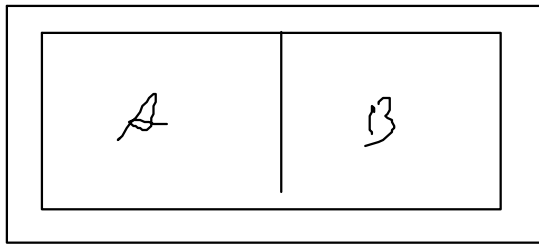


# Stabilität



| intensiv | extensiv |
|----------|----------|
| T        | S        |
| P        | V        |
| $\mu$    | N        |

$$N_A + N_B = N = \text{const}$$

$$U_A + U_B = \text{const}$$

$$V_A + V_B = V = \text{const}$$

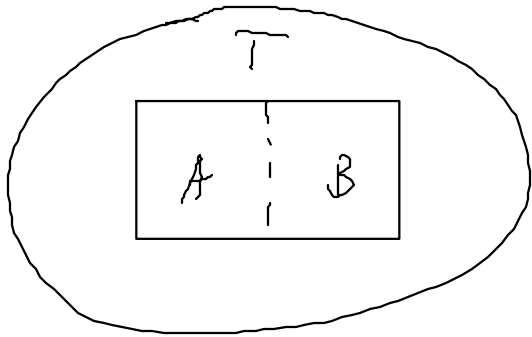
$$S = S_A + S_B$$

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN, dF = -SdT - PdV + \mu dN$$

(Konjugiert Paare)

$$F = U - TS \quad (\text{freie Energie})$$

- Wärmebad mit T



$$F = F(T, V, N) \quad F \text{ ist minimal}$$

$$dF = 0$$

$$T_A = T_B = T$$

$$dF = -P_A dV_A - P_B dV_B + \dots \Rightarrow P_A = P_B$$

$$d^2 F > 0 \Leftrightarrow \text{Minimum}$$

$$A_{ij} dx_i dx_j > 0 \quad (\text{Rahixelemente})$$

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

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

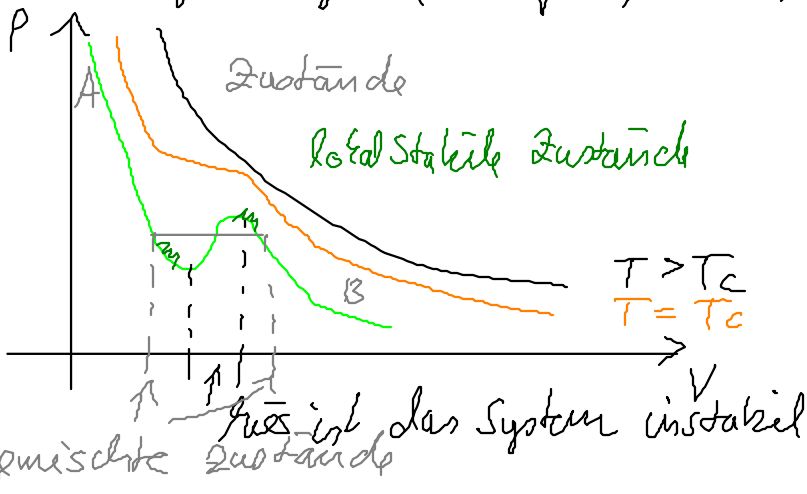
Stabilitätsbedingungen

- Kompressibilität  $\chi_T$  bei T-const

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

Van-der-Waals-Gas (reales Gas)

$$\text{Zustandsgleichung: } \left( P + \frac{N^2}{V^2} a \right) (V - Nb) = N k_B T \quad (a, b \text{ VW-Parameter})$$



Phasentrennung:

Gas teilt sich auf in zwei Phasen

$$\text{mit } T_A = T_B, P_A = P_B, \mu_A = \mu_B$$

$$F = F_A + F_B$$

(ohne freie Energie)

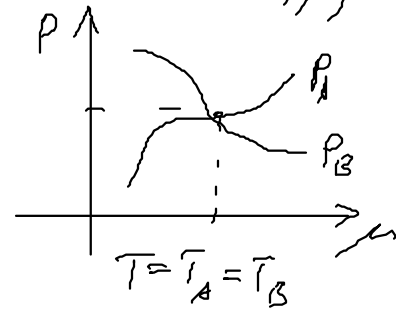
$$\text{Es gibt } P_A(T_A, \mu_A), P_B(T_B, \mu_B)$$

**Eulergleichung**  $\Omega = F - \mu N = U - TS - \mu N = -PV = \Omega(T, V, \mu)$

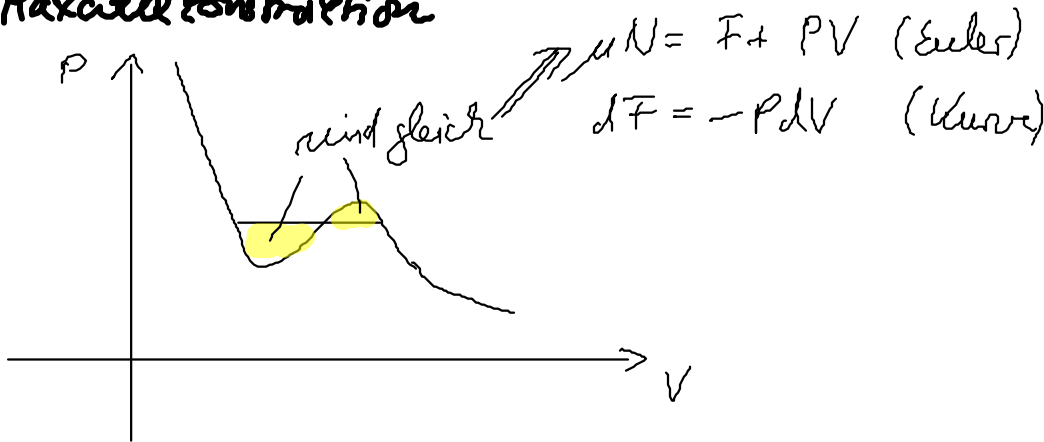
mit  $P(T, \mu)$

Es gibt eine Beziehung  $P(T, \mu) = ?$

Es gibt eine bestimmte Lösung für  $P_A = P_B$



## Maxwellkonstruktion



## Statistische Mechanik

- Klassische stat. Mechanik
- Quantenmechanische stat. Mechanik (einfacher)

## Klassische stat. Mechanik

•  $N$ -Teilchen mit  $(q_1 \dots q_{3N}, p_1 \dots p_{3N}) = \vec{x} = \begin{pmatrix} \vec{q} \\ \vec{p} \end{pmatrix}$

Verallgemeinerte Koordinaten

•  $6N$ -dimensionaler Phasenraum  $\Gamma$

• Lagrangefunktion  $L(q, \dot{q})$ , Hamilton  $H(q, p)$

(im Impulsraum)

(im Phasenraum)

BGL:  $\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}$      $\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}$

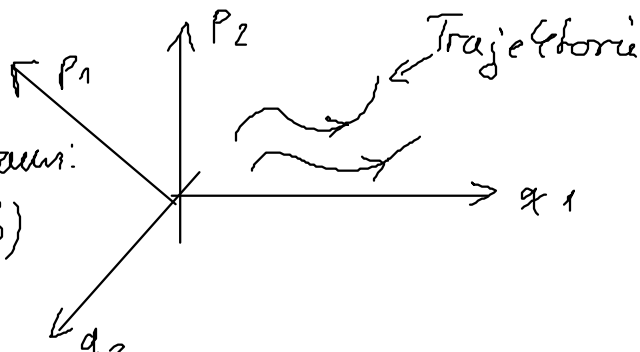
• Beispiel: 4-dim Phasenraum:

Phasenraumgeschw.  $\dot{\vec{x}} = \begin{pmatrix} \dot{q} \\ \dot{p} \end{pmatrix}$

$\dot{\vec{x}} = f(\vec{x})$  Eindeutige Fkt

$\Rightarrow$  folgt aus BGL

$\Rightarrow$  Trajektorien lassen sich nicht nicht



Energieerhaltungssatz  $H(\vec{x}) = E = \text{const}$   $\frac{d}{dt} H = 0 \Rightarrow$  Oberfläche  $\Omega_t$  mit  $(N-1)$  Dimensionen

• weitere mögliche Erhaltungsgrößen:  $\vec{p}, \vec{L}, \dots$

## Gibbs-Ensemble

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

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

↳ Wahrscheinlichkeit das System im Volumen  $d\vec{x}$  zur Zeit  $t$  zu finden

Normierung:  $\int d\vec{x} \rho(\vec{x}, t) = 1$   $C_N = \frac{1}{(2\pi h)^{3N}}$