

# (K)eine Zusammenfassung

Das Folgende ist ein Versuch, die Vorlesungsinhalte kurz zusammenzufassen. Notwendigerweise wird das etwas unvollständig sein und teilweise zusammenhangslos wirken; die Thermodynamik/Statistik ist eben weniger ein Fachgebiet als vielmehr eine Sammlung von Methoden.

## Part I: Klassische Physik

Wir widmen uns der Beschreibung von Systemen, deren Abmessungen makroskopisch gegen die Größe ihrer einzelnen Bestandteile sind, zunächst ohne Beachtung quantenmechanischer Effekte.

### A) Phänomenologische Thermodynamik

makroskopische Variablen: (Auswahl)	U - innere Energie	} extensive Größen
	V - Volumen	
	S - Entropie	
	T - Temperatur	} intensive Größen
	p - Druck	

Prozessgrößen:      W - Arbeit  
                              Q - Wärme

Es gelten die Hauptsätze:

1.  $dU = \delta Q - \delta W$
2.  $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$  (Gleichheit in nicht-dissipativen Fällen)

Aus den beiden Hauptsätzen folgt für Arbeitsdifferentiale der Form  $\delta W = \sum_{i=1}^n a_i dW_i$  die Gibbs'sche Fundamentalgleichung:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{1}{T} \sum_{i=1}^n a_i dW_i .$$

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U}$$

kalorische Zustandsgleichung,  $U = U(T, W_k)$

$$a_i = T \frac{\partial S}{\partial W_i}$$

thermische Zustandsgleichungen,  $a_i = a_i(T, W_k)$

Anhand der Zustandsgleichungen lassen sich Gasmodelle unterscheiden, z.B.

- ideales Gas:  $U = \frac{3}{2} nRT$ ,  $pV = nRT$  ;
- van-der-Waals-Gas:  $(p + \frac{a}{v^2})(v-b) = RT$  ;
- Photonengas:  $U = bVT^4$ ,  $p = \frac{b}{3} T^4$ .

Beachte: Die Zustandsgleichungen sind nicht unabhängig voneinander.

Jede (durch die Zustandsgleichungen erlaubte) Kombination aus Werten der einzelnen Zustandsgrößen bezeichnen wir als Zustand. Zustandsänderungen können idealisiert unterteilt werden in:

- isobar,  $p = \text{const}$  ;
- isochor,  $V = \text{const}$  ;
- isotherm,  $T = \text{const}$  ;
- isentrop,  $S = \text{const}$  ;
- adiabatisch,  $Q = \text{const}$  .

Neben innerer Energie  $U$  und Entropie  $S$  definieren wir via Legendre-Transformation die Potentiale:

$$\text{Enthalpie, } H = U + pV ;$$

$$\text{Freie Energie, } F = U - TS ;$$

$$\text{Freie Enthalpie, } G = H - TS.$$

Wir definieren weiterhin die Wärmekapazitäten,

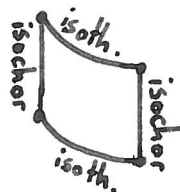
$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V =: nC_V \quad , \quad \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p =: nC_p .$$

Das Durchlaufen verschiedener Zustände mit Rückkehr in den Ausgangszustand wird als Kreisprozess bezeichnet. Verschiedene Beispiele im  $p$ - $V$ -Diagramm:

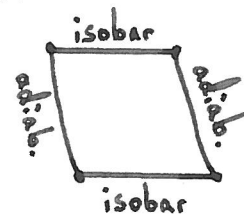
Carnot:



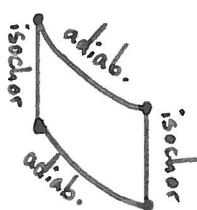
Stirling:



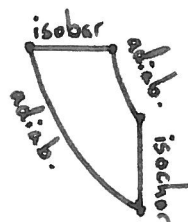
Joule:



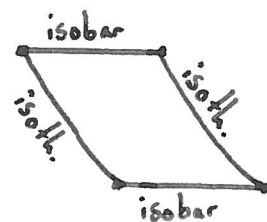
Otto:



Diesel:



Ericson:



Die verrichteten/zu verrichtenden Arbeiten und die aufgenommenen/abgegebenen Wärmen folgen durch Auswertung der beiden Hauptsätze unter Verwendung des Arbeitsdifferentials  $\delta W = p dV$ .

Besteht ein System aus mehreren Komponenten (Teilchensorten, Phasen), führt man chemische Potentiale  $\mu_i$  ein, die das Bestreben eines Teilchenaustausches beschreiben und die einzelnen Teilchenzahlen  $n_i$  als konjugierte Variablen besitzen. Es gilt die Gibbs-Duhem-Relation

$$S dT - V dp + \sum_i n_i d\mu_i = 0.$$

Klassifizierung von Phasenübergängen:

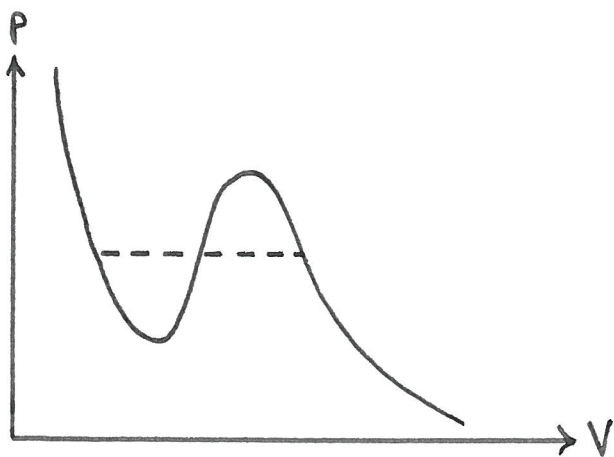
1. Art: Die ersten Ableitungen der freien Enthalpie  $G$  nach  $T$  und  $p$ , also Entropie und Volumen, springen.

2. Art: Die ersten Ableitungen von  $G$  springen nicht.

Für Phasenübergänge 1. Art folgt aus der Gleichgewichtsbedingung  $\delta G \stackrel{!}{=} 0$  die Clausius-Clapeyron-Gleichung

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} = \frac{q_{12}}{T(V_2 - V_1)}.$$

Für Phasenübergänge im van-der-Waals-Gas findet die Maxwell-Konstruktion Anwendung.



mierungs-Prinzip für die freie Energie folgt und nur den konvexen Verlauf zeigt.

Die durchgezogene Linie wird durch die thermische Zustandsgleichung vorhergesagt, während der tatsächliche Verlauf (gestrichelt) aus dem Mini-

## B) Statistische Mechanik

Weniger phänomenologisch ist der Ansatz, Statistik zu betreiben und einen Zugang zu den thermodynamischen Zustandsgrößen über die Zustandssummen zu suchen.

Boltzmann:  $S = k \ln(W)$

W: Anzahl Realisierungsmöglichkeiten

Man setzt die Anzahl W proportional zu dem vom System im Phasenraum eingenommenen Volumen (hier in Abhängigkeit von der Energie E):

$$W = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \text{Vol}(\Gamma_E)$$

Oft genügt als Näherung das Volumen einer dünnen Schale,  $\text{Vol}(\Gamma_E) - \text{Vol}(\Gamma_{E-\epsilon})$ .

## Unterscheidung verschiedener Ensemble:

### • mikrokanonisch

Zustandssumme:  $\Omega(E) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int dp^f dq^f \delta(H(p,q) - E)$

Potential:  $S = k \ln(\Omega)$

### • kanonisch

Zustandssumme:  $Z_\beta = \frac{1}{N! h^{3N}} \int dp^f dq^f e^{-\beta H(p,q)}$

Potential:  $\beta F = -\ln(Z_\beta)$

### • großkanonisch

Zustandssumme:  $Z_{\beta,\mu} = \frac{1}{N! h^{3N}} \sum_{N=0}^{\infty} \int dp^f dq^f e^{-\beta(H(p,q) - \mu N)}$

Potential:  $\beta J = -\ln(Z_{\beta,\mu})$

## Part II: Quantenstatistik

Die Einbeziehung quantenmechanischer Effekte erfordert die Behandlung von Zustandsgemischen, beschrieben durch den Dichteoperator  $\rho$ .

Eigenschaften:  $\text{tr}(\rho) = 1$ ,  $\rho^\dagger = \rho$ ,  $\text{tr}(\rho^2) \leq 1$

Definition:  $\rho = \sum_i p_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i|$

→ Erwartungswerte :  $\langle A \rangle = \text{tr}(A \rho)$

→ Zeitentwicklung :  $i\hbar \dot{\rho} = [H, \rho]$

Für die Zustandssummen gilt :

$$\Omega = \text{tr}[\delta(H-E)] ,$$

$$Z_{\beta} = \text{tr}(e^{-\beta H}) ,$$

$$Z_{\beta, \mu} = \text{tr}(e^{-\beta(H-\mu N)}) .$$

Als ideale Quantengase bezeichnen wir Systeme quantenmechanischer Teilchen ohne Wechselwirkung. Für solche faktorisiert die großkanonische Zustandssumme,

$$Z_{\beta, \mu} = \prod_i z_i , \quad z_i = \sum_n (e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)})^n .$$

Das Konzept der Ununterscheidbarkeit erzwingt die Einteilung der Teilchen in Bosonen (ganzzahliger Spin) und Fermionen (halbzahliger Spin).

Bose-Einstein:

$$z_i = \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}}$$

Fermi-Dirac:

$$z_i = 1 + e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}$$

Den klassischen Grenzfall erhält man für  $e^{\beta\mu} \ll 1$  (große T).

Wird ein hinreichend großes Volumen im Phasenraum eingenommen, kann der thermodynamische Grenzfall (Kontinuums-limes) betrachtet werden. Dabei wird die Diskretisierung aufgehoben,

$$\sum_i \rightarrow \frac{gV}{h^3} \int d^3p, \quad g = 2s+1 \text{ (Spin-Entartung)}.$$

Dann führen alle Ensemble auf die selben Ergebnisse.

Im Grenzfall tiefer Temperaturen (kein thermodynamischer Grenzfall) ...

... nähert sich die Verteilung der Fermionen auf die Energieniveaus einer Stufenfunktion (Stichworte: Fermi-Energie, Fermi-Temperatur, Fermi-Impuls, ...).

... kondensiert das Bose-Gas ( $\mu=0$  bzw.  $z \equiv e^{\beta\mu} = 1$ ).

### Part III: Mathematik

Hier sollen kurz einige wichtige Definitionen und hilfreiche Formeln aufgelistet werden.

• vollständiges Differential:  $dU = \sum_i f_i dx_i$  mit

$$f_i = \frac{\partial U}{\partial x_i}, \quad \frac{\partial f_i}{\partial x_j} = \frac{\partial f_j}{\partial x_i}, \quad \oint dU = 0$$



• Legendre-Transformation:

mathematisch:  $(\mathcal{L}g)(x) := \sup_y (yx - g(y))$

thermodynamisch:  $(\mathcal{L}g)(x) := \inf_y (g(y) - xy)$

} Der Unterschied liegt nur im Vorzeichen.

• Volumen einer d-dimensionalen Kugel (Radius r):

$$V_d = \frac{\pi^{\frac{d}{2}}}{\Gamma(\frac{d}{2}+1)} r^d \quad \text{mit} \quad \Gamma(x) := \int_0^{\infty} dz z^{x-1} e^{-z}$$

• Gauß-Integral:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\alpha x^2 + \beta x + \gamma} = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} e^{\frac{\beta^2}{4\alpha} + \gamma}$$

• Stirling-Näherung: ( $n \gg 1$ )

$$n! \approx \sqrt{2\pi n} n^n e^{-n} \quad \text{bzw.} \quad \ln(n!) \approx n \ln(n) - n$$

• Kombinatorik:

# (Permutationen von n Elementen) =  $n!$

# (Möglichkeiten, n aus m zu wählen) =  $\binom{n}{m}$

# (Möglichkeiten, n Ununterscheidbare auf m zu verteilen) =  $\binom{n+m-1}{m}$

# (Möglichkeiten, n Unterscheidbare auf m zu verteilen) =  $n^m$

• geometrische Reihe:  $\sum_{k=0}^{\infty} q^k = \frac{1}{1-q}$ ,  $\sum_{k=0}^N q^k = \frac{1-q^{N+1}}{1-q}$   
( $|q| < 1$ )

• symplektische Matrix:  $M^T J M = J$  mit  $J = \begin{pmatrix} 0 & \mathbb{1} \\ -\mathbb{1} & 0 \end{pmatrix}$