

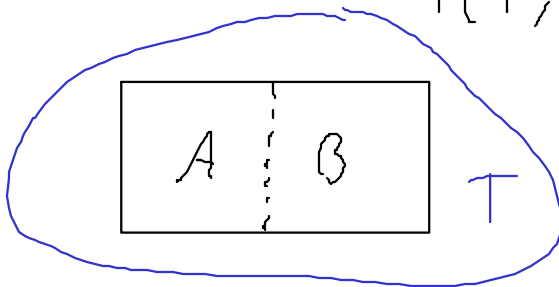
Konjugierte Variable

intensiv	-	extensiv
T		S
P		V
μ		N

bei Legendre - Transform wechselt man zwischen diesen Paaren, z.B.

$$F = U - TS$$

$$F(T, V, N) \leftrightarrow U(S, V, N)$$



Wenn die Temperatur kontrolliert wird (Wärmebad) dann ist $F(T, V, N)$ gut zum rechnen.

Im Gleichgewicht ist F minimal

$$dF = -S dT - p dV + \mu dN = 0$$

$$T_A = T_B = T \Rightarrow dT = 0$$

$$\Rightarrow dF = -p_A dV_A - p_B dV_B + \dots$$

$$\Rightarrow p_A = p_B \quad \mu_A = \mu_B$$

$$F \text{ minimal} \Rightarrow d^2 F > 0$$

$$\Rightarrow \text{quadratische Form} \quad dF \sim d^2 T + \dots + dT dV + \dots$$

in Matrix schreiben

$$A_{ij} dx_i dx_j > 0$$

$$\Rightarrow d^2 F /_{T,N} = - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right) dV^2 > 0$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T,N} < 0$$

Volumen größer
 \Rightarrow Druck kleiner

definiere daher Kompressibilität

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

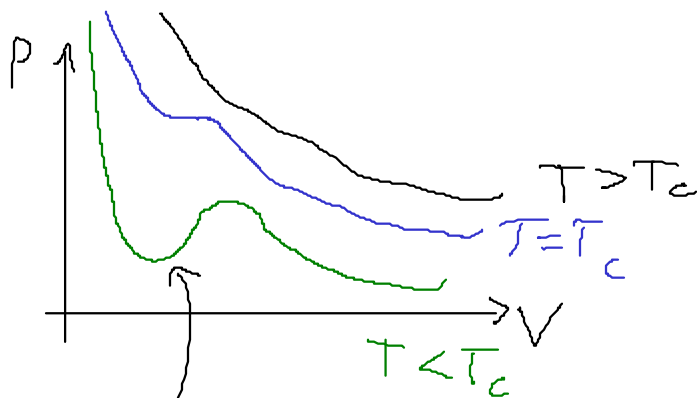
zur Übung

Van - de - Waals - Gas

Zustandsgleichung

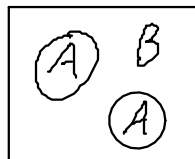
$$\left(P + \frac{N^2}{V^2} a \right) (V - Nb) = N k_B T$$

isotherme



Phasentrennung

aber es gilt noch



$$T_A = T_B$$

$$P_A = P_B$$

$$\mu_A = \mu_B$$

$$F = F_A + F_B$$

(vernachlässigen der Oberflächenenergie)

Euler - Gleichung

$$\Omega = F - \mu N = U - TS - \mu N$$

$$= -PV$$

Euler

andere Seite $\Omega(T, V, \mu) = -VP$

wovon hängt P ab? $P(T, \mu)$

T und μ intensive Größen

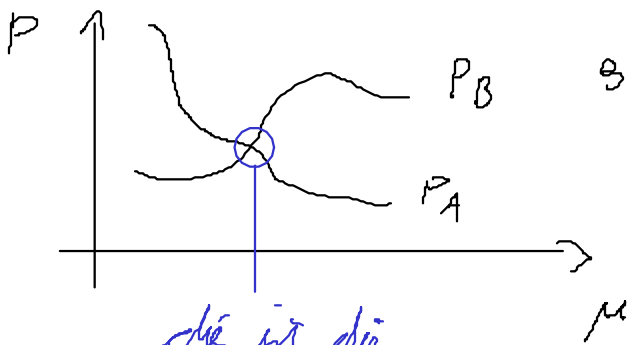
V ist extensiv $\Rightarrow P$ kann nicht von V abhängen

\Rightarrow es gibt eine Beziehung zwischen den drei intensiven Variablen $P(T, \mu) = ?$

in beide Bereiche gilt also

$P_A(T_A, \mu_A)$

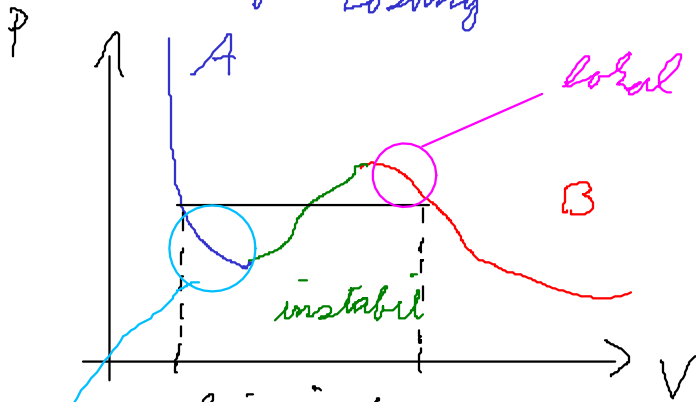
$P_B(T_B, \mu_B)$



so könnte so aussehen

$T_A = T_B = T$

das ist die einzige Lösung



hier ist der gemischte Zustand

lokal stabil, global ist der gemischte Zustand günstiger

Maxwell - Konstruktion

Fläche zwischen Gerade und Kurve ist gleich

Beweis mit $\mu N = F + PV$

\Rightarrow minimieren der Freien Energie auf der Geraden

$$dF = -PdV \quad \text{ein nichtphysikalische Kurve}$$

Statistische Mechanik

- klassische stat. Mechanik (etwas problematisch)
- Quantenmech. stat. Mechanik (einfacher)

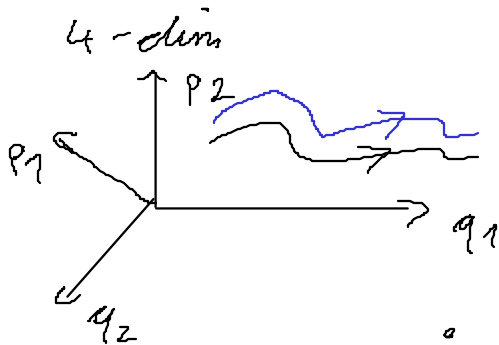
N -Teilchen $(q_1 \dots q_{3N}, p_1 \dots p_{3N}) = \vec{x} = (\vec{q}, \vec{p})$
 v. allg. Koordinaten

$6N$ dimensionaler Raum Γ (Phasenraum)

die Hamilton-Fkt beschreibt die Entwicklung im Phasenraum

$$H(q, p) \quad \dot{p}_j = -\frac{\partial H}{\partial q_j} \quad \dot{q}_j = \frac{\partial H}{\partial p_j}$$

z. B.



2 Trajektorien schneiden sich nie

Phasenraumgeschwindigkeit $\dot{\vec{x}} = (\dot{\vec{q}}, \dot{\vec{p}}) = f(\vec{x})$
 f eindeutig

Energieerhaltung $H(\vec{x}) = E = \text{const}$

evtl. auch $\vec{P}_{tot}, \vec{L}_{tot}$ (bei Gas nicht der Fall)

bei E gegeben \Rightarrow Trajektorie auf $(6N-1)$ dim. Oberfläche

Gibbs - Ensemble / Gesamtheit

bei $N = 10^{23}$ Teilchen ist es nicht möglich, \vec{x} exakt zu bestimmen - nur eine Wahrscheinlichkeit dass das System im \vec{x} ist.

$\Rightarrow \rho(\vec{x}, t)$ Wahrscheinlichkeitsdichte

$$\rho d^3x = \int d^{3N} q d^{3N} p C_N$$

Wahrscheinlichkeit, das System in d^3x -Volumen zu finden

Wahrscheinlichkeitsdichte normiert

$$1 = \int \rho(\vec{x}, t) d^3x$$

$$d^3x = d^{3N} q d^{3N} p \quad (\text{dimensionen Wirkung})$$

$$\Rightarrow \text{dimensionslos } x \quad d^3x = C_N d^{3N} q d^{3N} p$$

$$(\text{QM: } C_N = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}})$$