

Statistische Mechanik und Thermodynamik

Prof. Eggert, Sommersemester 2014

Maximilian Kiefer-Emmanouilidis, Philipp Jaeger

9. Juli 2014

Inhaltsverzeichnis

1	Thermodynamik	2
1.1	Thermodynamik und Allgemeine Definitionen	2
1.2	Thermodynamische Größen	5
2	Statistische Mechanik	8

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 ∂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_α , konjugiert zu einer Variablen α , 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):

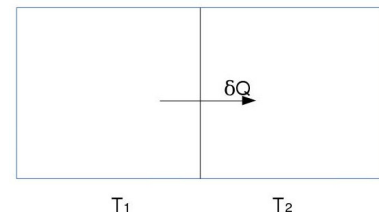
Wärme δQ geht spontan nur von einer höheren zu einer tieferen Temperatur.

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

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

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

→ 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 Φ 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 α des Systems (z.B. p, T, B, μ)

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 Φ ?

1.2 Thermodynamische Größen

Frage 11

11. Definiere die Wärmekapazitäten C_p und C_V , die Kompressibilität κ_T , den Ausdehnungskoeffizienten α und den Spannungskoeffizienten γ als partielle Ableitungen. Berechne α, γ, 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 γ als Funktion des Ausdehnungskoeffizienten α und der Kompressibilität κ_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?

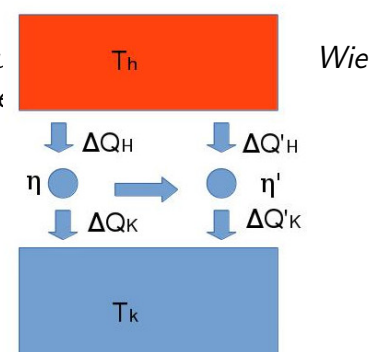
Frage 20

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: $\eta' < \eta$

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



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

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

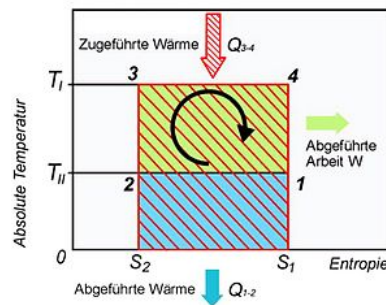
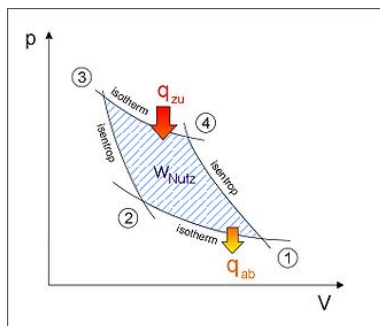
\Rightarrow Wärme wird spontan von kalten zum heißen Reservoir überführt \nRightarrow Zweiter Hauptsatz.

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



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?*

Frage 29

29. *Was besagt der zentrale Grenzwertsatz?*

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 Ω 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.

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?

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?

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.

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.).

Frage 45

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

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?

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.

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?

Frage 49

49. Was ist der Virialsatz? Leite ihn her!

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 $|\mathbf{v}|$ her.

Frage 52

52. Berechne die Erwartungswerte $\langle v_x \rangle$, $\langle |\mathbf{v}| \rangle$, $\langle v^2 \rangle$ 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 halbzahlig 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 Φ , die Fugazität z und das chemische Potential μ .

Frage 70

71. Wie können p , N , E und S mit Hilfe des großkanonischen Potentials Φ 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 $E_k = \hbar kc$ 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 ϵ_F definiert? Berechne den Druck und die Energie für ein ideales dreidimensionales Fermigas bei $T=0$ als Funktion von N , V und ϵ_F .

Frage 88

89.