilon$  ergibt dies

$$U = \frac{3}{2}V \frac{kT}{\lambda^3} \frac{8}{15\sqrt{\pi}} \left( \frac{\epsilon_F}{kT} \right)^{5/2} \left[ 1 + \frac{5}{12} \left( \frac{kT}{\epsilon_F} \right)^2 + \dots \right]$$

Wir vereinfachen  $\Rightarrow$

$$U = \frac{3}{5}N\epsilon_F \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left( \frac{kT}{\epsilon_F} \right)^2 + \dots \right]$$

Hier ist  $\frac{3}{5}N\epsilon_F$  die Grundzustandsenergie des Fermigas.

$$P = \frac{2U}{3V} = \frac{2}{5} \frac{\epsilon_F}{\bar{v}} \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left( \frac{kT}{\epsilon_F} \right)^2 + \dots \right]$$

Wir sehen dass das Fermi-Gas den Grundzustandsdruck  $\frac{2}{5} \frac{\epsilon_F}{\bar{v}}$  besitzt.

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_V = \frac{N\pi^2 k^2 T}{2 \epsilon_F} = \frac{Nk\pi^2 T}{2 T_F} \quad , \quad T_F := \frac{\epsilon_F}{k}$$

$T_F$  nennen wir *Fermi Temperatur*.

Den Ausdruck für die Entropie gewinnen wir mittels  $TS = U + PV - \mu N$ ,  $P = \frac{2}{3} \frac{U}{V}$  sowie (4.17)

$$\begin{aligned} S &= \frac{1}{T} \left( \frac{5}{3} U - \mu N \right) = \\ &= \frac{1}{T} \left\{ N \epsilon_F \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left( \frac{T}{T_F} \right)^2 \right] - N \epsilon_F \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{T}{T_F} \right)^2 \right] \right\} \end{aligned}$$

$$S = \frac{Nk\pi^2}{2} \frac{T}{T_F}$$

Das Fermi Gas erfüllt den 3. Hauptsatz und verschwindet bei  $T \rightarrow 0$ .

### Anwendungen:

- Metallelektronen
- He<sup>3</sup>
- Neutronen (in Atomkernen, Neutronensternen)
- Protonen (in Atomkernen, Neutronensternen)
- Elektronen in weißen Zwergen

Häufig wird der Begriff der *Zustandsdichte* verwendet:

#### Definition 4.14 (Zustandsdichte)

$$D(\epsilon) := \frac{V}{h^3} \int d^3p \delta(\epsilon - \epsilon_p)$$

#### Beispiel 4.3 (Zustandsdichte freies Teilchen)

Wenn  $\epsilon_p = \frac{p^2}{2m}$  ist erhalten wir

$$D(\epsilon) = \frac{3}{2} N \frac{\epsilon^{1/2}}{\epsilon_F^{3/2}}$$

Mit  $D(\epsilon)$  lassen sich Integrale umschreiben:

$$\begin{aligned} \int d^3p f(\epsilon_p) &= \int d\epsilon \int d^3p f(\epsilon) \delta(\epsilon - \epsilon_p) \\ &= \frac{h^3}{V} \int d\epsilon D(\epsilon) f(\epsilon) \end{aligned}$$

#### Beispiel 4.4 ()

$$\begin{aligned} N &= \frac{V}{h^3} \int d^3p \frac{1}{z^{-1} e^{\beta \frac{p^2}{2m}} + 1} \\ &= \int d\epsilon D(\epsilon) \frac{1}{z^{-1} e^{\beta \epsilon} + 1} \end{aligned}$$



## 4.4 Ideales Bose Gas

### 4.4.1 Photonen

Wir betrachten Gleichgewichtseigenschaften von elektromagnetischer Strahlung im „Hohlraum eines Schwarzen Körpers“ mit kubischem Volumen  $V$  bei Temperatur  $T$ . Die Hohlraumwände emittieren und absorbieren Photonen. Ein Photon wird beschrieben durch ein elektromagnetisches Feld

$$\vec{E}(\vec{x}, t) = \vec{\epsilon} e^{i(\vec{k}\vec{x} - \omega t)}$$

Dabei ist  $\vec{\epsilon}$  der Polarisationsvektor.

$\vec{\epsilon}\vec{k} = 0 \Rightarrow \vec{\epsilon}$  hat 2 Freiheitsgrade (z.B. links / rechts zirkulare Polarisation).

$$\text{Energie des Photons} \quad E = \hbar\omega \quad \omega = |\vec{k}|c$$

$$\text{Impuls des Photons} \quad \vec{p} = \hbar\vec{k} \quad \vec{k} = \frac{2\pi\vec{n}}{L}, \quad n_i \in \mathbb{Z}$$

Die mittlere Photonenzahl im Hohlraum ist nicht unabhängig von  $T$  und  $V$  frei wählbar, sondern stellt sich durch Emission und Absorption an den Hohlraumwänden so ein, dass thermodynamisches Gleichgewicht herrscht:

$$\left( \frac{\partial F(T, V, N)}{\partial N} \right)_{T, V} = 0$$

das bedeutet

$$\mu(T, V, N) = 0 \Rightarrow \text{Fugazität } z = e^{\beta\mu} = 1$$

Gesamtenergie des Zustandes des elektromagnetischen Feldes mit  $n_{\vec{p}, \vec{\epsilon}}$  Photonen von Impuls  $\vec{p}$  und Polarisation  $\vec{\epsilon}$ .

$$E_{\{n_{\vec{p}, \vec{\epsilon}}\}} = \sum_{\vec{p}, \vec{\epsilon}} \hbar\omega n_{\vec{p}, \vec{\epsilon}}$$

wo  $\omega = c|\vec{k}| = ck$  mit  $n_{\vec{p}, \vec{\epsilon}} = 0, 1, 2, 3, \dots$  und  $\sum_{\vec{p}, \vec{\epsilon}} n_{\vec{p}, \vec{\epsilon}} = N$

$$\begin{aligned} \Xi(1, V, T) &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{n_{\vec{p}, \vec{\epsilon}}\}} e^{-\beta \sum_{\vec{p}, \vec{\epsilon}} n_{\vec{p}, \vec{\epsilon}} \hbar\omega} = \\ &= \text{vgl. früher} = \prod_{\vec{p}, \vec{\epsilon}} \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \\ &= \left( \prod_{\vec{p}} \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \right)^2 \end{aligned}$$

Die mittlere Besetzungszahl für Photonen (summiert über Polarisationen) ergibt sich analog zu früher als

$$\langle n_{\vec{p}} \rangle = \frac{2}{e^{-\beta\hbar\omega} - 1}$$

womit wir sofort

$$U = \sum_{\vec{p}} \hbar\omega \langle n_{\vec{p}} \rangle$$

erhalten. Für  $V \rightarrow \infty$  formen wir die Summe in ein Integral um

$$U = \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi \int_0^\infty dk k^2 \hbar k c \frac{2}{e^{\beta \hbar k c} - 1}$$

und erhalten - mittels  $w = ck$  - die **Strahlungsformel von Planck**

$$\frac{U}{V} = \int_0^\infty \frac{\hbar}{\pi^2 c^2} \frac{w^3}{e^{\beta \hbar w} - 1} dw$$

## 4.4.2 Phononen

$N$  Atome eines Kristalls führen Schwingungen um ihre Gleichgewichtsposition aus. Die Hamiltonfunktion eines Kristalls kann durch die Summe von harmonischen Oszillatoren approximiert werden, die wir quantisieren. Die Quanten dieser harmonischen Oszillatoren nennen wir Phononen und können - analog zum Photonengas - über die großkanonische Zustandssumme thermodynamische Eigenschaften des Kristalls studieren. (Einstein Modell, Debye Modell)

Einstein Modell: Das Kristallgitter wird als System von  $3N$  harmonischen Oszillatoren von gleicher Frequenz  $w$  beschrieben.  $n_i$  bezeichne die Anregungszahl des  $i$ -ten Oszillators,  $\{n_i\}$  mit  $i = 1, \dots, 3N$  sei der Satz der Anregungszahlen,  $E_{\{n_i\}}$  die zugeordnete Gesamtenergie der Oszillatoren

$$E_{\{n_i\}} = \sum_{i=1}^{3N} \hbar w (n_i + \frac{1}{2})$$

Analog zum Photonengas schreiben wir sofort

$$\Xi(z=1, V, T) = \left( \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar w}} \right)^{3N} e^{-\beta \hbar w \frac{3N}{2}}$$

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log \Xi = 3N \frac{\hbar w}{e^{\beta \hbar w} - 1} + \hbar w \frac{3N}{2}$$

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial \beta}{\partial T} \frac{\partial U}{\partial \beta} = 3Nk \left( \frac{\hbar w}{kT} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar w}{kT}}}{(e^{\frac{\hbar w}{kT}} - 1)^2}$$

### Bemerkung 4.16 (Gesetz von Dulong-Petit)

Aus der obigen Formel für  $C_V$  lesen wir ab, dass  $C_V \rightarrow 3NK$  für  $T \gg \frac{\hbar w}{k}$  (Gesetz von Dulong-Petit) sowie

$$C_V \rightarrow 0 \text{ für } T \rightarrow 0$$

### Bemerkung 4.17 (Dritter Hauptsatz ist erfüllt)

$$S \rightarrow 0 \text{ für } T \rightarrow 0$$

### 4.4.3 Bose-Einstein Kondensation

In diesem Abschnitt untersuchen wir das Tieftemperaturverhalten eines idealen Bose Gases mit  $\epsilon_p = \frac{p^2}{2m}$ . Wir erwarten, dass im Grundzustand bei  $T = 0$  alle Bosonen den energetisch niedrigsten Einteilchenzustand mit  $\vec{p} = 0$  einnehmen, beim Übergang zu hohen Temperaturen kommt es zu einem Phasenübergang.

Der Ausgangspunkt unserer Diskussion ist erneut die großkanonische Gesamtheit.

$$\begin{aligned}\frac{PV}{kT} &= - \sum_{\vec{p}} \log \left( 1 - z e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \right) \\ N &= \sum_{\vec{p}} \frac{1}{z^{-1} e^{\beta \frac{p^2}{2m}} - 1}\end{aligned}$$

Wir erkennen, dass  $0 \leq z \leq 1$  gelten muss. Für  $z \rightarrow 1$  beobachten wir in beiden obigen Gleichungen Divergenzen bei  $\vec{p} = \vec{0}$ . Hätten wir eine Vorgangsweise analog zum Fermi Gas gewählt und die Summationen naiv durch Integrale

$$\begin{aligned}\frac{P}{kT} &\stackrel{?}{=} - \frac{4\pi}{h^3} \int_0^\infty dp p^2 \log \left( 1 - z e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \right) \\ \frac{1}{\bar{v}} &\stackrel{?}{=} \frac{4\pi}{h^3} \int_0^\infty dp p^2 \frac{1}{z^{-1} e^{\beta \frac{p^2}{2m}} - 1}\end{aligned}$$

ersetzt, wären die Divergenzen für  $z \rightarrow 1$  verlorengegangen (wegen des Volumenelementes im dreidimensionalen Impulsraum). Korrekte Vorgangsweise durch Abspaltung des  $\vec{p} = \vec{0}$  Beitrags und Ersetzung des Rests wie gehabt durch Integrale

$$\begin{aligned}\frac{P}{kT} &= - \frac{4\pi}{h^3} \int_0^\infty dp p^2 \log \left( 1 - z e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \right) - \frac{1}{V} \log(1 - z) \\ \frac{1}{\bar{v}} &= \frac{4\pi}{h^3} \int_0^\infty dp p^2 \frac{1}{z^{-1} e^{\beta \frac{p^2}{2m}} - 1} + \frac{1}{V} \frac{z}{1 - z}\end{aligned}$$

Somit

$$\frac{P}{kT} = \frac{1}{\lambda^3} g_{5/2}(z) - \frac{1}{V} \log(1 - z)$$

und

$$\frac{1}{\bar{v}} = \frac{1}{\lambda^3} g_{3/2}(z) + \frac{1}{V} \frac{z}{1 - z} \quad (4.18)$$

Die letztere der obigen beiden Gleichungen spielt eine zentrale Rolle in der Diskussion der Bose-Einstein Kondensation. Wir verwenden

$$\begin{aligned}g_{5/2}(z) &= - \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx x^2 \log(1 - ze^{-x^2}) \\ g_{3/2}(z) &= z \frac{\partial}{\partial z} g_{5/2}(z)\end{aligned} \quad (4.19)$$

**Bemerkung 4.18** (Besetzungszahl mit  $\vec{p} = \vec{0}$ )

Wir wissen schon, siehe (4.12) für den bosonischen Fall, dass

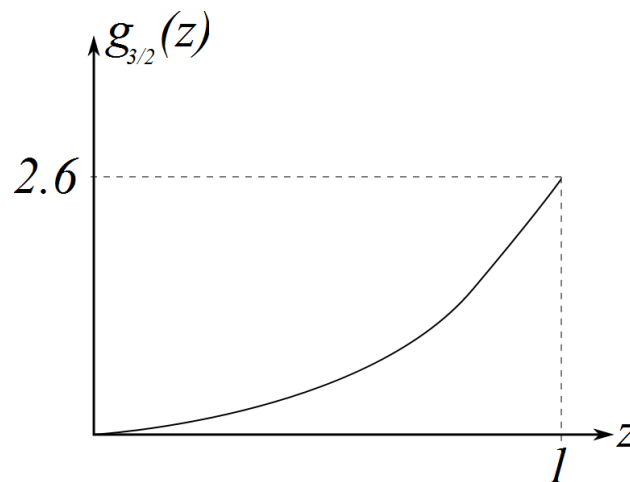
$$\langle n_{\vec{p}} \rangle = \frac{z e^{-\beta \frac{p^2}{2m}}}{1 - z e^{-\beta \frac{p^2}{2m}}}$$

sodass  $\langle n_{\vec{0}} \rangle = \frac{z}{1-z}$  die mittlere Besetzungszahl mit  $\vec{p} = \vec{0}$  ist.

Umschreiben von Gleichung (4.18) ergibt

$$\frac{\lambda^3}{V} \langle n_0 \rangle = \frac{\lambda^3}{\bar{v}} - g_{3/2}(z) \quad (4.20)$$

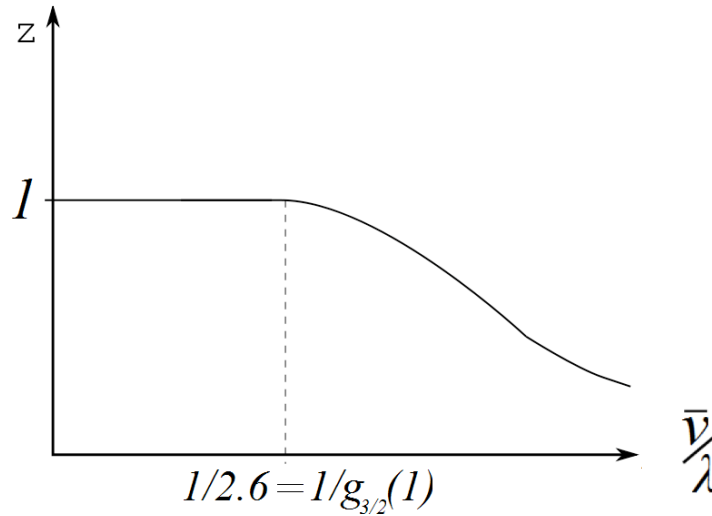
Numerisch erhalten wir aus den Gleichungen (4.19) für  $g_{3/2}(z)$



wobei zu beachten ist, dass  $0 \leq z \leq 1$ . Wir lesen ab, dass

$$g_{3/2}(z) \leq g_{3/2}(1) = 2.6$$

erfüllt. Lösen wir Gleichung (4.18) für  $z$  als Funktion von  $\frac{\bar{v}}{\lambda^3}$ , so ergibt dies numerisch für großes  $V$  (wir betrachten Grenzfall  $V \mapsto \infty$ ) folgendes Verhalten:



- $z = 1$ , wenn  $\frac{\bar{v}}{\lambda^3} < \frac{1}{g_{3/2}(1)}$  bzw. wenn  $T < T_C(\bar{v})$
- $z$  ist Lösung der Gleichung  $\frac{\lambda^3}{\bar{v}} - g_{3/2}(z) = 0$ , wenn  $\frac{\bar{v}}{\lambda^3} > \frac{1}{g_{3/2}(1)}$  bzw. wenn  $T > T_C(\bar{v})$

Hier haben wir die Grenztemperatur  $T_C(\bar{v})$  mittels

$$\frac{\bar{v}}{\lambda^3} = \frac{1}{g_{3/2}(1)}$$

bzw.

$$kT_C(\bar{v}) = \frac{2\pi \frac{\hbar^2}{m}}{(g_{3/2}(1) \bar{v})^{2/3}}$$

definiert .

**Bemerkung 4.19** (große QM Effekte)

I Bereich  $\frac{\bar{v}}{\lambda^3} < \frac{1}{g_{3/2}(1)}$  bzw.  $T < T_C(\bar{v})$  liegen große QM Effekte vor!

Wir betrachten nun Gleichung (4.20)

$$\frac{\lambda^3}{V} \langle n_0 \rangle = \frac{\lambda^3}{\bar{v}} - g_{3/2}(z) \geq \frac{\lambda^3}{\bar{v}} - g_{3/2}(1)$$

und leiten daraus her, dass  $\frac{1}{V} \langle n_0 \rangle > 0$  ist, wenn  $\frac{\lambda^3}{\bar{v}} - g_{3/2}(1) > 0$  bzw. wenn  $T < T_C(\bar{v})$  ist. In diesem Fall besetzt ein endlicher Anteil der Teilchen das Niveau  $\vec{p} = 0$

Wollen dies im thermodynamischen Limes  $N \mapsto \infty, V \mapsto \infty$ , wo jedoch  $\bar{v}$  fixiert bleibt, genauer studieren

$$\frac{\langle n_0 \rangle}{N} = 1 - \frac{\bar{v}}{\lambda^3} g_{3/2}(z) \tag{4.21}$$

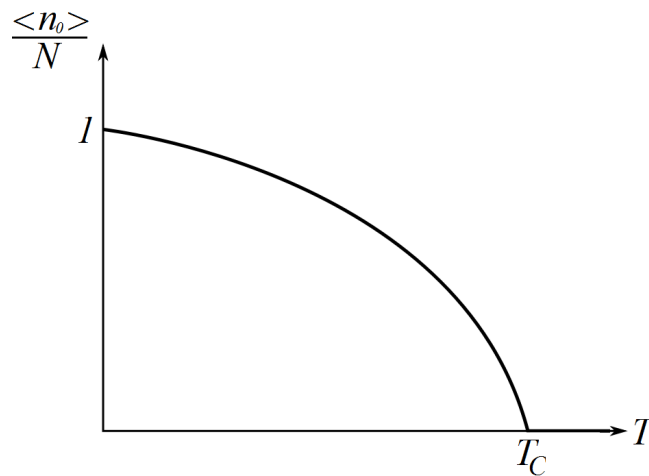
und setzen die expliziten Lösungen für  $z$  (jeweils in den speziellen Temperaturbereichen) ein:

Wir erhalten Bose-Einstein Kondensation

$$\frac{\langle n_0 \rangle}{N} = 1 - \frac{\bar{v}}{\lambda^3} g_{3/2}(1) = 1 - \left( \frac{T}{T_C(\bar{v})} \right)^{3/2} \frac{g_{3/2}(z)}{g_{3/2}(1)} = 1 - \left( \frac{T}{T_C(\bar{v})} \right)^{3/2} \quad \text{wenn } T < T_C(\bar{v})$$

sowie

$$\frac{\langle n_0 \rangle}{N} = 0 \quad \text{wenn } T > T_C(\bar{v})$$



Die Berechnung des Drucks erfolgt in analogen Schritten wie in früheren Abschnitten (es fällt allerdings der separate Term des  $\vec{p} = \vec{0}$  Beitrags im thermodynamischen Limes weg) und wir erhalten

$$\frac{P}{kT} = \frac{1}{\lambda^3} g_{5/2}(1) \quad \text{wenn } T < T_C(\bar{v}) \text{ bzw. wenn } \bar{v} < \bar{v}_C$$

sowie

$$\frac{P}{kT} = \frac{1}{\lambda^3} g_{5/2}(z) \quad \text{wenn } T > T_C(\bar{v}) \text{ bzw. wenn } \bar{v} > \bar{v}_C$$

Die horizontalen Teile der Isothermen können wir so interpretieren, dass in diesem Gebiet das System eine Mischung aus zwei Phasen ist. Wir bezeichnen diese als die kondensierte und gasförmige Phase.

Wie schon im Fermigas gilt auch hier in Übereinstimmung mit dem dritten Hauptsatz der Thermodynamik, dass  $S = 0$  bei  $T = 0$  gilt.

**Experiment:**

1995 Anderson, Ensher, Matthews, Wiemann, Cornell - Gas aus 2000  $^{87}\text{Rb}$  Atomen.