

Notizen zur statistischen Physik

Kim Boström

1 Begriffe der Thermodynamik

- **System:** Gedanklich und im Prinzip operativ abtrennbarer Teil der Welt. Physik ist das Studium der Eigenschaften von Systemen.
- **Umgebung:** Alle mit dem zu untersuchenden System in Wechselwirkung stehenden Systeme, über die bis auf wirklich relevante Eigenschaften meist nur sehr wenig bekannt ist.

Systeme werden charakterisiert durch folgende Attribute:

- **Geschlossenes System:** Kein Austausch von Materie mit der Umgebung
- **Abgeschlossenes System:** Kein Austausch von Energie und Materie mit der Umgebung
- **Offenes System:** Austausch von Materie oder Energie mit der Umgebung

Nach Ablauf der **Relaxationszeit** geht ein abgeschlossenes System in einen **Gleichgewichtszustand** über.

Ein System im Nichtgleichgewichtszustand kann oft in kleine, aber immer noch makroskopische Teilsysteme zerlegt werden, die sich in guter Näherung in einem Gleichgewichtszustand befinden. Solch ein Nichtgleichgewichtszustand heißt **lokaler Gleichgewichtszustand**.

Thermodynamik ist die Physik von Systemen im lokalen Gleichgewichtszustand.

2 Temperatur

Thermodynamik		
Zusammenhang	Erklärung	Qualität
0. Hauptsatz	Definition der <i>empirischen Temperatur</i> ϑ als intensive Zustandsgröße. Diese induziert eine Äquivalenzrelation: Systeme sind genau dann äquivalent, wenn sie (im th-dyn. Gl.gew.) dieselbe Temperatur haben. Die Äquivalenzklassen lassen sich durch ϑ anordnen.	Anordnungsparameter, Eigenschaft des Systems
2. Hauptsatz	Definition der <i>absoluten Temperatur</i> T , so daß $dS = \frac{1}{T}\delta Q$ exaktes Differential ist.	Integrierender Faktor, Eigenschaft des Systems

Statistische Physik		
Zusammenhang	Erklärung	Qualität
Mikrokanonisches Ensemble	T ist Observable und kann aus den gegebenen Zustandsvariablen E und N bestimmt werden: $\beta \equiv \frac{1}{kT} = \frac{\partial}{\partial E} \ln \Omega(E, N)$	Observable, Eigenschaft des Systems
Kanonisches Ensemble	T ist vorgegebene Zustandsvariable, aus der (zusammen mit N) der Erwartungswert der Energie bestimmt werden kann: $\langle H \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(\beta, N)$	Vorgegebener Parameter, Eigenschaft der Umgebung

3 Thermodynamische Ensembles auf einen Blick

mikrokanonisch (E,V,N) bzw. (S,V,N) - System

Thd. Potential	E	innere Energie
Fundamentalform	$dE = TdS - pdV + \mu dN$	
Verteilung	$\rho(x) = \frac{1}{\Omega} \delta_{\Delta}(E - H(x))$	
Zustandssumme	$\Omega = \int Dx \delta_{\Delta}(E - H(x)) = e^{\frac{1}{k}S}$	

kanonisch (T,V,N) - System

Thd. Potential	$F = E - TS$	freie Energie
Fundamentalform	$dF = -SdT - pdV + \mu dN$	
Verteilung	$\rho(x) = \frac{1}{Z} e^{-\beta H(x)}$	
Zustandssumme	$Z = \int Dx e^{-\beta H(x)} = e^{-\beta F}$	
Legendre-Trafo	aus mikrokanonisch durch $S \mapsto T$	

großkanonisch (T,V, μ) - System

Thd. Potential	$K = F - \mu N$
Fundamentalform	$dK = -SdT - pdV - Nd\mu$
Verteilung	$\rho(x) = \frac{1}{Y} e^{-\beta(H(x) - \mu N)}$
Zustandssumme	$Y = \sum_{N=0}^{\infty} \int Dx e^{-\beta(H(x) - \mu N)} = e^{-\beta K}$
Legendre-Trafo	aus kanonisch durch $N \mapsto \mu$

mikrokanonisch harmonisch (S,p,N) - System

Thd. Potential	$H = E + pV$	(innere) Enthalpie
Fundamentalform	$dH = TdS + Vdp + \mu dN$	
Legendre-Trafo	aus mikrokanonisch durch $V \mapsto p$	

kanonisch harmonisch (T,p,N) - System

Thd. Potential	$G = F + pV$	freie Enthalpie
Fundamentalform	$dG = -SdT + Vdp + \mu dN$	
Legendre-Trafo	aus kanonisch durch $V \mapsto p$	

großkanonisch harmonisch (allg. kanonisch) (T,p, μ) - System

Thd. Potential	$\tilde{K} = K + pV$
Fundamentalform	$d\tilde{K} = -SdT + Vdp - Nd\mu$
Legendre-Trafo	aus großkanonisch durch $V \mapsto p$

$$x := (\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N, \mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N) \quad Dx := d^{3N}p d^{3N}q$$

$$\delta_{\Delta}(z) := \begin{cases} 1 & ; z \in [0, \Delta] \\ 0 & ; \text{sonst} \end{cases} \quad \beta = \frac{1}{kT}$$

4 Wichtige Gleichungen

Allgemein

$$dU = TdS - pdV + \mu dN$$

$$c_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V$$

$$c_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

$$c_V dT = TdS = \delta Q$$

$$\gamma := \frac{c_p}{c_V}$$

Ideales Gas

$$U = \frac{f}{2} NkT$$

$$S = Nk \ln \left(\frac{V}{N} T^{f/2} \right) + S_0$$

$$pV = NkT$$

$$c_V = \frac{f}{2} Nk$$

$$c_p - c_V = Nk$$

$$pV^\gamma = \text{const}$$

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}$$

5 Das Guggenheim-Quadrat

Thermodynamische Potentiale, z.B.

$$U = U(S, V)$$

$$F = F(V, T)$$

Potential-Ableitungen, z.B.

$$\frac{\partial F}{\partial T} = -S$$

$$\frac{\partial U}{\partial S} = T$$

Maxwell-Relationen, z.B.

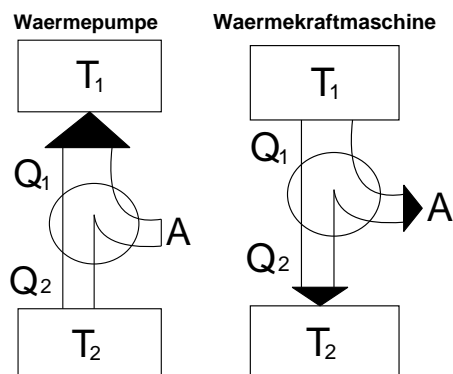
$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

-		+
S	U	V
H		F
p	G	T

SUV Hilft Fysikern bei Großen Taten

6 Wärmemaschinen



$$Q_1 + Q_2 = A$$

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$$

$$\eta_{WK} = \frac{A}{|Q_1|} \leq \frac{|T_1 - T_2|}{T_1}$$

$$\eta_{WP} = \frac{|Q_1|}{A} \leq \frac{T_1}{|T_1 - T_2|}$$

$$\eta_{KS} = \frac{|Q_2|}{A} \leq \frac{T_2}{|T_1 - T_2|}$$

Das Gleichheitszeichen gilt für reversible Carnot-Maschinen.

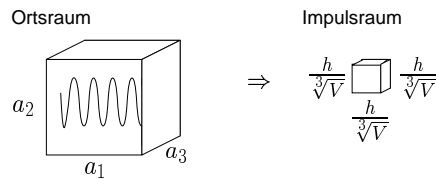
7 Übergang QM → Klassik

Ort sei auf V beschränkt \Rightarrow Impuls ist *gequantelt*.

$$\mathbf{x} \in V \Rightarrow \mathbf{p} = 2\pi\hbar \left(\frac{n_1}{a_1}, \frac{n_2}{a_2}, \frac{n_3}{a_3} \right)$$

\Rightarrow der Impulsraum zerfällt in Quader mit dem Volumen $\Delta_{\mathbf{p}} = \frac{h^3}{V}$.

\Rightarrow in $\Delta_{\mathbf{p}}$ gibt es genau **einen** Impulszustand.



Für Operatorfunktionen $f(Q, P)$, für die o.B.d.A. die Q 's links und die P 's rechts stehen und die innerhalb von $\Delta_{\mathbf{p}}$ nicht wesentlich variieren, läßt sich die Summation über \mathbf{p} in eine Integration verwandeln:

$$\sum_{\mathbf{p}} \Delta_{\mathbf{p}} \rightarrow \int d^3p \quad \Rightarrow \quad \sum_{\mathbf{p}} \rightarrow \frac{1}{\Delta_{\mathbf{p}}} \int d^3p = \frac{V}{h^3} \int d^3p$$

Jede Spur $\text{Tr}\{f(Q, P)\}$ läßt sich also durch ein Integral approximieren. Innerhalb von V sind die Eigenfunktionen von \mathbf{P} normierbar und lauten $\langle \mathbf{q} | \mathbf{p} \rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\frac{1}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{q}}$, also folgt

$$\begin{aligned} \text{Tr}\{f(Q, P)\} &= \sum_{\mathbf{p}} \langle \mathbf{p} | f(Q, P) | \mathbf{p} \rangle \\ &= \sum_{\mathbf{p}} \int_V d^3q \langle \mathbf{p} | \mathbf{q} \rangle \langle \mathbf{q} | f(Q, P) | \mathbf{p} \rangle \\ &= \sum_{\mathbf{p}} \int_V d^3q |\langle \mathbf{p} | \mathbf{q} \rangle|^2 f(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \approx \frac{V}{h^3} \int_V d^3q \int d^3p f(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \frac{1}{V} \end{aligned}$$

Für N Teilchen ist die Wellenfunktion entweder symmetrisch (Bosonen) oder antisymmetrisch (Fermionen). Erwartungswerte von Observablen bleiben daher von Permutationen der Teilchen unbeeinflusst (*Prinzip der Ununterscheidbarkeit*). Da es $N!$ Permutationen gibt, die denselben makroskopischen Zustand bilden, lautet das **Integrationsmaß auf dem klassischen Phasenraum**

$$Dx = \frac{1}{N! h^{3N}} \int d^{3N}q d^{3N}p$$

8 Gibbssches Paradoxon

Ideales Gas als kanonisches Ensemble

$$Z = \int Dx e^{-\beta H(x)} = \frac{1}{N! h^{3N}} \int d^{3N} q d^{3N} p e^{-\beta \sum \frac{p^2}{2m}}$$

$$Z_N = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda_t^3} \right)^N$$

mit $\lambda_t := \frac{h}{\sqrt{2\pi m k T}}$ thermische de Broglie-Wellenlänge

mit der **Stirling-Näherung** $\ln N! \approx N(\ln N - 1) + \frac{1}{2} \ln 2\pi N$ ergibt sich

$$\ln Z_N \approx N \ln \left(\frac{v}{\lambda_t^3} \right), \quad \text{mit } v = \frac{V}{N}$$

Die **freie Energie** pro Teilchen lautet also

$$f = \frac{F}{N} = -\frac{1}{N\beta} \ln Z_N \approx -\frac{1}{N\beta} N \ln \left(\frac{v}{\lambda_t^3} \right) = -kT \ln \left(\frac{V}{N \lambda_t^3} \right)$$

Der Limes $\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{F}{N}$ existiert. Ohne das Prinzip der Ununterscheidbarkeit würde der Faktor $1/N!$ fehlen und damit *die freie Energie pro Teilchen divergieren*. Dieses ohne Quantenmechanik nicht auflösbare Problem nennt man das **Gibbssche Paradoxon**.

9 Das van der Waals-System

Thermische Zustandsgleichung

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = kT,$$

wobei $p = P/N$, $v = V/N$.

Kalorische Zustandsgleichung

$$\frac{E}{N} = \frac{3}{2} kT - \frac{a}{v}.$$

Interpretation

- Der Term b berücksichtigt die abstoßende Wechselwirkung für kleine Abstände in Form eines harten Kerns und entspricht einem effektiven Volumen pro Teilchen.
- v^2 ist eine Korrektur zum Druck, bedingt durch den schwach attraktiven Anteil des Potentials.

Virialentwicklung

Eine kurzreichweitige Wechselwirkung zwischen den Teilchen eines Gases sollte, unabhängig von ihrer Stärke, bei hinreichender Verdünnung vernachlässigbar werden. Die Virialentwicklung ist eine Entwicklung nach Potenzen der Teilchenzahldichte, die diese Vorstellung genauer faßt. Die Virialentwicklung lautet allgemein

$$\frac{pv}{kT} = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{a_n(T)}{v^n}.$$

Die thermische Zustandgleichung des van der Waals-Systems schließt Terme bis zur zweiten Ordnung in dieser Reihe ein.