

Statistische Thermodynamik I

Organisatorisches

- * Skript: durch ILIAS
- * Literatur: T. Fließbach, Statistische Physik, 6. Auflage [TF]
- * Übungen:
 - durch ILIAS
 - Fragen stellen im Tutorium
 - Musterlösungen wenig später durch ILIAS
- * Ablauf: Vorlesung < Skript < Literatur


```

graph TD
    V[Vorlesung] --> U[Übungen]
    S[Skript] --> U
    L[Literatur] --> U
    U --> P[Prüfung]
      
```
- * Prüfung:
 - Di 8.6.2021 13:15-15:45 AG
 - Anmeldung durch KSL schon offen

1. Einführung [TF 1,4]

Überblick

- * Terminologie:

Statistische Mechanik ("mikroskopisch")	Thermodynamik ("makroskopisch")
← Geschichte →	
← hier →	
- * Stärke: universell!
 - $T \sim 10^{-10} \text{ K} \dots 10^{30} \text{ K}$
 - klassisch & quantenmechanisch
 - nichtrelativistisch & relativistisch
- * Schwächen:
 - Es gibt recht viel "Philosophieren"; einige Begründungen sind teils "empirisch".
 - Variablen wie Entropie oder chemischer Potential sind "abstrakter" Natur
- * Anwendungsbereiche: Materialwissenschaften, Wärmepumpe usw, Meteorologie, Astrophysik, Kosmologie, ...

TF benutzt grosses P für den Druck.

- * Variablen:

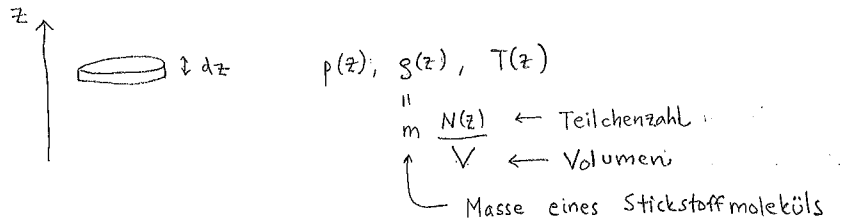
p, T, μ "intensiv"	V, S, N "extensiv"	"konjugierte Paare"
---------------------------	-------------------------	---------------------

Temperatur taucht immer in der Kombination $k_B T$ auf. In den sogenannten "natürlichen Einheiten" bezeichnet man diese Kombination mit T.

- * Einheiten: $T [\text{K}]$; $k_B = 1,381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$; $1 \text{ Mol} = 6 \times 10^{23}$
- * Zeitentwicklung:

adiabatisch "langsam"	↔	nicht-adiabatisch "schnell"
--------------------------	---	--------------------------------

Geschmacksprobe: Wie ändern sich Druck, Dichte und Temperatur in der Atmosphäre, als Funktion der Höhe?



Masse eines Volumenelements: $dm = \rho dV$

Schwerkraft: $dF = g dm$

Druck wächst nach unten

wegen der zusätzlichen Schwerkraft: $dp = -\frac{dF}{A} = -\rho g dz$

Um die Gleichung integrieren zu können, muss ρ als Funktion von p ausgedrückt werden, was zusätzlicher Informationen bedarf. Eine Möglichkeit ist eine Zustandsgleichung:

$$pV = Nk_B T \Rightarrow \frac{p}{k_B T} = \frac{mN}{V} \cdot \frac{1}{m} \Leftrightarrow \rho = \frac{mp}{k_B T}$$

Jetzt brauchen wir aber eine Annahme über T .

Wenn wir (willkürlich) davon ausgehen, dass T konstant ist, erhalten wir die sogenannte barometrische Höhenformel:

$$\frac{dp}{p} = -\frac{mg dz}{k_B T} \Rightarrow p(z) = p_0 e^{-\frac{mg(z-z_0)}{k_B T}}$$

Eine bessere Annahme ist allerdings ein „konvektives Gleichgewicht“, d.h. es gibt nur langsame (adiabatische) Änderungen in der z -Richtung. Folgendes müssen wir lernen:

* adiabatische Änderung $\Leftrightarrow 0 = dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp$, wobei S Entropie bezeichnet.

* $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p =: \frac{C_p}{T}$, C_p = Wärmekapazität bei konstantem Druck

* $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ „Maxwell-Beziehung“

Jetzt können wir wieder Zustandsgleichung verwenden:

$$pV = Nk_B T \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{Nk_B}{p} = \frac{V}{T}$$

$$\text{Es folgt: } 0 = \frac{C_p}{T} dT - \frac{V}{T} dp \Rightarrow dT = \frac{V}{C_p} dp$$

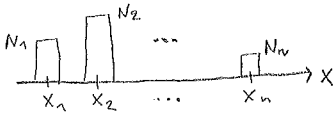
$$\Rightarrow \frac{dT}{dz} = \frac{V}{C_p} \frac{dp}{dz} = -\frac{V}{C_p} \cdot mg \cdot \frac{N}{V} = -\frac{mg}{C_p/N} \approx -9.7 \frac{K}{km}$$

$$\frac{C_p}{N} \approx \frac{7}{2} k_B$$

Wahrscheinlichkeiten [TF1]: Betrachtet wird ein System mit n möglichen Messwerten x_i , $i=1, \dots, n$. Bei N Versuchen wird x_i N_i -mal gesehen. Die Wahrscheinlichkeit des Messwerts x_i ist folglich

$$p_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N}$$

Aus $\sum_{i=1}^n N_i = N$ folgt $\sum_{i=1}^n p_i = 1$.



Wenn wir zwei Systeme betrachten, die unabhängig voneinander sind, ergibt das Produkt:

$$p_{ij} = p_i p_j$$

die Wahrscheinlichkeit dafür, dass beim ersten System der Messwert x_i und beim zweiten x_j beobachtet wird.

Der Mittelwert von vielen Messungen lautet

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^n p_i x_i$$

Die mittlere Abweichung vom Mittelwert ist gleich null:

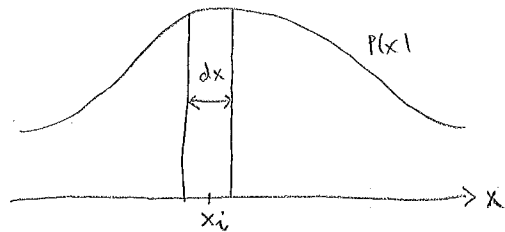
$$\overline{x - \bar{x}} = \sum_i p_i (x_i - \bar{x}) = \underbrace{\sum_i p_i x_i}_{\bar{x}} - \underbrace{\left(\sum_i p_i\right)}_1 \bar{x} = 0$$

Die mittlere quadratische Abweichung bzw. die Schwankung ist ungleich null, immer wenn mehrere Messwerte gesehen werden: > 0 bei mindestens zwei i 's

$$\begin{aligned} (\Delta x)^2 &:= \overline{(x - \bar{x})^2} = \sum_i p_i (x_i - \bar{x})^2 \\ &= \underbrace{\sum_i p_i x_i^2}_{\overline{x^2}} - 2 \underbrace{\left(\sum_i p_i x_i\right)}_{\bar{x}} \bar{x} + \underbrace{\left(\sum_i p_i\right)}_1 \bar{x}^2 = \overline{x^2} - \bar{x}^2 \end{aligned}$$

Die relative Breite der Verteilung von Messwerten ist $\frac{\Delta x}{\bar{x}}$.

Wenn die möglichen Messwerte eine kontinuierliche Menge bilden, können wir eine Wahrscheinlichkeitsverteilung, $P(x)$, definieren. Die Wahrscheinlichkeit für einen Messwert im Intervall $(x_i - \frac{dx}{2}, x_i + \frac{dx}{2})$ lautet dann $p_i \approx P(x) dx$:



Die Normierung $\sum_i p_i = 1$ wird in diesem Fall durch die Bedingung $\int_{-\infty}^{\infty} dx P(x) = 1$ dargestellt.

Der Mittelwert wird häufig auch als $\langle x \rangle$ bezeichnet.

Zentraler Grenzwertsatz [TF 4]:

Betrachtet werden kontinuierliche Variablen $s_k, k=1, \dots, N$, z.B. die Energien der einzelnen Atome eines Gases. Diese haben die Verteilungsfunktion $w(s_k)$. Wir kennen den Mittelwert und die Schwankung,

$$\bar{s} = \int_{-\infty}^{\infty} ds s w(s), \quad (\Delta s)^2 = \int_{-\infty}^{\infty} ds (s - \bar{s})^2 w(s),$$

aber $w(s)$ ist sonst beliebig. Die Variablen s_k seien unabhängig voneinander [z.B. verdünntes Gas, keine Wechselwirkungen mit langer Reichweite]. Uns interessiert $X := \sum_{k=1}^N s_k$ sowie deren Mittelwert, Schwankung, und Verteilung.

Wahrscheinlichkeitsverteilung von $\{s_k\}$: $\prod_{k=1}^N w(s_k)$.

$$\Rightarrow \bar{X} = \int \prod_{k=1}^N ds_k w(s_k) (s_1 + \dots + s_N) = \bar{s}_1 + \dots + \bar{s}_N = N\bar{s},$$

$$(\Delta X)^2 = \int \prod_{k=1}^N ds_k w(s_k) \cdot \underbrace{\left(s_1 + \dots + s_N - N\bar{s} \right)^2}_{\sum_{l=1}^N (s_l - \bar{s})^2 + \sum_{l \neq m} (s_l - \bar{s})(s_m - \bar{s})}$$

$\Rightarrow N(\Delta s)^2$ jeder Term verschwindet

Damit erhalten wir die relative Breite $\frac{\Delta X}{\bar{X}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{\Delta s}{\bar{s}}$.

D.h., $\frac{\Delta X}{\bar{X}} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0 \Leftrightarrow$ „Gesetz der grossen Zahl“.

Dieses Gesetz ist von zentraler Bedeutung für die Thermodynamik: die makroskopische Gesamtenergie eines grossen Systems ist in der Praxis eindeutig (weil relative Schwankungen verschwinden).

Herleitung der Verteilungsfunktion (Skizze):

$$\delta\left(x - \sum_{l=1}^N s_l\right) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dq e^{-i \sum_{l=1}^N q s_l + i q x}$$

$$P(x) = \int \prod_k ds_k w(s_k) \delta\left(x - \sum_{l=1}^N s_l\right) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dq \left[\int_{-\infty}^{\infty} ds w(s) e^{-i q s} \right]^N e^{i q x} =: \tilde{w}(q)$$

Schreibe $\tilde{w}(q)^N = e^{N \ln \tilde{w}(q)}$ und Taylor-entwickele um $q=0$:

$$\ln \tilde{w}(q) = \ln \tilde{w}(0) + q \frac{\tilde{w}'(0)}{\tilde{w}(0)} + \frac{q^2}{2} \left[\frac{\tilde{w}''(0)}{\tilde{w}(0)} - \left(\frac{\tilde{w}'(0)}{\tilde{w}(0)} \right)^2 \right] + O(q^3)$$

Hier ist $\tilde{w}(0) = \int ds w(s) = 1$, $\tilde{w}'(0) = \int ds w(s) (-is) = -i\bar{s}$, $\tilde{w}''(0) = \int ds w(s) (-s^2) = -\bar{s}^2$

$$\Rightarrow P(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dq e^{N \left[-i\bar{s}q + \frac{q^2}{2} (-\bar{s}^2 + \bar{s}^2) + O(q^3) \right] + i q x}$$

$$= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dq e^{i q \underbrace{(x - N\bar{s})}_{\bar{X}} - \frac{q^2}{2} \underbrace{(\Delta s)^2 N}_{(\Delta X)^2} + O(Nq^3)}$$

$$\stackrel{N \rightarrow \infty}{=} \frac{1}{\sqrt{2\pi} \Delta X} e^{-\frac{(x - \bar{X})^2}{2(\Delta X)^2}} \quad \text{„Zentraler Grenzwertsatz“}$$

D.h. $P(x)$ ist Normalverteilung für $N \rightarrow \infty$, unabhängig von $w(x)$!

Wert des Integrals entsteht vom Bereich $q^2 (\Delta s)^2 N \sim 1$, d.h. $q \sim \frac{1}{\Delta s \sqrt{N}}$. Folglich ist $Nq^3 \sim \frac{1}{(\Delta s)^3 \sqrt{N}} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0$. Dieses Vorgehen wird auch „Sattelpunkt-näherung“ genannt.