

Formelsammlung

Theoretische Physik IV: Statistische Physik

<Marco.Moeller@macrolab.de>

Stand: 21.07.2006 - Version: 0.0.13

ERHÄLTlich UNTER [HTTP://PRIVAT.MACROLAB.DE](http://privat.macrolab.de)

Diese Formelsammlung basiert auf der Vorlesung “Theoretische Physik IV: Statistische Physik” von Prof. Gernot Alber an der Technischen Universität Darmstadt im Sommersemester 2006.

Die folgende Formelsammlung steht zum kostenlosen Download zur Verfügung. Das Urheberrecht und sonstige Rechte an dem Text verbleiben beim Verfasser, der keine Gewähr für die Richtigkeit und Vollständigkeit der Inhalte übernehmen kann.

Inhaltsverzeichnis

<p>1 Grundpostulate der Thermodynamik (Thermostatik) 2</p> <p>1.1 Thermodynamische Variablen 2</p> <p>1.2 Thermodynamische Gleichgewichtszustände 2</p> <p>1.3 Kontrolle der thermodyn. Variablen durch Wände 2</p> <p>1.4 Das Grundproblem der Thermodynamik 2</p> <p>1.5 Einfache Thermodynamische Systeme 3</p> <p style="padding-left: 20px;">1.5.1 Ideales Gas 3</p> <p style="padding-left: 20px;">1.5.2 Van der Waals Gase 3</p> <p style="padding-left: 20px;">1.5.3 Das elektromagnetische Feld 3</p> <p>2 Thermodynamische Gleichgewichtsbedingungen 3</p> <p>2.1 Thermisches Gleichgewicht und Temperatur T 3</p> <p>2.2 Mechanisches Gleichgewicht und Druck 3</p> <p>2.3 Chemisches Gleichgewicht 4</p> <p>3 Thermodynamische Prozesse und Maschinen 4</p> <p>3.1 Thermodynamische Prozesse 4</p> <p style="padding-left: 20px;">3.1.1 Realer Prozess 4</p> <p style="padding-left: 20px;">3.1.2 Idealisierung (Quasi-statischer-Prozess) 4</p>	<p>3.2 Thermodynamische Maschinen 4</p> <p style="padding-left: 20px;">3.2.1 Wärmekraftmaschinen 4</p> <p style="padding-left: 20px;">3.2.2 Kältschrank 4</p> <p style="padding-left: 20px;">3.2.3 Wärmepumpe 4</p> <p style="padding-left: 20px;">3.2.4 Carnot Prozess 4</p> <p>4 Extremalprinzipien, thermodynamische Potentiale 4</p> <p>4.1 Prinzip der minimalen Energie 4</p> <p style="padding-left: 20px;">4.1.1 Prinzip der maximalen Entropie 4</p> <p style="padding-left: 20px;">4.1.2 Prinzip der minimalen Energie 5</p> <p>4.2 Legendre-Transformation thermodyn. Potentiale 5</p> <p style="padding-left: 20px;">4.2.1 Helmholtz-Potential 5</p> <p style="padding-left: 20px;">4.2.2 Enthalpie 5</p> <p style="padding-left: 20px;">4.2.3 Gibbs-Potential 5</p> <p style="padding-left: 20px;">4.2.4 Großkanonisches Potential 5</p> <p>4.3 Extremalprinzipien und thermodynamische Potentiale 5</p> <p style="padding-left: 20px;">4.3.1 Prinzip der minimalen freien Energie 5</p> <p style="padding-left: 20px;">4.3.2 Prinzip minimaler Enthalpie 5</p> <p style="padding-left: 20px;">4.3.3 Prinzip minimalen Gibbs-Potentials 6</p> <p style="padding-left: 20px;">4.3.4 Allgemein: Prinzip minimaler thermodyn. Potentiale 6</p> <p>4.4 Stabilität und Maxwellsche Relationen 6</p> <p style="padding-left: 20px;">4.4.1 Stabilität in Entropiedarstellung 6</p> <p style="padding-left: 20px;">4.4.2 Stabilität in Energiedarstellung 6</p> <p style="padding-left: 20px;">4.4.3 Thermodynamische Potentiale 6</p> <p>4.5 Thermodynamische Suszeptibilitäten 6</p> <p>4.6 Maxwellsche Relationen 7</p> <p>5 Anwendungen der Thermostatik 7</p> <p>5.1 Chemische Reaktionen einer (homogenen) Phase 7</p> <p>5.2 Phasengleichgewicht 7</p> <p>5.3 Verhalten am absoluten Nullpunkt 8</p>
--	--

6 Statistische Begründung der Entropie

6.1 Qualitatives Bild 8

6.2 Entropie nach Shannon 8

6.3 Die statistische Entropie von Quantenzuständen 8

6.4 Thermodynamik und statistische Physik 9

6.4.1 Arten von Nebenbedingungen . . 9

8 1.4 Das Grundproblem der Thermodynamik

Es wird eine Wand zwischen zwei im Gleichgewicht befindlichen Systemen entfernt. Wie ist der Gleichgewichtszustand des Gesamtsystems?

Postulat II Es Existiert eine Funktion $S(U, V, N)$, die Entropiefunktion

1 Grundpostulate der Thermodynamik (Thermostatik)

1.1 Thermodynamische Variablen

charakteristische Größen - makroskopische Materie
 homogen, isotrop, $Q = 0$

- U (innere-) Energie
- N_i Teilchenzahl ($i = 1, \dots, r$ chem. Bestandteile)
- V Volumen

Beschreibung

- grob ($\Delta x \gg 10^{-10}m$)
- langsam ($\Delta t \gg 10^{-15}s$)

1.2 Thermodynamische Gleichgewichtszustände

Bedingungen

- (U, V, N_i) zeitunabhängig
- unabhängig von der Vorgeschichte des Zustandes

1.3 Kontrolle der thermodyn. Variablen durch Wände

Wand Eine apperatur zum Kontrollieren der thermodyn. Variablen

- abiabatisch** lassen keine Wärme durch
- impermiabile** lassen keine Teilchen durch
- statisch** halten Volumen konstant

Wärme Einfluss unkontrollierter Freiheitsgerade auf Energie austausch

Postulat I Es gibt Gleichgewichtszustände. Sie sind charakterisiert durch z.B. (U, V, N_i)

- dies sind alles extensive Größen (ihr Wert ist Proportional zur Systemgröße)

$$S : (U, V, N) \in \text{Gleichgewichtszustände} \rightarrow \mathbb{R}_{\geq 0}$$

- diese Funktion nimmt im thermodynamischen Gleichgewicht ein Maximum an.

→ daraus folgt, das bei Mischungen die Entropie $S_{ges} \geq S_1 + S_2$
 da Nebenbedingungen (die Trennung) fallen gelassen wurden

- analogie zur Wirkung in Hamilton Mechanik
- $S(U, V, N)$ entropische Fundamentalrelation

Postulat III Die Entropiefunktion ist additiv. $S(U, V, N)$ stetig differenzierbar von Parametern und monoton wachsend in U .

- durch die Monotonie lässt sich immer eine globale "Umkehrfunktion" $U(S, V, N)$ finden

Postulat IV Die Entropie eines Systems verschwindet im Zustand $(\frac{\partial U}{\partial S})|_{(V, N)} = 0$

- Dies entspricht später $T = 0$
- Homogene Funktion vom Grad 1
 $S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(U, V, N)$
- $dU = (\frac{\partial U}{\partial S})|_{(V, N_j)} dS + (\frac{\partial U}{\partial V})|_{(S, N_j)} dV + \sum_j (\frac{\partial U}{\partial N_j})|_{(S, V, N'_j)} dN_j$

→ alle folgenden abgeleiteten Größen sind intensive Größen (sind unabhängig von der Systemgröße)

→ $(\frac{\partial U}{\partial S})|_{(V, N_j)} := T(S, V, N_j)$ Temperatur
 * aus Monotonie der Abhängigkeit U, S folgt $T \geq 0$

→ $(\frac{\partial U}{\partial V})|_{(S, N_j)} := -p(S, V, N_j)$ Druck

→ $(\frac{\partial U}{\partial N_j})|_{(S, V, N'_j)} := \mu_j(S, V, N_j)$ Chemisches Potential

Eulersche Relationen $U = TS - pV + \sum_j \mu_j N_j$

- $dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \sum_j \frac{\mu_j}{T}dN_j$

Gibbs-Duhem Relation $S dT - V dp + \sum_j N_j d\mu_j = 0$

Weitere interessante Rechenregeln

- $\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, N_i} = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N_i}^{-1}$
- $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U, N_i} = -\frac{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, N_i}}{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{S, N_i}}$
- $\left(\frac{\partial S}{\partial N_i}\right)_{U, V, N'_i} = -\frac{\left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{S, V, N'_i}}{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{S, V, N'_i}}$
- $dU = dQ + dW$
- $dW = -pdV$
- $\delta Q = TdS$

1.5 Einfache Thermodynamische Systeme

1.5.1 Ideales Gas

$$S(U, V, N) = N \cdot \left(S_0 + R \cdot \ln \left[\left(\frac{U}{U_0} \right)^c \frac{V}{V_0} \left(\frac{N}{N_0} \right)^{-(c+1)} \right] \right)$$

- $S(U, V, N) = Ns_0 + NR \ln \left(\frac{T}{T_0} \right)$
- $U = cNRT$
- Konstanten:
 - (U_0, V_0, N_0, NS_0)
 - $R = 8,314 JK^{-1} mol^{-1}$
 - z.B. $c = \frac{3}{2}$ bei monoatomarem Gas

- verletzt Postulat IV

1.5.2 Van der Waals Gase

$$S(U, V, N) = N \cdot \left(S_0 + R \cdot \ln \left[\frac{\left(\frac{U}{N} + \frac{a}{N} \right)^c \left(\frac{V}{N} - b \right)}{\left(\frac{U_0}{N_0} + \frac{a}{N_0} \right)^c \left(\frac{V_0}{N_0} - b \right)} \right] \right)$$

- verletzt Postulat IV

1.5.3 Das elektromagnetische Feld

$$S(U, V, N) = \frac{4}{3} b^{\frac{1}{4}} U^{\frac{3}{4}} V^{\frac{1}{4}}$$

- $b = \frac{\pi^2 k_B^4}{15 h^3 c^3} \approx 7,56 \cdot 10^{-16} J m^{-3} K^{-4}$

2 Thermodynamische Gleichgewichtsbedingungen

2.1 Thermisches Gleichgewicht und Temperatur T

- Trennung diathermisch, starr, impermeable
- $S = S^{(1)}(U^{(1)}, V^{(1)}, N^{(1)}) + S^{(2)}(U^{(2)}, V^{(2)}, N^{(2)})$
- Nebenbedingungen
 - $dV^{(1)} = dV^{(2)} = 0$
 - $dN^{(1)} = dN^{(2)} = 0$
 - $d(U^{(1)} + U^{(2)}) = 0 \Rightarrow dU^{(1)} = -dU^{(2)}$

- Notwendig für neues Extremum

$$dS = 0 = \left(\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} \right) dU^{(1)}$$

- Lösungsansatz

$$T^{(1)}(U^{(1)}, V^{(1)}, N^{(1)}) = T^{(2)}(U - U^{(1)}, V^{(2)}, N^{(2)})$$

$U^{(1)}$ ist die einzige Unbekannte \Rightarrow Lösen

- Aus

$$dS = \left(\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} \right) dU^{(1)} \geq 0$$

lässt sich bei bekannten $T^{(1)}, T^{(2)}$ lässt sich Vorzeichen von $dU^{(1)}$ bestimmen

$$T^{(1)} > T^{(2)} \Rightarrow dU^{(1)} \leq 0$$

2.2 Mechanisches Gleichgewicht und Druck

- Trennung diathermisch und beweglich
- $S = S^{(1)}(U^{(1)}, V^{(1)}, N^{(1)}) + S^{(2)}(U^{(2)}, V^{(2)}, N^{(2)})$
- Nebenbedingungen

$$\rightarrow d(V^{(1)} + V^{(2)}) = 0 \Rightarrow dV^{(1)} = -dV^{(2)}$$

$$\rightarrow dN^{(1)} = dN^{(2)} = 0$$

$$\rightarrow d(U^{(1)} + U^{(2)}) = 0 \Rightarrow dU^{(1)} = -dU^{(2)}$$

- Notwendig für neues Extremum

$$dS = 0 = \left(\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} \right) dU^{(1)} + \left(\frac{p^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{p^{(2)}}{T^{(2)}} \right) dV^{(1)}$$

- Lösungsansatz

$$T^{(1)}(U^{(1)}, V^{(1)}, N^{(1)}) = T^{(2)}(U - U^{(1)}, V - V^{(1)}, N^{(2)})$$

$$p^{(1)}(U^{(1)}, V^{(1)}, N^{(1)}) = p^{(2)}(U - U^{(1)}, V - V^{(1)}, N^{(2)})$$

$U^{(1)}, V^{(1)}$ sind die Unbekannten \Rightarrow Lösen

2.3 Chemisches Gleichgewicht

- Wärme + Teilchenaustausch
- $T^{(1)} = T^{(2)}$
 $\mu^{(1)} = \mu^{(2)}$
- Differenz in $\mu \rightarrow$ Potential (Antrieb) für Teilchenaustausch

3 Thermodynamische Prozesse und Maschinen

3.1 Thermodynamische Prozesse

Problem System soll vom Gleichgewichtszustand A in den Gleichgewichtszustand B überführt werden

Übergang durch Nichtgleichgewichtszustände, die von unserer Gleichgewichtstheorie nicht beschrieben werden

- keine detaillierten Aussagen aber einige allgemeine Aussagen können beschrieben werden

Widersprüche es gibt Prozesse die in einem Schritt irreversibel sind, aber bei Zerlegung in unendlich viele Teilschritte reversibel werden. D.h. es kommt sehr stark auf die Prozessführung an.

3.1.1 Realer Prozess

- System muß mit der Umgebung wechselwirken
→ System und Umgebung bilden abgeschlossenes Gesamtsystem
- Man kann Umgebung auch wieder in den ursprünglichen Zustand zurückführen, allerdings nicht incl. Umgebung, da Gesamtentropie wachsen muss
- Übergang kann in endlicher Zeit durchgeführt werden zur detaillierten Beschreibung benötigt man eine "nichtgleichgewichts Thermodynamik"

3.1.2 Idealisierung (Quasi-statischer-Prozess)

- System wird in sehr vielen kleinen Schritten durch Gleichgewichtszustände geführt.
- System befindet sich zu jeder Zeit im (Quasi-)Gleichgewicht
- zu jeder Zeit sind die Zustandsvariablen (U, V, N) wohldefiniert
- Falls keine Entropieänderung dabei, ist der Prozess umkehrbar (reversibel)
- Dauer der Änderung $\rightarrow \infty$

- $\Delta S, \Delta U$ hängen nur von Anfangs- und Endpunkt ab
- $\Delta Q, \Delta W$ hängen vom Weg ab

3.2 Thermodynamische Maschinen

3.2.1 Wärmekraftmaschinen

- $\Delta W = \left(1 - \frac{T_c}{T_a}\right) |\Delta Q_a| - T_c S_{generiert}$
- $\Delta Q_c = T_c \Delta S_c$
- $\Delta S_a = \frac{\Delta Q_a}{T_a}$

Wirkungsgrad $\eta = \frac{\Delta W}{|\Delta Q_a|} \leq 1 - \frac{T_c}{T_a}$

- Man kann durch Messung des Wirkungsgrades die Temperatur bestimmen (\rightarrow Definieren)

3.2.2 Kältschrank

Wirkungsgrad $\eta = \frac{-\Delta Q_c}{-\Delta W} \leq \frac{T_c}{T_a - T_c}$

3.2.3 Wärmepumpe

Wirkungsgrad $\eta = \frac{\Delta Q_a}{-\Delta W} \leq \frac{T_a}{T_a - T_c}$

3.2.4 Carnot Prozess

1. (T_a, V_1) isotherme Expansion nach (T_a, V_2)
 - $\Delta Q_1 = T_a \Delta S > 0$
2. (T_a, V_2) adiabatische Expansion nach (T_c, V_3)
3. (T_c, V_3) isotherme Kompression nach (T_c, V_4)
 - $\Delta Q_3 = -T_c \Delta S < 0$
4. (T_c, V_4) adiabatische Kompression nach (T_a, V_1)
 - $\Delta W = \Delta Q_1 - \Delta Q_3 = (T_a - T_c) \Delta S$

Wirkungsgrad $\eta = \frac{\Delta W}{\Delta Q_1} = \frac{T_a - T_c}{T_a}$

4 Extremalprinzipien, thermodynamische Potentiale

4.1 Prinzip der minimalen Energie

4.1.1 Prinzip der maximalen Entropie

In einem thermodynamischen System ist die Gesamtentropie $S(U, \{X_\alpha\})$ bei konstanter Gesamtenergie U als Funktion der internen Parameter $\{X_\alpha\}$ maximal im Gleichgewicht.

- U fest $S \rightarrow$ maximal
- $\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U (U_G, X_G) = 0$
- $\left(\frac{\partial^2 S}{\partial X^2}\right)_U (U_G, X_G) < 0$

4.1.2 Prinzip der minimalen Energie

In einem isolierten thermodyn. System ist die Gesamtenergie $U(S, \{X\})$ bei konstanten S als Funktion der internen Parameter $\{X_\alpha\}$ minimal im Gleichgewicht

- S fest $U \rightarrow$ minimal
- $\left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_S(S_G, X_G) = 0$
- $\left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2}\right)_S(S_G, X_G) > 0$

4.2 Legendre-Transformation thermodyn. Potentiale

Motivation $S(U, V, N)$ oder auch $U(S, V, N)$ enthält alle Information über System. Gewünscht: Beziehungen, die von den intensiven Variablen abhängen und dieselben Informationen enthalten \Rightarrow Übergang zu Funktionen die von Ableitungen (z.B. $\frac{\partial U}{\partial S} = T$) abhängen.

Allgemeine Beschreibung der Legendre-Transformation: $Y(X) \rightarrow$ Suche Funktion die von $\frac{dY}{dx} = P$ abhängt und die selbe Information enthält.

Notwendige Voraussetzung zu jedem $\frac{dY(x)}{dx} = P_0$ nur *ein* x (invertierbar auf Definitionsbereich)

- entspricht: $\frac{dY^2}{dx^2} \neq 0$ auf Definitionsbereich

eindimensional $\Psi(P) = Y(X(P)) - X(P) \cdot P$

Umkehrung durch nochmalige Anwendung der Legendre Transformation

mehrdimensional $Y(X^{(1)}, \dots, X^{(n)})$

- $P^{(i)} = \frac{\partial Y}{\partial X^{(i)}} \Rightarrow X^{(i)} = X^{(i)}(\{P^{(j)}\})$
- $\Psi = Y(X^{(i)}(\{P^{(j)}\})) - \sum_i X^{(i)}(\{P^{(j)}\}) P^{(i)}$

4.2.1 Helmholtz-Potential

Transformation $S \rightarrow T$

Freie Energie $F(T, V, N) = U(S(T, V, N), V, N) - TS(T, V, N)$

- $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V, N} = -S$
- $\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T, N} = -p$
- $\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T, V} = \mu$
- $dF = -SdT - pdV + \mu dN$

4.2.2 Enthalpie

Transformation $V \rightarrow p$

Enthalpie $H(S, p, N) = U(S, V(S, p, N), N) + pV(S, p, N)$

- $\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p, N} = T$
- $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S, N} = V$
- $\left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{S, p} = \mu$
- $dH = TdS + Vdp + \mu dN$

4.2.3 Gibbs-Potential

Transformation $S \rightarrow T, V \rightarrow p$

Gibbs-Potential $G(T, p, N) = U(S(T, p, N), V(T, p, N), N) - TS(T, p, N) + pV(T, p, N)$

- $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, N} = -S$
- $dG = -SdT + Vdp + \mu dN$

4.2.4 Großkanonisches Potential

Transformation $S \rightarrow T, N \rightarrow \mu$

Großkanonisches Potential $U(T, \mu) = U - TS - \mu N$

- $dU(T, \mu) = -SdT - pdV - Nd\mu$

4.3 Extremalprinzipien und thermodynamische Potentiale

Reservoir $V^{(r)} \rightarrow \infty$

$$\frac{\partial^2 U^{(r)}}{\partial X_i \partial X_j} = \frac{\partial}{\partial X_i} p_j^{(r)} = 0$$

- Alle intensiven Variablen hängen nicht mehr von den Extensiven Größen ab!

4.3.1 Prinzip der minimalen freien Energie

- Suchen des Minimums von $F(T, V, N)$
- mit Nebenbedingung $T = T^{(r)}$

4.3.2 Prinzip minimaler Enthalpie

- Suchen des Minimums von $H(S, p, N)$
- mit Nebenbedingung $p = p^{(r)}$

4.3.3 Prinzip minimalen Gibbs-Potentials

- Suchen des Minimums von $G(T, p, N)$
- mit Nebenbedingung $p = p^{(r)}$ und $T = T^{(r)}$

4.3.4 Allgemein: Prinzip minimaler thermodyn. Potentiale

- X_i mit $i = 1, \dots, t$ Extensive Variablen
- $p_s^{(r)}, p_{s+1}^{(r)}, \dots, p_t^{(r)}$ sind ans Reservoir gekoppelte intensive Variablen
 $\frac{\partial U}{\partial X_i} = p_i$
- Legendre-Transformation nach $(p_s, p_{s+1}, \dots, p_t)$

$$\begin{aligned} U[p_s, p_{s+1}, \dots, p_t] &= U - \sum_{j=s}^t X_j \frac{\partial U}{\partial X_j} \\ &= U - \sum_{j=s}^t X_j p_j \end{aligned}$$

- $U[\dots]$ ist minimal unter der Nebenbedingung das $\frac{\partial U}{\partial X_j} = p_j^{(r)}$ für $j = s, \dots, t$

4.4 Stabilität und Maxwellsche Relationen

4.4.1 Stabilität in Entropiedarstellung

- globale Stabilität von Zustand nur gewährleistet falls für alle $(\Delta U, \Delta V, \Delta N)$ gilt

$$S(U - \Delta U, V - \Delta V, N - \Delta N) + S(U + \Delta U, V + \Delta V, N + \Delta N) \leq 2S(U, V, N)$$

- äquivalent zu $dS^2 \leq 0$
- wobei hier die Deltas nicht unbedingt gleich groß sein müssen. Es kann auch sein, dass 5% des Systems in einem Zustand mit einem sehr viel größeren Δ sind als die restlichen 95%.
- Additivität ist hier nicht verletzt, da hier Änderung von nur Teilen der Variablen betrachtet wird

- Globale Stabilität: S *Konvex*

→ U liegt unter der einhüllenden von den tangentialen Hyperebenen

- Lokale Stabilität entspricht $dS^2 \leq 0$ an einem Ort

→ $\frac{\partial^2 S}{\partial X_i \partial X_j}$ ist damit dann negativ semidefinit (und ohnehin Symmetrisch)

→ diese Matrix hat einen Eigenwert 0 (aus Gibbs-Duhem Relation)

→ Diese Matrix lässt sich mit $\frac{t^2-t}{2}$ Zahlen charakterisieren, bei t Extensiven Größen.

4.4.2 Stabilität in Energiedarstellung

- globale Stabilität von Zustand nur gewährleistet falls für alle $(\Delta S, \Delta V, \Delta N)$ gilt

$$U(S - \Delta S, V - \Delta V, N - \Delta N) + U(S + \Delta S, V + \Delta V, N + \Delta N) \geq 2U(S, V, N)$$

- äquivalent zu $dU^2 \geq 0$

- Globale Stabilität: U *Konkav*

→ U liegt über der einhüllenden von den tangentialen Hyperebenen

- Lokale Stabilität entspricht $dU^2 \geq 0$ an einem Ort

→ $\frac{\partial^2 U}{\partial X_i \partial X_j}$ ist damit dann positiv semidefinit (und ohnehin Symmetrisch)

→ diese Matrix hat einen Eigenwert 0 (aus Gibbs-Duhem Relation)

→ Diese Matrix lässt sich mit $\frac{t^2-t}{2}$ Zahlen charakterisieren, bei t Extensiven Größen.

4.4.3 Thermodynamische Potentiale

- Gegeben sei

$$U[p_s, \dots, p_t](X_1, \dots, X_{s-1}, p_s, \dots, p_t)$$

U Legendre transformiert nach $p_j = \frac{\partial U}{\partial X_j}$

- Stabil wenn

→ positiv Semidefinit in Bezug auf (X_1, \dots, X_{s-1})

→ negativ Semidefinit in Bezug auf (p_s, \dots, p_t)

4.5 Thermodynamische Suszeptibilitäten

1. molare Wärmekapazität bei konstanten Druck

$$c_p := \frac{T}{N} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = -\frac{T}{N} \frac{\partial^2 G}{\partial T^2}$$

2. isobarer Koeffizient der thermischen Ausdehnung

$$\alpha := \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p}$$

3. isotherme Kompressibilität

$$k_T := -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}$$

Stabil mit den Bedingungen

$$\begin{aligned} d^2 G &= (dT, dp) \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} & \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} \\ \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} & \frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} dT \\ dp \end{pmatrix} \leq 0 \\ &= (dT, dp) \begin{pmatrix} -\frac{N}{T} c_p & V \alpha \\ V \alpha & -V k_T \end{pmatrix} \begin{pmatrix} dT \\ dp \end{pmatrix} \end{aligned}$$

- $c_p \geq 0$

- $k_T \geq 0$

- $k_T \geq \frac{TV}{Nc_p} \alpha^2$

4.6 Maxwell'sche Relationen

Nur als Beispiel hier:

Nutze aus, das gemischte Ableitungen symmetrisch sind!

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} = \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$$

5 Anwendungen der Thermostatik

Gegeben

Chemische Reaktionen $i = 1, \dots, C$

Phasengleichgewicht $\alpha = 1, \dots, P$

Zustandsgleichungen

$$U = \sum_{\substack{i=1, \dots, C \\ \alpha=1, \dots, P}} U_{i\alpha}(S_{i\alpha}, V_{i\alpha}, N_{i\alpha})$$

$$S = \sum_{\substack{i=1, \dots, C \\ \alpha=1, \dots, P}} S_{i\alpha}(U_{i\alpha}, V_{i\alpha}, N_{i\alpha})$$

notwendig für ein Gleichgewicht $dU = 0$ und $d^2U \geq 0$ unter der Nebenbedingung $dS = 0$

$$d(U - \lambda(S - S_0)) = 0$$

- Einheitliche Temperatur
 $\Rightarrow \frac{\partial U_{i\alpha}}{\partial S_{i\alpha}} = T_{i\alpha} \stackrel{!}{=} \lambda = T$

5.1 Chemische Reaktionen einer (homogenen) Phase

Reaktionsgleichung $\sum_{i=1}^C \nu_i A_i \rightleftharpoons 0$

- z.B. ist $2H_2 + 1O_2 = 2H_2O$ äquivalent zu $2H_2 + 1O_2 - 2H_2O \rightleftharpoons 0$ mit $A_1 = H_2, A_2 = O_2, A_3 = H_2O$
 $\nu_1 = 2, \nu_2 = 1, \nu_3 = -2$
- Falls man mehrere Reaktionen hat, benötigt man eine Solche Gleichung für jede einzelne Reaktion. Diese kann man dann linear überlagern

Stöchiometrische Koeffizienten werden die ν_i genannt

- Alle Stoffanteile verändern sich simultan passend zu den Koeffizienten

$$dN_i = \nu_i d\tilde{N}$$

Es wird also nur noch ein \tilde{N} benötigt, anstatt c N_i 's.

$$N_i = N_i^0 + \nu_i \tilde{N}$$

Lösungsansatz

$$\sum_{i=1}^c \mu_i(T, p, N_1, \dots, N_c) \nu_i = 0$$

- Hier die N_i 's entsprechend der Reaktion ersetzen
- Falls Lösung $N_i < 0$ verlangt, ist kein Gleichgewicht möglich. D.H. die Reaktion bricht ab, sobald ein Stoff verbraucht ist.

Ideales Gasgemisch $\mu_i(T, p, N_1, \dots, N_c) = RT[\phi_i(T) + \ln p + \ln x_i]$

Relatives Volumen $x_i = \frac{N_i}{\sum_{j=1}^c N_j}$

- heißt das wirklich so?

Partialdruck px_i

Gesetz von Guldenberg und Waage

$$\prod_{i=1}^c px_i^{\nu_i} = e^{-\sum_{i=1}^c \nu_i \phi_i(T)} := K(T)$$

- Allgemeiner, gilt z.B. auch für Flüssigkeiten

$$\mu_i(T, p, N_1, \dots, N_c) = g_i(p, T) + RT \ln x_i$$

$$\prod_{i=1}^c px_i^{\nu_i} = e^{-\sum_{i=1}^c \frac{\nu_i g_i(p, T)}{RT}} := \mathfrak{K}(p, T)$$

Mehrere Reaktionen

$$\sum_{i=1}^C \nu_i^{(1)} A_i \rightleftharpoons 0$$

$$\sum_{i=1}^C \nu_i^{(2)} A_i \rightleftharpoons 0$$

$$\sum_{i=1}^C (B_1 \nu_i^{(1)} + B_2 \nu_i^{(2)}) A_i \rightleftharpoons 0$$

- Erhält man durch lineare Überlagerung. Es gilt dann

$$K^{(3)}(T) = (K^{(1)}(T))^{B_1} \cdot (K^{(2)}(T))^{B_2}$$

$$\mathfrak{K}^{(3)}(p, T) = (\mathfrak{K}^{(1)}(p, T))^{B_1} \cdot (\mathfrak{K}^{(2)}(p, T))^{B_2}$$

5.2 Phasengleichgewicht

- Hier mit Temperatur und Druckreservoir und ohne chemische Reaktionen

$$\sum_{\alpha=1}^p dN_{i\alpha} = 0 \quad i = 1, \dots, c$$

- Es soll zudem keine Wechselwirkung zwischen den Phasen geben

$$dG = \sum_{i=1}^c \sum_{\alpha=1}^p \mu_{i\alpha} (T, p, N_{1\alpha}, \dots, N_{c\alpha}) dN_{i\alpha} \stackrel{!}{=} 0$$

•

$$\tilde{G} = \sum_{i,\alpha} \mu_{i\alpha} N_{i\alpha} + \sum_{i=1}^c \lambda_i \left(\sum_{\alpha=1}^p N_{i\alpha} - \bar{N}_i \right)$$

$$d\tilde{G} = 0 \Rightarrow \mu_{i\alpha} = -\lambda_i \forall \alpha$$

Gibbssche Phasenregel Es gibt

$$f = 2 + c - p$$

Freiheitsgrade wenn man versucht ein Phasengleichgewicht zwischen p Phasen bei c Stoffen herzustellen

Clausius-Clapeyron $\frac{dp}{dT} = \frac{\frac{S_2 - S_1}{N_2 - N_1}}{\frac{V_2 - V_1}{N_2 - N_1}}$

- X_i mit $i = 1$ auf der Einen und $i = 2$ auf der anderen Seite
- Übergang 1. Ordnung
- Falls $\frac{0}{0}$ entsteht, hat man einen Übergang mindestens 2. Ordnung

5.3 Verhalten am absoluten Nullpunkt

Aus Postulaten $T = 0 \Rightarrow S = 0$

- $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = 0$
- $c_v = \frac{T}{N} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = 0$
- $c_p = \frac{T}{N} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = 0$

6 Statistische Begründung der Entropie

6.1 Qualitatives Bild

- Mikrozustände (z.B. Punkte im Phasenraum; $\hat{\rho}$: Quantenmechanischer Dichteoperator)
- Makrozustände (U, N, V, \dots)
- Gleichgewicht (alle Mikrozustände mit gleicher Wahrscheinlichkeit)
- $S \sim$ Unkenntnis über Mikrozustände $\sim \Omega(U, V, N) =$ Anzahl der möglichen Mikrozustände die Kompatibel mit Makrozustand sind = *Mikrokanonisches Ensemble*
- $S_1 + S_2 = \Omega_1 \cdot \Omega_2$

$$S = k_B \cdot \ln(\Omega(U, V, N))$$

6.2 Entropie nach Shannon

Gegeben sind N unterscheidbare Zustände $S = \{w_1, \dots, w_N\}$ mit den Wahrscheinlichkeiten p_1, \dots, p_N

- $0 \leq p_i \leq 1$
- $\sum_{i=1}^N p_i = 1$

Informationsmangel - Entropie $H(S) = -\sum_{i=1}^N p_i \cdot \log_2(p_i)$

Optimale Kodierung $\frac{H}{\log_2 D} \leq \langle l \rangle \leq \frac{H}{\log_2 D} + 1$

- $\langle l \rangle$ ist die mittlere Länge der Kodierung der $\{w_i\}$ Zustände über einem Alphabet mit D Zeichen
- Dies beschreibt ein Intervall in dem die optimale Kodierung liegen muss
- Die Huffman - Kodierung erfüllt ist eine solche optimale Kodierung

Eigenschaften der shannonschen Entropie

- $H(S) = H(\{p_i\})$
- $H(\{p_i\}) \rightarrow \max$ für $p_i = \frac{1}{N}$ mit $H_{\max} = \log_2(N)$
- $H(\{p_i\}) = 0 \Leftrightarrow p_i = \delta_{i,i_0}$
- $H(\{p_i\})$ invariant unter Permutation der p_i

6.3 Die statistische Entropie von Quantenzuständen

Gegeben q.m. dichteoperator $\hat{\rho} \geq 0$

- Normiert: $\text{Tr}(\hat{\rho}) = 1$

Von Neumann Entropie $S(\hat{\rho}) = -k_B \text{Tr}(\hat{\rho} \ln(\hat{\rho})) = -k_B \sum_m p_m \ln(p_m)$

- mit $|m\rangle \langle m|$ Orthonormalbasis
- $S(\hat{\rho})$ invariant unter unitären Transformationen
- $\hat{X} \geq 0, \hat{Y} \geq 0$

$$\rightarrow \text{Tr}(\hat{X} \ln(\hat{Y})) - \text{Tr}(\hat{Y} \ln(\hat{X})) \leq \text{Tr}(\hat{Y}) - \text{Tr}(\hat{X})$$

$$\rightarrow \text{Tr}(\hat{X} \ln(\hat{Y})) - \text{Tr}(\hat{Y} \ln(\hat{X})) = \text{Tr}(\hat{Y}) - \text{Tr}(\hat{X}) \Leftrightarrow \hat{X} = \hat{Y}$$

- $S(\hat{\rho})$ maximal für $\hat{\rho} = \frac{1}{D} \mathbb{1} =$ unpolarisierter Zustand / Chaotischer Zustand

- $S(\hat{\rho}) = 0 \Leftrightarrow \hat{\rho} = |\Psi\rangle\langle\Psi|$ reiner Zustand
- Subadditivität
 $S(\hat{\rho}_A) + S(\hat{\rho}_B) \geq S(\hat{\rho})$
- $S(\hat{\rho})$ ist die einzige stetige Funktion, die invariant ist unter unitären Transformation und die Subadditivitätseigenschaft besitzt.
- $S\left(\sum_{i=1}^N p_i \hat{\rho}_i\right) \geq \sum_{i=1}^N p_i S(\hat{\rho}_i)$
- Von Neumann Entropie ist die größte untere Schranke aller möglichen Shannon-Entropien

6.4 Thermodynamik und statistische Physik

- Identifikation: von Neumann Entropie \leftrightarrow thermodynamische Entropie
- Welcher Quantenzustand $\hat{\rho} \leftrightarrow$ Makrozustand (thermodynamischer Zustand) (U, V, N)
- Prinzip maximaler von Neumann Entropie
- $(U, V, N) \rightarrow \hat{\rho}$ mit $S(\hat{\rho}) \rightarrow$ maximal unter Nebenbedingung (U, V, N) vorgegeben

6.4.1 Arten von Nebenbedingungen

- exakte Werte \mathcal{B}_i beschränken den Hilbertraum
- Mittelwerte $\mathcal{A}_j = \text{Tr}(\hat{\rho} \hat{A}_j)$

Index

- abiabatisch, 2
- Carnot-Prozess, 4
- Chemische Reaktionen, 7
- Chemisches Potential, 2
- Druck, 2
- elektromagnetische Feld, 3
- Enthalpie, 5
- Entropie, 8
- Entropiefunktion, 2
- Euler Relationen, 2
- Extremalprinzipien, 5
- Freie Energie, 5
- Fundamentalrelation, 2
- Gibbs-Duhem Relation, 3
- Gibbs-Potential, 5
- Gibbssche Phasenregel, 8
- Gleichgewichtsbedingungen, 3
- Großkanonisches Potential, 5
- Guldenberg und Waage, 7
- Helmholtz-Potential, 5
- Ideales Gaß, 3
- impermiabile, 2
- Informationsmangel, 8
- intensive Größe, 2
- Kühlschrank, 4
- Kodierung, 8
- Konkarf, 6
- Konvex, 6
- Legendre-Transformation, 5
- Maxwellsche Relationen, 7
- Mikrokanonisches Ensemble, 8
- Optimale Kodierung, 8
- Partialdruck, 7
- Phasengleichgewicht, 7
- Phasenregel, 8
- Potentiale, 5
- Prozesse, 4
- Reaktionen, 7
- Relatives Volumen, 7
- Reservoir, 5
- Shannon, 8
- Stöchiometrische Koeffizienten, 7
- Stabilität, 6
- statisch, 2
- Suszeptibilitäten, 6
- Temperatur, 2
- Van der Waals Gase, 3
- Von Neumann Entropie, 8
- Wärme, 2
- Wärmekraftmaschinen, 4
- Wärmepumpe, 4
- Wand, 2
- Wirkungsgrad, 4