

Winter-Semester 2017/18

Moderne Theoretische Physik IIIa

Statistische Physik

Dozent: Alexander Shnirman

Institut für Theorie der Kondensierten Materie

Do 11:30-13:00, Lehmann Raum 022, Geb 30.22

<http://www.tkm.kit.edu/lehre/>

Literatur

- 1) T. Fließbach, *Statistische Mechanik*.
- 2) L.D. Landau, E.M. Lifschitz, *Band 5, Statistische Physik*.
- 3) K. Huang, *Statistical Mechanics*.
- 4) L.E. Reichl, *A Modern Course in Statistical Mechanics*.
- 5) R. P. Feynman, *Statistical mechanics*.
- 6) Die Skripten von [P. Wölfle](#), [G. Schön](#), [M. Vojta](#)

Zwei Hauptteile des Kurses

- **Thermodynamik** - axiomatisch,
phänomenologisch
- **Statistische Physik** - mikroskopische
Begründung

Thermodynamik

Ein thermodynamisches System ist ein System mit makroskopisch vielen Freiheitsgraden.

$$\sqrt{N} \gg 1$$

$$N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \quad \text{Teilchen pro Mol} \quad \text{Avogadro-Zahl}$$

Thermodynamischer Limes

$$N \rightarrow \infty \quad , \quad V \rightarrow \infty \quad , \quad \frac{N}{V} = \textit{const.}$$

Zustandsgrößen

Thermodynamischer Zustand ist vollständig bestimmt durch Angabe von wenigen makroskopischen Zustandsgrößen.

Extensiv: Volumen V , Teilchenzahl N ,
Innere Energie U , Freie Energie F , Entropie S , ... $\propto N$

Intensiv: Druck P , Temperatur T ,
Chemisches Potential μ , ... $\propto N^0$

Gleichgewicht

Thermodynamisches Gleichgewicht herrscht in einem System, wenn ein stabiler, zeitunabhängiger Zustand vorliegt.

Es existieren stationäre
Nichtgleichgewichtszustände!

Zustandsgleichung

Der Zusammenhang zwischen Zustandsgrößen im thermodynamischen Gleichgewicht wird Zustandsgleichung genannt.

z.B. für das ideale Gas gilt

$$PV = Nk_{\text{B}}T$$

$$U = \frac{3}{2}Nk_{\text{B}}T \quad \text{Einatomiges Gas}$$

$k_{\text{B}} \approx 1.38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$ - Boltzmann-Konstante

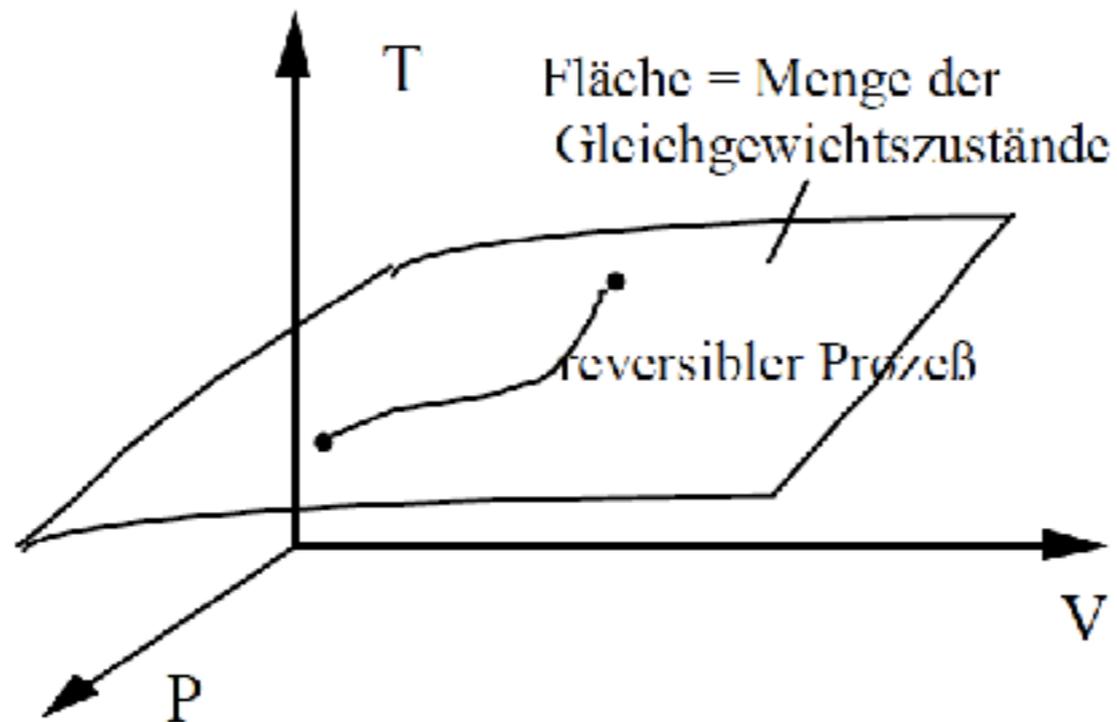
Zustandsänderung

Eine thermodynamische Zustandsänderung kann im Gleichgewicht nur durch Änderung der Äußeren Bedingungen herbeigeführt werden.

Man unterscheidet:

- a) **quasistatische Zustandsänderungen**: langsame Änderungen, so daß das System nahe am Gleichgewicht bleibt;
- b) **reversible Zustandsänderungen**: Prozesse, die bei Zeitumkehr in den Ausgangszustand zurückführen;
- c) **irreversible Zustandsänderung**: Prozesse, die bei Zeitumkehr in endlicher Zeit nicht zum Ausgangspunkt zurückführen
- d) **adiabatische Zustandsänderung**: ohne Wärmeaustausch mit der Umgebung
- e) **isotherme, isobare, isochore**, ... Zustandsänderungen:
 $T = \text{const.}$, $P = \text{const.}$, $V = \text{const.}$, ...

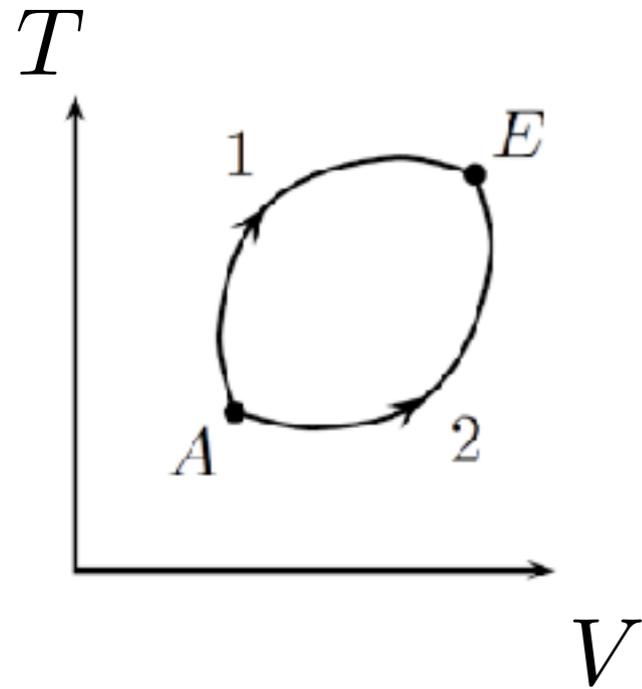
Reversible Prozesse



Thermodynamische Prozesse können **reversibel** verlaufen, d.h. **quasistatisch** innerhalb der Menge der Gleichgewichtszustände.

Oder sie können **irreversibel** sein. Z.B. eine Relaxation zum Gleichgewicht ist i.a. nicht als Kurve im Phasenraum darstellbar.

Differenziale von Zustandsgrößen sind vollständig



Für Zustandsgrößen (z.B. Freie Energie) gilt

$$F = F(T, V) \quad N = \text{const.}$$

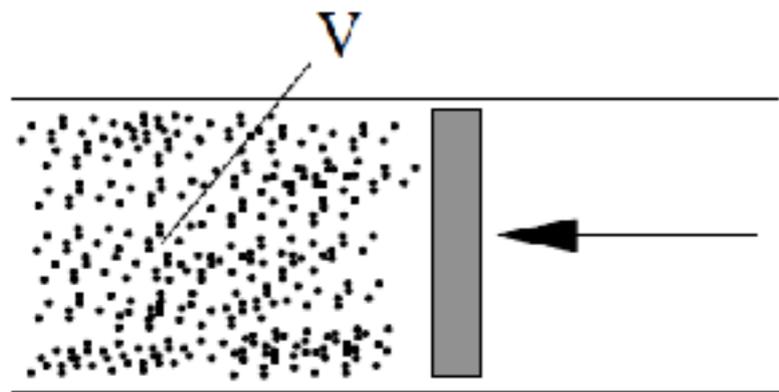
$$\int_1 dF = \int_2 dF \quad \text{oder} \quad \oint dF = 0$$

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV = a dT + b dV$$

$$\frac{\partial a}{\partial V} = \frac{\partial b}{\partial T} = \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}$$

Übung

Vom System geleistete Arbeit



$$\delta W = P dV$$

mechanische Arbeit

$$\delta W = \vec{M} d\vec{B}$$

magnetische Arbeit

$$\delta W = -\vec{H} d\vec{M}$$

δW - kein vollständiges Differential

Es gibt keine Zustandsgröße W

0 Hauptsatz

Konzept der Temperatur

Es gibt eine intensive Zustandsgröße "Temperatur", so dass Systeme, die miteinander im Gleichgewicht sind, denselben Wert der Temperatur haben.

Definiert durch Carnot-Prozess

Erster Hauptsatz

$$dU = \delta Q - \delta W + \mu dN$$

Energiesatz, Äquivalenz von Arbeit und Wärme

Wärme ist eine Form von Energie

δQ - kein vollständiges Differential

Es gibt keine Zustandsgröße Q

Zweiter Hauptsatz

Es gibt keine thermodynamische Zustandsänderung, deren einzige Wirkung darin besteht, da

(i) eine Wärmemenge einem Wärmespeicher entzogen und vollständig in Arbeit umgesetzt wird.

(ii) eine Wärmemenge einem kälteren Wärmespeicher entzogen und an einen wärmeren Wärmespeicher abgegeben wird.

Äquivalent: Für jedes thermodynamische System existiert eine (extensive) Zustandsgröße Entropie S . Die Entropie eines abgeschlossenen Systems nimmt nie ab. Im thermodynamischen Gleichgewicht nimmt die Entropie S ihren Maximalwert an.

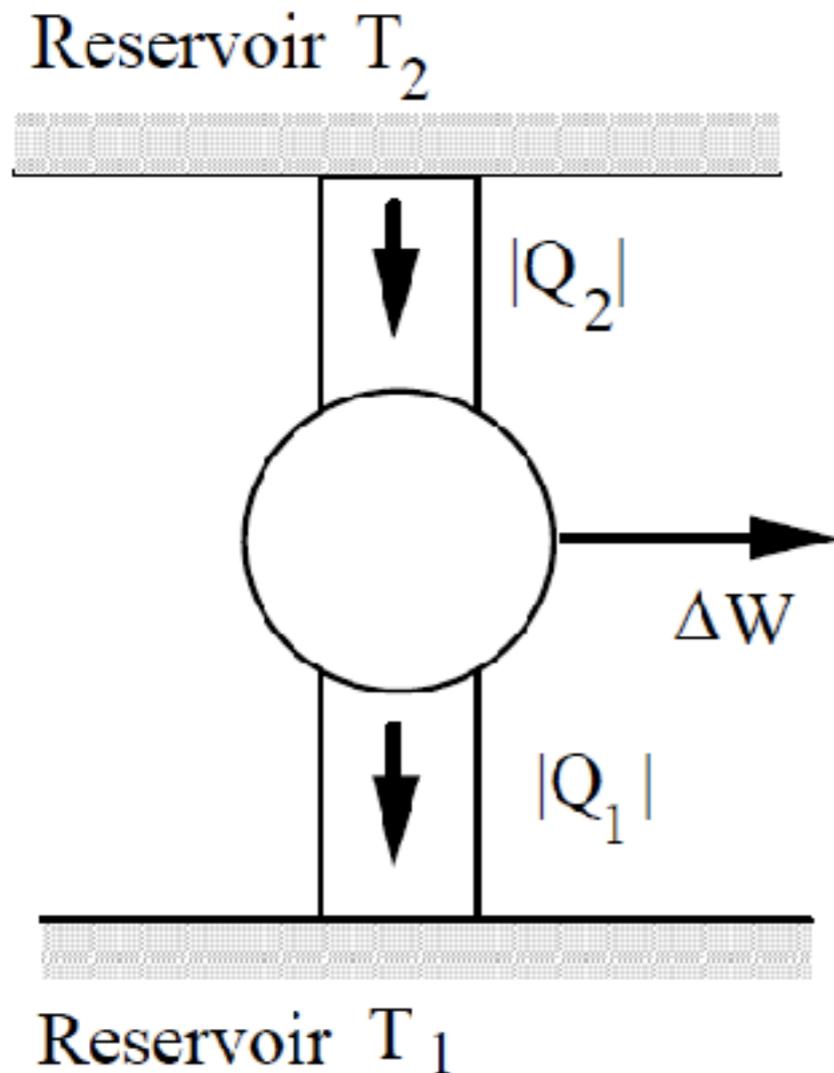
Wir definieren Entropie später

Dritter Hauptsatz

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T) = 0$$

Eine Konsequenz des 3. Hauptsatzes ist, dass der absolute Nullpunkt nicht in einer endlichen Zahl von reversiblen Prozessen erreicht werden kann.

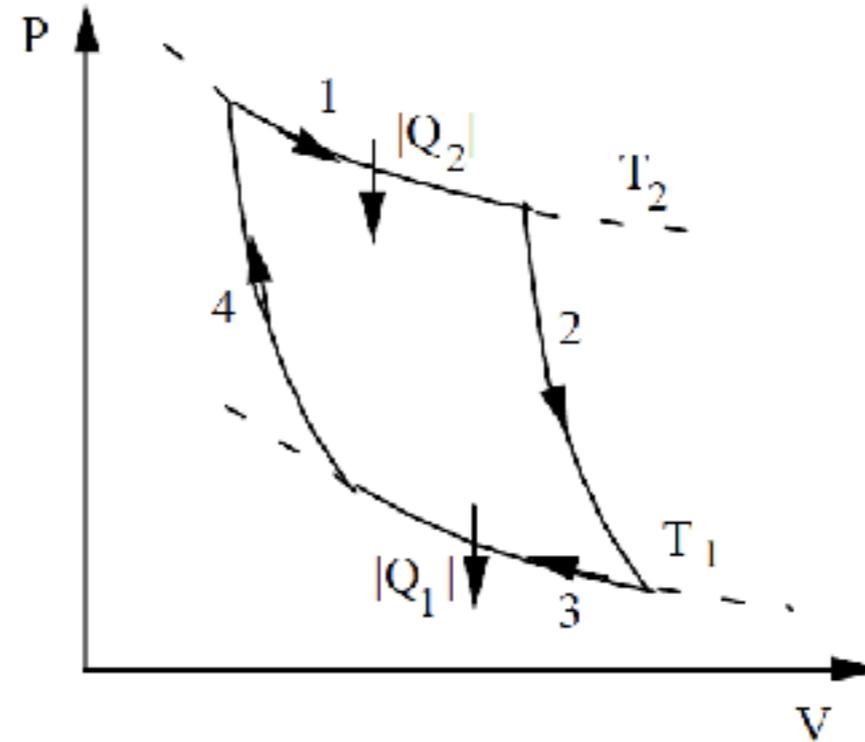
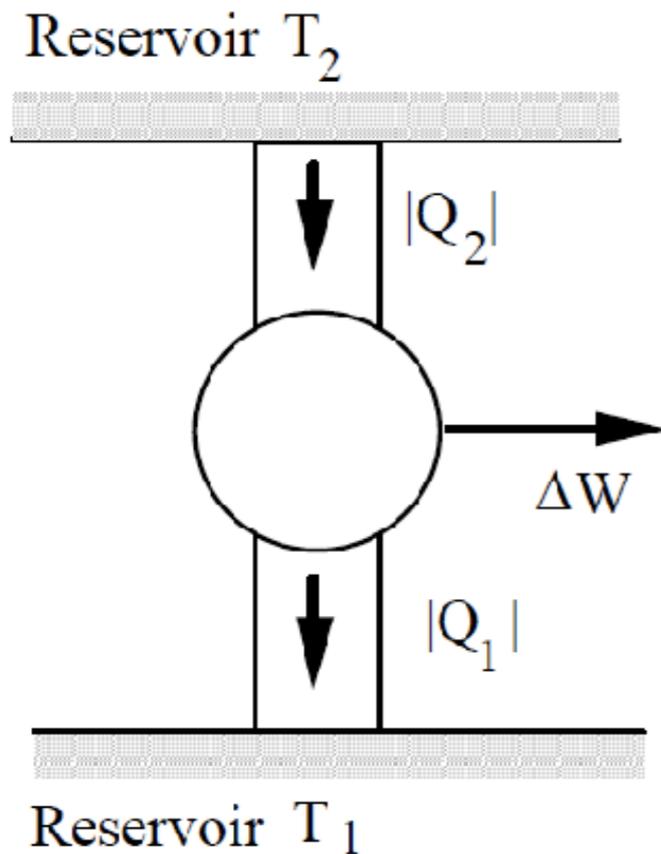
Carnot-Prozess



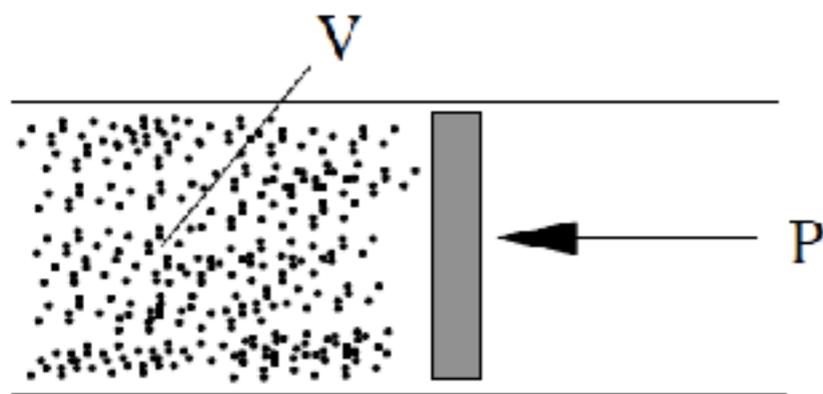
Der folgende **reversible** Kreisprozess wird durchlaufen:

1. Das System ist in thermischem Kontakt mit dem Reservoir T_2 . Bei einem isothermen Prozess (hier Expansion des Gases) fließt die Wärme Q_2 ins System.
2. Das System wird thermisch isoliert. Während eines adiabatischen Prozesses (hier weitere Expansion) sinkt die Temperatur von T_2 nach T_1 .
3. Das System ist in thermischem Kontakt mit dem Reservoir T_1 . Bei einem isothermen Prozess (hier Kompression des Gases) fließt die Wärme Q_1 aus dem System.
4. Das System wird thermisch isoliert. Während eines adiabatischen Prozesses (hier weitere Kompression) steigt die Temperatur von T_1 nach T_2 .

Carnot-Prozess beim idealen Gas



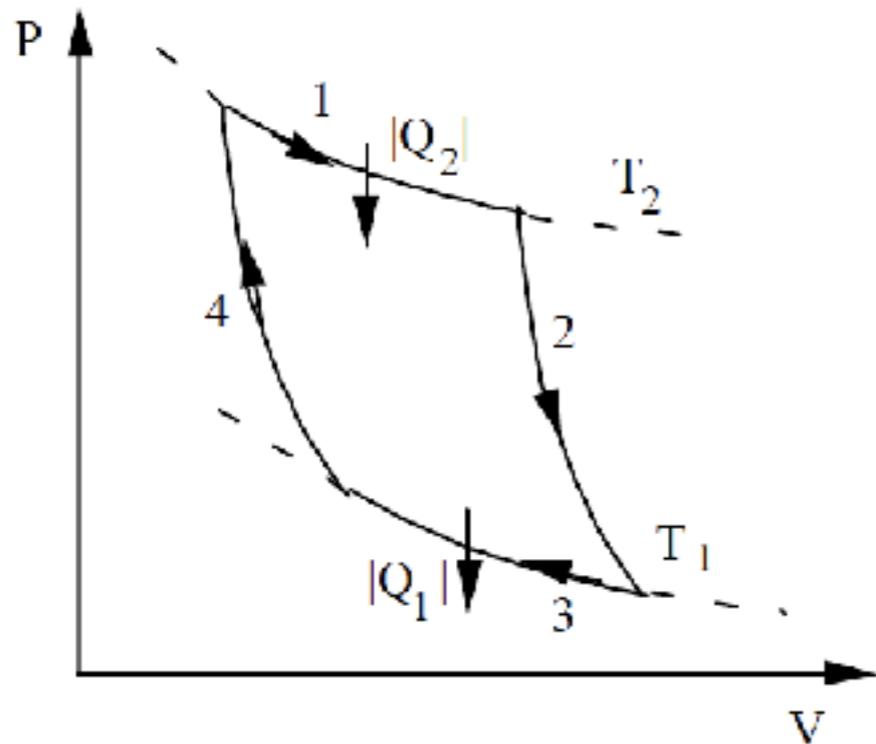
$$PV = Nk_B T \qquad U = \frac{3}{2} Nk_B T$$



für 1 und 3 gilt
 $T = const. \rightarrow PV = const.$

für 2 und 4 gilt
 $\delta Q = 0 \rightarrow dU = -\delta W = -PdV$

Carnot-Prozess: Wirkungsgrad



$$dU = \delta Q - \delta W$$

$$\oint dU = 0 \quad \text{Zustandsgröße}$$

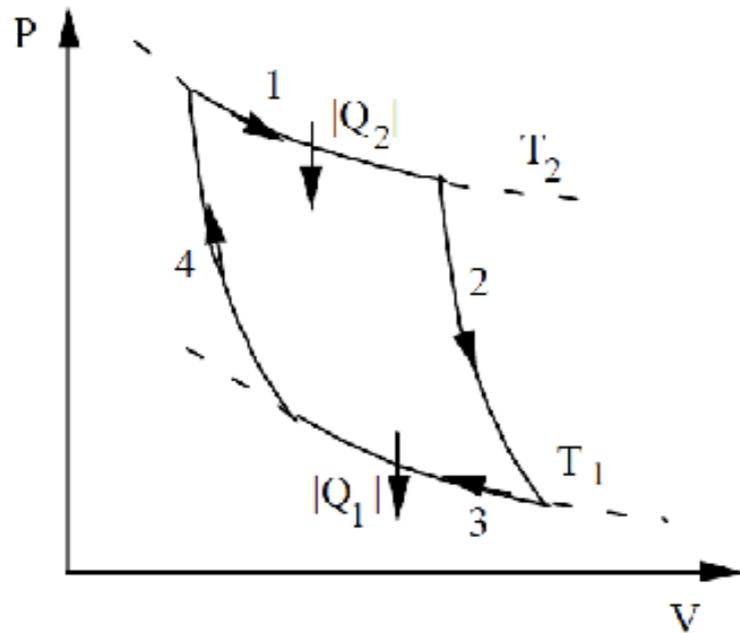
$$\Delta W = Q_1 + Q_2 = |Q_2| - |Q_1|$$

$$\Delta W = \oint P dV$$

$$\eta \equiv \frac{\Delta W}{|Q_2|} = 1 - \frac{|Q_1|}{|Q_2|}$$

Wirkungsgrad

Carnot-Theorem



$$\Delta W = Q_1 + Q_2 = |Q_2| - |Q_1|$$

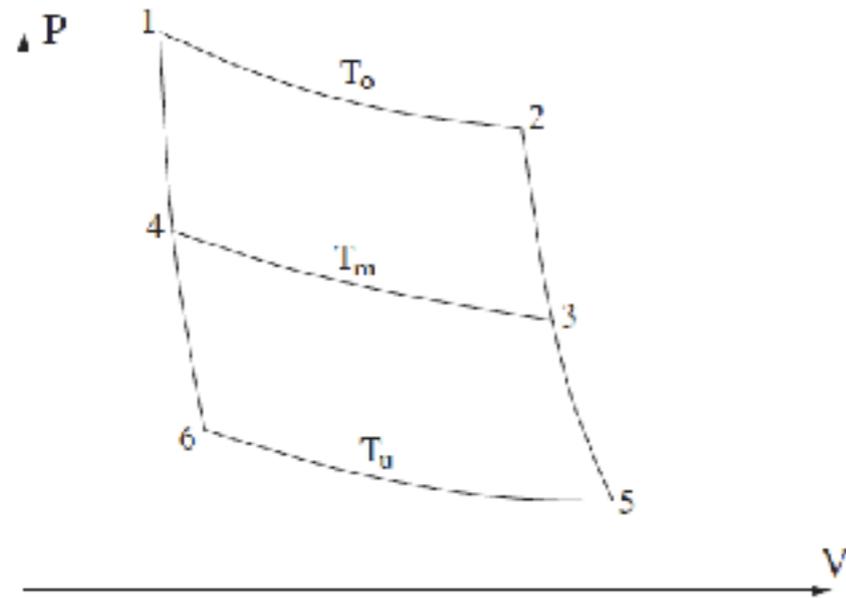
$$\eta \equiv \frac{\Delta W}{|Q_2|} = 1 - \frac{|Q_1|}{|Q_2|} \quad \text{Wirkungsgrad}$$

Bei vorgegebenen Temperaturen T_2 und T_1 hat keine Maschine einen höheren Wirkungsgrad als die Carnot-Maschine.

Beweis: Wenn es so eine Maschine gäbe, könnten wir damit die Carnot-Maschine als Wärmepumpe betreiben. Dies würde bedeuten, dass ohne Zufuhr äußerer Arbeit Wärme von der tieferen Temperatur T_1 zur höheren T_2 fließt.

Kelvin-Temperatur-Skala

Alle Carnot-Maschinen mit gleichen $T_>, T_<$ haben den gleichen Wirkungsgrad $\eta(T_>, T_<)$



$$1 - \eta(T_o, T_m) = \frac{Q_{43}}{Q_{12}} = f(T_o, T_m)$$

$$Q_{43} = -Q_{34}$$

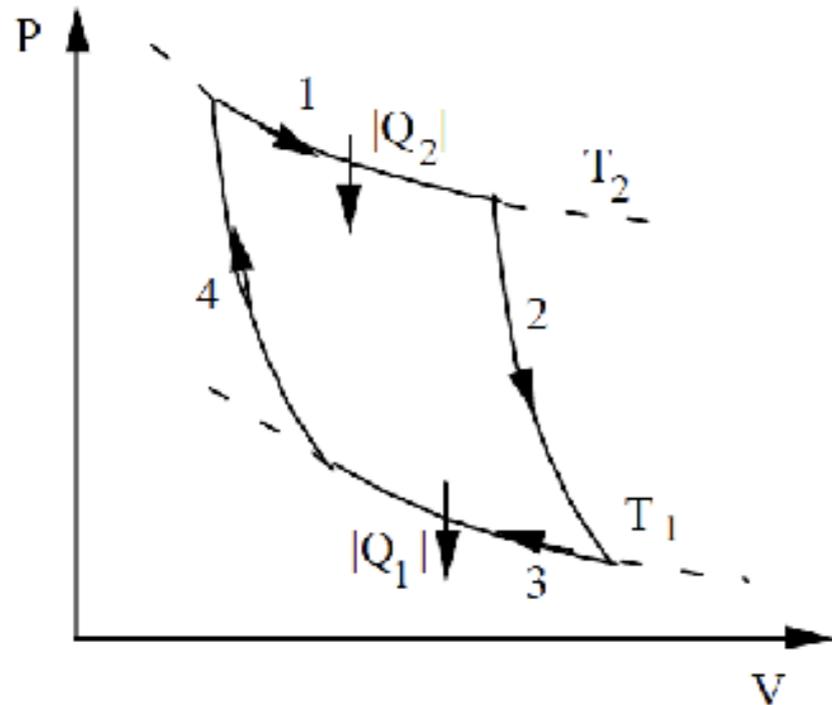
$$1 - \eta(T_m, T_n) = \frac{Q_{65}}{Q_{43}} = f(T_m, T_n)$$

$$1 - \eta(T_o, T_n) = \frac{Q_{65}}{Q_{12}} = f(T_o, T_n)$$

$$f(T_o, T_n) = f(T_o, T_m) \cdot f(T_m, T_n)$$

Wir wählen $f(T_>, T_<) = \frac{T_<} {T_>} = \frac{|Q_<|} {|Q_>|}$ Konsistent mit $PV = Nk_B T$

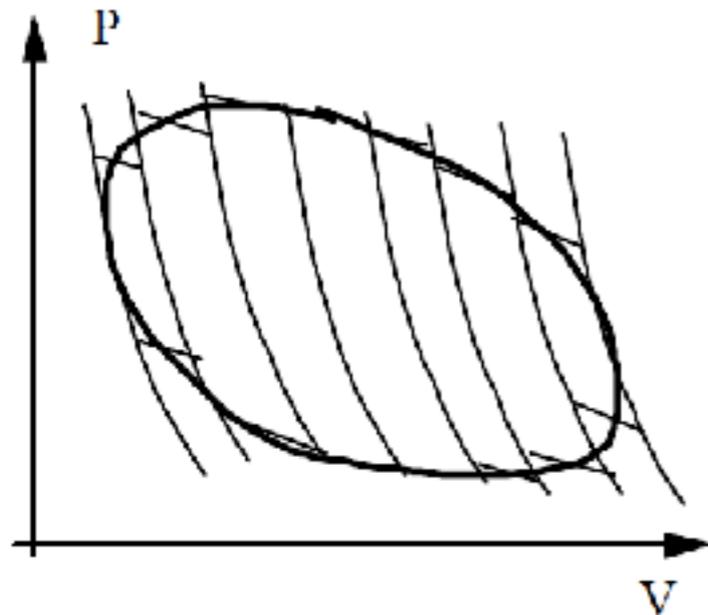
Entropie



für Carnot-Prozess gilt

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

$$Q_1 = -|Q_1| < 0$$



für beliebige reversible Kreisprozesse gilt

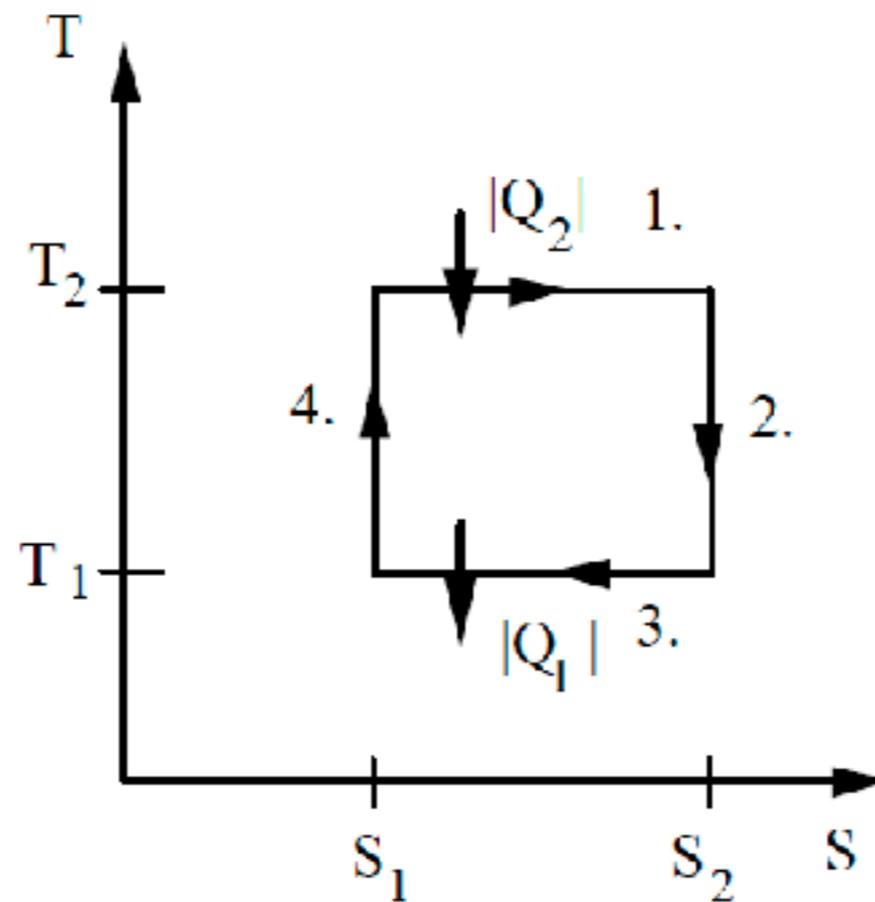
$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

Zustandsgröße Entropie $dS = \frac{\delta Q}{T} \Big|_{\text{revers.}}$

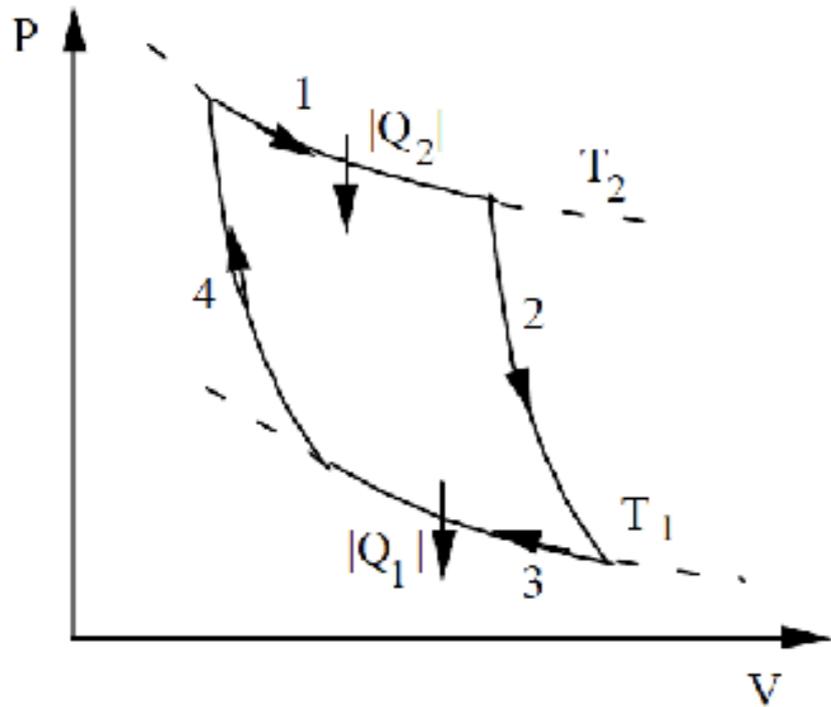
Entropie

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \Big|_{\text{revers.}}$$

Carnot-Prozess



Irreversible Prozesse



für Carnot-Prozess gilt

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad Q_1 = -|Q_1| < 0$$

Für reversible Prozesse

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

Für irreversible Prozesse

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0 \quad \text{Der Wirkungsgrad ist schlechter}$$

Irreversible Prozesse

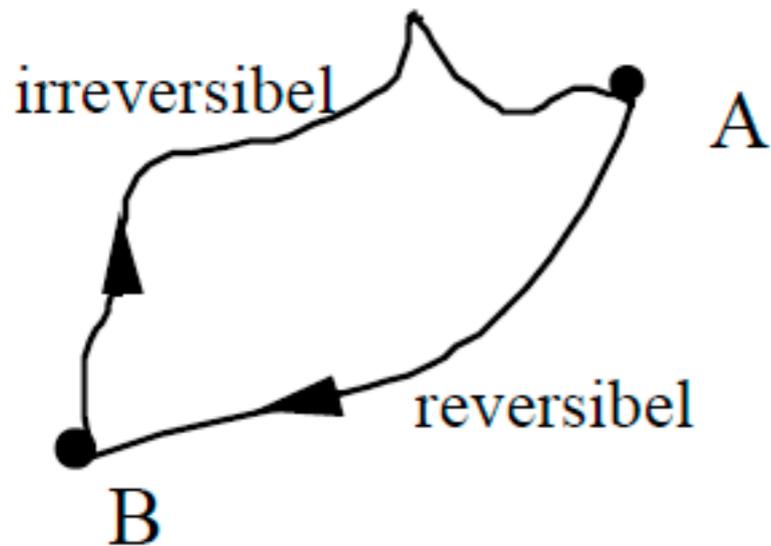
Für reversible Prozesse

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

$$dS = \left. \frac{\delta Q}{T} \right|_{\text{revers.}}$$

Für irreversible Prozesse

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0$$



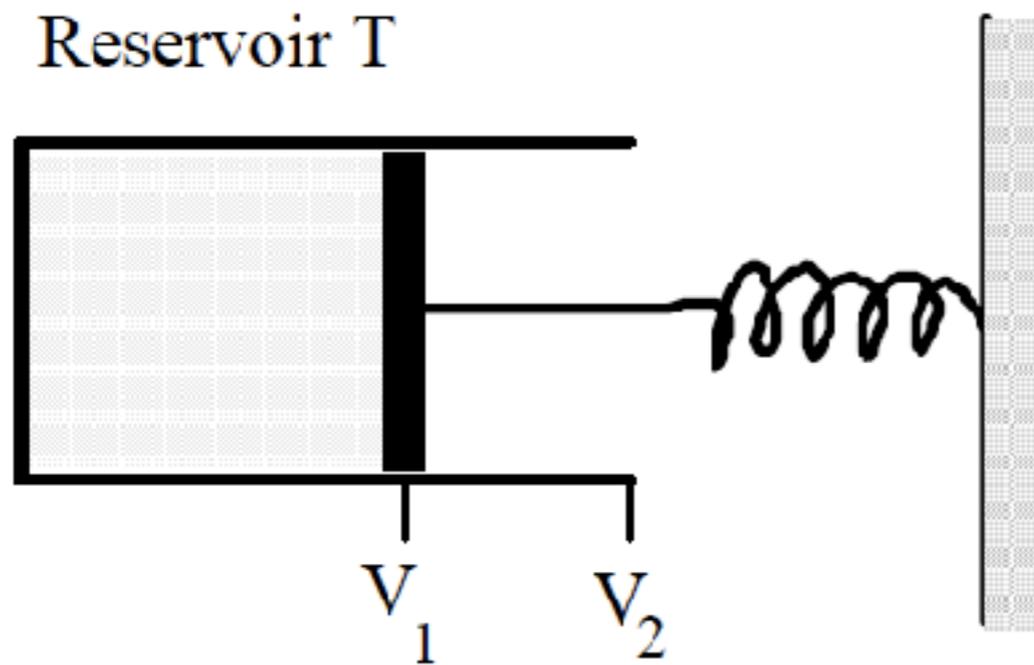
$$S(B) - S(A) = \int_A^B \left. \frac{\delta Q}{T} \right|_{\text{revers.}}$$

Im allgemeinen gilt $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$

Für abgeschlossene Systeme gilt $dS \geq 0$

Die Entropie S ist im Gleichgewicht maximal

Beispiel



$$U = \frac{3}{2} N k_B T \quad PV = N k_B T$$

$$T = \text{const.} \rightarrow dU = 0$$

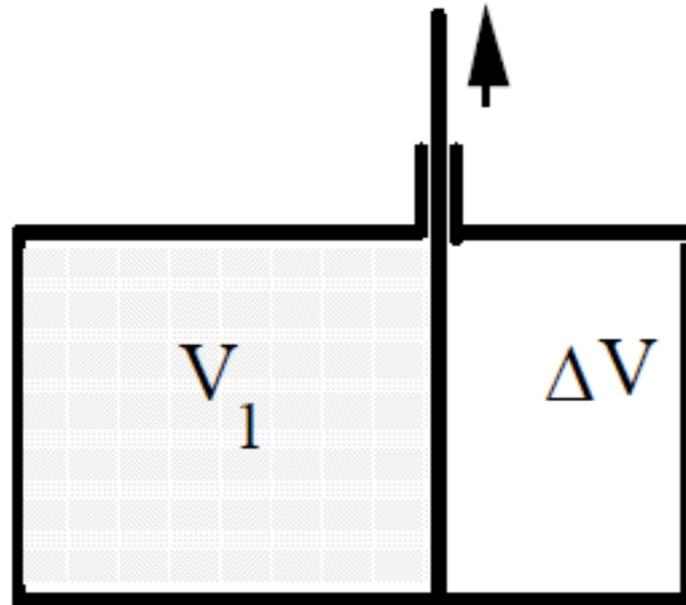
$$dU = \delta Q - P dV = 0$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{P}{T} dV = N k_B \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S_{\text{Gas}} = N k_B \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S_{\text{Gas}} + \Delta S_{\text{Reservoir}} = 0$$

Beispiel



$$U = \frac{3}{2} N k_B T \quad PV = N k_B T$$

$$\Delta U = 0, \Delta Q = 0, \Delta W = 0$$

$$T = \text{const.}$$

$$\Delta S_{\text{Gas}} = N k_B \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S_{\text{Reservoir}} = 0$$

Fundamentale Relation der Thermodynamik

$$\delta Q = TdS \quad \text{revers.} \qquad \delta Q < TdS \quad \text{irrevers.}$$

$$dU = \delta Q - PdV + \mu dN$$

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN \qquad dS > \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$$

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

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V,N} \qquad \frac{P}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{U,N} \qquad \frac{\mu}{T} = - \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{U,V}$$

Für gegebene U, V, N ist S maximal im Gleichgewicht

Fundamentale Relation der Thermodynamik

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$$

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(U, V, N)$$

$$\frac{d}{d\lambda}(\lambda S) = S = \frac{d}{d\lambda} S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) \stackrel{\lambda \rightarrow 1}{=} \frac{\partial S}{\partial U} U + \frac{\partial S}{\partial V} V + \frac{\partial S}{\partial N} N$$

$$ST = U + PV - \mu N$$

Euler-Gleichung

Thermodynamische Potentiale

Innere Energie

$$dU = TdS - PdV + \mu dN \quad dU < TdS - PdV + \mu dN$$

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

$$T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V, N} \quad P = - \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S, N} \quad \mu = \left. \frac{\partial U}{\partial N} \right|_{S, V}$$

Maxwell Relationen, z.B:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_{S, N} = - \left. \frac{\partial P}{\partial S} \right|_{V, N} \quad \left. \frac{\partial T}{\partial N} \right|_{S, V} = \left. \frac{\partial \mu}{\partial S} \right|_{V, N}$$

Für gegebene S, V, N ist U minimal im Gleichgewicht

Thermodynamische Potentiale

(Helmholtzsche) Freie Energie

$$F = U - TS = -PV + \mu N$$

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN \quad dF < -SdT - PdV + \mu dN$$

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

$$S = -\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V, N} \quad P = -\left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T, N} \quad \mu = \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T, V}$$

Für gegebene T, V, N ist F minimal im Gleichgewicht

Thermodynamische Potentiale

Enthalpie

$$H = U + PV$$

$$dH = TdS + VdP + \mu dN$$

$$H = H(S, P, N)$$

$$T = \left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_{P, N} \quad V = \left. \frac{\partial H}{\partial P} \right|_{S, N} \quad \mu = \left. \frac{\partial H}{\partial N} \right|_{S, V}$$

Thermodynamische Potentiale

(Gibbssche) Freie Enthalpie

$$G = H - TS = U + PV - TS$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN$$

$$G = G(T, P, N)$$

$$S = -\left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{P, N} \quad V = \left. \frac{\partial G}{\partial P} \right|_{T, N} \quad \mu = \left. \frac{\partial G}{\partial N} \right|_{T, V}$$

Thermodynamische Potentiale

Großkanonisches Potential

$$\Omega = F - \mu N = U - TS - \mu N = -PV$$

$$d\Omega = -SdT - PdV - Nd\mu$$

$$\Omega = \Omega(T, V, \mu)$$

$$S = -\left.\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right|_{V,\mu} \quad P = -\left.\frac{\partial\Omega}{\partial V}\right|_{T,\mu} \quad N = -\left.\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right|_{T,V}$$

Für gegebene T, V, μ ist Ω minimal im Gleichgewicht

Zusammenfassung: Thermodynamische Potentiale

Innere Energie

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

Freie Energie

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

Enthalpie

$$H = H(S, P, N)$$

Freie Enthalpie

$$G = G(T, P, N)$$

Großes Potential

$$\Omega = \Omega(T, V, \mu)$$

Response-Funktionen (lineare Antwort)

Wärmekapazität

$$\delta Q = C dT = T dS$$

$$C_x \equiv T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_x \quad x = V \text{ oder } P$$

für $V = \text{const.}$ gilt $S = - \frac{\partial F}{\partial T} \Big|_{V,N}$ $C_V \equiv -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{V,N}$

für $P = \text{const.}$ gilt $S = - \frac{\partial G}{\partial T} \Big|_{P,N}$ $C_P \equiv -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{P,N}$

Response-Funktionen (lineare Antwort)

Kompressibilität

$$\kappa_y \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_y \quad y = T \text{ oder } S$$

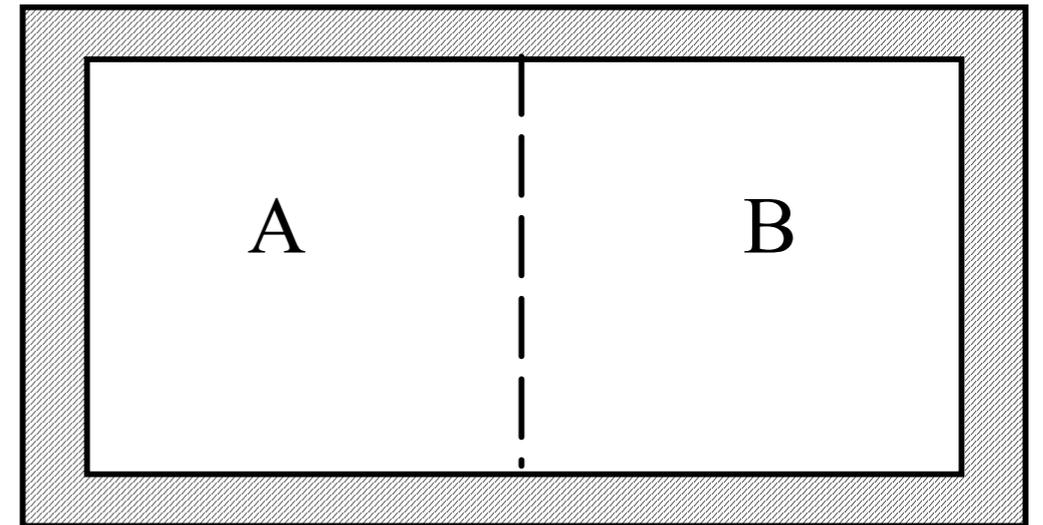
$$\kappa_T \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial n}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_T$$

$$\kappa_S \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial P^2} \right)_S$$

mit $n = \frac{N}{V}$ und $N = \text{const.}$

Stabilität

Wir betrachten 2 Teilsysteme A, B getrennt durch eine thermisch leitende, bewegliche, durchlässige Wand.



$$U = U_A + U_B = \text{const.}$$

$$V = V_A + V_B = \text{const.}$$

$$N = N_A + N_B = \text{const.}$$

$$S = S_A + S_B$$

Gleichgewicht



S maximal

$$dS = 0$$

$$T_A = T_B$$

$$P_A = P_B$$

$$\mu_A = \mu_B$$

Der Austausch einer extensiven Variable zwischen 2 Teilsystemen führt dazu, dass im **Gleichgewicht** die konjugierte Variable in beiden Teilsystemen angeglichen ist.

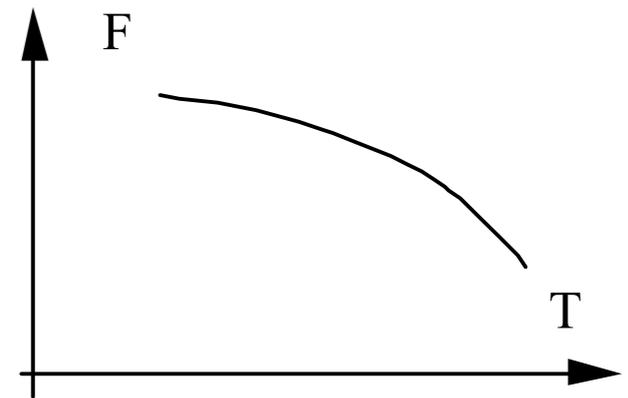
“1.Ordnung”: $dS = 0$

“2.Ordnung”: $d^{(2)}S < 0$

$$d^{(2)}S = \frac{1}{2} \sum_{i=A,B} \frac{\partial^2 S_i}{\partial U_i^2} (dU_i)^2 = -\frac{1}{2T^2} \sum_{i=A,B} \frac{\partial T_i}{\partial U_i} (dU_i)^2$$

Konsequenz: $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} \geq 0$

$$\Rightarrow 0 \leq \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)^2$$



analog folgt z.B.: $\kappa_{T/S} \geq 0$ und $C_X \geq 0$

Mischungsentropie und Gibb'sches Paradoxon

Entropie eines idealen Gases

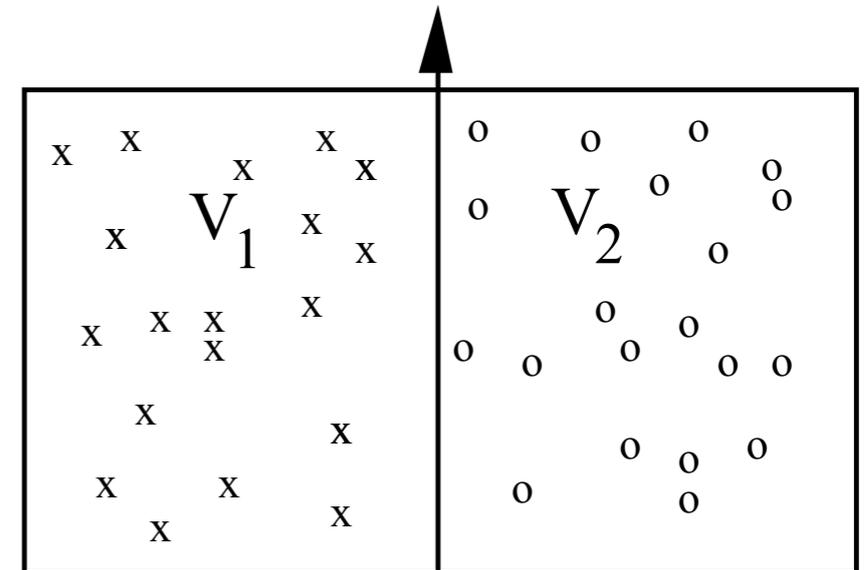
$$S(U, V, N) = NS_0 + Nk \ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{U}{N} \right)^{\frac{f}{2}} \right)$$

Beweis: $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, N} = \frac{P}{T} \Rightarrow PV = NkT$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N} = \frac{1}{T} \Rightarrow U = \frac{f}{2} NkT$$

Mischungsentropie und Gibb'sches Paradoxon

Betrachten wir zwei verschiedene Gase mit N_1, N_2 . Vor dem Entfernen der Trennwand sind die Volumina V_1 und V_2 , danach ist es $V = V_1 + V_2$.



Expansionsentropie

$$\Delta S_i = N_i k \ln \frac{V}{V_i}, \quad i = 1, 2$$

Mischungsentropie

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 > 0$$

Mischungsentropie

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 > 0$$

Nun enthalten V_1 und V_2 dasselbe Gas (ununterscheidbare Teilchen !!!)

Gleichgewählte Anfangsbedingungen:

$$\frac{V_1}{N_1} = \frac{V_2}{N_2} = \frac{V}{N}, \quad \frac{U_1}{N_1} = \frac{U_2}{N_2} = \frac{U}{N}$$

$$\Delta S = S(\text{nach}) - S(\text{vor})$$

$$= S(U, V, N) - S(U_1, V_1, N_1) - S(U_2, V_2, N_2) = 0$$

Gibb'sches Paradoxon