

Wahrscheinlichkeit: P

Permutation von N Objekten [ohne Wiederholungen]: $N!$

Kombination zu R -Tupeln aus N Objekten $\begin{cases} \text{unter Beachtung der Reihenfolge } \frac{N!}{[N-R]!} \\ \text{ohne Beachtung der Reihenfolge } \frac{N!}{[N-R]! R!} = \binom{N}{R} \end{cases}$

Ergebnismenge $S = \{o_i\}$, Wahrscheinlichkeit $P(o_i) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\#o_i}{N}$, $A \subset S : P(A) = \sum_{o_i \in A} P(o_i)$, $P(S) = 1$, $P(\emptyset) = 0$,
 $A, B \subset S : P(A \cup B) = P(A) + P(B) - P(A \cap B)$, A und B heißen unabhängig: $P(A \cap B) = P(A)P(B)$ oder
gegenseitig ausschließend: $P(A \cap B) = 0$, B unter der Bedingung A : $P(B|A) = \frac{P(A \cap B)}{P(A)}$.

Zufallsvariable X ist eine Funktion, die dem Ausgang meines Zufallsexperiments einen Wert [Realisierung] zuordnet. p_n sei die Wahrscheinlichkeit dafür, dass $X = x_n$.

Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion: $P_X(x) = \sum_n p_n \delta(x - x_n) = \int_{\mathbb{R}} \delta(y - x) p(y) dy$,
 Verteilungsfunktion: $F_X(x) = \int_{-\infty}^x P_X(y) dy = \sum_n p_n \Theta(x - x_n)$

Erwartungswert: $\langle x^n \rangle = \int_{\mathbb{R}} x^n P_X(x) dx$ $\mathbb{P}_X(x \in [a, b]) = \int_a^b P_X(x) dx$

Standardabweichung: $\sigma = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2}$

Charakteristische Funktion: $f_X(k) = \langle e^{ikx} \rangle = \text{FT}(P_X)(k) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} [ik]^n \langle x^n \rangle$.

Anzahl Moleküle pro Volumen: N_V [Zimmerluft $N_V \approx 2,5 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$].

Stoffmenge: 1 mol enthält ebensoviele „Teilchen“, wie Atome in 12g $^{12}_6C$ enthalten sind:

$$n = \frac{N}{N_A}$$

$N_A = 6,022\,141\,5 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
 - Avogadro-Zahl
 N - Teilchenanzahl

molare Masse: $M_m = \frac{M}{n}$, molares Volumen: $V_m = \frac{V}{n}$.

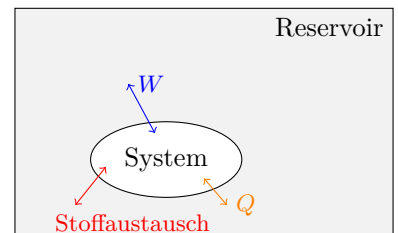
Zustandsgröße: eine makroskopische physikalische Größe, die gegebenenfalls mit anderen Zustandsgrößen zusammen, den momentanen Zustand eines Systems beschreibt, aber prinzipiell variabel ist.

0. Hauptsatz der Thermodynamik: Es gibt eine Zustandsgröße, die **Temperatur**. Ihre Gleichheit ist Bedingung für das thermische Gleichgewicht zweier Systeme oder zweier Teile desselben Systems.

Homogenes Medium, beschrieben durch p, V, T , **Zustandsgleichung:** $f(p, V, T) = 0$.

Systeme: - offen [alle Austauschprozesse erlaubt],

- geschlossen [kein Stoffaustausch],
- abgeschlossen [weder Energie- $[Q, W]$, noch Stoffaustausch],
- adiabatisch isoliert [kein Wärmeaustausch].



Zustandsänderungen: - quasistatisch [$\forall t : f(p, V, T) = 0 \Leftrightarrow$ in einem Gleichgewichtszustand]

- reversibel [umkehrbar \rightarrow Umgebung gleich \Rightarrow System gleich]

Q - Wärme
 U - innere Energie
 W - Arbeit

isotherm: T konstant, isobar: p konstant, isochor: V konstant, adiabatisch: kein Wärmeaustausch.

Ausdehnungskoeffizient: $\alpha = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p$, Spannungskoeffizient: $\beta = \frac{1}{p} \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V$, Kompressivität: $\kappa = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T$.

Im Gleichgewicht [$f(p, V, T) = 0$] gilt: $\alpha = p \cdot \beta \cdot \kappa$

Zustandsgrößen: intensiv [systemgrößen-unabhängig, p, T], extensiv [systemgrößen-abhängig, V].

Zahl der makroskopischen Freiheitsgrade: Anzahl vollständiger Zustandsgrößen [kleinstmögliche, das System vollständig beschreibende Satz von Zustandsgrößen].

Arbeitsleistung [$p = const.$]: $\delta W = p dV$

1 Kalorie: Wärmemenge, um 1 g Wasser unter $p = 1013 \text{ hPa}$ von $14,5^\circ\text{C}$ um 1°C zu erwärmen.

Wärmeäquivalent J : $W = J \cdot Q$, $J = 4,185 \text{ J/cal}$

Spezifische Wärme [Masse m]: $Q = mc_V \Delta T|_{V=const.}$, $Q = mc_p \Delta T|_{p=const.}$ $[c_p] = [c_V] = \frac{\text{J}}{\text{kg K}}$
 $c_p > c_V$

Molwärme: $Q = nC_V \Delta T|_{V=const.}$, $Q = nC_p \Delta T|_{p=const.}$ $[C_p] = [C_V] = \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$
 $C_p - C_V = R = 8,314 462 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$

ideales Gas: sich vollkommen frei bewegende Teilchen, die einzig untereinander [und an den Volumengrenzen] Stöße ausführen.

Boyle-Mariott'sches Gesetz [für ideale Gase]: $p \cdot V = const.$ $\Leftrightarrow \frac{p}{\rho} = const.$ p - Druck
 V - Volumen
 $\rho = \frac{m}{V}$ - Dichte

Gay-Lussac'sches Gesetz: $p \cdot V = n R [T + T_0]$ Boltzmann-Konstante: $k_B = \frac{R}{N_A} = 1,380 648 8 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
ideales Gas: $V(0^\circ\text{C}, 1013 \text{ hPa}, 1 \text{ mol}) = 22,4141 \text{ dm}^3$

1. Hauptsatz der Thermodynamik: Jedes System besitzt eine Zustandsgröße, die innere Energie U .
Diese ändert sich durch Zuführen von Wärme und Verrichten von Arbeit:

$$dU = \delta Q - \delta W.$$

Im Gegensatz zu δQ und δW ist dU ein totales Differential: $\oint dU = 0$.

Bei isothermen Prozessen gilt: $\Delta U = 0$ $[\Leftrightarrow Q = W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = nRT \ln(\frac{V_2}{V_1})]$.

Adiabatindex: $\kappa = \frac{C_p}{C_V}$ [adiabatische Systeme: $pV^\kappa = const.$]

Polytrope Zustandsänderungen: $pV^\alpha = const.$ [$\alpha = 0$: isobar; $\alpha = 1$: isotherm; $\alpha = \kappa$: adiabat-reversibel; $\alpha \rightarrow \infty$: isochor].

Enthalpie: $H = U + pV$. $[dH = \delta Q + V dp, \frac{\partial H}{\partial T}|_p = nC_p, \frac{\partial U}{\partial T}|_V = nC_V]$

Carnot-Prozess:

In $\overline{12}$ und $\overline{23}$ mechanische Arbeit gewonnen, in $\overline{34}$ und $\overline{41}$ mechanische Arbeit von außen in das System eingebracht.

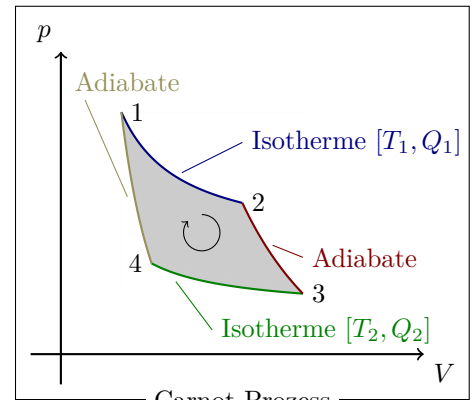
Auf $\overline{12}$ erhält das System die Wärmemenge Q_1 , auf $\overline{34}$ gibt es Q_2 ab.

Die vom System geleistete Arbeit ist dann:

$$W = Q_1 - Q_2.$$

Der Wirkungsgrad einer Carnotmaschine ist dann:

$$\eta_C = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \quad \frac{V_1}{V_2} = \frac{V_4}{V_3}$$



2. Hauptsatz der Thermodynamik: Wärme kann nicht von selbst aus einem niederen zu einem höheren Temperaturniveau übergehen.

Es gilt [unabhängig vom Arbeitsstoff]: $\eta_C = \eta_{C'}$, $\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \Rightarrow \eta_C = 1 - \frac{T_2}{T_1}$.

Für reversible Prozesse ergibt sich eine Zustandsgröße [wobei $\delta Q_{rev} = dU + \delta W = nC_V(T) dT + p dV$]:

die Entropie $S(Z) - S(Z_0) = \int_{Z_0}^Z \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int_{Z_0}^Z dS$ ideales Gas $nC_V \ln(\frac{T}{T_0}) + nR \ln(\frac{V}{V_0})$.

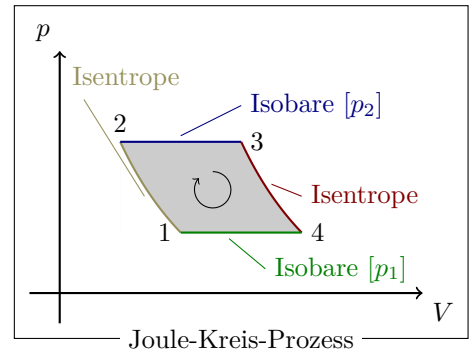
isentrop: konstante Entropie

Carnot-Prozess:

Leistungszahl [Kraftmaschine]: $\varepsilon = \frac{Q_{43}}{|\Delta W|} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$, Leistungszahl [Wärmepumpe]: $\varepsilon = \frac{Q_{21}}{|\Delta W|} = \frac{T_1}{T_1 - T_2}$.

Joule-Kreis-Prozess:

$$\Delta W = nC_p[T_1 - T_2 + T_3 - T_4] \quad , \quad \eta_J = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad .$$



Abgeschlossenes System $\Rightarrow dU = \delta W = \delta Q = 0$; für die Entropie jedoch gilt nicht $dS = 0$! [\Rightarrow reversibler Ersatzprozess zur Betrachtung nötig!]

Für irreversible Prozesse: $\Delta S = S(Z) - S(Z_0) \geq \int_{Z_0}^Z \frac{\delta Q}{T}$.

Insbesondere bei adiabatisch abgeschlossenen Systemen [Wärmeleitung,...]: $\Delta S \geq 0$.

Für ideale Gase gilt:
$$U(V, S) - U_0 = nC_V[T - T_0] = nC_V T_0 \left[\left[\frac{V}{V_0} \right]^{-\frac{R}{C_V}} e^{\frac{S-S_0}{nC_V}} - 1 \right] .$$

Legendre-Transformationen: $f(x) = [\mathcal{L}(g)](x) = \sup_y (\langle y, x \rangle - g(y))$ heißt Legendre-Transformierte von g .

x, y mit $[\mathcal{L}(g)](x) = yx - g(y)$ heißen konjugiert. $g(y)$ überall konvex $\Rightarrow [\mathcal{L} \circ \mathcal{L}(g)](y) = g(y)$ [involutiv].

Ist $g(y)$ konvex für $|y| > R \in \mathbb{R}$, so ist $f(x) = [\mathcal{L}(g)](x)$ überall konvex.

Fenchel-Young-Ungleichung: $g(y) + [\mathcal{L}(g)](x) \geq \langle y, x \rangle$. $[g(y) + [\mathcal{L}(g)](x) = \langle y, x \rangle \Leftrightarrow x, y$ konjugiert.]

Ist g stetig mit einem Knick, so hat $\mathcal{L}(g)$ ein [nicht-notwendigerweise horizontales] Plateau, dessen Breite gleich dem Sprung von g' ist [und andersherum].

Die \mathcal{L}^2 -Transformierte $[\mathcal{L}(\mathcal{L}(g))]$ einer für $|y| \geq R \in \mathbb{R}$ konvexen Funktion $g(y)$ ist gleich der konvexen Hülle von g . [g möglichst ähnlich, aber konvex...]

Ist g diff'bar und konvex, so gilt mit $f = \mathcal{L}(g)$: $x = g'(y)$, $y = f'(x)$.

Sind f, g diff'bar, konvex und x, y konjugiert [$f = \mathcal{L}(g)$], so: $g''(y)f''(x) = 1$.

μ - chemisches Potential

Für reversible Prozesse:

Innere Energie:	$U(S, V, N)$	$\frac{\partial U}{\partial S} \Big _{N, V} = T$	$\frac{\partial U}{\partial V} \Big _{N, S} = -p$	$\frac{\partial U}{\partial N} \Big _{S, V} = \mu$
Freie Energie: Helmholtz-Potenzial	$F(T, V, N) = U(S, V, N) - ST$	$\frac{\partial F}{\partial T} \Big _{N, V} = -S$	$\frac{\partial F}{\partial V} \Big _{N, T} = -p$	$\frac{\partial F}{\partial N} \Big _{T, V} = \mu$
Enthalpie:	$H(S, p, N) = U(S, V, N) + pV$	$\frac{\partial H}{\partial p} \Big _{N, S} = V$	$\frac{\partial H}{\partial S} \Big _{N, p} = T$	$\frac{\partial H}{\partial N} \Big _{p, S} = \mu$
Freie Enthalpie: Gibbs-Potenzial	$G(T, p, N) = U(S, V, N) - ST + pV$	$\frac{\partial G}{\partial p} \Big _{N, T} = V$	$\frac{\partial G}{\partial T} \Big _{N, p} = -S$	$\frac{\partial G}{\partial N} \Big _{p, T} = \mu$
Großkanonische Potential:	$J(T, V, \mu) = U(S, V, N) - ST - \mu N$	$\frac{\partial J}{\partial T} \Big _{V, \mu} = -S$	$\frac{\partial J}{\partial V} \Big _{T, \mu} = -p$	$\frac{\partial J}{\partial \mu} \Big _{T, V} = -N$

Maxwell-Relationen: $\frac{\partial T}{\partial V} \Big|_S = - \frac{\partial p}{\partial S} \Big|_V$, $\frac{\partial T}{\partial p} \Big|_S = \frac{\partial V}{\partial S} \Big|_p$, $\frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p = - \frac{\partial S}{\partial p} \Big|_T$, $\frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V = \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_T$.

Es gilt allgemein [$n = const.$]:

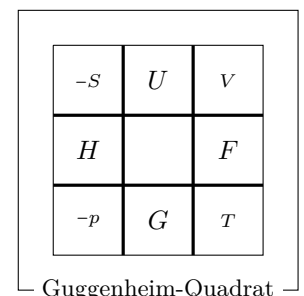
$$\alpha \beta p V T = n [C_p - C_V]$$

[Konjugierte Variablen [intensiv \leftrightarrow extensiv]: $p \leftrightarrow V$, $T \leftrightarrow S$, $\mu \leftrightarrow N$.]

Gibbs-Duham:
$$N d\mu = -S dT + V dp$$

Gibbs'sche Fundamentalgleichung [System mit k Komponenten der Teilchenzahl N_i]:

$$dU = T dS - p dV + \sum_{i=1}^k \mu_i dN_i .$$



$$\Rightarrow \left. \frac{\partial X}{\partial N_i} \right|_{x_1, x_2, N_{j \neq i}} = \mu_i \quad , \text{ mit } X(x_1, x_2, N_i) \in \{U(S, V, N_i), F(T, V, N_i), H(p, S, N_i), G(p, T, N_i)\}.$$

Aus dem Maximum der Entropie im thermodynamischen Gleichgewichtszustand bei konstantem Volumen und konstanter innerer Energie folgt für frei wechselwirkende Teilsysteme: $T_i = T_j$, $\mu_i = \mu_j$.

$$1 \text{ Gibbs} = 1 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

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

Clausius-Clapeyron-Gleichung:
$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} = \frac{1}{T} \frac{q_{12}}{V_2 - V_1} \quad , \text{ mit Umwandlungswärme } q_{12} = T[S_2 - S_1].$$

Stabilitätsbedingung:
$$\Delta U(S, V, N_i) = U(S + \delta S, V + \delta V, N_i + \delta N_i) - U(S, V, N_i) > 0.$$

 im ungehemmten Gleichgewicht

Reale Gase:

Van-der-Waal'sche Zustandsgleichung:
$$\left[p + a \frac{n^2}{V^2} \right] \left[\underbrace{\widetilde{V}}_{\text{Eigenvolumen}} - nb \right] = nRT$$

 a - Kohäsionsdruck
 b - Kovolumen

Es gilt:
$$C_p - C_V = \frac{R}{1 - \frac{2an}{RT} \frac{[V-nb]^2}{V^3}}.$$

Außerdem:
$$U(S, V) = U_0 + nC_V T_0 \left[\left[\frac{V_{\text{eff}}}{V_{0,\text{eff}}} \right]^{-\frac{R}{C_V}} e^{\frac{S-S_0}{nC_V}} - 1 \right] - an^2 \left[\frac{1}{V} - \frac{1}{V_0} \right] \quad , \text{ mit } V_{\text{eff}} = V - nb.$$

Dies ist äquivalent zu:
$$F(n, T, V) = \overbrace{F_0 + [nC_V - S_0][T - T_0] - nC_V T \ln \left(\frac{T}{T_0} \right)}^{F_1(n, T)} - nRT \ln \left(\frac{V - nb}{V_0 - nb} \right) - n^2 a \left[\frac{1}{V} - \frac{1}{V_0} \right]$$

$$= F_1(n, t) + \frac{an}{3b} \left[8t \ln \left(\frac{3v - 1}{3v_0 - 1} \right) + \left[\frac{1}{v} - \frac{1}{v_0} \right] \right] \quad , v = \frac{V}{V_C}, t = \frac{T}{T_C}.$$

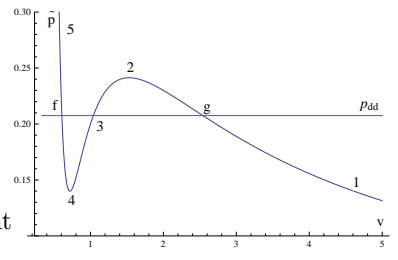
 $V_C = 3nb, T_C = \frac{8a}{27Rb}, p_C = \frac{a}{27b^2}$

Die mit C indizierten Größen stehen für den Punkt, an dem $p(V)|_T$ einen Sattelpunkt aufweist. Für alle Temperaturen größer T_C ist $p(V)|_T$ konvex, für alle kleiner T_C ist $p(V)|_T$ auf (V_f, V_g) nicht konvex.

Damit schreibt sich die Van-der-Waalsche Zustandsgleichung realer Gase wie folgt: $\left[\tilde{p} + \frac{3}{v^2} \right] [3v - 1] = 8t$ mit $\tilde{p} = \frac{p}{p_C}$.

Maxwell-Konstruktion zur Bestimmung von p_{dd} :

$$\int_{V_f}^{V_g} p dV = p_{dd} [V_g - V_f]$$



Joule-Thomson-Effekt:

Drosselung eines strömenden Gases [irreversibel, isenthalp [adiabatisch]].

Joule-Thomson-Koeffizient: α - Ausdehnungskoeffizient

$$\mu_{JT} = \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_H = -\frac{1}{nC_p} \left[-T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p + V \right] = \frac{VT}{nC_p} \left[\alpha - \frac{1}{T} \right].$$

Die „Inversionskurve“ ist bei $\mu_{JT} = 0$ [dort Vorzeichenwechsel], für reale Gase bei: $\tilde{p} = -12t + 24\sqrt{3t} - 27$.

Ehrenfest-Klassifizierung von Phasenübergängen:

Ein Übergang n -ter Ordnung besitzt bis zur $n-1$ -ten Ableitung einer thermodynamischen Größe [wie z.B. V, H, S, μ, \dots] nach [meist] der Temperatur stetige Ableitungen. Alle Folgenden sind unstetig.

Gibbs'sche Phasenregel:

Für K Komponenten mit P Phasen und jeweils der Konzentration $C_{ip} = \frac{N_{ip}}{N}$ ergibt sich im thermischen Gleichgewicht die Anzahl freier Zustandsgrößen $F = K + 2 - P$.

Polarisier- und magnetisierbare Medien

Maxwell [in Gauß-Einheiten, $\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P}$, $\vec{H} = \vec{B} - 4\pi\vec{M}$, ρ_f freie Ladungsdichte, \vec{j}_f freie Stromdichte]:

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0 \quad , \quad \vec{\nabla} \times \vec{H} - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = \frac{4\pi}{c} \vec{j}_f \quad , \quad \vec{\nabla} \cdot \vec{D} = 4\pi \rho_f \quad , \quad \vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0.$$

Nach Poynting [$d\vec{f}$ nach innen gerichtet]:

$$\underbrace{-\frac{c}{4\pi} \delta t \oint_{\partial G} d\vec{f} [\vec{E} \times \vec{H}]}_{\text{Energiefluss}} = \int_G \left[\underbrace{\frac{1}{4\pi} \vec{E} \delta \vec{D} + \frac{1}{4\pi} \vec{H} \delta \vec{B}}_{\text{Feldenergieänderung}} + \underbrace{\vec{j}_f \vec{E}}_{\text{joulesche Wärme}} \right] d^3x$$

In Dielektrika / Magnetika ergibt sich die Änderung der gespeicherten Arbeit zu [felderzeugende Leiter L_i , \vec{E}_0 Feld ohne Dielektrikum, äußere Felder statisch, Homogenität $\rightarrow \vec{P}_{\text{total}} = V\vec{P}$, $\vec{M}_{\text{total}} = V\vec{M}$]:

$$\delta A_{\text{Dielekt.}} = - \int_{\partial L} \vec{P} \delta \vec{E}_0 d^3x \stackrel{\text{Homogenität}}{=} - \vec{P}_{\text{total}} \delta \vec{E}_0 \quad \delta A_{\text{Magn.}} = \int_{V_{\text{magn.}}} \vec{H} \delta \vec{M} d^3x \stackrel{\text{Homogenität}}{=} \vec{H} \delta \vec{M}_{\text{total}}.$$

Es gilt dann: $dU = \delta Q - \delta W$ mit $\delta W = p dV - \vec{H} d\vec{M}_{\text{total}} + \vec{P}_{\text{total}} d\vec{E}_0$.

[Bei polarisierbaren Medien erhält man abhängig davon, ob man eine Spannung an die Leiter anlegt oder Ladungen aufbringt, im Allgemeinen verschiedene Werte!]

Kinetische Gastheorie:

Verteilungsfunktion [nicht-wechselwirkender Teilchen, einer Art, im Gleichgewicht \rightarrow homogen]:

$$f(\vec{x}, \vec{v}) \Rightarrow \text{Teilchenzahl-Dichten } n(\vec{x}) = \int_{\mathbb{R}^3} f(\vec{x}, \vec{v}) d^3v \quad , \quad \tilde{n}(\vec{v}) = \int_{\mathbb{R}^3} f(\vec{x}, \vec{v}) d^3x.$$

Mit $\langle \bullet \rangle = \frac{1}{n(\vec{x})} \int_{\mathbb{R}^3} f(\vec{x}, \vec{v}) \bullet d^3v$ gilt für reale Gase [$E_{tr.}$ Energie der translativen Bewegung, μ molare Masse]:

$$\langle E_{tr.} \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad \text{und} \quad \langle \vec{v}^2 \rangle = \frac{1}{\mu} 3RT.$$

Maxwell-Boltzmann-Verteilung [Homogenität, Isotropie, keine WW]: $f(\vec{x}, \vec{v}) = f(v) = \left[\frac{m}{2\pi k_B T} \right]^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E_{tr.}}{k_B T}}$

Als Wahrscheinlichkeitsdichte von v für beliebige Funktionen ergibt sich damit: $\varphi(v) = 4\pi v^2 f(v)$.

\Rightarrow wahrscheinlichste Geschw. $v_w = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$, mittlere Geschw. $\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$, Geschw.-maß $\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$.

Nach Hamilton:

Phasenraum Γ mit verallgemeinerten Ortskoordinaten $q = (q^1, \dots, q^f)^T$, verallg. Geschwindigkeiten \dot{q} , Lagrange-Fkt. $L(t, q, \dot{q})$, kanonisch konjugierten Impulsen $p = (\frac{\partial L}{\partial \dot{q}^1}, \dots, \frac{\partial L}{\partial \dot{q}^f})^T$, Hamilton-Fkt. $H(t, q, p) = \sum_{k=1}^f p_k \dot{q}^k - L(q, \dot{q})$. Die kanonischen Gleichungen [$\frac{\partial H}{\partial p_k} = \dot{q}^k$, $\frac{\partial H}{\partial q^k} = -\dot{p}_k$, $\frac{\partial H}{\partial t} = -\frac{\partial L}{\partial t}$] schreiben sich mit $x = (q, p)^T$ wie folgt:

$$\dot{x} = \begin{pmatrix} 0 & \mathbf{1}_f \\ -\mathbf{1}_f & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \nabla_q H \\ \nabla_p H \end{pmatrix} = J \nabla_x H \quad , \quad J \text{ symplektisch } [J^2 = -\mathbf{1}_{2f}, J^T = -J].$$

$X_H(t, x) = J \nabla_x H = \dot{x}$ heißt Hamilton'sches Vektorfeld und ist tangential $x(t)$. Mit $x(t_0) = x_0$ eindeutig lösbar [\rightarrow Trajektorie].

Sei $\Phi_t : \Gamma \rightarrow \Gamma$ die dem Anfangspunkt $x_0(t_0)$ den Punkt $x(t) = \Phi_t(x_0)$ zuordnende Funktion [$\Phi_s \circ \Phi_t = \Phi_{s+t}$, $\Phi_0 = \mathbf{1}_{2f}$, $\Phi_t^{-1} = \Phi_{-t}$]. Φ_t ist volumenerhaltend und eine kanonische Transformation [Jacobi-Matrix $M_{t,\alpha,\beta} = (\frac{\partial \Phi_{t,\alpha}}{\partial x_\beta})$ mit $M_t^T J M_t = J$, $\det(M_t) = 1$].

Liouville-Gleichung:

normierte Verteilungsfunktion $\rho(t, x)$ von klassischen Teilchen mit f verallgemeinerten Orts- und f verallgemeinerten Impulskoordinaten [$\int_{\Gamma} \rho(t, x) d^{2f}x = 1$], Observable F [$F : \Gamma \rightarrow \mathbb{R}$], Erwartungswert $\langle F \rangle_t = \int_{\Gamma} d^{2f}x \rho(t, x) F(x)$, Phasenraumgebiet Δ , Aufenthaltswahrscheinlichkeit in Δ : $\int_{\Delta} d^{2f}x \rho(t, x)$.

$$\Rightarrow \frac{d}{dt} \rho(t, x) = \frac{\partial \rho}{\partial t} + [\nabla \rho] \dot{x} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \{\rho, H\} = 0 \quad [\Rightarrow \rho(t, x) = \rho(0, x(0))] \\ \{f, g\} = [\nabla f]^T J \nabla g$$

Auch $\frac{dF}{dt} = \frac{\partial F}{\partial t} + \{F, H\}$; daher heißen nicht explizit zeitabhängige Observablen [$\frac{\partial F}{\partial t} = 0$], die mit der Hamiltonfunktion vertauschen [$\{F, H\} = 0$], Konstanten der Bewegung [$\frac{dF}{dt} = 0$].

[H nicht explizit zeitabhängig \Rightarrow Energieerhaltung]

Widerkehrtheorem [Poincaré]:

Es sei A eine messbares Gebiet im Phasenraum. Dann kehrt für ein stationäres System [Phasenraumvolumen kompakt] in einem endlichen räumlichen Volumen für fast alle Anfangbedingungen $x_0 \in A$ die bei x_0 beginnende Trajektorie $x(t)$ unendlich oft nach A zurück.

Klassische, nicht-relativistische, mikroskopische Teilchensysteme sind reversibel [\rightarrow Zeitumkehr]; die Thermodynamik nicht [Entropie zeichnet Richtung aus].

Der μ -Raum $[\subseteq \mathbb{R}^6]$ entspricht dem Phasenraum eines Teilchens; ein makroskopischer Systemzustand $x \in \Gamma$ $[\subseteq \mathbb{R}^{6N}]$ mit N Teilchen ist im μ -Raum durch N Punkte charakterisiert.

Unterteilt man das μ -Raum-Volumen in m Teile Ω_i mit jeweiliger Teilchenzahl N_i und Phasenraumvolumen ω_i , so kann man einen Makrozustand $M = \{N_1, \dots, N_m\}$ definieren. Zu jedem $x \in \Gamma$ gibt es einen M , zu jedem M jedoch ein Gebiet $\Gamma_M \subseteq \Gamma$.

Für gleichartige, aber unterscheidbare Teilchen gilt: $\text{Vol}(\Gamma_M) = \frac{N!}{N_1! \dots N_m!} \omega_1^{N_1} \dots \omega_m^{N_m}$.

Macht man Ω_i infinitesimal klein [jedoch größer als atomare Skalen $\Rightarrow d^3x d^3p \gg h^3$], m also riesig, so ergeben sich die Teilchendichte $[(\vec{x}, \vec{p}) \in \Omega_i]$ $n(\vec{x}, \vec{p}) = \lim_{m \rightarrow \infty} \frac{N_i}{\omega_i}$ und $\int_{\cup_i \Omega_i} d^3r d^3p = \lim_{m \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^m \omega_i$.

Boltzmann-Entropie: $S = k_B \ln(W)$, sie ist **extensiv**;

mit dem statistischen Gewicht $W(M) = \frac{c}{h^{3N} N!} \text{Vol}(\Gamma_M) = \frac{c}{N_1! \dots N_m!} g_1^{N_1} \dots g_m^{N_m}$, $g_i = \frac{\omega_i}{h^3}$.

Das Maximum des statistischen Gewichts [der Entropie, der Wahrscheinlichkeit] gibt es bei konstanter Gesamtteilchenzahl für sehr viele Teilchen [$N \gg 1$] bei $\frac{N_i}{\sum_i N_i} = \frac{\omega_i}{\sum_i \omega_i} \Leftrightarrow$ einer Gleichverteilung der Teilchen.

Mit der gemittelten Energie ϵ_i der Teilchen in Ω_i für ein ideales Gas ohne Gravitation ergibt sich die Gesamtenergie U : $U = \sum_i N_i \epsilon_i$, $\epsilon_i = \frac{1}{2m} \bar{p}_i^2$.

Für den wahrscheinlichsten Zustand [$W(M)$ maximal, Gleichgewichtszustand] dieses idealen Gases ergibt sich damit [$U = \text{const.}$!]:

$$N_i = \frac{N}{Z_0} e^{-\frac{\epsilon_i}{k_B T}} g_i \quad , \text{Zustandssumme } Z_0 = \sum_i g_i e^{-\frac{\epsilon_i}{k_B T}} .$$

Stirling [$N \gg 1$]: $\ln(N!) \approx N \ln(N) - N$

Statistisches Ensemble [„Schar“]: Eine Menge von Systemzuständen. Verteilungsfunktion $\rho(t, x)$ in Γ , Antreffwahrscheinlichkeit $p(t, x) = \frac{\rho(t, x)}{\int d^{2f}x \rho(t, x)}$; das Scharmittel einer physikalischen Observable O sei dann:

$$\langle O \rangle_\rho = \int d^{2f}x p(t, x) O(x) .$$

Ergodenhypothese: für stationäre Systeme [\rightarrow Gleichgewicht] $\langle O \rangle_\rho = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{t_0}^T dt O(x(t))$.

Mikrokanonische Gesamtheit: Für abgeschlossene Systeme konstanter Energie E [Zustandsdichte $\rho = \rho(H)$] mit zum Phasenraumvolumen proportionaler Wahrscheinlichkeit $p(H)$ und makroskopischer Anzahl Teilchen N ergibt sich für Observablen O :

$$\langle O \rangle_E = \frac{\int d^{2f}x \delta(E - H(x)) O(x)}{\int d^{2f}x \delta(E - H(x))} . \quad [\Rightarrow \langle H \rangle_E = E] .$$

[\rightarrow adiabatische Systeme]

Kanonische Gesamtheit: schließt man voriges System [x] an ein [idealerweise unendlich] großes zweites [\rightarrow Wärmereservoir, X] und ermöglicht Energieaustausch, so gilt für Observablen des ersten:

$$\langle O \rangle = \frac{1}{\mathcal{N}} \int d^{2f}x O(x) \rho_{\text{Bad}}(E_{\text{Gesamt}} - H(x)) \quad , \text{ mit } \rho_{\text{Bad}}(E_{\text{Bad}}) = \int d^{2f}X \delta(H_{\text{Bad}}(X) - E_{\text{Bad}}) ,$$

\mathcal{N} Normierungskonstante [$\langle 1 \rangle = 1$].

Für ein ideales Gas als Wärmereservoir: $\langle O \rangle_k = \int d^{2f}x p_\beta(x) O(x)$, mit der Wahrscheinlichkeit der kanonischen Gesamtheit $p_\beta(x) = \frac{1}{Z} e^{-\beta H(x)}$, der kanonischen Zustandssumme $Z = \int d^{2f}x e^{-\beta H(x)}$ und $\beta = \frac{1}{k_B T}$.

Innere Energie: $U = \langle H \rangle_\beta$. $\langle [\Delta H]^2 \rangle \stackrel{!}{=} \langle H^2 \rangle_\beta - \langle H \rangle_\beta^2 = k_B T^2 \frac{N}{N_A} C_V$

Man erhält für ein ideales Gas im begrenzten Volumen für die freie Energie:

$$F(T, V, N) = -Nk_B T \left[\ln(V) + \frac{3}{2} \ln(T) + \frac{3}{2} \ln(2m\pi k_B) \right] ;$$

hier fehlt jedoch noch ein additiver Term $\propto \ln(N!)$

[dieser lässt sich erst quantenmechanisch verstehen - $F = -k_B T \ln \left(\int d\omega e^{-\beta H(x)} \right)$, mit $d\omega = \frac{1}{N!} \overbrace{\frac{1}{h^{3N}} \prod_{k=1}^N d^3 x_k d^3 p_k}$.
Quantisierung
Ununterscheidbarkeit

Entropie: $S = \frac{\partial F}{\partial T} \Big|_{N,V} = -k_B \int d\omega p_\beta \ln(p_\beta) = -k_B \langle \ln(p_\beta) \rangle_\beta$.

Gleichverteilungssatz:

Jede in der Hamiltonfunktion ausschließlich an einer Stelle ausschließlich quadratisch vorkommende kanonische Variable liefert einen Beitrag von $\frac{k_B T}{2}$ zur Gesamtenergie.

$$\left\langle \frac{\vec{p}_i^2}{2m} \right\rangle = \frac{3}{2} k_B T, \quad \left\langle \frac{m\omega^2}{2} q_i^2 \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T, \quad \text{Dulong-Petit } E_{\text{Gitter}} = \underbrace{3}_{\text{potentiell \& kinetisch}} \underbrace{2}_{\text{Schwingungsrichtungen}} N \frac{1}{2} k_B T$$

Aus der Forderung der Entropiemaximierung unter gewissen Nebenbedingungen [an Energie, Teilchenzahl, $\langle 1 \rangle = 1, \dots$] kann man folgende Gesamtheiten beschreiben [aus Variation mit Lagrange'schen Multiplikatoren]:

- *Gleichverteilung:*

Ohne Nebenbedingungen wird aus $\sup_p (S(p) + k_B \lambda [\langle 1 \rangle_p - 1])$ über Variation $0 = \int \delta p(x) [\ln(p) + 1 - \lambda] d\omega$
 $\Rightarrow \ln(p) = \lambda - 1$ mit $\langle 1 \rangle_p = 1$ beschreibt ein mikrokanonisches Ensemble [beschränktes Volumen / Energiefläche].

- *Kanonische Verteilung:*

Der Erwartungswert der Energie $\langle H \rangle_p = \int p(x) H(x) d\omega = U = \text{const.}$, also $\sup_p (S(p) - \frac{1}{T} [\langle H \rangle_p - U])$ und über Variation $0 = \int \delta p(x) [\ln(p) + 1 + \beta H - \lambda] d\omega \Rightarrow$ kanonische Zustandssumme $Z_\beta = \int e^{-\beta H} d\omega$, kanonische Gesamtheit $p_\beta = \frac{1}{Z_\beta} e^{-\beta H}$, freie Energie $F_\beta = -k_B T \ln(Z_\beta)$ und T der absoluten Temperatur.

- *Großkanonische Verteilung:*

Zusätzlich Erwartungswert der Anzahl Teilchen $\langle N \rangle_p = \sum_{N=0}^{\infty} N \int_{\Gamma(N)} p_N d\omega_N = \sum_{N=0}^{\infty} \langle N \rangle_{p_N} = \tilde{N} = \text{const.}$, also [Energie- und Teilchenaustausch]
 $\sup_p (S(p) - \frac{1}{T} [\langle H \rangle_p - U] + \frac{\mu}{T} [\langle N \rangle_p - \tilde{N}])$ und über Variation $0 = \sum_{N=0}^{\infty} \int \delta p_N(x) [\ln(p_N) + 1 + \beta H_N - \mu \beta N - \lambda] d\omega_N$
 \Rightarrow großkanonische Zustandssumme $Z_{\beta,\mu} = \sum_{N=0}^{\infty} \int e^{-\beta [H_N - \mu N]} d\omega_N$, großkanonischen Gesamtheit $p_{\beta,\mu} = \left\{ \frac{1}{Z_{\beta,\mu}} e^{-\beta [H_N - \mu N]} \right\}_N$ [$\Leftrightarrow Z_{\beta,\mu} = \sum_N z^N Z_{\beta,N}$, Fugazität $z = e^{\beta \mu}$, $Z_{\beta,N} = \int e^{-\beta H_N} d\omega_N$, μ dem chemischen Potential und dem großkanonischen Potential $J = -k_B T \ln(Z_{\beta,\mu}) = -pV$ [$\frac{\partial J}{\partial T} = -S$, $\frac{\partial J}{\partial \mu} = -\langle N \rangle_{\beta,\mu}$].

- *Paarwechselwirkende Teilchen:*

Hamilton $H_N = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{i<j} V(|\vec{x}_i - \vec{x}_j|)$, so ist $Z_{\beta,N} = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \prod_{i=1}^N \int d^3 x_i e^{-\beta \sum_{i<j} V(|\vec{x}_i - \vec{x}_j|)}$, mit der „thermischen De-Broglie-Wellenlänge“ $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$. [Freie Teilchen $[V(r) = 0] \Rightarrow pV = \tilde{N} k_B T$, $z = \lambda^3 \frac{N}{V}$]

Führt man für 2 wechselwirkende Teilchen [Lennard-Jones-Potential $V(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right]$] eine Virialentwicklung [in 2. Ordnung der Dichte $n = \frac{N}{V}$] durch, so ergeben sich die Konstanten der Van-der-Waalschen Zustandsgleichung zu

$$a = -N_A^2 2\pi \int_0^\infty r^2 V(r) dr = N_A^2 \frac{16}{9} \pi \epsilon \sigma^3, \quad b = N_A 4 \frac{4\pi}{3} \left[\frac{\sigma}{2} \right]^3. \quad \left[\frac{p}{k_B T} = n + \left[\frac{b}{N_A} - \beta \frac{a}{N_A^2} \right] n^2 \right]$$

BBGKY-Hierarchie:

[Bogolinov, Born, Green, Kirkwood, Yvon]

Klassisches Ensemble aus N Teilchen, Zustände $x = \{\vec{q}_i, \vec{p}_i\} \in \mathbb{R}^{6N}$, Verteilungsfunktion $\rho(t, x)$, Wahrscheinlichkeit

$p(t, x) = \frac{\rho(t, x)}{\int_\Gamma \rho(x, t) d\omega}$, Ensemblemittelwert $\langle O(t) \rangle = \int_\Gamma d\omega O(x) p(t, x)$; hier ununterscheidbare Teilchen.

Liouville: $\partial_t \rho + \{\rho, H\} = 0$; Definition des Liouville-Operators: $L_N \rho = \{H, \rho\} = - \sum_{i=1}^N [\dot{\vec{x}}_i \vec{\nabla}_{x_i} + \dot{\vec{p}}_i \vec{\nabla}_{p_i}] \rho$.

Reduzierte Verteilungsfunktionen [Wahrscheinlichkeit gleichzeitig jeweils mindestens ein Teilchen bei $\xi_i = (\vec{x}_i, \vec{p}_i)$, $i = 1, \dots, n$ zu finden]: $f_n(t, \xi_1, \dots, \xi_n) = \frac{N!}{n! [N-n]!} \int d^{6n} \xi \rho(t, \xi_1, \dots, \xi_N)$.

Sofern $\rho(t, x)$ für große \vec{p}_i und \vec{x}_i schnell genug abfällt [$\int_{\Gamma} \vec{\nabla}_{x_i/p_i} \rho(t, x) d\omega = \int_{\partial\Gamma} \rho(t, x) d\omega' \approx 0$], gilt:

$$\frac{\partial f_n}{\partial t} = L_n f_n - \sum_{i=1}^n \int d^6 \xi_{n+1} \vec{F}(\vec{x}_i - \vec{x}_{n+1}) \vec{\nabla}_{p_i} f_{n+1}(t, \xi_1, \dots, \xi_{n+1}) = L_n f_n + \hat{C}_{n,n+1} f_{n+1} .$$

Insbesondere: $\underbrace{\left[\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\vec{p}}{m} \vec{\nabla}_x + \vec{F}^{(a)}(\vec{x}) \vec{\nabla}_p \right] f_1(t, \vec{x}, \vec{p})}_{\text{Boltzmann-Gleichung}} = - \overbrace{\int d^3 x_2 d^3 p_2 \vec{F}(\vec{x} - \vec{x}_2) \vec{\nabla}_p f_2(t, \vec{x}, \vec{p}, \vec{x}_2, \vec{p}_2)}^{=S_{\vec{p}}(f_1) - \text{Stoßintegral}} \approx \frac{\partial}{\partial t} f_1(t, \vec{x}, \vec{p}) \Big|_{\text{Stoß}}$.

Die Wahrscheinlichkeit eines Stoßes von 2 Teilchen mit \vec{p}_1, \vec{p}_2 zu \vec{p}_3, \vec{p}_4 sei beschrieben durch $w(\vec{p}_1, \vec{p}_2; \vec{p}_3, \vec{p}_4)$ [$w(\vec{p}_1, \vec{p}_2; \vec{p}_3, \vec{p}_4) = w(\vec{p}_3, \vec{p}_4; \vec{p}_1, \vec{p}_2) = w(\vec{p}_1 - \vec{q}, \vec{p}_2 - \vec{q}; \vec{p}_3 - \vec{q}, \vec{p}_4 - \vec{q}) = w(R\vec{p}_1, R\vec{p}_2; R\vec{p}_3, R\vec{p}_4)$, $R, \vec{q} = const.$] und es gelten Impuls- und Energieerhaltung, dann ergibt sich für das Streuintegral nach \vec{p}_1 :

$$S_{\vec{p}_1} = \int d^3 p_2 d^3 p_3 d^3 p_4 w(\vec{p}_1, \vec{p}_2; \vec{p}_3, \vec{p}_4) [f(t, \vec{x}, \vec{p}_3) f(t, \vec{x}, \vec{p}_4) - f(t, \vec{x}, \vec{p}_1) f(t, \vec{x}, \vec{p}_2)] .$$

Quantenstatistik:

Gemisch reiner Zustände $|\Psi\rangle = \sum_n |\Psi_n\rangle$, Dichteoperator $\hat{\rho} = \sum_n p_n |\Psi_n\rangle \langle \Psi_n|$ [$p_n \geq 0$, $\text{tr}(\hat{\rho}) = \sum_n p_n = 1$, $\hat{\rho} = \hat{\rho}^\dagger$],

Erwartungswert $\langle \hat{A} \rangle_\rho = \sum_n p_n \langle \Psi_n | \hat{A} | \Psi_n \rangle = \text{tr}(\hat{\rho} \hat{A})$. Bewegungsgleichung für $\hat{\rho}$ [„von Neumann-Gleichung“]:

$i \hbar \dot{\hat{\rho}} = [\hat{H}, \hat{\rho}]$, im Gleichgewichtszustand $[\hat{H}, \hat{\rho}] = 0$, sowie alle Erhaltungsgrößen $[\hat{H}, \hat{A}_i] = 0$.

[Die Anzahl der Erhaltungsgrößen ist jedoch sehr klein gegen die Anzahl der Teilchen [$\sim 10^{24}$], so dass die Zustände $|a_0, a_1, \dots; i\rangle$ stark entartet sind! [$\hat{A}_j |a_0, a_1, \dots; i\rangle = a_{ji} |a_0, a_1, \dots; i\rangle$, $[\hat{A}_i, \hat{A}_j] = 0$]]

Abgeschlossene Systeme:

Sei $a = \{a_i\}$ die Menge der den Zustand charakterisierenden [festen] Zustandsgrößen, wobei dieser Zustand Ω -fach entartet sei, so ist $\hat{\rho}_{\text{mikroskopisch}} = \frac{1}{\Omega} \sum_i |a; i\rangle \langle a; i|$ und damit die Entropie $S(\hat{\rho}_m) = -k_B \text{tr}(\hat{\rho}_m \ln(\hat{\rho}_m)) = k_B \ln(\Omega)$; für jeden nicht gleichverteilt entarteten Zustand $\hat{\rho}$ gilt $S(\hat{\rho}) \leq S(\hat{\rho}_m)$.

Nicht abgeschlossene Systeme:

Neben der Wahrscheinlichkeitserhaltung $\text{tr}(\hat{\rho}) = 1$ gilt nun nur noch $\langle \hat{A}_i \rangle = a_i = const$ [für $i = 0, \dots, m$]. Es ergeben sich die Zustandssumme $Z_\lambda = \text{tr} \left(e^{-\sum_{i=0}^m \lambda_i \hat{A}_i} \right)$, der Dichteoperator $\rho_\lambda = \frac{1}{Z_\lambda} e^{-\sum_{i=0}^m \lambda_i \hat{A}_i}$, die Erwartungswerte

$a_j = -\frac{\partial}{\partial \lambda_j} [\ln(Z_\lambda)]$ und die Entropie $S(\rho_\lambda) = -k_B \text{tr}(\rho_\lambda \ln(\rho_\lambda)) = k_B \left[1 - \sum_{i=0}^m \lambda_i \frac{\partial}{\partial \lambda_i} \right] \ln(Z_\lambda)$.

Speziell:

Kanonisches Ensemble:

Einzige makroskopische Erhaltungsgröße $a_0 = U$, $\hat{A}_0 = \hat{H}$, $\lambda_0 = \beta = \frac{1}{k_B T}$ [\rightarrow Wärmebad; Energie fluktuiert, Erwartungswert konstant]. Damit

$$Z_\beta = \text{tr} \left(e^{-\beta \hat{H}} \right) , \quad \hat{\rho}_\beta = \frac{1}{Z_\beta} e^{-\beta \hat{H}} , \quad F_\beta = -k_B T \ln(Z_\beta) = U - T S_\beta , \quad S = k_B \left[1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \right] \ln(Z_\beta) = -\frac{\partial F_\beta}{\partial T} .$$

Großkanonisches Ensemble:

Hier $a_0 = U$, $\hat{A}_0 = \hat{H}$, $\lambda_0 = \beta$, $a_1 = N$, $\hat{A}_1 = \hat{N}$, $\lambda_1 = -\beta \mu$ [\rightarrow Wärmebad mit Teilchenaustausch; beide Erwartungswerte konstant]. Damit

$$Z_{\beta, \mu} = \text{tr} \left(e^{-\beta [\hat{H} - \mu \hat{N}]} \right) , \quad \hat{\rho}_{\beta, \mu} = \frac{1}{Z_{\beta, \mu}} e^{-\beta [\hat{H} - \mu \hat{N}]} , \quad J_{\beta, \mu} = -k_B T \ln(Z_{\beta, \mu}) = U - T S_{\beta, \mu} - \mu N ,$$

$$S_{\beta, \mu} = -\frac{\partial J_{\beta, \mu}}{\partial T} \Big|_\mu , \quad N = -\frac{\partial J_{\beta, \mu}}{\partial \mu} \Big|_T .$$

Für N 1-dimensionale, quantenmechanische, identische aber unterscheidbare, nicht-wechselwirkende harmonische Oszillatoren im kanonischen Ensemble ergibt sich somit:

$$Z_\beta = \left[2 \sinh\left(\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right) \right]^{-2N}, \quad F_\beta = \frac{N}{2} \hbar \omega + N k_B T \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega}), \quad S_\beta = -\frac{\partial F}{\partial T} = N k_B \left[\frac{\beta \hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} - \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega}) \right],$$

$$U = N \hbar \omega \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \right], \quad C_V = N k_B \left[\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right]^2 \frac{e^{-\frac{\hbar \omega}{k_B T}}}{\left[1 - e^{-\frac{\hbar \omega}{k_B T}} \right]^2} \approx \begin{cases} N k_B & \text{, für große } T \\ N k_B \left[\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right]^2 e^{-\frac{\hbar \omega}{k_B T}} & \text{, für kleine } T \end{cases}.$$

[In 3D: $\frac{U}{N} \approx 3 k_B T$, $\frac{C_V}{N} \approx 3 k_B$ für große T .]

Ideale Quantengase:

Identische, ununterscheidbare Teilchen. Dann:

Transposition: Austausch zweier Teilchen - \hat{P}_{jk} . $[\hat{P}_{jk} \hat{P}_{jk} = \mathbb{1}, \hat{P}_{jk} = \hat{P}_{jk}^\dagger = \hat{P}_{jk}^{-1}, [\hat{P}_{jk}, \hat{O}] = 0]$

Permutation: ein Komposition von Transpositionen - $\hat{P}_\pi = \hat{P}_{j_1 k_1} \dots \hat{P}_{j_q k_q}$; Anzahl verschiedener Permutationen für N Teilchen - $\#\pi = N!$

Wellenfunktionen identischer Teilchen sind Eigenfunktionen der \hat{P}_π .

$$[\Rightarrow [\hat{P}_\pi, \hat{O}] = 0 : \forall \pi; \text{ insbesondere } [\hat{P}_\pi, \hat{H}] = 0 \Rightarrow \text{Energie unter Austausch beliebiger Teilchen } N! \text{-fach entartet.}]$$

In 3 [-Raum] + 1 [-Zeit] Dimensionen gilt für identische Bosonen [Spin ganz]: $\hat{P}_\pi |\Psi\rangle = |\Psi\rangle$,
 identische Fermionen [Spin halbzahlig]: $\hat{P}_\pi |\Psi\rangle = \text{sgn}(\pi) |\Psi\rangle$.

Für ein stark verdünntes Gas ohne Wechselwirkung der identischen Teilchen mit Einteilchenwellenfunktion $|\Psi_i\rangle$ gilt $[|\Psi_{i_1, \dots, i_N}\rangle_1 = |\Psi_{i_1}\rangle \otimes \dots \otimes |\Psi_{i_N}\rangle]$:

Bosonen: $|\Psi_{i_1, \dots, i_N}\rangle_s = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_\pi \hat{P}_\pi |\Psi_{i_1, \dots, i_N}\rangle_1$, Fermionen: $|\Psi_{i_1, \dots, i_N}\rangle_a = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_\pi \text{sgn}(\pi) \hat{P}_\pi |\Psi_{i_1, \dots, i_N}\rangle_1$.

Für N identische Teilchen wird ein Zustand allein durch Besetzungszahlen [Anzahl Teilchen im jeweiligen Zustand] charakterisiert. Besetzungszahloperator $\hat{N} = \sum_k \hat{n}_k$ zu orthonormierter Basis $|n\rangle = |n_1, n_2, \dots\rangle$.
 [Wobei ein Zustand durch Ort, Impuls und Spin charakterisiert ist; $\hat{N} |n\rangle = [\sum_k n_k] |n\rangle = N |n\rangle]$

Für ein großkanonisches Ensemble dieser Teilchen ergibt sich $[\hat{H} = \sum_k \hat{h}^k, \hat{H} |n\rangle = \sum_k [\varepsilon_k n_k] |n\rangle = E |n\rangle]$:

$$Z_{\beta, \mu} = \text{tr} \left(e^{-\beta [\hat{H} - \mu \hat{N}]} \right) = \prod_i \underbrace{\sum_m e^{\beta [\mu - \varepsilon_i] m}}_{Z_{\beta, \mu}^{(i)}}, \quad J = -k_B T \ln(Z_{\beta, \mu}) = \sum_i \underbrace{-k_B T \ln(Z_{\beta, \mu}^{(i)})}_{J^{(i)}}.$$

Identische Fermionen: keine zwei im selben Zustand $\Rightarrow m \in \{0, 1\}$:

$$Z_{\beta, \mu}^{(i)} = 1 + e^{\beta [\mu - \varepsilon_i]}, \quad J^{(i)} = -k_B T \ln(1 + e^{\beta [\mu - \varepsilon_i]}), \quad \langle \hat{n}_i \rangle = -\frac{\partial J^{(i)}}{\partial \mu} = \frac{1}{e^{-\beta [\mu - \varepsilon_i]} + 1}.$$

Identische Bosonen: für $\mu - \varepsilon_i < 0$ [Energien entsprechend normiert] gilt:

$$Z_{\beta, \mu}^{(i)} = \frac{1}{1 - e^{\beta [\mu - \varepsilon_i]}}, \quad J^{(i)} = +k_B T \ln(1 - e^{\beta [\mu - \varepsilon_i]}), \quad \langle \hat{n}_i \rangle = -\frac{\partial J^{(i)}}{\partial \mu} = \frac{1}{e^{-\beta [\mu - \varepsilon_i]} - 1}.$$

$$\Rightarrow J = \pm k_B T \sum_i \ln \left(1 \mp e^{\beta [\mu - \varepsilon_i]} \right), \quad \langle \hat{N} \rangle = \sum_i \frac{1}{e^{-\beta [\mu - \varepsilon_i]} \mp 1}.$$

Für $\beta [\mu - \varepsilon_i] \ll 0$ ergibt sich der klassische Grenzfall [Maxwell-Boltzmann-Gas]:

$$\langle \hat{N} \rangle \approx e^{\beta \mu} \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i}, \quad J = \underbrace{-k_B T \langle \hat{N} \rangle}_{\text{ideales Gasgesetz}} = -pV, \quad \mu = -k_B T \ln \left(\frac{1}{\langle \hat{N} \rangle} \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i} \right), \quad F = -\langle \hat{N} \rangle k_B T \ln \left(\frac{e}{\langle \hat{N} \rangle} \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i} \right).$$

Für ideale Bose- und Fermi-Gase gilt [Übergang diskret $\sum_p \rightarrow$ kontinuierlich $\frac{gV}{h^3} \int d^3p$, $V = L^3$ - Volumen, g - Entartung, $\lambda_{dB} = \frac{h}{\sqrt{2\pi mk_B T}}$, $D(\varepsilon) = 2\pi\sqrt{2m^3} \frac{gV}{h^3} \sqrt{\varepsilon}$, Fugazität $z = e^{\beta\mu}$ [$|z| < 1$],

$$f_k^{(\mp)} = \frac{\beta^k}{\Gamma(k)} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{k-1}}{e^{-\beta[\mu - \varepsilon]} \mp 1} d\varepsilon = \sum_{n=1}^\infty [\pm 1]^{n-1} \frac{z^n}{n^k}, \text{ wobei } z \frac{d}{dz} f_k^{(\mp)} = f_{k-1}^{(\mp)};$$

$$N = \int_0^\infty D(\varepsilon) \langle \hat{n} \rangle^{(\mp)}(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{gV}{\lambda_{dB}^3} f_{\frac{3}{2}}^{(\mp)}, \quad J = -\frac{2}{3} \int_0^\infty D(\varepsilon) \varepsilon \langle \hat{n} \rangle^{(\mp)}(\varepsilon) d\varepsilon = -k_B T \frac{gV}{\lambda_{dB}^3} f_{\frac{5}{2}}^{(\mp)} = -\frac{2}{3} U.$$

Damit ergibt sich in 2. Näherung eine Korrektur zum klassischen Druck [$n = \frac{N}{V}$]: $p(n) \approx nk_B T [1 \mp \frac{\lambda_{dB}^3}{\sqrt{2}^{\frac{3}{2}}} n]$.

Für ein nichtrelativistisches, kaltes, dichtes, entartetes Fermigas [Fermionen, $T_F > T \rightarrow 0$, n groß] ergibt sich [$a = [\frac{g\pi}{6}]^{\frac{2}{3}}$, Fermi-Energie $\varepsilon_F = \mu$, Fermi-Impuls $p_F = \sqrt{2m\varepsilon_F}$, Fermi-Temperatur $T_F = \frac{\varepsilon_F}{k_B}$]:

$$\varepsilon_F = \frac{h^2}{8ma} n^{\frac{2}{3}}, \quad p_F = \frac{h}{2\sqrt{a}} n^{\frac{1}{3}}, \quad T_F = \frac{h^2}{8k_B ma} n^{\frac{2}{3}} = \left[\frac{3\sqrt{\pi}}{4g} \lambda_{dB}^3 n \right]^{\frac{2}{3}} T, \quad \text{Entartungsdruck } p = \frac{h^2}{20ma} n^{\frac{5}{3}}.$$

Über eine sommerfeldsche Reihendarstellung und Entwicklung in niedrigen Ordnungen sieht man [$l^3 = \frac{\Gamma(\frac{5}{2})}{g} \lambda_{dB}^3$]:

$$U \approx k_B T N \left[\frac{3}{5} [l^3 n]^{\frac{5}{3}} + \frac{\pi^2}{4} \frac{1}{[l^3 n]^{\frac{2}{3}}} - \frac{3\pi^4}{80} \frac{1}{[l^3 n]^2} \right] \propto \text{const.}(T), \quad S \approx k_B \frac{V}{l^3} \left[\frac{\mu}{k_B T} \right]^{\frac{1}{2}} \left[\frac{\pi^2}{2} - \frac{7\pi^4}{240} \left[\frac{\mu}{k_B T} \right]^2 \right] \propto T, \\ C_V = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{V,N} \propto T.$$

Für ein nichtrelativistisches, kaltes, dichtes, entartetes Bosegas [Bosonen, $\mu < 0$, $\varepsilon_i \geq 0$] ist für niedrige Temperaturen das chemische Potential μ so klein, dass $\langle \hat{n}_i \rangle$ für $\varepsilon_0 = 0$ „divergiert“ \Rightarrow

$$n = n_0 + n_g = \overbrace{\frac{1}{V} \frac{g}{e^{-\beta\mu} - 1}}^{\text{mit } \varepsilon_0=0} + \overbrace{\frac{g}{\lambda_{dB}^3} f_{\frac{3}{2}}^{(-)}}^{\text{mit } \varepsilon_i > 0, i > 0}, \quad \text{wobei } n_g \leq \frac{g}{\lambda_{dB}^3} \zeta_R\left(\frac{3}{2}\right) = n_{g_{\max}}.$$

Für $T < T_C = \frac{h^2}{2\pi m k_B} \left[\frac{n}{g \zeta_R(\frac{3}{2})} \right]^{\frac{2}{3}}$ ist dann $n_g \approx n_{g_{\max}}$ und n_0 nicht verschwindend [$\rightarrow N_0$ groß!] und somit sind makroskopisch viele Teilchen im Grundzustand kondensiert [„Bose-Einstein-Kondensation“].

Für $T > T_C$ ist $n \approx n_g$ und $n_0 \approx 0$ [\rightarrow normales Gasverhalten; ähnlich Fermionen].

$\zeta_R\left(\frac{3}{2}\right) \approx 2,612\,375$
$\zeta_R\left(\frac{5}{2}\right) \approx 1,341\,487$
$\zeta_R(3) \approx 1,202\,057$
$\zeta_R(4) \approx 1,082\,323$

Zusammenfassend also:

$$N = \underbrace{\frac{gz}{1-z}}_{N_0} + \underbrace{\frac{gV}{\lambda_{dB}^3} f_{\frac{3}{2}}^{(-)}}_{N_g}, \quad J = \underbrace{k_B T \ln(1-z)}_{J_0} - \underbrace{k_B T \frac{gV}{\lambda_{dB}^3} f_{\frac{5}{2}}^{(-)}}_{J_g}, \\ S = - \left. \frac{\partial J}{\partial T} \right|_{V,\mu} = -k_B \underbrace{\left[\frac{\mu}{k_B T} N_0 + \frac{J_0}{k_B T} \right]}_{S_0} + \underbrace{k_B \frac{gV}{\lambda_{dB}^3} \left[\frac{5}{2} f_{\frac{5}{2}}^{(-)} - \frac{\mu}{k_B T} f_{\frac{3}{2}}^{(-)} \right]}_{S_g}$$

$$\Gamma(n+1) = n!, \quad n \in \mathbb{N}$$

Hohlraumstrahlung:

[vgl. QM 1]

Betrachtet man die Photonen als Gas masseloser Teilchen [$\mu = 0$, Photonen sind ihre eigenen Antiteilchen; $g = 2$ durch Polarisationszustände], so sieht man sofort:

$$\varepsilon = |\vec{p}|c = h\nu, \quad D(p) = 4\pi \frac{2V}{h^3} p^2 dp \quad \text{und somit} \quad n(\nu) d\nu = \frac{8\pi}{c^3} \frac{\nu^2}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} d\nu.$$

Durch Integration findet man nun [$\sigma = \frac{k_B^4 \pi^2}{60 h^3 c^2}$, wobei $\zeta_R(4) = \frac{\pi^4}{90}$]:

$$n = \frac{N}{V} = \frac{3}{\pi^2} \zeta_R(3) \left[\frac{k_B T}{hc} \right]^3, \quad F = J = -\frac{4}{3} \frac{\sigma}{c} V T^4, \quad S = \frac{16}{3} \frac{\sigma}{c} V T^3, \quad p = \frac{4}{3} \frac{\sigma}{c} T^4, \quad \rho_{\text{Energie}} = \frac{U}{V} = 4 \frac{\sigma}{c} T^4.$$