

# Statistische Mechanik und Thermodynamik

## Prof. Eggert, Sommersemester 2014

Maximilian Kiefer-Emmanouilidis, Philipp Jaeger

15. Juli 2014

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Thermodynamik</b>	<b>2</b>
1.1	Thermodynamik und Allgemeine Definitionen . . . . .	2
1.2	Thermodynamische Größen . . . . .	5
<b>2</b>	<b>Statistische Mechanik</b>	<b>9</b>

# Kapitel 1

## Thermodynamik

### 1.1 Thermodynamik und Allgemeine Definitionen

#### Frage 1

1. Was ist ein Makrozustand und ein Mikrozustand? Was sind Zustandsgrößen?

Makrozustand

- Beschreibt ein System mit vielen Freiheitsgraden durch einige wenige Zustandsvariablen (z.B.  $T, p, V, \dots$ ) viele Teilchen, gemittelte Parameter besteht aus Mikrozuständen mit Wahrscheinlichkeiten.

Mikrozustand:

- Vollständige mikroskopische Beschreibung eines Systems. Punkt im Phasenraum des Systems, Orb- und Geschwindigkeitsvektor pro Teilchen

Zustandsgrößen:

- Sind thermodynamische Variablen, die einen Zustand eindeutig beschreiben (und Umgekehrt) z.B.  $T, p, V, E$  keine Zustandsgrößen sind  $Q, W$ . Zustandsgrößen haben vollständige Differentiale für reversible Prozesse

#### Frage 2

2. Was ist ein vollständiges Differential? Was ist ein integrierender Faktor? In welchem Zusammenhang werden diese Konzepte in der Thermodynamik benötigt (gebe Beispiele)?

Ein Differential  $dA = a(x, y)dx + b(x, y)dy$  ist vollständig, falls eine Funktion  $A(x, y)$  existiert, so dass:

- (i)  $a(x, y) = \left( \frac{\partial A}{\partial x} \right)_y$  und  $b(x, y) = \left( \frac{\partial A}{\partial y} \right)_x$   
 (ii)  $\oint_\gamma dA = 0$   
 (iii)  $\int_a^b dA$  ist wegunabhängig  
 (iv)  $\left( \frac{\partial a}{\partial y} \right)_x = \left( \frac{\partial b}{\partial x} \right)_y$  Integrierender Faktor zu einem unvollständigem Differential  $\partial B$  ist eine Funktion  $g(x, y)$  s.d.  $dA = g(x, y)\partial B$  vollständig ist.  
 $dV = \frac{\delta W}{p} \quad dS = \frac{\delta Q}{T}$  vollständig für reversible Prozesse  $dE = \delta Q + \delta W$

### Frage 3

3. Was besagen der Nullte und der Erste Hauptsatz der Thermodynamik?

Nullter Hauptsatz:

- 2 Systeme sind im thermischen Gleichgewicht, wenn kein Wärmeübertrag bei kontakt stattfindet d.h. sie haben die gleiche Temperatur.  $\rightarrow$  impliziert existenz von Temperatur

Erster Hauptsatz:

- Die Energie ist eine Zustandsgröße, d.h.  $dE = \delta Q + \delta W$  ist vollständig.  $\delta W = -Fdx = -pdV$ .  
 Die Energie bleibt also erhalten.

### Frage 4

4. Was ist eine generalisierte Kraft? Gebe ein Beispiel!

Eine generalisierte Kraft  $F_\alpha$ , konjugiert zu einer Variablen  $\alpha$ , ist definiert durch:

$$F_\alpha = - \left( \frac{\partial E}{\partial \alpha} \right)_{S, \text{andere } \alpha} \quad \text{Druck } p = - \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_S \quad \text{Magnetisierung } m = - \left( \frac{\partial E}{\partial B} \right)_S$$

### Frage 5

5. Wie ist die Entropie in der Thermodynamik definiert? Was sind reversible Prozesse?

Die Entropie ist das Integral des vollständigen Differentials  $dS = \frac{\delta Q}{T}$   
 "vollständig für reversible Prozesse"

Reversibler Prozess:

- Ein reversibler Prozess ist eine Zustandsänderung eines Körpers, der jederzeit wieder umgekehrt ablaufen kann.

- Zeitlich invariant.
- Zu jedem Zeitpunkt im Gleichgewicht ablaufend. Aneinanderreihung von quasistatischen Zuständen (zeitlich umkehrbar)

## Frage 6

6. Was besagt der Zweite Hauptsatz der Thermodynamik?

Zweiter Hauptsatz (nach Clausius Version 1850):

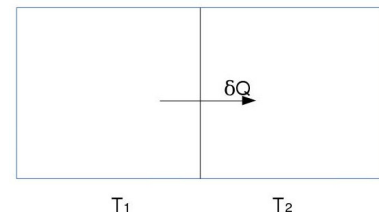
Wärme  $\delta Q$  geht spontan nur von einer höheren zu einer tieferen Temperatur.

$$dS_1 = -\frac{\delta Q}{T_1}$$

$$dS_2 = \frac{\delta Q}{T_2}$$

$$\Delta S = dS_1 + dS_2 = \delta Q \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) > 0$$

→ Entropie erhöht sich →  $\Delta S \geq \int_a^b \frac{\delta Q}{T}$  wobei Gleichgewicht bei reversiblen Prozessen.



## Frage 7

7. Gebe die thermodynamischen Definitionen für die Freie Energie  $F$ , die Enthalpie  $H$ , die Freie Enthalpie  $G$  und das Grosskanonische Potential  $\Phi$  an. Was sind jeweils die entsprechenden Differentiale? Wie können thermodynamische Größen und generalisierte Kräfte mit den thermodynamischen Potentialen berechnet werden?

Freie Energie :  $F(T, V, N) = E - TS$      $dF = -SdT - pdV + \mu dN$

Enthalpie :  $H(S; p, N) = E - TS + pV$      $dH = TdS + Vdp + \mu dN$

Freie Enthalpie :  $G(T; p; N) = E - TS + pV$      $dG = -SdT + Vdp + \mu dN$

Großkanonisches Potential :  $\Phi(T, V, \mu) = F - \mu N$      $d\Phi = -SdT - pdV - Nd\mu$

$$F_\alpha = - \left( \frac{\partial E}{\partial \alpha} \right)_{S, \text{andere } \alpha} \quad a(x, y) = \left( \frac{\partial A}{\partial x} \right)_y \quad b(x, y) = \left( \frac{\partial A}{\partial y} \right)_x$$

## Frage 8

8. Was ist eine Legendre-Transformation?

Legendre Transformation  $H = \vec{p}\vec{q} - L(\vec{q}, \dot{\vec{q}}) = H(p, \vec{q})$   
Eine Legendre Transformation bildet aus einer Funktion  $A(x, y)$  mit  $dA = a(x, y)dx + b(x, y)dy$  eine neue Funktion  $B = A - ax$  mit Differential  $dB = dA - adx - xda = bdy - xda$ . Das Integral ist eine Funktion von  $B(a, y)$ .

## Frage 9

9. Was sind intensive und extensive thermodynamische Variablen? Gebe Beispiele.

Intensive Größen

- Sind unabhängig vom Ausmaß  $\alpha$  des Systems (z.B.  $p, T, B, \mu$ )

Extensive Größen

- sind proportional zum Ausmaß  $\alpha(E, F, G, H, \Phi, m, N, V)$

Wie erkennt man den unterschied? Man nehme zwei identische Systeme und trenne diese mit einer Trennwand. Entfernt man die Wand dann bleiben alle intensive Größen gleich und die extensiven ändern sich.

## Frage 10

10. Was ist die Gibbs-Duhem Relation? Leite sie her! Was besagt die Gibbs-Duhem Relation für die Freie Enthalpie  $G$  und das Grosskanonische Potential  $\Phi$ ?

## 1.2 Thermodynamische Größen

### Frage 11

11. Definiere die Wärmekapazitäten  $C_p$  und  $C_V$ , die Kompressibilität  $\kappa_T$ , den Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  und den Spannungskoeffizienten  $\gamma$  als partielle Ableitungen. Berechne  $\alpha, \gamma, C_p$  und  $C_V$  für ein ideales klassisches Gas.

### Frage 12

12. Leite die Umkehrrelation und die zyklische Relation für partielle Ableitungen her.

### Frage 13

13. Zeige dass der Druck und allgemeine generalisierte Kräfte mit Hilfe einer Ableitung der Entropie berechnet werden können.

### Frage 14

14. Leite einen Ausdruck für den Spannungskoeffizienten  $\gamma$  als Funktion des Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  und der Kompressibilität  $\kappa_T$  her.

### Frage 15

15. Leite die vier Maxwell Relationen her!

### Frage 16

16. Leite einen allgemeinen Ausdruck von physikalischen Parametern für die Differenz zwischen den Wärmekapazitäten  $C_p$  und  $C_V$  her.

### Frage 17

17. Betrachte die Druckabhängigkeit  $p(V)$  für einen adiabatischen Prozess. Leite mit Hilfe geeigneter Relationen einen allgemeinen Ausdruck für  $\left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_S$  her. Was ist die Adiabaten-gleichung unter der Annahme, dass  $\sigma = \frac{C_p \gamma}{C_V \alpha}$  konstant bleibt? Was ist  $\sigma = \frac{C_p \gamma}{C_V \alpha}$  für ein ideales klassisches Gas?

### Frage 18

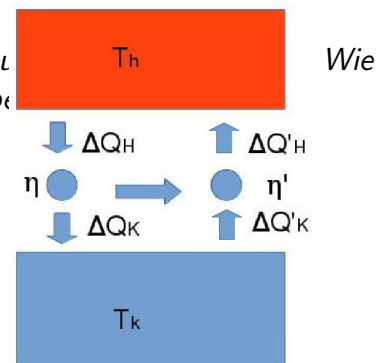
18. Was ist mit dem Begriff reversibler Kreisprozess gemeint? Was ist die praktische Bedeutung?

### Frage 19

19. Wie sind die Wirkungsgrade für Motoren, Kühlmaschinen und Wärmepumpen definiert?

### Frage 20

20. Beweise dass alle reversiblen Kreisprozesse den gleichen Wirkungsgrad haben. Wie kann man dies zu einer thermodynamischen Definition der Temperatur führen?



Behauptung: Alle reversiblen Kreisprozesse haben den gleichen Wirkungsgrad.

Annahme:  $\eta' < \eta$

$$\eta = \frac{|\Delta W|}{|\Delta Q_H|} \quad \eta' = \frac{|\Delta W|}{|\Delta Q'_H|}$$

$$\eta' < \eta \Rightarrow \frac{|\Delta W|}{|\Delta Q'_H|} < \frac{|\Delta W|}{|\Delta Q_H|}$$

$$\Rightarrow |\Delta Q'_H| > |\Delta Q_H|$$

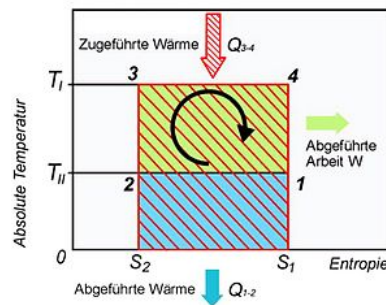
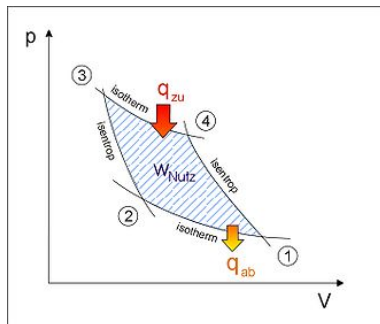
$\Rightarrow$  Wärme wird spontan von kalten zum heißen Reservoir überführt  $\nRightarrow$  Zweiter Hauptsatz.

Wirkungsgrad reversibler Kreisprozesse:

$$\eta = 1 - \frac{T_K}{T_H} \quad \frac{|\Delta Q_H|}{|\Delta Q_K|}$$

## Frage 21

21. Beschreibe den Carnot Kreisprozess und skizziere die dazugehörigen p-V und S-T Diagramme. Berechne den Wirkungsgrad für reversible Kreisprozesse



Carnot

1. isotherme Expansion
2. adiabatische Expansion
3. isotherme Kompression
4. adiabatische Kompression

Nach einem Durchgang gilt  $\Delta E = \Delta W + \Delta Q = 0$

$$\left. \begin{aligned} \Delta Q_H &= \int_1^2 T dS = T_H(S_b - S_a) > 0 \\ \Delta Q_K &= \int_1^2 T dS = T_K(S_a - S_b) > 0 \end{aligned} \right\} \Delta W + \Delta Q_H + \Delta Q_K = 0 \Rightarrow \Delta W = -\Delta Q_H - \Delta Q_K$$

$\Rightarrow$

Arbeit wird Produziert

$$\eta = -\frac{\Delta W}{\Delta Q_H} = \frac{\Delta Q_H + \Delta Q_K}{\Delta Q_H} = \frac{T_H(S_b - S_a) + T_K(S_a - S_b)}{T_H(S_b - S_a)} = \frac{T_H - T_K}{T_H} \frac{(S_b - S_a)}{(S_b - S_a)} = 1 - \frac{T_K}{T_H}$$



**Frage 22**

22. *Beschreibe den Stirling Kreisprozess und skizziere das dazugehörige  $p$ - $V$  Diagramm. Wie könnte man einen realistischen Stirling Motor konstruieren? Beschreibe eine geeignete Kolbenanordnung und die einzelnen Schritte des Motors.*

**Frage 23**

23. *Was sind wichtige Gründe, dass reale Maschinen einen geringeren Wirkungsgrad haben? Wie kann die Entropieproduktion errechnet werden?*

**Frage 24**

24. *Argumentiere, dass für effiziente Prozesse die Temperaturunterschiede beim Überführen von Wärme möglichst klein sein sollten.*

# Kapitel 2

## Statistische Mechanik

Frage 25

25.

Frage 26

26.

Frage 27

27.

Frage 28

28. Was ist eine Wahrscheinlichkeitsverteilung? Wie werden Erwartungswerte allgemein berechnet?

Jeder Mikrozustand hat eine Wahrscheinlichkeit  $P_r$  bzw.  $P(\{\vec{r}, \vec{p}_i\})$

Eine Dichtematrix  $\rho = \sum_r P_r |r\rangle \langle r|$  ist ein Operator, der die Wahrscheinlichkeitsverteilung beschreibt.  $\exists$  Basis  $|r\rangle$  die  $\rho$  diagonalisiert, i.A. nicht diagonale Erwartungswerte einer Größe  $\Omega$  ist durch

$$\langle \Omega \rangle = \int \Omega(\{\vec{r}_i, \vec{p}_i\}) P_i(\{\vec{r}_i, \vec{p}_i\}) d\Gamma$$

$$\langle \Omega \rangle = \text{tr}(\rho \Omega) = \sum_r P_r \langle r | \Omega | r \rangle$$

Fluktuationen:

$$\Delta \Omega = \sqrt{\Delta \Omega^2} = \sqrt{\langle (\Omega - \langle \Omega \rangle)^2 \rangle} = \sqrt{\langle \Omega^2 \rangle - 2\Omega \langle \Omega \rangle + \langle \Omega \rangle^2} = \sqrt{\langle \Omega^2 \rangle - \langle \Omega \rangle^2}$$

$$\Rightarrow \langle \Omega^2 \rangle \geq \langle \Omega \rangle^2$$

Frage 29

29. Was besagt der zentrale Grenzwertsatz?

Der zentrale Grenzwertsatz besagt, dass für  $\Omega = \sum_{i=1}^n y_i$  d.h. eine Summe von sehr vielen Zufallsvariablen  $y_i$  mit beliebiger identischer Verteilung  $P_y(y_i)$  gilt (im Grenzwert  $n \rightarrow \infty$ )

$$P(\Omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Delta\Omega} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{\Delta\Omega - \langle\Omega\rangle^2}{\Delta\Omega}\right)\right) \quad \langle\Omega\rangle = \sum_{i=0}^n \langle y_i \rangle = n \langle y \rangle$$

### **Frage 30**

**30.** Was ist die Definition der Entropie von einer allgemeinen Wahrscheinlichkeitsverteilung?

### **Frage 31**

**31.** Beschreibe das Konzept des Mikrokanonischen Ensembles. Was ist die Wahrscheinlichkeitsverteilung im Mikrokanonischen Ensemble?

### **Frage 32**

**32.** Mit welchem Ausdruck kann die Gesamtzahl der Zustände  $\Omega$  im Mikrokanonischen Ensemble berechnet werden? Was ist die Entropie?

### **Frage 33**

**33.** Wann sind zwei Systeme im energetischen Gleichgewicht im Mikrokanonischen Ensemble? Was bedeutet das für die Entropie?

### **Frage 34**

**34.** Definiere Temperatur im Mikrokanonischen Ensemble. Wie werden generalisierte Kräfte berechnet?

### **Frage 35**

**35.** Was besagen die Stabilitätsbedingungen?

### **Frage 36**

**36.** Leite das Ideale Gasgesetz mit Hilfe des Mikrokanonischen Ensembles her. Zeige, dass die durchschnittliche Energie pro Teilchen  $E=3kT/2$  ist.

### Frage 37

37. Betrachte ein vereinfachtes quantisiertes Modell für ein „Polymer“, wobei die einzelnen Polymerglieder der Länge  $d$  nur nach links oder rechts zeigen können. Berechne die generalisierte Kraft konjugiert zur Länge  $L$  mit Hilfe des Mikrokanonischen Ensembles.

### Frage 38

38. Was versteht man unter dem Loschmidt Paradoxon und dem Zermelo Paradoxon? Beschreibe einen Maxwellschen Dämon.

### Frage 39

39. Beschreibe das Konzept des Kanonischen Ensembles und leite es mit Hilfe des Mikrokanonischen Ensembles her. Was ist die Boltzmann Verteilung?

### Frage 40

40. Was ist die kanonische Zustandssumme? Leite den Erwartungswert der Energie als Ausdruck der Zustandssumme her.

Kanonische Zustandssumme:

$$Z = \sum_r \exp^{-\beta \epsilon_r}$$

Zustandsintegral  $Z = \int d\Gamma \exp^{-\beta H}$

Erwartungswert:  $\langle A_r \rangle = \frac{\sum_r \exp^{-\beta \epsilon_r} A_r}{Z}$

$$\Rightarrow \langle E \rangle = \frac{\sum_r \epsilon_r \exp^{-\beta \epsilon_r}}{Z} = \frac{\sum_r \frac{\partial}{\partial \beta} \exp^{-\beta \epsilon_r}}{Z} = -\frac{\frac{\partial Z}{\partial \beta}}{Z} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

### Frage 41

41. Wie ist die Freie Energie definiert? Wie können Energie, Entropie sowie generalisierte Kräfte (Druck, etc.) als Funktion der Freien Energie berechnet werden?

Freie Energie :  $F = -k_B T \ln Z$

$$E = \frac{\partial(\beta F)}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_\alpha = k_B \ln Z + \frac{E}{T}$$

$$F_\alpha = -\left(\frac{\partial E}{\partial \alpha}\right)_S = -\left(\frac{\partial F}{\partial \alpha}\right)_T \quad p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \quad m = -\left(\frac{\partial F}{\partial B}\right)_T$$

## Frage 42

**42.** *Vergleiche die Konzepte des Kanonischen und des Mikrokanonischen Ensembles in einer Liste: Was ist die jeweilige physikalische Situation? Was ist jeweils die Zustandssumme und das zentrale thermodynamische Potential? Wie werden thermodynamische Größen (gen. Kräfte, Druck, Temperatur, Energie und Entropie) bestimmt? Was sind die Besetzungswahrscheinlichkeiten?*

Mikrokan. Ensemble	Kanonisches Ensemble
Annahme: isoliert, $E = \text{const}$	in thermischen Kontakt, $T = \text{const}$
Zustandsintegral $\Omega = \int d\Gamma \delta(E - H(\{\vec{r}_i, \vec{p}_i\}))$	Zustandsintegral $Z = \int d\Gamma \exp^{-\beta H(\{\vec{r}_i, \vec{p}_i\})}$
zentrales Thermodyn. Potential $S = k_B \ln \Omega$	$F = -k_B T \ln Z$
$P_r = \frac{1}{\Omega}$	$P_r = \frac{\exp^{-\beta \epsilon_r}}{Z}$
$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N}$	$E = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{\partial(\beta F)}{\partial \beta}$
$F_\alpha = T \left( \frac{\partial S}{\partial \alpha} \right)_E$	$F_\alpha = - \left( \frac{\partial F}{\partial \alpha} \right)_T$

## Frage 43

**43.** *Wende die Methoden des Kanonischen Ensembles auf das Ideale Klassische Gas an. Rechne die Erwartungswerte für den Druck, die Energie und die Entropie aus.*

klassisches ideales Gas:

$$Z = \int \prod_{i=1}^N d^3 \vec{r}_i \prod_{i=1}^N d^3 \vec{p}_i \exp^{-\beta \sum_i \frac{p_i^2}{2m}} \quad \text{NR: } \int dp_x dp_y dp_z \exp^{-\beta \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}} = \left( \int dy \exp^{-\alpha y^2} \right)^3$$

$$= V^N \left( \sqrt{\frac{2m\pi}{\beta}} \right)^{3N} = V^N (2m\pi k_B T)^{\frac{3N}{2}} = \left( \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \right)^2$$

$$F = -k_B T \ln Z = -k_B T N \left( \ln V + \frac{3}{2} \ln T + \text{const} \right)$$

$$E = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{\partial N \left( \ln V - \frac{3}{2} \ln T + \text{const} \right)}{\partial \beta} = \frac{3N}{2\beta} = \frac{3}{2} N k_B T$$

$$p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = k_B T N \frac{\partial \ln V}{\partial V} = \frac{k_B T N}{V} \Rightarrow pV = N k_B T$$

$$S = \frac{E_F}{T} = k_B \ln Z + \frac{E}{T} = k_B N \left( \ln V + \frac{3}{2} \ln T + \text{const} \right) + \frac{3}{2} N k_B$$

## Frage 44

44. Betrachte ein vereinfachtes quantisiertes Modell für ein „Polymer“, wobei die einzelnen Polymerglieder der Länge  $d$  nur nach links oder rechts zeigen können. Berechne den Erwartungswert der Länge  $L$  mit Hilfe des Kanonischen Ensembles als Funktion der Kraft (siehe auch Frage 37.).

$$Z = \sum_{\text{Zustände}} \exp^{-\beta H} = \sum_{r_j = \pm} \exp^{-\beta \sum_j H_j} \quad j = 1, \dots, N \quad r_j = \pm \text{ Zustand des Segments } j$$

$$H = \sum_j H_j \quad H_j = r_j F d = \pm F d$$

$$Z = \sum_{r_j = \pm} \exp^{-\beta \sum_j H_j} = \prod_{j=1}^N \sum_{r=\pm} \exp^{-\beta r F d}$$

$$Z_1 = \sum_{r=\pm} \exp^{-\beta r F d} = \exp^{-\beta F d} + \exp^{\beta F d} = 2 \cosh(\beta F d)$$

$$L = N \langle l \rangle \quad l = r d = \pm d \quad \langle l \rangle = \frac{\sum_{r=\pm} \exp^{-\beta r F d} r d}{Z_1}$$

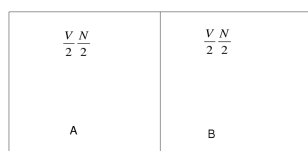
$$P_r = \frac{\exp^{-\beta H_1(r)}}{Z_1} \quad \langle A \rangle = \sum_r P_r A_r = \frac{\sum_r A_r \exp^{-\beta H(r)}}{Z}$$

$$\langle l \rangle = \frac{d \exp^{-\beta F d} - d \exp^{\beta F d}}{\cosh(\beta F d)} = -d \frac{\sinh(\beta F d)}{\cosh(\beta F d)} \quad L = \langle l \rangle = N d \tanh(\beta F d)$$

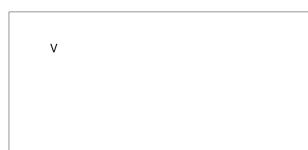
$$\text{Umkehrung : } F = \frac{k_B T}{2d} \ln \left( \frac{Nd - L}{Nd + L} \right) \text{ im Mikrokanonischen Ensemble.}$$

## Frage 45

45. Berechne die Mischentropie für zwei ideale Gase. Erläutere ausführlich das Gibbs'sche Paradoxon und dessen Lösung.



$$\begin{aligned} S_{\text{vorher}} &= S_1 + S_2 \\ &= k_B \frac{N}{2} \left( \ln \frac{V}{2} + \frac{3}{2} \ln T + \text{const} \right) + k_B \frac{N}{2} \left( \ln \frac{V}{2} + \frac{3}{2} \ln T + \text{const} \right) \\ &= k_B N \left( \ln \frac{V}{2} + \frac{3}{2} \ln T + \text{const} \right) \end{aligned}$$

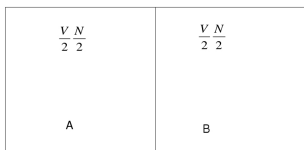


$$\begin{aligned} S_{\text{nachher}} &= S_1 + S_2 \\ &= k_B \frac{N}{2} \left( \ln V + \frac{3}{2} \ln T + \text{const} \right) + k_B \frac{N}{2} \left( \ln V + \frac{3}{2} \ln T + \text{const} \right) \\ &= k_B N \left( \ln V + \frac{3}{2} \ln T + \text{const} \right) \\ &= S_{\text{vor}} + k_B N \ln 2 \end{aligned}$$

Gibbsches Paradoxon: Für ununterscheidbare Gase gilt die gleiche Rechnung, aber der Prozess ist reversibel.



$$S_{vorher} = k_B N \left( \ln V + \frac{3}{2} \ln T + \text{const} \right)$$



$$\begin{aligned} S_{nachher} &= S_1 + S_2 \\ &= k_B \frac{N}{2} \left( \ln \frac{V}{2} + \frac{3}{2} \ln T + \text{const} \right) + k_B \frac{N}{2} \left( \ln \frac{V}{2} + \frac{3}{2} \ln T + \text{const} \right) \\ &= k_B N \left( \ln \frac{V}{2} + \frac{3}{2} \ln T + \text{const} \right) \\ &= S_{vor} - k_B \ln 2 < S_{vor} \end{aligned}$$

Großer Unterschied ob Teilchen unterscheidbar oder nicht sollte reversibel sein, doch zählt Z zu viele Zustände. Also Zustandssumme für ununterscheidbarer Teilchen falsch berechnet

$$Z = \frac{1}{N!} \int d\Gamma \exp^{-\beta H(\{\vec{r}_i, \vec{p}_i\})}$$

Für unterscheidbaren Teilchensatz

$$Z = \frac{1}{N_a!} \frac{1}{N_b!} \frac{1}{N_c!} \dots \int d\Gamma \exp^{-\beta H}$$

## Frage 46

**46.** Wann sind zwei Teilsysteme unabhängig? Was passiert mit der Zustandssumme, den Wahrscheinlichkeiten und den Erwartungswerten in diesem Fall? Was versteht man unter einer Einteilchenzustandssumme?

Falls Energien von Freiheitsgraden einfach addiert werden können, so sind diese „unabhängig“

$$H(\{\vec{r}_i, \vec{p}_i\}) = H_1(\vec{r}_1, \vec{p}_1) + H_1(\vec{r}_2, \vec{p}_2) + \dots = \sum_{j=1}^N H_1(\vec{r}_j, \vec{p}_j)$$

Z.B. ideales Gas  $H_1 = \frac{p^2}{2m}$  „Einteilchen Hamilton Operator“ d.h.  $V(\vec{r}_i - \vec{r}_j) = 0$  (keine Wechselwirkung)

$\Rightarrow Z_1 = \sum_r \exp^{-\beta H_1(r)}$  heißt Einteilchenzustandssumme (hängt nur von der Quantenzahl bzw. koordinaten eines Teilchens ab)

$$Z = \sum_{\{r_j\}} \exp^{-\beta \sum_j H(r_j)} = \begin{cases} Z_1^N & \text{bei unterscheidbaren Teilchen} \\ \frac{Z_1^N}{N!} & \text{bei ununterscheidbaren Teilchen} \end{cases}$$

Wahrscheinlichkeiten:

$$H = H_A(r_A) + H_B(r_B)$$

$$P(r_A, r_B) = \frac{\exp^{-\beta(H_A(r_A) + H_B(r_B))}}{\sum_{r_A, r_B} \exp^{-\beta(H_A(r_A) + H_B(r_B))}} = \frac{\exp^{-\beta H_A(r_A)}}{\sum_{r_A} \exp^{-\beta H_A(r_A)}} \frac{\exp^{-\beta H_B(r_B)}}{\sum_{r_B} \exp^{-\beta H_B(r_B)}} = P_A(r_A) P_B(r_B)$$

unabhängige Wahrscheinlichkeit

## Frage 47

**47.** Argumentiere, dass die Änderung des statistischen Erwartungswertes der Energie in Erwartungswerte für die Änderung von Wärme und Arbeit aufgeteilt werden kann. Leite einen Zusammenhang mit Änderungen der Entropie und der generalisierten Kräfte her.

$$\langle E \rangle = \sum_r P_r \epsilon_r$$

$$dE = \sum_r \epsilon_r dP_r + \sum_r d\epsilon_r$$

Änderung der Wahrscheinlichkeit + Energieniveaus wurden geändert bei gleichem Zustand  $r$ .  
 Änderung der Energieniveaus passiert durch externe Parameter  $\alpha$

$$d\epsilon_r = \left( \frac{\partial \epsilon_r}{\partial \alpha_1} \right) d\alpha_1 + \left( \frac{\partial \epsilon_r}{\partial \alpha_2} \right) d\alpha_2 + \dots$$

$$\sum_r P_r d\epsilon_r = \left( \frac{\partial}{\partial \alpha_1} \left( \sum_r P_r \epsilon_r \right) \right) d\alpha_1 + \dots$$

$$= \left( \frac{\partial \epsilon_r}{\partial \alpha_1} \right)_S d\alpha_1 + \left( \frac{\partial \epsilon_r}{\partial \alpha_2} \right)_S d\alpha_2 + \dots$$

$$F_\alpha = - \left( \frac{\partial E}{\partial \alpha} \right)_S$$

$$\Rightarrow \sum_r \epsilon_r dP_r = \delta Q = T dS \text{ muss als Wärme interpretiert werden.}$$

Für kanonisches Ensemble:

$$S = -k_B \sum_r P_r \ln P_r$$

$$P_r = \frac{\exp^{-\beta \epsilon_r}}{Z}$$



$$\begin{aligned}
 dS &= -k_B \left( \sum_r dP_r \ln P_r + \sum_r P_r \frac{dP_r}{P_r} \right) \\
 &= -k_B \sum_r dP_r (-\beta \epsilon_r - \ln Z) \\
 &= \frac{1}{T} \sum_r dP_r \epsilon_r + k_B \ln Z \sum_r dP_r \\
 &\Rightarrow \sum_r dP_r \epsilon_r = T dS
 \end{aligned}$$

### Frage 48

**48.** Zeige allgemein, dass Energieschwankungen im kanonischen Ensemble von der spezifischen Wärme und der Temperatur bestimmt werden können. Wie verhalten sich die absoluten und relativen Energiefluktuationen als Funktion von  $N$  in einem idealen Gas?

Energie im kanonischen Ensemble ist ein Erwartungswert und hat Fluktuationen.

$$\langle H \rangle = E = \sum_r P_r \epsilon_r \quad \epsilon_r = H(r)$$

$$\Delta E^2 = \langle (H - \langle H \rangle)^2 \rangle = \langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2$$

$$\langle H \rangle = E = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta}$$

$$\langle H^2 \rangle = \frac{\sum_r \exp^{-\beta H(r)} H^2}{Z} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \frac{1}{Z} \sum_r \exp^{-\beta H(r)} H = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \sum_r \exp^{-\beta H(r)} = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2}$$

$$\Delta E^2 = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} = \left( \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 = \frac{\partial}{\partial \beta} E = k_B T^2 \left( \frac{\partial}{\partial T} E \right) = k_B T^2 C_V$$

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

$$\partial \beta = -\frac{1}{k_B T^2} \partial T \quad \Rightarrow \Delta E \propto \sqrt{C_V} T$$

Je größer die Fluktuationen, desto größer die Änderung durch externe Parameter.

$$E = \frac{3}{2} N k_B T$$

$$C_V = \frac{3}{2} N k_B$$

$$\Delta E = \sqrt{k_B C_V} T = \sqrt{k_B \frac{3}{2} N k_B T} = k_B T \sqrt{\frac{3}{2} N} \left( = \frac{\frac{3}{2} k_B T N}{\sqrt{\frac{3}{2} N}} = \frac{E}{\sqrt{\frac{3}{2} N}} \right)$$

$$\Rightarrow \Delta E \propto \sqrt{N}$$

$$\frac{\Delta E}{E} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}$$

Schwankungen nehmen mit Größe des Systems zu.

## Frage 49

49. Was ist der Virialsatz? Leite ihn her!

$i = 1, \dots, N$  allgemeine Eigenschaften klass. Modelle

$$H(\{\vec{r}_i, \vec{p}_i\}) = H(\vec{q})$$

$$\vec{q} = (r_1^x, r_1^y, r_1^z, p_1^x, p_1^y, p_1^z, \dots) = (q, \dots, q_{6N}) \text{ Funktion von } 6N \text{ Parametern } d\Gamma d^{6N} \vec{q}$$

Betrachte Erwartungswert:

$$\begin{aligned} \left\langle q_j \frac{\partial H}{\partial q_k} \right\rangle &= \frac{\int d^{6N} \vec{q} \exp^{-\beta H} q_j \frac{\partial H}{\partial q_k}}{Z} & \text{Kettenregel: } \frac{\partial H}{\partial q_k} \exp^{-\beta H} &= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \exp^{-\beta H}}{\partial q_k} \\ &= \frac{-\int d^{6N} \vec{q} q_j \frac{\partial}{\partial q_k} (\exp^{-\beta H})}{\beta Z} = \frac{1}{\beta Z} \int d^{6N} \vec{q} \frac{\partial q_j}{\partial q_k} \exp^{-\beta H} = \frac{1}{\beta Z} q_j \exp^{-\beta H} \Big|_{\text{Rand}} \rightarrow 0 \end{aligned}$$

Annahme:  $H \rightarrow \infty$  falls  $r \rightarrow \infty$ ;  $p \rightarrow \infty$

$$\frac{\partial q_j}{\partial q_k} = \delta_{jk} \text{ für kanonische Koordinaten.}$$

Fazit:

$$\left\langle q_j \frac{\partial H}{\partial q_k} \right\rangle = \delta_{jk} \frac{1}{\beta Z} Z = k_B T \delta_{jk}$$

Der Virialsatz für ein klassisches System mit kanonischen Freiheitsgraden besagt:

$$\left\langle q_j \frac{\partial H}{\partial q_k} \right\rangle = k_B T \delta_{jk}$$

## Frage 50

50. Was ist das Äquipartitionstheorem? Leite es her!

## Frage 51

51. Leite die Verteilung der Geschwindigkeiten in eine Richtung  $v_x$  und die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung für  $|\vec{v}|$  her.

**Frage 52**

52. Berechne die Erwartungswerte  $\langle v_x \rangle$ ,  $\langle |v| \rangle$ ,  $\langle v^2 \rangle$  und die wahrscheinlichste Geschwindigkeit  $\max v_{max}$  für die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung. Wie groß ist die Fluktuation der Geschwindigkeiten?

**Frage 53**

53. Welche zwei Bedingungen müssen gegeben sein, damit eine klassische Näherung von Quantenfreiheitsgraden sinnvoll ist?

**Frage 54**

54. Wie ist die thermische Wellenlänge definiert? Vergleiche mit der De-Broglie Wellenlänge typischer Geschwindigkeiten aus der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung. Welche Bedingung muss für die Dichte gelten, damit Quanteninterferenzeffekte vernachlässigbar sind?

**Frage 55**

55. Berechne die Zustandssumme, den Energieerwartungswert und die spezifische Wärme für einen harmonischen Quantenoszillator.

**Frage 56**

56. Wie ist die Einteilchenzustandsdichte  $g(\omega)$  definiert? Leite die Einteilchenzustandsdichte für den Fall von drei-dimensionalen Wellenvektoren mit linearer Dispersionsrelation her.

**Frage 57**

57. Was ist das Plancksche Strahlungsgesetz? Leite es her. Was ist das Rayleigh-Jeans Gesetz für kleine Frequenzen?

**Frage 58**

58. Beschreibe das Einstein Modell für die spezifische Wärme von Festkörpern. Leite den entsprechenden Ausdruck für die spezifische Wärme als Funktion der Temperatur her. Was ist der Dulong-Petit Grenzwert für die spezifische Wärme?

**Frage 58**

59. Erkläre im Detail das Debye Modell für die spezifische Wärme von Festkörpern. Was sind die wichtigen Näherungen? Definiere die Debye Wellenvektor, Frequenz und Temperatur. Was ist das Tief- bzw. Hochtemperaturverhalten für die spezifische Wärme als Funktion der Temperatur?

**Frage 59**

60. Welche Eigenschaften haben Materialien mit hoher bzw. niedriger Debye Temperatur. Warum?

**Frage 60**

61. Schreibe einen Ausdruck für die Einteilchen-Zustandssumme über die quantisierten kinetischen Freiheitsgrade eines Gases. Was ist die Hochtemperaturentwicklung der Energie und der spezifischen Wärme? Welche Bedingung muss für die Längenskalen gelten, damit die Hochtemperaturentwicklung gerechtfertigt ist?

**Frage 61**

62. Was ist das Verhalten der spezifischen Wärme für die Vibrationsfreiheitsgrade eines Molekül-gases?

**Frage 62**

63. Was ist die Zustandssumme über die quantisierten Rotationsfreiheitsgrade eines Moleküls aus zwei verschiedenen Atomen? Berechne die Tieftemperatur-Entwicklungen der Zustandssumme, der Energie und der spezifischen Wärme.

**Frage 63**

64. Erkläre wie eine Hochtemperatur-Entwicklung der Rotationszustandssumme gemacht werden kann (die MacLaurin Summen Formel sei gegeben). Erkläre, warum  $c_v(T)$  ein Maximum als Funktion der Temperatur durchläuft.

**Frage 64**

65. Erkläre allgemein wie sich die Eigenschaften eines diskreten Spektrums (Entartung, Energieabstände) im Temperaturverlauf von  $c_v(T)$  widerspiegeln (mit Beispiel).

**Frage 65**

66. Was muss bei der Zustandssumme über die quantisierten Rotationsfreiheitsgrade eines zwei-atomigen Moleküls beachtet werden, wenn das Molekül aus identischen Atomen besteht? Wie sieht dann die Zustandssumme für die Fälle aus, dass der Kernspin  $s$  ganz- oder halbzahlige ist?

**Frage 66**

67. Was versteht man unter Ortho- und Para-Wasserstoff? Wie kann das Verhältnis von Ortho und Para-Wasserstoff im Gleichgewicht berechnet werden? Gegen welche Werte strebt das Verhältnis für sehr große und für sehr kleine Temperaturen?

**Frage 67**

68. Erkläre die Darstellung von fermionischen und bosonischen Wellenfunktionen mit Hilfe von Besetzungszahlen. Was versteht man unter statistischer Abstoßung bzw. Anziehung?

**Frage 68**

69. Mache eine vereinfachte Herleitung für die Bose-Einstein und die Fermi-Dirac Verteilungen als Summe über Besetzungszahlen eines Zustandes für den Fall dass es kein chemisches Potential gibt.

**Frage 69**

70. Beschreibe das Konzept des Großkanonischen Ensembles. Definiere die großkanonische Zustandssumme, das großkanonische Potential  $\Phi$ , die Fugazität  $z$  und das chemische Potential  $\mu$ .

**Frage 70**

71. Wie können  $p$ ,  $N$ ,  $E$  und  $S$  mit Hilfe des großkanonischen Potentials  $\Phi$  berechnet werden?

**Frage 71**

72. Wende das Konzept des Großkanonischen Ensembles auf ein ideales klassisches Gas an. Was ist  $z$ ? Berechne  $E$  und  $p$  als Funktion von  $T$ ,  $V$  und  $N$ .

**Frage 72**

73. Leite allgemeine Ausdrücke für die nichtwechselwirkenden bosonischen und fermionischen großkanonischen Zustandssummen als Produkt über Einteilchenzustände her. Zeige, dass die Energie und die Teilchenzahl als Summe über Einteilchenzustände ausgedrückt werden können. Was versteht man dementsprechend unter der Bose-Einstein und der Fermi-Dirac Verteilung?

**Frage 73**

74. Was ist die Entwicklung in  $z$  für die Bose-Einstein und die Fermi-Dirac Verteilung?

### Frage 74

75. Leite die Einteilchen-Zustandsdichte  $g(\omega)$  für ein ideales Quantengas in drei Dimensionen her.

### Frage 75

76. Finde Integralausdrücke für  $N$  und  $E$  als Funktion von  $z$  und  $T$  in einem dreidimensionalen bosonischen Quantengas. Drücke die Integrale mit Hilfe der polylogarithmischen Funktion  $g_\nu(z)$  aus. Wie kann mit Hilfe dieser Ausdrücke  $E$  als Funktion von  $N$ ,  $V$  und  $T$  bestimmt werden (Eine Skizze ist hilfreich hier).

### Frage 76

77. Zeige für ein dreidimensionales Quantengas, wie der Druck mit dem Energieerwartungswert zusammenhängt.

### Frage 77

78. Erkläre das Konzept der Virialentwicklung am Beispiel eines idealen Bosonen Gases. Berechne den ersten Koeffizienten.

### Frage 78

79. Argumentiere dass in der Berechnung der Teilchenzahl der Grundzustand eines Bosonen Gases ab einer kritischen Temperatur gesondert behandelt werden muss. Was ist die kritische Temperatur  $T_C$  ?

### Frage 79

80. Berechne den Kondensatsanteil  $x$  in einem dreidimensionalen Bosonengas als Funktion der Temperatur und der Kondensationstemperatur  $T_C$ .

### Frage 80

81. Berechne die Energie und die spezifische Wärme in einem idealen Bose-Gas als Funktion der Temperatur bei gegebener Dichte (d.h. gegebener kritische Temperatur  $T_C$ ). Zeichne den ungefähren Verlauf der spezifischen Wärme  $CV$  als Funktion von  $T$  eines bosonischen Gases.

### Frage 81

82. Argumentiere, dass in einem Bosegas für  $T \downarrow T_C$  der Druck proportional zu  $T^{\frac{5}{2}}$  ist.

**Frage 82**

83. Wie ändert sich das großkanonische Ensemble falls innere Freiheitsgrade (z.B. Spin) berücksichtigt werden müssen? Was ist der Effekt für die Quantenstatistik und Virialentwicklung falls es entartete innere Freiheitsgrade gibt?

**Frage 83**

84. Wie kann man bei einem bosonischen Gas Wechselwirkungseffekte durch einen Molekularfeldansatz (MFT) berücksichtigen?

**Frage 84**

85. Wende das großkanonische Ensemble auf ein bosonisches Photonengas mit Entartung  $g=2$  und  $E_k = \hbar k c$  an. Berechne die Erwartungswerte der Energie, der Teilchenzahl und des Druckes (mit Hilfe einer Integraltabelle). Warum gibt es keine Bose-Einstein Kondensation in diesem Fall?

**Frage 85**

86. Was sind die Ausdrücke für die Teilchenzahl und die Energie eines dreidimensionalen fermionischen Gases als Funktion der Fugazität?

**Frage 86**

87. Was ist die Virialentwicklung für ein ideales Fermionengas bis zur 1. Ordnung?

**Frage 87**

88. Wie ist die Fermi Energie  $\epsilon_F$  definiert? Berechne den Druck und die Energie für ein ideales dreidimensionales Fermigas bei  $T=0$  als Funktion von  $N$ ,  $V$  und  $\epsilon_F$ .

**Frage 88**

89. Was ist die Sommerfeld Entwicklung? Leite sie her. Stelle die Koeffizienten als dimensionslose Integrale dar.

**Frage 89**

90. Wende die Sommerfeld Entwicklung auf ein ideales Fermionen Gas in drei Dimensionen an, um die Korrekturen für kleine Temperaturen zum chemischen Potential und zur spezifischen Wärme zu bestimmen.

**Frage 90**

91. Wie hängt der Entwicklungsparameter  $k_B T / \epsilon_F$  in der Sommerfeld Entwicklung mit dem Parameter  $\lambda^3 N / gV$  zusammen (für ein ideales Fermigas)?

**Frage 91**

92. Was besagt die Boltzmann Transport Gleichung und der Stoßzahlansatz? Erläutere die Herleitung.

**Frage 92**

93. Erläutere wie man einen Phasenübergang zwischen einer geordneten und einer ungeordneten Phase quantitativ verstehen kann indem man die Freie Energie minimiert. Was bedeutet dies für die Energie und Entropie bei hohen bzw. tiefen Temperaturen?

**Frage 93**

94. Was ist die Ehrenfest Klassifikation? Was zeichnet einen Phasenübergang von 1. Ordnung aus? Was versteht man unter einem Ordnungsparameter?

**Frage 94**

95. Was besagt die Gibbssche Phasenregel für die Koexistenz verschiedener Phasen?