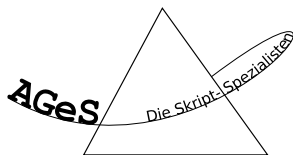


Thermodynamik und Statistische Physik

(Kompendium)

Herausgegeben von



Jeffrey Kelling
Felix Lemke
Stefan Majewsky

Stand: 14. Februar 2009

Inhaltsverzeichnis

Statistische Operatoren	3
Zustände	
Darstellung und Eigenschaften	
Zusammenhang mit Observablen	
Zeitverhalten eines Systems	
Klassische Mechanik	
Statistische Ensembles	4
Generalisiertes kanonisches Ensemble	
Mikrokanonisches Ensemble	
Kanonisches Ensemble	
Großkanonisches Ensemble	
Überführung von Quanten- in klassische Mechanik	
Thermodynamik	5
Grundbegriffe	
Hauptsätze	
Wichtige Folgerungen	
Ideales Gas	
Thermodynamische Potentiale	6
Entropie $S(E, V, N)$	
Freie Energie $F(T, V, N) = E - T \cdot S$	
Enthalpie $H(S, p, N) = E + p \cdot V$	
Freie Enthalpie $G(T, p, N) = E - T \cdot S + p \cdot V$	
Gibbssche freie Energie $J(T, V, \mu) = E - T \cdot S - \mu \cdot N$	
Zusammenhang mit Ensembles	

Zustände

- reiner Zustand: Hilbertraumvektor $|\psi\rangle$ mit $\langle\psi|\psi\rangle = 1$
- gemischter Zustand: definiert durch P_1, \dots, P_n und $|\psi_1\rangle, \dots, |\psi_n\rangle$ gemäß:

$$\forall \mathcal{A} : \langle \mathcal{A} \rangle = \sum_r P_r \cdot \langle \psi_r | \mathcal{A} | \psi_r \rangle \quad \text{und} \quad \forall r : \langle \psi_r | \psi_r \rangle = 1$$

Darstellung und Eigenschaften

- Dichteoperator eines reinen Zustandes: $\varrho = |\psi\rangle\langle\psi|$
- Dichteoperator eines gemischten Zustandes: $\varrho = \sum_r P_r \cdot |\psi_r\rangle\langle\psi_r|$
- Eigenschaften: Hermitizität, Positivität, Projektion (für reine Zustände)
Sei $\{|\varphi_i\rangle\}$ eine Orthonormalbasis des Hilbertraumes.
- Matrixdarstellung: $\varrho = \sum_{i,k} \varrho_{ik} \cdot |\varphi_i\rangle\langle\varphi_k|$ mit $\varrho_{ik} \equiv \langle\varphi_i|\varrho|\varphi_k\rangle$
- Spur des Dichteoperators: $1 = \text{Sp}(\varrho) = \sum_i \langle\varphi_i|\varrho|\varphi_i\rangle$
- Zusammenhang mit Ensembles: Mikrozustände sind Eigenzustände, Wahrscheinlichkeiten sind Eigenwerte

Zusammenhang mit Observablen

Sei $\{|\varphi_i\rangle\}$ eine Orthonormalbasis des Hilbertraumes.

- Erwartungswert einer Observablen: $\langle \mathcal{A} \rangle = \text{Sp}(\varrho \cdot \mathcal{A}) = \sum_i \langle\varphi_i|\varrho\mathcal{A}|\varphi_i\rangle$

Sei $\{|\varphi_i\rangle\}$ die Basis der Eigenzustände der Observablen \mathcal{A} .

- Messwahrscheinlichkeit des Eigenwertes a_i für \mathcal{A} : $w_i = \sum_r P_r \cdot |\langle\varphi_i|\psi_r\rangle|^2$
- Entropie: $S = -k \cdot \langle \ln \varrho \rangle$

Zeitverhalten eines Systems

- partielle Zeitableitung: $\frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle = \frac{1}{i\hbar} \cdot \hat{H} |\psi\rangle$ und $\frac{\partial}{\partial t} \langle\psi| = -\frac{1}{i\hbar} \cdot \langle\psi| \hat{H}$
- totale Zeitableitung: $\frac{d}{dt} \langle\varphi|\mathcal{A}|\psi\rangle = \langle\varphi|\dot{\mathcal{A}}|\psi\rangle$ mit $\dot{\mathcal{A}} \equiv \frac{d}{dt} \mathcal{A} = \frac{\partial}{\partial t} \mathcal{A} + \frac{1}{i\hbar} \cdot [\mathcal{A}, \hat{H}]$
- Erwartungswert: $\frac{d}{dt} \langle \mathcal{A} \rangle = \langle \dot{\mathcal{A}} \rangle$
- statistischer Operator: $\frac{d}{dt} \varrho = 0$ und in Matrixdarstellung $\varrho_{ik}(t) = \exp\left[\frac{1}{i\hbar} \cdot (E_i - E_k)t\right] \cdot \varrho_{ik}(t=0)$
- Gleichgewichtszustand: $\frac{\partial}{\partial t} \varrho = 0$, somit $[\varrho, \hat{H}] = 0$ (somit haben ϱ und \hat{H} dieselben Eigenzustände!)
- Die Entropie ist im Gleichgewichtszustand immer maximal.

Klassische Mechanik

- statistischer Operator: Wahrscheinlichkeitsdichte im Phasenraum
- Eigenschaften: $\varrho \geq 0$, $\int \varrho \, d\Gamma = 1$
- Erwartungswerte: $\bar{A} = \int A(q, p) \cdot \varrho(q, p) \, d\Gamma$
- Entropie: $S = -k \cdot \overline{\tau \cdot \ln \varrho}$
- Zeitentwicklung: $\frac{d}{dt} A = \frac{\partial}{\partial t} A + \{A, H\}$, speziell $\frac{d}{dt} \varrho = 0$
- Gleichgewichtszustand: $\frac{\partial}{\partial t} \varrho = 0$, somit $\{\varrho, H\} = 0$
- Die Entropie ist im Gleichgewichtszustand immer maximal.

Die Verwendung dieses Kompodiums für Klausuren und andere Prüfungen ist nicht gestattet.

Generalisiertes kanonisches Ensemble

- Kopplung des Dichteoperators an variable Observablen: $[\varrho, \mathcal{A}^i] = [\mathcal{A}^k, \mathcal{A}^i] = 0$
- Zustandssumme: $Z = \text{Sp} e^{-\sum_i \mu_i \cdot \mathcal{A}^i}$
- Gibbsfaktor $\frac{1}{N!}$ in Zustandssumme beachtet Ununterscheidbarkeit (Pauli-Prinzip)
- Darstellung des Dichteoperators: $\varrho = e^{-\sum_i \mu_i \cdot \mathcal{A}^i} / Z$
- Mittelwerte der Observablen: $\langle \mathcal{A}^k \rangle = -\frac{\partial}{\partial \mu_k} \ln Z(\mu_i) = \text{const.}$
- Schwankung der Observablen: $(\Delta A)^2 = -\frac{\partial}{\partial \mu_k} \langle \mathcal{A}^k \rangle = \frac{\partial^2}{\partial \mu_k^2} \ln Z(\mu_k)$
- Entropie: $S = k_B \cdot [\ln Z + \sum_i \mu_i \cdot \langle \mathcal{A}^i \rangle]$ mit $k_B \cdot \mu_i = \frac{\partial S}{\partial \langle \mathcal{A}^i \rangle}$

Mikrokanonisches Ensemble

- keine variablen Observablen, keine Lagrange-Parameter
- Zustandssumme: $\Omega(E, V, N) = \sum_r 1$
- Wahrscheinlichkeit eines Mikrozustandes: $P_r = 1/\Omega$

Kanonisches Ensemble

- variable Observablen: Energie $\mathcal{A}^1 = \hat{H}$
- Lagrange-Parameter: $\mu_1 \equiv \beta = 1/k_B T$
- Zustandssumme: $Z(\beta, V, N) = \sum_r e^{-\beta \cdot E_r}$
- Wahrscheinlichkeit eines Mikrozustandes: $P_r = e^{-\beta \cdot E_r} / Z$

Großkanonisches Ensemble

- variable Observablen: Energie $\mathcal{A}^1 = \hat{H}$ und Teilchenzahl $\mathcal{A}^2 = N$
- Lagrange-Parameter: $\mu_1 \equiv \beta = 1/k_B T$ und $\mu_2 \equiv -\beta \cdot \mu$
- Zustandssumme: $Y(\beta, V, \mu) = \sum_r e^{-\beta \cdot (E_r - \mu \cdot N)}$
- Wahrscheinlichkeit eines Mikrozustandes: $P_r = e^{-\beta \cdot (E_r - \mu \cdot N)} / Y$
- Zusammenhang mit kanonischem Ensemble: $Y(\beta, V, \mu) = \sum_{N'=0}^{\infty} z^{N'} \cdot Z(\beta, V, N')$ mit Fugazität $z = e^{\beta \cdot \mu}$

Überführung von Quanten- in klassische Mechanik

- Mikrozustände sind Punkte (q, p) im Phasenraumvolumen Γ
- Übergang: Summen zu Integration ($\sum_r \rightarrow \int \frac{d\Gamma}{\tau}$), Operatoren zu Größen (z.B. $E_r, \hat{H} \rightarrow H$)
- Planckzelle für unterscheidbare Teilchen: $\tau = h^f$ (f Freiheitsgrade)
- Planckzelle für ununterscheidbare Teilchen: $\tau = h^f \cdot N!$ (f Freiheitsgrade, N Teilchen)
- Bsp. kanonische Zustandssumme: $Z = \frac{1}{\tau} \cdot \int d\Gamma e^{-\beta \cdot H}$

Grundbegriffe

- Systeme: offen (Austausch von Arbeit, Wärme, Teilchen), geschlossen (kein Teilchenaustausch), adiabatisch/isoliert (auch kein Wärmeaustausch), abgeschlossen (gar kein Austausch)
- Zustände: Gleichgewicht (intensive Zustandsgrößen raumzeitlich konstant), Ungleichgewicht
- Zustandsänderungen: reversibel/quasistatisch, irreversibel

Hauptsätze

0. Existenz einer intensiven Zustandsgröße T , deren Gleichheit das thermische Gleichgewicht zweier Systeme definiert
1. Existenz einer extensiven Zustandsgröße U , deren Änderung nur von außen – durch Austausch von Arbeit oder Wärme – hervorgerufen wird ($dE = \delta A + \delta Q$)
2. Existenz einer extensiven Zustandsgröße S , die sich bei reversiblen Zustandsänderung nur aufgrund der Wärmemenge ändert, ansonsten grundsätzlich zunimmt ($dS \geq \delta Q/T$)
3. Entropie nähert sich – unabhängig von anderen Zustandsparametern – ihrem kleinstmöglichen Wert am absoluten Temperaturnullpunkt ($S(T \rightarrow 0) = 0$)

Wichtige Folgerungen

- Differential der Energie: $dE = T \cdot dS - p \cdot dV + \mu \cdot dN$
- Zustandsgleichungen: $T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,N}$ und $p = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,N}$ und $\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S,V}$
- Eulergleichung: $E = T \cdot S - p \cdot V + \mu \cdot N$
- Gibbs-Duham-Relation: $0 = S \cdot dT - V \cdot dp + N \cdot d\mu$
- Maxwellrelationen: $-\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N}$ und $\left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,V}$ und $\left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{S,N} = -\left(\frac{\partial p}{\partial N}\right)_{S,V}$
- Wärmekapazität: $C_v = \left(T \cdot \frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$ und $C_p = \left(T \cdot \frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$

Ideales Gas

Das System sei abgeschlossen ($dN = 0$).

- Wärmekapazität: $C_v = \frac{3}{2} \cdot Nk$ und $C_p = \frac{5}{2} \cdot Nk$ und $C_p - C_v = Nk$
- Adiabatenexponent: $\kappa = \frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3}$
- Adiabatengleichungen: $p \cdot V^\kappa = \text{const.}$ und $T \cdot V^{\kappa-1} = \text{const.}$ und $p \cdot T^{\kappa-1} = \text{const.}$

Entropie $S(E, V, N)$

- Differential: $dS = \frac{1}{T} \cdot dE + \frac{p}{T} \cdot dV - \frac{\mu}{T} \cdot dN$
- Eulergleichung: $S = \frac{E}{T} + \frac{p \cdot V}{T} - \frac{\mu \cdot N}{T}$

Freie Energie $F(T, V, N) = E - T \cdot S$

- Differential: $dF = -S \cdot dT - p \cdot dV + \mu \cdot dN$
- Eulergleichung: $F = -p \cdot V + \mu \cdot N$
- Maxwellrelationen: $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N}$ und $\left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,N} = -\left(\frac{\partial p}{\partial N}\right)_{T,V}$ und $-\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,N}$

Enthalpie $H(S, p, N) = E + p \cdot V$

- Differential: $dH = T \cdot dS + V \cdot dp + \mu \cdot dN$
- Eulergleichung: $H = T \cdot S + \mu \cdot N$
- Maxwellrelationen: $\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{p,N} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{S,N}$ und $\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_{S,N} = \left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{S,p}$ und $\left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,p} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{p,N}$

Freie Enthalpie $G(T, p, N) = E - T \cdot S + p \cdot V$

- Differential: $dG = -S \cdot dT + V \cdot dp + \mu \cdot dN$
- Eulergleichung: $G = \mu \cdot N$
- Maxwellrelationen: $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N} = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,N}$ und $\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{T,p}$ und $-\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{p,N}$

Gibbssche freie Energie $J(T, V, \mu) = E - T \cdot S - \mu \cdot N$

- Differential: $dJ = -S \cdot dT - p \cdot dV - N \cdot d\mu$
- Eulergleichung: $J = -p \cdot V$
- Maxwellrelationen: $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,\mu} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,\mu}$ und $\left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_{T,\mu} = \left(\frac{\partial p}{\partial \mu}\right)_{T,V}$ und $\left(\frac{\partial S}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{V,\mu}$

Zusammenhang mit Ensembles

- mikrokanonisches Ensemble: $S(E, V, N) = k \cdot \ln \Omega(E, V, N)$
- kanonisches Ensemble: $F(T, V, N) = -kT \cdot \ln Z(T, V, N)$
- großkanonisches Ensemble: $J(T, V, \mu) = -kT \cdot \ln Y(T, V, \mu)$