



**RUPRECHT-KARLS-UNIVERSITÄT
HEIDELBERG**

**VORBEREITUNG ZUR DIPLOMPRÜFUNG
THEORETISCHE PHYSIK**

begleitend zur Vorlesung
Statistische Mechanik und Thermodynamik
WS 2006/2007
Prof. Dr. Dieter W. Heermann

erstellt von
Martin Wolf
<mail@martin-wolf.org>

Datum: 05.02.2007

1 Zusammenfassung

1.1 Ensembles

1.1.1 Mikrokanonisches Ensemble

Der Wert der Energie $E = E_0$ und der Teilchenzahl $N = N_0$ sind fest vorgegeben. (f Anzahl der Freiheitsgrade des Systems)

Zustandssumme:

$$Z_{mik}(E, x) = \text{Tr} \delta(\hat{H} - E_0) \delta(\hat{N} - N_0) \quad (1)$$

$$Z_{mik}(E) \propto E^f \quad (2)$$

Entropie S :

$$S = k_B \ln Z_{mik} \quad (3)$$

1.1.2 Kanonisches Ensemble

Das kanonische Ensemble beschreibt den Gleichgewichtszustand eines Systems bei vorgegebener Temperatur T . Aus ihm können alle Mittelwerte berechnet werden. Im thermodynamischen Limes sind die Energiefluktuationen im kanonischen Ensemble verschwindend gering.

Zustandssumme ($\beta = \frac{1}{k_B T}$):

$$Z_k(T, x) = \sum_r e^{-\beta E_r(x)} \quad (4)$$

Thermodynamische Energie E und ihre Abweichung $(\Delta E)^2$:

$$\overline{E(T, x)} = - \left(\frac{\partial \ln Z_k}{\partial \beta} \right)_x \quad (5)$$

$$(\Delta E)^2 = \overline{E^2} - \overline{E}^2 = k_B T^2 \left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial T} \right)_x = k_B T^2 C_x \quad (6)$$

Spezifische Wärme C_V :

$$C_V = \left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial T} \right)_{V, N} \quad (7)$$

Freie Energie F :

$$F(T, x) = -k_B T \ln Z_k(T, x) = \overline{E(T, x)} - TS \quad (8)$$

1.1.3 Großkanonisches Ensemble

Das großkanonische Ensemble beschreibt den Gleichgewichtszustand eines Systems bei vorgegebener Temperatur T und vorgegebenen chemischen Potential μ . Aus ihm können alle Mittelwerte berechnet werden. Im thermodynamischen Limes sind die Energie- und Teilchenfluktuationen im großkanonischen Ensemble (außerhalb von Phasenübergängen) verschwindend gering.

Zustandssumme ($\beta = \frac{1}{k_B T}$, $z = e^{\beta\mu}$):

$$Z_{gk}(T, \mu, x) = \sum_{r,s} e^{-\beta(E_r(N_s) - \mu N_s)} \quad (9)$$

$$= \sum_{N=1}^{\infty} z^N Z_k(T, N, x) \quad (10)$$

Thermodynamische Energie \bar{E} und mittlere Teilchenzahl \bar{N} :

$$\overline{E(T, \mu, x)} = - \left(\frac{\partial \ln Z_{gk}}{\partial \beta} \right)_{z,x} \quad (11)$$

$$\overline{N(T, \mu, x)} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln Z_{gk}}{\partial \mu} \right)_{T,x} \quad (12)$$

Großkanonische Potential J :

$$J(T, \mu, x) = \bar{E} - TS - \mu \bar{N} \quad (13)$$

$$= F - \mu \bar{N} \quad (14)$$

1.2 Thermodynamische Beziehungen

1.2.1 Temperatur T

$$T^{-1} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V = k_B \frac{\partial \ln Z_{mik}}{\partial E} \geq 0 \quad (15)$$

1.2.2 Druck P

$$P = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} \quad (16)$$

1.2.3 chemisches Potential μ

$$\mu = -T \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V} \quad (17)$$

1.2.4 innere Energie E

$$E = F + TS \quad (18)$$

1.2.5 Guggenberg Schema

Merksatz: „Gute Physiker haben stets eine Vorliebe für Thermodynamik“

$$\begin{array}{ccccc} S & E & V & & \\ - & H & & F & + \\ & P & G & T & \end{array} \quad (19)$$

Aus diesem Schema lassen sich die Maxwell-Relationen ablesen, indem man immer die gegenüberliegenden Ecken miteinander differenziert. Folgende Maxwell-Relationen existieren:

$$\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{\partial P}{\partial T} = - \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} \quad (20)$$

$$\frac{\partial V}{\partial S} = \frac{\partial T}{\partial P} = + \frac{\partial^2 H}{\partial S \partial P} \quad (21)$$

$$\frac{\partial S}{\partial P} = \frac{\partial V}{\partial T} = + \frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T} \quad (22)$$

$$\frac{\partial P}{\partial S} = \frac{\partial T}{\partial V} = + \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \quad (23)$$

Außerdem lässt sich aus dem Guggenberg-Schema die Ableitungen der verschiedenen Energien ablesen, indem man die jeweilige Energie nach der jeweiligen danebenstehenden Größe ableitet. Deren gegenüberliegende Größe ist dann das Ergebnis. Folgende Ableitungen existieren:

$$\frac{\partial E}{\partial S} = +T \quad \frac{\partial E}{\partial V} = -P \quad (24)$$

$$\frac{\partial H}{\partial S} = +T \quad \frac{\partial H}{\partial P} = +V \quad (25)$$

$$\frac{\partial G}{\partial P} = +V \quad \frac{\partial G}{\partial T} = -S \quad (26)$$

$$\frac{\partial F}{\partial T} = -S \quad \frac{\partial F}{\partial V} = -P \quad (27)$$

1.2.6 Von der Hamiltonfunktion zu thermodynamischen Relationen

$$H(x) \rightarrow E_r(x) \rightarrow \left\{ \begin{array}{ll} Z_{mik}(E, N, x) & \rightarrow S(E, N, x) \\ Z_k(T, N, x) & \rightarrow F(T, N, x) \\ Z_{gk}(T, \mu, x) & \rightarrow J(T, \mu, x) \end{array} \right\} \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{thermody-} \\ \text{namische} \\ \text{Relationen} \end{array} \right\} \quad (28)$$

1.3 Fluktuations-Dissipations-Theorem

Zusammenhänge der spezifischen Wärme c_V , der Suszeptibilität χ und der Kompressibilität k_T mit Fluktuationen und der kritischen Temperatur T_c :

$$c_V \propto \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \propto (T - T_c)^\alpha \quad (29)$$

$$\chi \propto \langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2 \propto (T - T_c)^{-\gamma} \quad (30)$$

$$k_T \propto \langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2 \propto (T - T_c)^{-\gamma} \quad (31)$$

1.4 Kritische Exponenten

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2 \quad (32)$$

1.5 Minimum- und Maximumprinzipien

1.5.1 Gesetz der maximalen Entropie

Sei x eine extensive makroskopische, von der Energie E unabhängige Größe. Dann bestimmt sich sein Wert \bar{x} für ein abgeschlossenes Gleichgewichtssystem aus der Maximalbedingung

$$S(E, x) = \text{maximal} \Leftrightarrow \left. \frac{\partial S}{\partial x} \right|_{x=\bar{x}} = 0 \quad (33)$$

1.6 Bose Gas

Beim Bose-Gas steigt die spezifische Wärme in Abhängigkeit $T^{3/2}$ mit der Temperatur $C_V \propto T^{3/2}$ bis zu einem Maximum bei der kritischen Temperatur. Bei der kritischen Temperatur existiert ein Phasenübergang 2. Ordnung (stetig in der spezifischen Wärme aber unstetig in dessen Ableitung) und die spezifische Wärme verläuft asymptotisch zum Idealwert $C_V = (3/2)Nk_B$. $\epsilon = \frac{p^2}{2m}$

Großkanonische Zustandssumme:

$$Z_{gk} = \prod_k (1 - ze^{-\beta\epsilon_k})^{-1} \quad (34)$$

Mittlere Besetzungszahl:

$$\overline{n_k} = \left(\frac{1}{z} e^{\beta\epsilon_k} - 1 \right)^{-1} \quad (35)$$

Zustandsgleichung (nicht-relativistisches Bose UND Fermi-Gas):

$$PV = \frac{2}{3}E \quad (36)$$

Mittlere Energie (Bose UND Fermi-Gas):

$$\overline{E(T, \mu, V)} = - \left(\frac{\partial \ln Z_{gk}}{\partial \beta} \right)_{z, V} = \sum_k \overline{n_k} \epsilon_k \quad (37)$$

Mittlere Teilchenzahl (Bose UND Fermi-Gas):

$$\overline{N(T, \mu, V)} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln Z_{gk}}{\partial \mu} \right)_{T, V} = \sum_k \overline{n_k} \quad (38)$$

1.7 Fermi-Gas

Großkanonische Zustandssumme:

$$Z_{gk} = \prod_k (1 + ze^{-\beta\epsilon_k}) \quad (39)$$

Mittlere Besetzungszahl:

$$\overline{n_k} = \left(\frac{1}{z} e^{\beta\epsilon_k} + 1 \right)^{-1} \quad (40)$$

1.8 Phononen im flüssigen Helium

Innere Energie:

$$E = -3F \quad (41)$$

Spezifische Wärme:

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} \propto T^3 \quad (42)$$

1.9 ISING-Modell

s_i ($i = 1, \dots, N$) N-Spins, h Magnetfeld

Hamilton-Funktion:

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j - \mu h \sum_i s_i \quad (43)$$

Kanonische Zustandsgleichung:

$$Z_k = \sum_{\{s_i\}} e^{-\beta H_{\{s_i\}}} \quad (44)$$

$$= \text{Tr}(M^N) = \lambda_+^N \quad (45)$$

Magnetisierung:

$$\langle m \rangle = - \frac{\partial F}{\partial h} \Big|_{h \rightarrow 0} \stackrel{!}{=} 0 \quad (46)$$

1.10 Virial- und Äquipartitionstheorem (klassisches N-Teilchensystem)

Der Mittelwert der kinetischen Energie $\overline{E_{kin}}$ ist nach dem Virial-Theorem:

$$\overline{E_{kin}} = \frac{3}{2} N k_B T \quad (47)$$

Der Mittelwert der inneren Energie ist nach dem Äquipartitionstheorem:

$$\overline{E} = \frac{3d+6}{2d} N k_B T \quad (48)$$