

Formelsammlung

Theoretische Physik IV: Statistische Physik

<Marco.Moeller@macrolab.de>

Stand: 08.07.2007 - Version: 0.9.1

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

Diese Formelsammlung basiert auf der Vorlesung “Theoretische Physik IV: Statistische Physik” von Prof. Berges an der Technischen Universität Darmstadt im Sommersemester 2007.

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 Begriffe der Statistik 1</p> <p>1.1 Ereignisse und Wahrscheinlichkeiten . . . 1</p> <p>1.2 Diskrete Gesamtheit 2</p> <p>1.3 Kontinuierliche Gesamtheit 2</p> <p>1.4 Information 3</p> <p>2 Statistische Beschreibung physikalischer Systeme 4</p> <p>2.1 Klassische Mechanik 4</p> <p>2.2 Quantenmechanik 4</p> <p>2.3 Thermodynamischer Grenzfall 5</p> <p>3 Makrozustände 5</p> <p>3.1 Repräsentatives Ensemble 5</p> <p>3.2 Gleichgewichtsverteilungen 5</p> <p style="padding-left: 20px;">3.2.1 Mikrokanonische Gesamtheit . . . 6</p> <p style="padding-left: 20px;">3.2.2 Kanonische Gesamtheit 6</p> <p style="padding-left: 20px;">3.2.3 Großkanonische Gesamtheit . . . 7</p> <p>3.3 Systeme in Kontakt mit Reservoiren . . . 7</p> <p>4 klassische Thermodynamik 7</p> <p>4.1 Zustandsgrößen, Zustandsgleichungen . . 7</p> <p>4.2 Zustandsänderungen 8</p> <p style="padding-left: 20px;">4.2.1 Spezielle Relationen 9</p> <p>4.3 Thermodynamische Potentiale 9</p>	<p>4.3.1 Legendre-Transformation thermodyn. Potentiale 9</p> <p>4.3.2 Potentiale 9</p> <p>4.4 Materialkonstanten 9</p> <p style="padding-left: 20px;">4.4.1 Jakobideterminanten 10</p> <p>4.5 Phasengleichgewichte 11</p> <p>4.6 Reversible und irreversible Prozesse . . . 11</p> <p>4.7 Kreisprozesse, Wirkungsgrad, Temperaturskala 11</p> <p>4.8 Hauptsätze der Thermodynamik 12</p> <p>5 Ideale Quantengase 12</p> <p>5.1 Besetzungszahldarstellung 12</p> <p>5.2 Einatomiges verdünntes Gas 12</p> <p>5.3 Entartetes Fermigas 13</p> <p style="padding-left: 20px;">5.3.1 Verallgemeinerung der Einteilchenenergie 13</p> <p>5.4 Bose-Einstein-Kondensation 14</p> <p>5.5 Photonen 14</p> <p>5.6 Phononen 14</p> <p>6 Reale Gase 15</p> <p>6.1 Virialentwicklung 15</p> <p>6.2 Van der Waals-Gleichung 15</p> <p>7 Phasenübergänge, kritische Phänomene 15</p> <p>7.1 Kritischer Punkt in der Van der Waals-Theorie 15</p> <p>7.2 Korrelationsfunktion und Skalengesetze am kritischen Punkt 16</p> <p>7.3 Ising-Modell und Kritische Exponenten 16</p>
---	--

1 Begriffe der Statistik

1.1 Ereignisse und Wahrscheinlichkeiten

Elementarereignis nennt man ein *Ereignis* das nicht weiter zerlegt werden kann (definiert man sich entsprechend).

- *Mikrozustände*, vollständig charakterisierte physikalische Zustände werden in der Physik als Elementarereignisse aufgefasst. In der Klassischen Mechanik ist die bei N Teilchen ein $6N$ dimensionaler Vektor, also ein Punkt im Phasenraum.

Wahrscheinlichkeit $P(A) \in [0, 1]$ wird einem Ereignis zugeordnet

- $P(E) = 1$ mit E der Menge aller Ereignisse
- $P(\emptyset) = 0$

Vereinigung $P(A \cup B) = P(A) + P(B) - P(A \cap B)$

- Wahrscheinlichkeit, das A oder B eintritt (oder beide)

Unvereinbar oder disjunkt sind zwei Ereignisse falls

$$A \cap B = \emptyset$$

und es gilt

$$P(A \cup B) = P(A) + P(B)$$

- *Makrozustände* sind unvereinbare Teilmengen aus Mikrozuständen

bedingte Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von A falls sich B bereits ereignet hat

$$P(A|B) = \frac{P(A \cap B)}{P(B)}$$

unabhängig werden A und B bezeichnet wenn gilt

$$P(A|B) = P(A)$$

in diesem falls gilt

$$P(A \cap B) = P(A)P(B)$$

1.2 Diskrete Gesamtheit

diskrete Gesamtheit wird ein System genannt wenn die gesamte Menge von Zuständen diskret und endlich ist.

- Die Zustände seien z_1, \dots, z_N
- deren W-keiten seien $p_i \geq 0$
- *Normierung* mit

$$\sum_i p_i = 1$$

reiner Zustand liegt vor, wenn für genau ein i $p_i = 1$ und damit alle anderen $p_j = 0$ sind

Observable ist eine Zahl A_i die jedem Zustand zugeordnet werden kann

Mittelwert oder *Erwartungswert* einer Observablen ist definiert als

$$\langle A \rangle = \sum_i p_i A_i$$

- $\langle aA + b \rangle = a \langle A \rangle + b$ mit $a, b = const$

Varianz (*Schwankung*) ist definiert als

$$\Delta A = \sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2}$$

- $\Delta(aA + b) = a \Delta A$ mit $a, b = const$
- $\Delta A = 0 \Leftrightarrow$ reiner Zustand

Kommutieren wird bezeichnet, wenn zwei Observablen A, B gleichzeitig messbar sind

Korrelation $\langle AB \rangle_c = C_{AB} = \langle AB \rangle - \langle A \rangle \langle B \rangle$

- $\langle AB \rangle = \sum_i p_i A_i B_i$
- im Fall $A = B$ ist dies die Varianz

Binomialverteilung $P_N(n_1) = \binom{N}{n_1} p^{n_1} q^{N-n_1}$

- $p + q = 1$
- $\langle n_1 \rangle = pN$
- $\Delta n_1 = \sqrt{Npq}$
- im Grenzwert eine Normalverteilung

Binomialkoeffizient $\binom{a}{b} = \frac{a!}{b!(a-b)!}$

- entspricht der Anzahl der Möglichkeiten b (unterscheidbare) Elemente aus einer Menge mit a (unterscheidbaren) Elementen auszuwählen ohne Berücksichtigung der Reihenfolge und ohne Zurücklegen.

- *Binomialentwicklung*

$$(p + q)^N = \sum_{n_1=0}^N \binom{N}{n_1} p^{n_1} q^{N-n_1}$$

1.3 Kontinuierliche Gesamtheit

kontinuierliche Gesamtheit liegt vor wenn die Menge der Zustände V des Systems überabzählbar ist, z.B. in \mathbb{R}^n liegt.

Wahrscheinlichkeitsdichte wird eine Funktion p genannt wenn

$$p(x) \geq 0$$

$$\int_V dx p(x) = 1$$

- Die W-keit das man sich in einem Zustand aus $K \subseteq V$ befindet ist $\int_K dx p(x) \in [0, 1]$

Mittelwert einer Observablen A

$$\langle A \rangle = \int_V dx p(x) A(x)$$

Transformation Häufig möchte man Wahrscheinlichkeitsdichten nicht als Funktion von x sondern einer gegebenen Funktion $H(x)$ angeben. Diese ist definiert als

$$\tilde{p}(y) = \int dx \delta(y - H(x)) \cdot p(x)$$

wobei $\delta(y - H(x))$ die Dirac'sche Delta-Funktion ist.

- Normierung bleibt unabhängig von H erhalten.
- Als Merkregel kann man auch nutzen

$$\tilde{p}(y) dy = p(x) dx$$

wobei man bei der Transformation das Maß mit transformieren muss!

n-te Moment charakterisiert eine Wahrscheinlichkeitsverteilung

$$\langle x^n \rangle = \int dx p(x) x^n$$

- wenn alle Momente bekannte sind lässt sich daraus $p(x)$ eindeutig rekonstruieren

$$\begin{aligned} \phi(k) &= \langle e^{ikx} \rangle \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(ik)^n}{n!} \langle x^n \rangle \\ p(x) &= \int \frac{dk}{2\pi} e^{-ikx} \phi(k) \end{aligned}$$

- Mit den ersten beiden Momente ergibt sich eine Normalverteilung
- 0.te Moment immer 1 wegen Normierung

Erzeugende Funktion ist die Fourier Transformierte der Warscheinlichkeitsverteilung

$$G(y) = \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ixy} P(x)$$

Kumulanten werden die Koeffizienten der Taylorentwicklung von $g(y)$ genannt

$$\begin{aligned} g(y) &= \ln G(y) \\ &= -iC_1 y - \frac{1}{2} C_2 y^2 + \frac{i}{3!} C_3 y^3 + \dots \end{aligned}$$

- $C_0 = 0$

Normalverteilung $p(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2}$

- $\mu = \langle x \rangle$ Mittelwert
- $\sigma^2 = (\Delta x)^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$ Varianz
- auch *Gaußverteilung* genannt

Verteilung von N unabhängigen Variablen ist gegeben durch

$$P_N(X_N) = \int dx P_1(x) P_{N-1}(X_n - x)$$

- x_1, \dots, x_N sind unabhängige Variablen mit der Wahrscheinlichkeitsverteilung $P_1(x)$
- $X_N = \sum_{n=1}^N x_n$
- Varianz von X_n ist proportional zu $\frac{1}{\sqrt{N}}$

Verteilung minimaler Information für gegebene Momente M_l mit $0 \leq l \leq n$ ist gegeben durch

$$P(x) = \exp\left(\sum_{l=0}^n a_l x^l\right)$$

- a_i bestimmen durch DGL-System

$$M_i = \frac{\partial}{\partial a_i} \int P(\{a_i\}, x) dx$$

1.4 Information

Information $I = -\lambda \sum_i p_i \ln p_i = \langle -\lambda \ln p_i \rangle \geq 0$

- $\lambda > 0$
- $I = 0 \Leftrightarrow p_i = \delta_{i,i_0}$ (reiner Zustand)
- Additivität bei Abwesenheit von Korrelationen: Betrachte Verteilung zweier Variabler, $i = 1, \dots, N; j = 1, \dots, M$

$$p_{ij} = p_i^1 p_j^2$$

so dass

$$\langle AB \rangle = \langle A \rangle \langle B \rangle$$

und somit:

$$I = I_1 + I_2$$

- Kontinuierlich

$$I = -\lambda \int dx p(x) \ln p(x)$$

- Wird maximal bei *Gleichverteilung* (Ω Anz. der möglichen Zustände)

$$I = \max \Leftrightarrow p_i = p = \frac{1}{\Omega}$$

2 Statistische Beschreibung physikalischer Systeme

2.1 Klassische Mechanik

Betrachte klassisches N -Teilchen-System mit Hamilton-Funktion $H(q, p)$, $3N$ Ortskoordinaten q_i und die dazu kanonisch konjugierten $3N$ Impulskordinaten p_i , $i = 1, \dots, 3N$. Der Phasenraum Γ wird durch diese $6N$ Koordinaten aufgespannt. Ein Mikrozustand ist durch einen Punkt (q, p) in Γ beschrieben - kennt man (q, p) zu einer Zeit t_0 , so kann man durch Lösen der Bewegungsgleichungen (q, p) zu jeder Zeit bestimmen.

Poisson-Klammer $\{A, B\} = \sum_i \left(\frac{\partial A}{\partial q_i} \frac{\partial B}{\partial p_i} - \frac{\partial A}{\partial p_i} \frac{\partial B}{\partial q_i} \right)$

- $\{q_i, p_k\} = \delta_{ik}$
- $\{q_i, q_k\} = \{p_i, p_k\} = 0$

Gesamtheit / Ensemble Anstelle eines realen Systems, betrachte eine sehr große Anzahl G identischer Systeme (Gesamtheit / Ensemble)

$$G = \int_{\Gamma} g(q, p, t) d\Gamma$$

$$W(q, p, t) = \frac{g(q, p, t)}{G}$$

- $\int_{\Gamma} W(q, p, t) d\Gamma = 1$
- W gibt die Wahrscheinlichkeit an, dass ein beliebig herausgegriffenes System Koordinaten und Impulse um (q, p) besitzt.
- $g(q, p, t)$ Anzahl der Systeme mit Koordinaten und Impuls (q, p) (Dichte)
- Die Mitglieder eines Ensembles wechselwirken nicht untereinander.
- Anzahl der Systeme in einem Raumbereich kann sich nur dadurch ändern das diese durch die Oberfläche hinein oder herausgelangen (Erhaltungssatz)

$$\frac{\partial g}{\partial t} + \text{div} \vec{j} = 0$$

$$\vec{j} = g\vec{v}$$

$$\vec{v} = \left(\frac{\partial q_i}{\partial t}, \frac{\partial p_i}{\partial t} \right) = (\dot{q}_i, \dot{p}_i)$$

Liouville-Gleichung $\frac{\partial W}{\partial t} = \{H, W\}$

- $\frac{dW}{dt} = 0$

Mittelwert

$$\langle A \rangle = \int A(q, p, t) W(q, p, t) d\Gamma$$

$$= \text{tr}(AW)$$

$$\text{tr}(W) = 1$$

- Spur ist unter kanonischen Transformationen invariant

2.2 Quantenmechanik

Observable A

Eigenwertgleichung $A|\varphi_l\rangle = a_l|\varphi_l\rangle$

- gemessen a
- Mess W-keit $|\langle \varphi_l | \psi \rangle|^2$ im Zustand ψ

Mittelwert im reinen Zustand

$$\langle A \rangle = \langle \psi | A | \psi \rangle = \sum_l |\langle \varphi_l | \psi \rangle|^2 a_l$$

Gesamtheit von mehreren Zuständen $|\psi_k\rangle$ mit je W-keit p_k

- $\sum_k p_k = 1$

Mittelwert einer Gesamtheit

$$\langle A \rangle = \sum_k p_k \langle \psi_k | A | \psi_k \rangle$$

$$= \sum_{n,m} \sum_k p_k \langle \psi_k | n \rangle \langle n | A | m \rangle \langle m | \psi_k \rangle$$

$$= \sum_{n,m} \langle m | \varrho | n \rangle \langle n | A | m \rangle$$

Statistischer Operator bzw. *Dichteoperator*

$$\varrho = \sum_k |\psi_k\rangle p_k \langle \psi_k|$$

- Matricelemente

$$\varrho_{mn} = \langle m | \varrho | n \rangle = \sum_k \langle m | \psi_k \rangle p_k \langle \psi_k | n \rangle$$

$$A_{nm} = \langle n | A | m \rangle$$

- Mittelwert

$$\langle A \rangle = \sum_{m,n} \varrho_{mn} A_{nm} = \sum_m \langle m | \varrho A | m \rangle$$

$$\equiv \text{Tr}(\varrho A)$$

- Normiertheit

$$\text{Tr}(\varrho) = \sum_k p_k = 1$$

von Neumann-Gleichung zeitliche Entwicklung des statistischen Operators

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} [H, \varrho]$$

Korrespondenzprinzip beschreibt Übergang zwischen klassischen und quantenmechanischen Gleichungen

$$W \leftrightarrow \varrho$$

$$\{, \} \leftrightarrow -\frac{i}{\hbar} [,]$$

2.3 Thermodynamischer Grenzfall

Thermodynamischer Grenzfall $N \rightarrow \infty \quad V \rightarrow \infty$

- wobei die Dichte $n = \frac{N}{V}$ konstant gehalten wird

extensive Größe Mittelwert von A divergiert so im Limes $V \rightarrow \infty$, dass $\frac{\langle A \rangle}{V}$ endlich bleibt

- Bsp.: Teilchenzahl, Energie, magnetisches Moment
- die relativen Schwankungen $\frac{\Delta A}{\langle A \rangle}$ einer extensiven Variablen verschwinden im thermodynamischen Grenzfall

intensive Größe bleibt auch im thermodynamischen Grenzfall endlich

- Bsp.: Erwartungswert von Dichten, Temperatur, Druck

3 Makrozustände

3.1 Repräsentatives Ensemble

Genaue Festlegung aller Anfangsbedingungen nicht praktikabel. Stattdessen nur einige makroskopische Variablen festgelegt.

statistisches Ensemble wird anhand der folgenden Kriterien ausgewählt:

- Kompatibilität mit der vorhandenen Kenntnis
 - keine Vorurteile, d.h. maximale fehlende Information (Boltzmann, Brillouin, Jaynes)
- Gleichverteilung $p_i = \frac{1}{N}$ maximiert Information

$$I = -\lambda \sum_{i=1}^N p_i \ln p_i = \lambda \ln N$$

statistischer Operator für den Fall, das Kenntnis über die Mittelwerte der Observablen A_i besteht und die Observablen B_j exakt die Werte b_j annehmen. Im thermodynamischen Limes sollen die B_j, A_i alle miteinander vertauschen.

$$\rho = \prod_j \delta(B_j - b_j) f(\{A_i\}, \{C_k\})$$

- C_k sind Observablen über deren Erwartungswert keine Kenntnis forliegt
- Information ist dann

$$I = -\lambda \text{Tr}(\rho \ln f)$$

ist äquivalent zu $I = -\lambda \text{Tr}(\rho \ln \rho)$ aber schon teilweise berechnet

- Mit Lagrange Multiplikatoren α_0, α_i (Zusatzbedingung $\text{Tr}(\rho) = 1$)

$$f = e^{-1 - \alpha_0 - \sum_i \alpha_i A_i}$$

$$\rho = \frac{1}{Z} \prod_j \delta(B_j - b_j) e^{-\sum_i \alpha_i A_i}$$

$$Z = e^{1 + \alpha_0}$$

$$= \text{Tr} \left(\prod_j \delta(B_j - b_j) e^{-\sum_i \alpha_i A_i} \right)$$

- Erwartungswerte

$$\begin{aligned} \langle A_i \rangle &= \text{Tr}(\rho A_i) \\ &= -\frac{\partial}{\partial \alpha_i} \ln Z \end{aligned}$$

- Lagrange Multiplikatoren erhalten in der Thermodynamik des Gleichgewichts eine Bedeutung

3.2 Gleichgewichtsverteilungen

Im Folgenden sind W_{eq} und ρ_{eq} einheitlich mit ρ bezeichnet und nur in relevanten Fällen wird explizit unterschieden.

Zeitentwicklung von Erwartungswerten sind nach einiger Zeit konstant

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle A \rangle(t) = \lim_{t \rightarrow \infty} \text{Tr}(\rho A) = const$$

- Es gibt also stationäre statistische Operatoren ρ_{eq}

$$\left. \frac{\partial \rho}{\partial t} \right|_{\rho = \rho_{eq}} = -\frac{i}{\hbar} [H, \rho_{eq}] = 0$$

- H darf nicht von der Zeit abhängen und hat die Bedeutung einer Energie
- Falls ρ nur von Erhaltungsgrößen A

$$[H, A] = 0$$

abhängt ist die Stationaritätsbedingung erfüllt.

- Es gibt allerdings noch andere (kompliziertere) Möglichkeiten die Stationaritätsbedingung zu erfüllen
- typische Erhaltungsgrößen: Energie E , Teilchenzahl N , evtl. Volumen V
- Klassische Systeme analog behandeln mit $-\frac{i}{\hbar} [\cdot, \cdot] \rightarrow \{\cdot, \cdot\}$

Kronneker Delta mit endlicher Breite ist definiert als

$$\delta_{\Delta}(x) = \begin{cases} \frac{1}{\Delta} & |x| < \frac{1}{2}\Delta \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Phasenraumvolumen das von der *Energiefläche* $\omega(E, N, V)$ eingeschlossen wird ist gegeben durch

$$\Gamma(E_0, N_0, V) = \int_{0 < H(q,p) < E_0; N_0; V} d\Gamma$$

Boltzmann-Konstante $k_B = 1,3806505(24) \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$

Ideale-Gaskonstante $R = k_B \cdot N_A = 8,314472 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$

Gamma-Funktion $\Gamma(x+1) = x \cdot \Gamma(x)$ und $\Gamma(1) = 1$ ist Verallgemeinerung der Fakultät $\forall n \in \mathbb{N} : \Gamma(n+1) = n!$

$$\Gamma(x) = \int_0^\infty dt t^{x-1} e^{-t}$$

Stirling Formel für $n > 9$ ist die folgende Formel Näherungsformel genauer als 1% und ist im Limes relativ exakt!

$$N! \approx \sqrt{2\pi N} \left(\frac{N}{e}\right)^N = (2\pi)^{\frac{1}{2}} N^{N+\frac{1}{2}} e^{-N}$$

- $\ln N! \approx N(\ln N - 1)$

3.2.1 Mikrokanonische Gesamtheit

- Energie $E = E_0$ und Teilchenzahl $N = N_0$ fest vorgegeben

$$\rho_{mik} = \frac{1}{\omega(E_0, N_0, V)} \delta(E - E_0) \delta(N - N_0)$$

$$\begin{aligned} \omega(E_0, N_0, V) &= \text{Tr}_V (\delta(E - E_0) \delta(N - N_0)) \\ &= \int_{N_0, V} d\Gamma \delta(H(q, p) - E) \\ &= \lim_{\Delta \rightarrow 0} \text{Tr}_{N_0, V} \delta_\Delta(H - E_0) \\ &= \frac{\partial \Gamma(E_0, N_0, V)}{\partial E_0} \end{aligned}$$

- isoliertes System
- $\Gamma(E_0, N_0, V) = \int_0^{E_0} dE \omega(E, N_0, V)$
- Zustandssumme

$$\begin{aligned} \Omega_\Delta(E_0, N_0, V) &= \int_{E_0 - \frac{\Delta}{2} < H(q,p) < E_0 + \frac{\Delta}{2}; N_0; V} d\Gamma \\ &= \Gamma(E_0 + \frac{\Delta}{2}, N_0, V) - \Gamma(E_0 - \frac{\Delta}{2}, N_0, V) \\ &\approx \Delta \cdot \omega(E_0, N_0, V) \end{aligned}$$

- Falls Energie nur bis auf $\Delta \ll E_0$ bekannt ist gilt

$$\rho_{mik} = \begin{cases} \frac{1}{\Omega_\Delta(E_0, N_0, V)} \delta(E - E_0) \delta(N - N_0) & E_0 - \frac{\Delta}{2} < E < E_0 + \frac{\Delta}{2} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

$$I_{mik} = \lambda \ln \Omega_\Delta$$

$$S_{mik} = k_B \ln \Omega_\Delta$$

- Für $N \rightarrow \infty$ kann dies genähert werden durch (da $\frac{\Delta}{E} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$)

$$S_{mik} = \underbrace{k_B \ln \omega}_{\mathcal{O}(N)} + \underbrace{k_B \ln \frac{E}{\sqrt{N}}}_{\mathcal{O}(\ln N)} + \text{const}$$

somit gilt im thermodynamischen Limes

$$\begin{aligned} S_{mik} &= k_B \ln \Omega_\Delta \\ &= k_B \ln \omega \end{aligned}$$

und wir lassen die Unterscheidung zwischen $\omega, \Omega_\Delta, \Omega$ fallen

Ideales Gas entspricht einem Mikrokanonischem Ensemble mit N nichtwechselwirkender Teilchen in einem Volumen V

$$\ln \omega(E, N, V) = 3N \left(\frac{1}{3} \ln \frac{V}{N} + \frac{1}{2} \ln \frac{E}{N} + \frac{1}{2} \ln \left(\frac{m}{3\hbar^2 \pi} \right) + \frac{5}{6} \right)$$

3.2.2 Kanonische Gesamtheit

- Energiemittelwert $\langle H \rangle_{eq} = E_0$ und Teilchenzahl $N = N_0$ fest vorgegeben

$$\rho_{kan} = \frac{1}{Z_{kan}} e^{-\beta E} \delta(N - N_0)$$

- in Kontakt mit Reservoir: Energieaustausch

Zustandssumme (kanonische)

$$Z_{kan}(\beta, N_0, V) = \text{Tr}_{N_0, V} e^{-\beta H}$$

Energie Erwartungswert

$$\langle H \rangle_{eq} = E_0 = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{kan}(\beta, N_0, V)$$

Entropie bzw. Information mit $\lambda = k_B$

$$S_{kan} = k_B \left(1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \right) \ln Z_{kan}$$

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

- Identifizierung des Lagrange Multiplikators

chemisches Potential μ

- Identifizierung des Lagrange Multiplikators

3.2.3 Großkanonische Gesamtheit

- Energiemittelwert $\langle H \rangle_{eq} = E_0$ und Mittelwert der Teilchenzahl $\langle \hat{N} \rangle_{eq} = N_0$ fest vorgegeben

$$\rho_{grk} = \frac{1}{Z_{grk}} e^{-\beta(E - \mu N)}$$

- in Kontakt mit Reservoir: Teilchen und Energieaustausch

Zustandssumme (großkanonisch)

$$Z_{kan}(\beta, \mu, V) = \text{Tr}_V e^{-\beta(H - \mu \hat{N})}$$

Energie Erwartungswert

$$\begin{aligned} \langle H - \mu \hat{N} \rangle_{eq} &= E_0 - \mu N_0 \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{grk}(\beta, \mu, V) \end{aligned}$$

Teilchenanzahl Erwartungswert

$$\langle \hat{N} \rangle_{eq} = N_0 = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z_{grk}(\beta, \mu, V)$$

Entropie bzw. Information mit $\lambda = k_B$

$$S_{grk} = k_B \left(1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \right) \ln Z_{grk}$$

3.3 Systeme in Kontakt mit Reservoi- ren

Betrachte System S beschrieben durch den Hamilton-Operator H_S und Reservoir R beschrieben durch H_R . Die Kopplung sei schwach, so dass für das isolierte Gesamtsystem gilt:

$$\begin{aligned} H &= H_S + H_R \\ \hat{N} &= \hat{N}_S + \hat{H}_R \end{aligned}$$

Gesamtsystem hat Dichteoperator

$$\rho_{S+R} = \delta(E_S + E_R - E) \delta(N_S + N_R - N)$$

Basiszustände des Gesamtsystems ($|\varphi_v\rangle$ Basis von S und $|\phi_n\rangle$ Basis von R) können aufgrund der schwachen Kopplung gebildet werden durch

$$|\varphi_v \phi_n\rangle = |\varphi_v\rangle |\phi_n\rangle$$

Observable A_S in S gilt

$$\begin{aligned} \langle \varphi_v \phi_n | A_S | \varphi_\mu \phi_m \rangle &= \delta_{nm} \langle \varphi_v | A_S | \varphi_\mu \rangle \\ \langle A_S \rangle &= \text{Tr}(\rho_S A_S) \end{aligned}$$

mit $\rho_S = \text{Tr}_R \rho_{S+R}$

Dichteoperator des betrachteten Systems

$$\begin{aligned} \rho_S &= \frac{1}{\Omega_{S+R}(E, N, V_R)} \int dE_R \int dN_R \Omega_R(E_R, N_R, V_R) \\ &\quad \cdot \delta(E_R + E_S - E) \cdot \delta(N_R + N_S - N) \\ &= \frac{\Omega_R(E - E_S, N - N_S, V_R)}{\Omega_{S+R}(E, N, V_R)} \end{aligned}$$

- $\Omega_R(E_R, N_R, V_R)$ Zustandsdichte des Reservoir

Reservoir bedeutet das N_S und N_R makroskopisch groß sind mit

$$N_R \gg N_S$$

- $E \approx E_R$ und $N \approx N_R$

$$\ln \Omega_R(E - E_S, N - N_S, V_R) \approx (1 - E_S \frac{\partial}{\partial E} - N_S \frac{\partial}{\partial N}) \ln \Omega_R(E, N, V_R)$$

- definiere:

$$\begin{aligned} \beta &= \frac{\partial}{\partial E} \ln \Omega_R(E, N, V_R) \\ -\mu\beta &= \frac{\partial}{\partial N} \ln \Omega_R(E, N, V_R) \end{aligned}$$

- $\Omega_R(E - E_S, N - N_S, V_R) = \Omega_R(E, N, V_R) e^{-\beta(E_S - \mu N_S)}$

Festlegung des Systems S erfolgt vollständig durch das Reservoir.

$$\rho_S = \frac{1}{Z_{grk}} e^{-\beta(E_S - \mu N_S)}$$

$$Z_{grk} = \text{Tr}_{V_S} e^{-\beta(H_S - \mu \hat{N}_S)}$$

- Falls nur Energie aber keine Teilchen Ausgetauscht werden ergibt sich das Kanonische Ensemble analog
- System S nimmt im Limes die gleiche Temperatur T wie Reservoir (und chemische Potential) an

Äquivalenz der Entropien. Im Thermodynamischen Limes gilt

$$\begin{aligned} S_{kan} &= S_{mik} + \mathcal{O}(\ln N) \\ S_{grk} &= S_{kan} + \mathcal{O}(\ln N) \end{aligned}$$

daher wird die Entropie Einheitlich mit S bezeichnet und die Unterscheidung fallengelassen, da $\frac{\Delta S}{S} \rightarrow 0$

4 klassische Thermodynamik

4.1 Zustandsgrößen, Zustandsgleichungen

Zustandsgrößen Der statistische Operator, der einen Gleichgewichtszustand beschreibt, hängt nur von wenigen Parametern ab. Diese werden als Zustandsgrößen bezeichnet.

- bei der mikrokanonischen Gesamtheit sind dies E, N, V . Diese wird im folgenden behandelt.

Entropie $S(E, N, V) = k_B \ln \Omega(E, N, V)$

Zustandsgleichungen Die Relationen zwischen abhängigen und unabhängigen Zustandsgrößen heißen Zustandsgleichungen

- $T = T(E, N, V); \mu = \mu(E, N, V); p = p(E, N, V)$

Temperatur T

$$\frac{1}{T(E, N, V)} = \frac{\partial}{\partial E} S(E, N, V)$$

Chemisches Potenzial μ

$$-\frac{\mu(E, N, V)}{T(E, N, V)} = \frac{\partial}{\partial N} S(E, N, V)$$

Druck p

$$\frac{p(E, N, V)}{T(E, N, V)} = \frac{\partial}{\partial V} S(E, N, V)$$

partielle Ableitungen lassen sich wie folgt in der Thermodynamik üblich Notieren

$$\left(\frac{df(X, Y_1, \dots, Y_n)}{dX} \right)_{Y_1, \dots, Y_n} \equiv \frac{\partial f(X, Y_1, \dots, Y_n)}{\partial X}$$

Energie lässt sich aufgrund der Monotonie der Entropie von ihr umstellen. Statt der Energie kann man also auch die Entropie als unabhängige Zustandsgröße ansehen, also

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

- $T(S, N, V) = \left(\frac{dE}{dS} \right)_{N, V}$
- $p = - \left(\frac{dE}{dV} \right)_{S, N}$
- $\mu = \left(\frac{dE}{dN} \right)_{S, V}$

Ideales Gas ist gegeben durch

$$S = k_B N \left(\frac{3}{2} \ln \left(\frac{m}{3\pi\hbar^2} \right) + \ln \left(\frac{V}{N} \right) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{E}{N} \right) + \frac{5}{2} \right)$$

- Energie

$$E(S, N, V) = \frac{3\pi\hbar^2}{m} N^{\frac{5}{3}} V^{-\frac{2}{3}} e^{\frac{2S}{3k_B N} - \frac{5}{3}}$$

- **Ideale Gasgleichung** :

$$pV = nRT = Nk_B T$$

mit $n = \frac{N}{N_A}$ und $R = 8,314 \frac{J}{K mol}$

→ ist unabhängig von der Zahl der Freiheitsgrade f

- Bei Idealen Gas gilt

$$\frac{\kappa_T}{\kappa_S} = \frac{C_p}{C_V} = \frac{f+2}{f} = \gamma$$

$$\kappa_T = \frac{1}{p} = \frac{V}{k_B T N}$$

$$C_p = \left(\frac{1}{2} f + 1 \right) k_B N$$

Adiabatengleichung

$$\frac{p}{p_0} = \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\gamma}$$

Barometrische Höhenformel gibt den Druck in Abhängigkeit von der Höhe an bei einem Idealen Gas und einer adiabatischen Atmosphäre

$$p(h) = p_0 \left(1 - \frac{h}{h_0} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}$$

und bei einer Isothermen Atmosphäre

$$p(h) = p_0 e^{-\frac{mgh}{k_B T}}$$

Boltzmannsches Äquipartitionsprinzip

jeder der f Freiheitsgrade liefert gleichen Energiebeitrag bei idealem Gas

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

Gleichverteilungssatz entspricht Boltzmannsches Äquipartitionsprinzip. Jeder Freiheitsgrad nimmt die gleiche Energiemenge auf

4.2 Zustandsänderungen

Vollständiges Differenzial ist wegunabhängig und wird mit $d \dots$ geschrieben. Für wegunabhängige infinitesimale Änderungen hingegen wird die Notation $\delta \dots$ verwendet.

Integrierender Faktor wird k genannt falls gilt

$$\delta f = k \cdot dg$$

quasistationäre Änderungen sind solche, die sich extrem langsam entlang von Gleichgewichtszuständen bewegen

- wenn man sich weiter von Gleichgewicht entfernen würde bräuchte man wesentlich mehr Zustandsvariablen
- In realen Prozessen gilt

$$dS > \frac{1}{T} \delta Q$$

Erste Hauptsatz der Thermodynamik

$$dE = \delta W + \delta Q + \delta E_c$$

- Mechanische Arbeit: (Arbeit die am System geleistet wird, wird positiv gezählt)

$$\delta W = -pdV$$

- Wärme:

$$\delta Q = TdS$$

- Energie aus Chemischen Potential:

$$\partial E_c = \mu dN$$

4.2.1 Spezielle Relationen

Duhem-Gipps-Reaktion $-SdT - Nd\mu + Vdp = 0$

Maxwell-Relationen lassen sich durch das vertauschen der zweiten Ableitungen Thermodynamischer Potentiale erhalten

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

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

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

$$\left(\frac{\partial p}{\partial N}\right)_{V,S} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{S,N}$$

4.3 Thermodynamische Potentiale

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

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

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

4.3.2 Potentiale

Entropie $S(E, N, V)$

- entspricht mikrokanonischer Gesamtheit, da diese gerade durch E, N, V spezifiziert wird.

$$F(T, N, V) = k_B \ln \Omega(E, N, V)$$

Energie $E(S, N, V)$ erhält man per Freistellen aus $S(E, N, V)$

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

$$\bullet dF(T, N, V) = -SdT - pdV + \mu dN$$

- entspricht kanonischer Gesamtheit, da diese gerade durch T, N, V spezifiziert wird.

$$F(T, N, V) = -k_B T \ln Z_{kan}(\beta, N, V)$$

Gibbsches Potetial $J(T, \mu, V) = E - TS - \mu N = F - \mu N = -pV$

$$\bullet dJ(T, \mu, V) = -SdT - pdV - Nd\mu$$

- entspricht großkanonischer Gesamtheit, da diese gerade durch T, N, V spezifiziert wird.

$$J(T, \mu, V) = -k_B T \ln Z_{grk}(\beta, \mu, V)$$

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

$$\bullet dH(S, N, p) = TdS + \mu dN + Vdp$$

freie Enthalpie $G(T, N, p) = F + pV = H - TS = E - TS + pV = \mu N$

4.4 Materialkonstanten

sind allgemein die zweiten Ableitungen der Thermodynamischen Potentiale.

- sind im Allgemeinen bei Fester Teilchenzahl N zu betrachten

spezifische Wärme gibt an, mit welcher Temperaturänderung dT ein System auf Wärmezufuhr δQ reagiert

$$C_x = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_x$$

wobei x eine oder mehrere Zustandsgrößen angibt, die bei der Wärmezufuhr konstant gehalten werden.

- Bei konstantem Volumen (und Teilchenzahl)

$$\begin{aligned} C_V &= \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V \\ &= T \left(\frac{dS}{dT} \right)_V \\ &= -T \frac{\partial^2 F(T, N, V)}{\partial T^2} \\ &= \frac{1}{k_B T} (\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2) \\ &> 0 \end{aligned}$$

- Bei konstantem Druck (und Teilchenzahl)

$$\begin{aligned} C_p &= T \left(\frac{dS}{dT} \right)_p \\ &= -T \frac{\partial^2 G(T, N, p)}{\partial T^2} \end{aligned}$$

Kompressibilität gibt welche Druckänderung dp notwendig ist, um eine Volumenänderung dV hervorzurufen

Isotherme Kompressibilität Bei konstanter Temperatur (und Teilchenzahl)

$$\begin{aligned} \kappa_T &= -\frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dp} \right)_T \\ &= -\frac{1}{V} \frac{\partial^2 G(T, N, p)}{\partial p^2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{\kappa_T} &= -V \left(\frac{dp}{dV} \right)_T \\ &= V \frac{\partial^2 F(T, N, V)}{\partial V^2} \end{aligned}$$

adiabatische Kompressibilität Bei konstanter Entropie (und Teilchenzahl)

$$\begin{aligned} \kappa_S &= -\frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dp} \right)_S \\ &= -\frac{1}{V} \frac{\partial^2 H(S, N, p)}{\partial p^2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{\kappa_S} &= -V \left(\frac{dp}{dV} \right)_S \\ &= V \frac{\partial^2 E(S, N, V)}{\partial V^2} \end{aligned}$$

thermischer Ausdehnungskoeffizient bei vorgegebenem Druck (und Teilchenzahl)

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dT} \right)_p \\ &= \frac{1}{V} \frac{\partial^2 G(T, N, p)}{\partial T \partial p} \\ &= -\frac{1}{V} \left(\frac{dS}{dp} \right)_T \end{aligned}$$

Zusammenhang zwischen den Materialkonstanten

$$C_V = C_p - TV \frac{\alpha^2}{\kappa_T}$$

- Ideales Gaß

$$C_p - C_V = nR > 0$$

- Die Maximalanzahl unabhängiger Materialkonstanten ist durch die Maximalanzahl unabhängiger zweiter Ableitungen eines Thermodynamischen Potentials beschränkt, was bei l unabhängigen Extensiven Größen genau

$$\frac{l \cdot (l + 1)}{2}$$

sind

Stabilität eines Gleichgewichtes erfordert, da S ein Maximum ($dS = 0$, $d^2S < 0$) hat. Sei das System in zwei Teilsysteme zerteilt, die in Kontakt stehen und beschreiben ihr Gleichgewicht bei dem sich die intensiven Variablen T, p, μ ausgeglichen haben!

$$d^2S = \frac{1}{2T} \sum_{i=1,2} (-dT_i dS_i - d\mu_i dN_i + dp_i dV_i)$$

bei fester Teilchenzahl kann man den folgenden Ausdruck gewinnen

$$d^2S = -\frac{1}{2T} \sum_{i=1,2} \left(\frac{C_V}{T} (dT_i)^2 + \frac{1}{V \kappa_T} (dV_i)^2 \right)$$

Das bedeutet, das für $d^2S < 0$ die Materialkonstanten positiv sein müssen

$$C_V > 0$$

$$\kappa_T > 0$$

- Die Stabilitätsbedingungen sind echte Kriterien, die nicht automatisch erfüllt sind. Wenn sie auf Grund äußerer Einflüsse einmal nichtmehr gelten sollten, zerfällt das System in mehrere Phasen

- Diese Aussagen sind Spezialfälle des:

Prinzip von Chatelier Jedes System reagiert auf Veränderungen in einer Weise, die den Ursachen der Änderung entgegengesetzt ist.

4.4.1 Jakobideterminanten

Jakobideterminanten sind eine Kompakte Schreibweise für partielle Ableitungen und ein Menge von Rechenregeln auf diesen. Im Folgenden für Funktionen von 2 veränderlichen. Analog geht die Behandlung für weitere.

Betrachte $f = f(x, y)$ und $g = g(x, y)$

Jakobideterminante

$$\frac{\partial(f, g)}{\partial(x, y)} \equiv \det \begin{pmatrix} \frac{\partial f}{\partial x} & \frac{\partial f}{\partial y} \\ \frac{\partial g}{\partial x} & \frac{\partial g}{\partial y} \end{pmatrix}$$

- $\frac{\partial(f, g)}{\partial(x, y)} = -\frac{\partial(g, f)}{\partial(x, y)} = -\frac{\partial(f, g)}{\partial(y, x)}$

Kettenregel es sei $u = u(x, y)$ und $v = v(x, y)$, dann gilt

$$\frac{\partial(f, g)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(f, g)}{\partial(u, v)} \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)}$$

falls f und g als Funktionen von u und v angesehen werden. Speziell gilt

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(u, v)} = 1 = \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} \frac{\partial(x, y)}{\partial(u, v)}$$

wobei zuerst x und y , dann u und v als unabhängig angesehen werden

Anwendung

$$C_V = T \left(\frac{dS}{dT} \right)_V = T \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)}$$

4.5 Phasengleichgewichte

Extremalprinzipien zusammengesetzter Systeme

Entropie $\Delta S \geq 0$ Maximal

Energie $\Delta E \leq 0$ Minimal

Enthalpie $\Delta H \leq 0$ Minimal bei vorgegebenen S, N, p

freie Enthalpie $\Delta G \leq 0$ Minimal bei vorgegebenen T, N, p

Gibbschen Potential $\Delta J \leq 0$ Minimal bei vorgegebenen T, μ, V

Latente Wärme $Q_l \equiv -TN \left(\frac{d\mu_1}{dT} - \frac{d\mu_2}{dT} \right) = T \cdot \Delta S$

- Bei Teilchenzahlerhaltung gewonnen für den Fall das zwei Systeme mit $\mu_1(T, p(T)) = \mu_2(T, p(T))$ in Kontakt stehen
- Latente Wärme Q_l ist Erforderlich, um die Phase 1 in die Phase 2 zu überführen. Sie führt nicht zu einer Temperaturerhöhung!

Clausius-Clapeyron-Gleichung beschreibt den Zusammenhang zwischen latenter Wärme, Volumenänderung und Steigung der Phasengrenze im p, T Diagramm

$$\frac{dp}{dT} = -\frac{\left(\frac{d\mu_1}{dT} - \frac{d\mu_2}{dT} \right)_p}{\left(\frac{d\mu_1}{dp} - \frac{d\mu_2}{dp} \right)_T} = \frac{Q_l}{T \cdot \Delta V}$$

Phasendiagramm ist eine Darstellung des Raumes der intensiven Variablen (typischerweise T, p) in dem die unterschiedlichen Phasen und die Übergänge dazwischen eingezeichnet sind

4.6 Reversible und irreversible Prozesse

quasistatische Prozesse sind Prozesse die so langsam ablaufen, das die Systeme zu jedem Zeitpunkt hinreichend gut durch Gleichgewichtssysteme beschrieben werden können

irreversible Prozesse haben zwischen ihrem Anfangs und Endzustand

$$\Delta S > 0$$

reversible Prozesse haben zwischen ihrem Anfangs und Endzustand

$$\Delta S = 0$$

- besitzen keine natürliche Richtung des Ablaufs
- haben maximale Arbeitsausbeute beim Transformieren von Wärme in Arbeit

4.7 Kreisprozesse, Wirkungsgrad, Temperaturskala

Maschine ist eine Vorrichtung, die der Umwandlung einer Energieform in eine andere dient, ohne sich dabei selbst zu verändern.

Kreisprozess ist ein Prozess der nach einer Reihe von Zustandsänderungen wieder bei seinem Anfangszustand zurückkehrt.

- Is für Maschinen erforderlich

Wärmekraftmaschine Σ Umsetzung von Wärme in Arbeit

Wirkungsgrad ist vom System geleistete Arbeit pro dem System zugeführten Wärme

$$\eta = \frac{-\Delta W_\Sigma}{\Delta Q_\Sigma}$$

- Ist mit zwei Wärmebädern der Temperatur T_1 und T_2 verbunden ($T_2 < T_1$)
- Für eine optimale Maschine muss

$$-\Delta W_\Sigma = \Delta Q_\Sigma = \oint \delta Q_\Sigma$$

unter der Nebenbedingung

$$0 = \Delta S_\Sigma \geq \oint \frac{1}{T} \delta Q_\Sigma$$

maximiert werden

→ Maximale *Wirkungsgrad*

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

- Es muss mindestens die Wärmemenge $\Delta Q_2 \geq \frac{T_2}{T_1} Q_\Sigma$ an das Reservoir mit der Temperatur T_2
- Z.B. der Carnot Prozess bestehend aus 2 Adiabaten ($\delta Q = \Delta S = 0$) und 2 Isothermen ($\Delta T = 0$)

Absolute Temperaturskala wird über den Carnot Prozess definiert. Durch messen des Wirkungsgrades können zwei Temperaturen verglichen werden. Es muss eine Temperatur festgelegt werden (Tripelpunkt des Wassers = 273,16 K) relativ zu der alle anderen Temperaturen gemessen werden können.

$$\frac{T^-}{T^+} = 1 - \eta(T^-, T^+)$$

$$T = \begin{cases} T_{tr} (1 - \eta(T, T_{tr})) & \text{für } T < T_{tr} \\ \frac{T_{tr}}{(1 - \eta(T_{tr}, T))} & \text{für } T > T_{tr} \end{cases}$$

- Absolute Temperaturskala

$$T [^\circ C] = T [K] - 273,15$$

Wärmepumpe Transport von Wärme aus einem kälteren Reservoir in ein wärmeres.

4.8 Hauptsätze der Thermodynamik

Die klassische Thermodynamik lässt sich auch axiomatisch einführen, durch ein vollständiges System von Basissätzen (Hauptsätze der Thermodynamik) und Ableitung der Konsequenzen daraus.

Nullter Hauptsatz Sind zwei Systeme im thermischen Gleichgewicht mit einem dritten System, so sind sie auch untereinander im Gleichgewicht (Transitivität des Gleichgewichts)

- Grundlage für Temperaturmessung

Erster Hauptsatz Ein System kann durch seine Energie E charakterisiert werden, die für ein isoliertes System konstant ist. Für Zustandsänderungen ändert sich die Energie gemäß

$$dE = \delta W + \delta Q + \delta E_c$$

Zweiter Hauptsatz Eine Wärmekraftmaschine hat maximal den Wirkungsgrad $\eta = 1 - \frac{T^-}{T^+}$

Dritter Hauptsatz Wenn die absolute Temperatur gegen Null geht, erreicht die Entropie ihren kleinstmöglichen Wert S_0 , der unabhängig von den Zustandsgrößen des speziellen Systems ist. S_0 ist nur durch den Entartungsgrad des Zustandes niedrigster Energie bestimmt.

- Konsequenzen daraus für die Wärmekapazität

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_V = 0$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_p = 0$$

5 Ideale Quantengase

5.1 Besetzungszahldarstellung

Besetzungszahldarstellung $\Psi_{\{n_\nu\}}$

$$\{n_\nu\} = \{n_1, n_2, \dots\}$$

- n_i Anzahl der Teilchen im Zustand i
- Es ist bei ununterscheidbaren Teilchen für Wellenfunktion und alles andere nicht erforderlich zu wissen welches Teilchen in welchem Zustand ist.

Fermionen können nicht im gleichen Zustand sein

$$n_\nu \in \{0, 1\}$$

Bosonen können sich im gleichen Zustand befinden

$$n_\nu \in \mathbb{N}$$

Mittlere Besetzungszahl

$$\langle N \rangle = \sum_\nu \langle n_\nu \rangle$$

Mittlere Energie

$$\langle H \rangle = \sum_\nu E_\nu \langle n_\nu \rangle$$

Gipps-Potential

$$\begin{aligned} J(T, \mu, V) &= -pV \\ &= -k_B T \ln Z_{grk} \\ &= \pm k_B T \sum_\nu \ln \left[1 \mp e^{-\frac{E_\nu - \mu}{k_B T}} \right] \end{aligned}$$

5.2 Einatomiges verdünntes Gas

Bosonen

$$\ln Z_{grk}^{(B)} = - \sum_\nu \ln \left[1 - e^{-\beta(E_\nu - \mu)} \right]$$

Mittlere Besetzungszahl des Zustandes ν

$$\langle n_\nu^{(B)} \rangle = \frac{1}{e^{\beta(E_\nu - \mu)} - 1}$$

Fermionen

$$\ln Z_{grk}^{(F)} = + \sum_\nu \ln \left[1 + e^{-\beta(E_\nu - \mu)} \right]$$

Mittlere Besetzungszahl des Zustandes ν

$$\langle n_\nu^{(F)} \rangle = \frac{1}{e^{\beta(E_\nu - \mu)} + 1}$$

Große Energien $E_\nu - \mu \gg kT$

Mittlere Besetzungszahl

$$\langle n_\nu \rangle \approx e^{\beta\mu} e^{-\beta E_\nu}$$

- Boltzmann-Faktor $e^{-\beta E_\nu}$

Einatomiges Gas d.h. keine inneren Freiheitsgrade, kein Potential da freie Teilchen

$$E_\nu = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}$$

Entartungsgrad Entartung der Energieniveaus

$$g_I = 2s + 1$$

thermische de Brogliewellenlänge $\lambda(T)$

$$\sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}}$$

Klassischer Grenzfall $\frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} - \mu \gg k_B T$

$$J(T, \mu, V) = -g_I k_B T V e^{\frac{\mu}{k_B T}} \lambda^{-3}(T)$$

- $pV = Nk_B T$
- $\mu = -k_B T \ln\left(\frac{g_I V}{\lambda^3(T) N}\right)$
- $E = \frac{3}{2} N k_B T$ unabhängig von g_I
- Geschwindigkeitsverteilung $p(\vec{v}) d^3 v = p(v_x) dv_x \cdot p(v_y) dv_y \cdot p(v_z) dv_z$

$$p(v_i) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{mv_i^2}{2k_B T}}$$

Korrekturen durch QM

$$pV = Nk_B T \left(1 \mp \frac{\lambda^3(T) N}{2^{\frac{3}{2}} g_I V} + \dots\right)$$

- -Bosonen, +Fermionen
- Schwer an realen Gasen beobachtbar, da bei kleinen T der Term wegfällt und bei großen T WW eine große Rolle spielen!

5.3 Entartetes Fermigas

Grundzustand für $T = 0$ ist

$$\lim_{T \rightarrow 0} \langle n_s(\vec{k}) \rangle = \begin{cases} 1 & \text{für } \varepsilon(\vec{k}) < \mu \\ 0 & \text{für } \varepsilon(\vec{k}) > \mu \end{cases} = \Theta(\mu - \varepsilon(\vec{k}))$$

Fermi-Energie $\varepsilon_F = \mu(T = 0)$

$$k_F = \left(3\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{\frac{1}{3}}$$

Fermi-Temperatur $\Theta_F = \frac{3}{2k_B \Omega_1(\varepsilon_F)}$

Freies Gas

Fermi-Impuls für $\varepsilon(\vec{k}) = \frac{\vec{p}^2}{2m}$ und für $g_I = 2$

$$\varepsilon_F = \frac{\vec{p}_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$$

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{\frac{2}{3}}$$

Grundzustandsenergie

$$E_0 = \frac{3}{5} N \varepsilon_F$$

Fermi-Temperatur

$$\Theta_F = \frac{\varepsilon_F}{k_b}$$

5.3.1 Verallgemeinerung der Einteilchenenergie

auf ein Teilchen bezogene Zustandsdichte

$$\Omega_1(\varepsilon) = \frac{V}{N} \sum_s \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \delta(\varepsilon - \varepsilon(\vec{k}))$$

- freie Teilchen

$$\Omega_1^{frei} = \frac{3}{2} \sqrt{\frac{\varepsilon}{\varepsilon_F^3}}$$

- hiermit geht nun

$$\frac{1}{N} \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \cdot f(\vec{k}) \cdot \langle n(\vec{k}) \rangle \rightarrow \int d\varepsilon \cdot f(\varepsilon)$$

- Allgemein gilt

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \Omega_1(\varepsilon) \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}} + 1} = 1$$

Chemisches Potential für kleine T

$$\mu(T) \approx \varepsilon_F \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F}\right)^2 + \dots\right)$$

Energie für kleine T

$$E(T) \approx E_0 + N \frac{\pi^2 k_B T^2}{4 \Theta_F}$$

- Spezifische Wärme

$$C_V = \frac{\pi^2}{2} N k_B \frac{T}{\Theta_F}$$

5.4 Bose-Einstein-Kondensation

Grundzustand für $T = 0$

$$\langle n_\nu \rangle = \begin{cases} N_0 & \nu = 0 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

- $N_0 = N(T = 0)$
- $E_0 = \mu(T = 0)$

Bose-Einstein-Kondensation

$$\frac{N_0}{V} = \begin{cases} 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{\frac{3}{2}} = 1 - \frac{n_c V}{N} & \text{für } \frac{N}{V} \lambda^3 \geq \xi(1) \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

- $\xi(1) \approx 2.612$

Kritische Temperatur ist die Temperatur ab der Bose-Einstein Kondensation stattfindet

$$T_c = \left(\frac{N}{V \xi(1)}\right)^{\frac{2}{3}} \frac{2\pi \hbar^2}{mk_B}$$

Kritische Dichte ab der Bose-Einstein Kondensation stattfindet

$$n_c = \frac{\xi(1)}{\lambda^3(T)}$$

5.5 Photonen

Randbedingung $\vec{k} \cdot \vec{E} = 0 \Rightarrow \vec{k}$ hat nur 2 Freiheitsgerade!

- typisch für Masselose Bosonen mit Spin 1

Einteilchenenergie $\varepsilon(\vec{k}) = \hbar\omega(\vec{k}) = \hbar c |\vec{k}|$

- ist zweifach entartet

Freie Energie $F = 2k_B T V \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar c |\vec{k}|}{k_B T}}\right)$

Stefan-Boltzmann-Konstante $\sigma = \frac{\pi^2 k_B^4}{60 \hbar^3 c^2} = 5,670 \cdot 10^{-8} \text{ J m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-4}$

Entropie $S = \frac{16}{3} \frac{\sigma}{c} V T^4$

Energie $E = 4 \frac{\sigma}{c} V T^4$

Druck $p = \frac{4}{3} \frac{\sigma}{c} T^4$

Zustandsgleichung $p = \frac{1}{3} \frac{E}{V}$

- charakteristisch für Bosonen

Stefan-Boltzmann-Gesetz $I = \sigma T^4$

- Gesamte pro Zeiteinheit und Fläche angestrahlte Energie

- *Schwarzkörperstrahler*

Spektrale Verteilung der Energie

$$u(\lambda) d\lambda = \frac{15}{\lambda_T \pi^4} \frac{E}{V} \left(\frac{\lambda_T}{\lambda}\right)^5 \frac{1}{e^{\frac{\lambda_T}{\lambda}} - 1} d\lambda$$

- $\lambda_T = \frac{2\pi \hbar c}{k_B T}$ die Wellenlänge eines Photons mit Energie $k_B T$

- Maximum liegt bei

$$\lambda_{max} \approx 1,265 \frac{\hbar c}{k_B T}$$

- Schwarzkörperstrahler

- Für $\lambda \gg \lambda_{max}$ erhält man

$$u(\lambda) d\lambda = \frac{8\pi c k_B T}{\lambda^4} d\lambda$$

5.6 Phononen

Phononen sind Schwingungsmoden in Festkörpern, der sich als $3N$ harmonische Oszillatoren nähern lässt.

Einteilchenenergie $\varepsilon_\lambda(\vec{k}) = \hbar\omega_\lambda(\vec{k})$ ist abhängig von der Schwingungsrichtung λ

erste Brillouin-Zone $|\vec{k}| \leq \frac{\pi}{a}$ für a Abstand der Gitteratome

Zustandsdichte $\int d\varepsilon \Omega_1(\varepsilon) = 3$

Grenzfall kleiner \vec{k} gilt für akustische Phononen (bei nur einer Atomsorte sind alle Phononen akustisch)

$$\omega_\lambda(\vec{k}) = c_\lambda(\vec{e}) |\vec{k}|$$

dabei ist $c_\lambda(\vec{e})$ die Schallgeschwindigkeit für Polarisation λ und Ausbreitung in Richtung $\vec{e} = \frac{\vec{k}}{|\vec{k}|}$

Mittlere Schallgeschwindigkeit $\frac{1}{c^3} = \frac{1}{3} \frac{1}{4\pi} \sum_\lambda \int d^2 \vec{e} \frac{1}{c_\lambda^3(\vec{e})} \approx \frac{1}{3} \left(\frac{1}{c_L^3} + \frac{2}{c_T^3}\right)$

Einteilchenenergie bei kleinen T $\frac{E}{N} \approx 6\sigma_{ph} \frac{1}{c} V T^4$

- $\sigma_{ph} = \frac{\pi^2 k_B^4}{60 \hbar^3 c^2}$

Spezifische Wärme $C_V = 24\sigma_{ph} \frac{1}{c} V T^3$ bei kleinen T

- bei Isolatoren! ansonsten tragen bei Metalle bei Leitungselektronen mit $\sim T$ dazu stärker bei! (entartetes Fermigas)

Debye-Näherung $\Omega_1(\varepsilon) = \frac{3V}{2\pi^2 \hbar^3 N c^3} \varepsilon^2 \Theta(\varepsilon_D - \varepsilon)$

Debye-Energie ε_D

Debye-Temperatur $\Theta_D = \frac{\varepsilon_D}{k_B} = \left(\frac{6\pi^2 N}{V}\right)^{\frac{1}{3}} \frac{\hbar c}{k_B}$

Spezifische Wärme $C_V^{(D)} \approx 3Nk_B$ für $T \gg \Theta_D$

6 Reale Gase

Berücksichtigt die Wechselwirkung zwischen den Teilchen.

6.1 Virialentwicklung

Virialentwicklung ist eine Entwicklung der Zustandsgleichung in Potenzen der Dichte $n = \frac{N}{V}$

$$\frac{pV}{Nk_B T} = 1 + B_2(T)n + B_3(T)n^2 + \dots$$

- Die B_i werden Virialkoeffizienten bezeichnet

Fugizität $y = e^{\beta\mu}$ ist für niedrige dichten und hohe Temperaturen $\ll 1$

- Ideales Gas $e^{\beta\mu} = \frac{\lambda^3}{g_i} n$ mit $\lambda(T) = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}}$

Gibbsches Potential soll entwickelt werden

$$\begin{aligned} J(T, \mu, V) &= -pV \\ &= -k_B T \ln \text{Tr} e^{-\beta(H - \mu N)} \\ &= -k_B T \ln \sum_N e^{\beta\mu N} z_N \\ &\approx -k_B T \left(z_1 y + \left(z_2 - \frac{z_1^2}{2} \right) y^2 + \dots \right) \end{aligned}$$

- $Z_N =$ Kanonische Zustandssumme für den Fall für N Teilchen

$$B_2 = - \left(z_2 - \frac{z_1^2}{2} \right) \frac{V}{z_1^2} = -\frac{1}{2} \int d^3r \left(e^{-\frac{W(|\vec{r}|)}{k_B T}} - 1 \right)$$

$$z_1 = V (2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}}$$

$$z_2 = \frac{1}{2} z_1^2 \frac{1}{V} \int d^3r e^{-\frac{W(|\vec{r}|)}{k_B T}}$$

$W(|\vec{r}|) =$ 2-Teilchen WW-Potential

- Für $W(r) = \begin{cases} \infty & \text{für } r < a \\ \bar{w}(r) & \text{sonst} \end{cases}$ erhält man:

$$\rightarrow B_2(T) \approx -\frac{1}{2} \left(-\frac{4\pi}{3} a^3 + 4\pi \int_a^\infty dr \cdot r^2 \left(-\frac{\bar{w}(r)}{k_B T} \right) \right) \quad \text{isotherme Kompressibilität mit kritischer Dichte } n = n_c$$

$$b_0 - \frac{b_1}{k_B T}$$

$$\rightarrow b_0 = \frac{2\pi}{3} a^3$$

$$\rightarrow b_1 = -2\pi \int_0^\infty dr \cdot r^2 \bar{w}(r)$$

6.2 Van der Waals-Gleichung

Ist analog zu Virialnäherung und motiviert die dortigen Koeffizienten.

Van der Waals-Gleichung

$$p + \frac{b_1}{v^2} = \frac{k_B T}{v \left(1 - \frac{b_0}{v} \right)} = \frac{k_B T}{v - b_0}$$

- der Druck ist gegenüber der idealen Gasgleichung aufgrund der Anziehungskraft zwischen den Teilchen reduziert um den *Binnendruck* $\frac{b_1}{v^2}$

- gegenüber der idealen Gasgleichung ist das für die Teilchen verfügbare Volumen reduziert um das *Kovolumen* b_0 , da die Atome einen endlichen Radius ausweisen

- Ausgedrückt durch die Dichte $n = \frac{N}{V}$ ist

$$p = b_B T n \left(\frac{1}{1 - b_0 n} - \frac{b_1}{k_B T} n \right)$$

$$n^3 - \frac{n^2}{b_0} + \frac{n(k_B T + p b_0)}{b_0 b_1} - \frac{p}{b_0 b_1} = 0$$

Kritischer Punkt hat die Eigenschaft, das die Zustandsgleichung in n hier eine 3fache Nullstelle besitzt

$$(n - n_c)^3 = 0$$

$$\bullet \quad n_c = \frac{1}{3b_0}$$

$$V_c = 3b_0 N$$

$$\bullet \quad p_c = \frac{b_1}{27b_0^2}$$

$$\bullet \quad k_B T_c = \frac{8b_1}{27b_0}$$

Maxwell-Konstruktion dient dazu das p-V-Diagramm des Van der Waals-Gases zu korrigieren. Hier gäbe es von der Gleichung her unterhalb der Kritischen Temperatur T_c bereiche in denen es zu gegebenen Druck gleich 3 Mögliche Volumina gibt. Um dieses zu korrigieren, wird der Bereich um das minima und Maxima der Kurve so abgeschnitten (durch eine gerade ersetzt), das genausoviel Fläche oberhalb wir unterhalb der Kurve wegfällt.

7 Phasenübergänge, kritische Phänomene

7.1 Kritischer Punkt in der Van der Waals-Theorie

$$\kappa_T = \frac{4b_0}{3k_B} (T - T_c)^{-\gamma}$$

- Kritischer Exponent $\gamma = 1$

Druck nahe des Kritischen Punktes

$$p - p_c \approx \frac{b_1}{2n_c} (n - n_c)^\delta$$

- Kritischer Exponent $\delta = 3$

Dichte nahe des Kritischen Punktes

$$n - n_c \sim (T_c - T)^\beta$$

- Kritischer Exponent $\beta = \frac{1}{2}$

7.2 Korrelationsfunktion und Skalengesetze am kritischen Punkt

Isotherme Kompressibilität ist mit Schwankungen der Dichte verknüpft

$$\begin{aligned}\kappa_T &= \frac{V}{k_B T} \frac{1}{N^2} \left(\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 \right) \\ &= \frac{1}{k_B T n^2} \int d^3r \langle n(\vec{r}), n(0) \rangle_C\end{aligned}$$

Damit dies am kritischen Punkt divergiert, n_c aber endlich bleibt muss

$$\langle n(\vec{r}), n(0) \rangle_C \sim \frac{e^{-\frac{r}{\xi}}}{r^{1+\eta}}$$

die gegebene Gestalt haben. Daraus folgt

$$\xi \sim |T - T_c|^{-v}$$

mit

$$v = \frac{\gamma}{2 - \eta}$$

- ξ Korrelationslänge
- η anomale Dimension
- Für Van der Waals-Theorie gilt
 - $\gamma = 1$
 - $\eta = 0$
 - $v = \frac{1}{2}$

7.3 Ising-Modell und Kritische Exponenten

Ist als Einfaches Modell eines Ferromagneten zu verstehen

Energie $H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j - \mu B \sum_i s_i$

- $\langle i, j \rangle$ ist 1 wenn i, j Nachbarn sind, sonst 0
- Kopplung J
- Externes Magnetfeld B

mean field-Näherung bzw. *Molekularfeldnäherung* ist eine Methode die konkreten Werte der Nachbarn durch deren Erwartungswerte zu ersetzen und diesen mit dem Erwartungswert für das aktuelle Teilchen gleichzusetzen (selbstkonsistenz) und hieraus Beziehungen abzuleiten.

- Energieerwartungswert für ein Teilchen

$$\begin{aligned}E_i &= -J s_i \sum_{\langle i,j \rangle} \langle s_j \rangle - \mu B s_i \\ E_i^\pm &= \mp q J M \mp \mu B\end{aligned}$$

- Spinnerwartungswert für ein Teilchen

$$M = \langle s_i \rangle = \tanh \left(\frac{qJ}{k_B T} M + \frac{\mu B}{k_B T} \right)$$

→ von den 3 Möglichen Lösungen sind 2 instabil.

→ unterhalb einer Kritischen Temperatur von $T_c = \frac{qJ}{k_B}$ existiert nur noch eine Lösung der Gleichung bei $M = 0$

- Magnetisierung für $B = 0$

$$M \sim (T_c - T)^\beta$$

mit $\beta = \frac{1}{2}$

- Suszeptibilität für $B = 0$ $\chi_T = \left. \frac{\partial M_{\text{total}}}{\partial B} \right|_{B=0}$

$$\chi_T \sim (T - T_c)^{-\gamma}$$

mit $\gamma = 1$

- Kritische Isotherme mit $T = T_c$ ist

$$B \sim M^\delta$$

mit $\delta = 3$

- Vergleich mit der *Van der Waals-Theorie* zeigt
 - $M(T) \Leftrightarrow \Delta n(T)$
 - $\chi_T(T) \Leftrightarrow \kappa_T(T)$
 - $M(B) \Leftrightarrow \Delta n(P)$

Index

- Abiabatengleichung, 8
- Absolute Temperaturskala, 12
- adiabatische Kompressibilität, 10
- anomale Dimension, 16
- Ausdehnungskoeffizient, 10

- Barometrische Höhenformel, 8
- bedingte Wahrscheinlichkeit, 2
- Besetzungszahldarstellung, 12
- Binnendruck, 15
- Binomialentwicklung, 2
- Binomialkoeffizient, 2
- Binomialverteilung, 2
- Boltzmannsches Äquipartitionsprinzip, 8
- Boltzmann-Konstante, 6
- Bose-Einstein-Kondensation, 14
- Bosonen, 12

- Chemisches Potenzial, 8
- Clausius-Clapeyron-Gleichung, 11

- Debye-Näherung, 14
- Dichteoperator, 4
- disjunkt, 2
- diskrete Gesamtheit, 2
- Druck, 8
- Duhem-Gipps-Reaktion, 9

- Einatomiges Gas, 13
- Einteilchenenergie, 13
- Elementarereignis, 1
- Energie, 9
- Energiefläche, 6
- Ensemble, 4
- Entartungsgrad, 13
- Enthalpie, 9
- Entropie, 8, 9
- Ereignis, 1
- Erste Hauptsatz der Thermodynamik, 8
- Erwartungswert, 2
- extensive Größe, 5
- Extremalprinzipien, 11

- Fermi-Energie, 13
- Fermi-Impuls, 13
- Fermi-Temperatur, 13
- Fermigas, 13
- Fermionen, 12
- Freie Energie, 9
- freie Enthalpie, 9
- Fugazität, 15

- Gamma-Funktion, 6
- Gaußverteilung, 3
- Gesamtheit, 4
- Gibbsches Potential, 9
- Gleichgewichtsverteilungen, 5
- Gleichverteilung, 3
- Gleichverteilungssatz, 8

- Großkanonische Gesamtheit, 7
- Grundzustandsenergie, 13

- Höhenformel, 8
- Hauptsätze der Thermodynamik, 12

- Ideale Gasgleichung, 8
- Ideale Quantengase, 12
- Ideale-Gaskonstante, 6
- Ideales Gas, 8
- Integrierender Faktor, 8
- intensive Größe, 5
- irreversible Prozesse, 11
- Isotherme Kompressibilität, 10

- Jakobi-Determinante, 11

- Kanonische Gesamtheit, 6
- Kommutieren, 2
- Kompressibilität, 10
- Konstruktion, 15
- Kontakt mit Reservoiren, 7
- kontinuierliche Gesamtheit, 2
- Korrelation, 2
- Korrelationslänge, 16
- Korrespondenzprinzip, 4
- Kovolumen, 15
- Kreisprozess, 11
- Kritische Dichte, 14
- Kritischer Punkt, 15
- Kritische Temperatur, 14
- Kronecker-Delta, 5

- Lagrange-Multiplikatoren, 5
- Latente Wärme, 11
- Legendre-Transformation, 9
- Liouville-Gleichung, 4

- Makrozustände, 2, 5
- Maschine, 11
- Materialkonstanten, 9
- Maxwell-Reaktionen, 9
- mean, 16
- Mikrokanonische Gesamtheit, 6
- Mikrozustände, 2
- Mittelwert, 2
- Mittlere Besetzungszahl, 12
- Mittlere Schallgeschwindigkeit, 14
- Molekularfeldnäherung, 16
- Moment, 3

- Normalverteilung, 2, 3
- Normierung, 2

- Observable, 2

- partielle Ableitungen, 8
- Phasendiagramm, 11
- Phasengleichgewichte, 11
- Phasenraumvolumen, 6

Phononen, 14
Photonen, 14
Potenziale, 9
Prinzip von Chatelier, 10

Quantengase, 12
Quantenmechanik, 4
quasistationäre Änderungen, 8
quasistatische Prozesse, 11

Reale Gase, 15
reiner Zustand, 2
Repräsentatives Ensemble, 5
Reservoir, 7
reversible Prozesse, 11

Schwankung, 2
Schwarzkörperstrahler, 14
Spektrale Verteilung, 14
spezifische Wärme, 9
Stabilität, 10
Statistischer Operator, 4
Stefan-Boltzmann-Gesetz, 14
Stefan-Boltzmann-Konstante, 14
Stirling-Formel, 6

Temperatur, 8
thermische de Broglie-Wellenlänge, 13
thermischer Ausdehnungskoeffizient, 10
Thermodynamischer Grenzfall, 5

unabhängig, 2
Unvereinbar, 2

Van der Waals-Gleichung, 15
Varianz, 2
Vereinigung, 2
Virialentwicklung, 15
von Neumann-Gleichung, 4

Wärmekapazität, 12
Wärmekraftmaschine, 11
Wärmepumpe, 12
Wahrscheinlichkeit, 2
Wahrscheinlichkeitsdichte, 2
Wirkungsgrad, 11

Zustandsänderungen, 8
Zustandsdichte, 13
Zustandsgleichungen, 8
Zustandsgrößen, 7