1 Thermodynamik

1.1 Grundbegriffe

- Gleichgewichtszustand
- Zustandsvariable, Unterscheidung extensiv/intensiv
- Zustandsgleichung: Abhängige Zustandsvariable können durch die Zustandsgleichungen aus den unabhängigen bestimmt werden.
- Zustandsänderung, Unterscheidung reversibel/irreversibel; Unterscheidung nach Nebenbedingungen (isotherm, adiabatisch etc)

Zum Nachlesen: Kapitel 2.1, 2.2 aus [1]. 1.2 aus [4], ...
Ausserdem: Mathematischer Einschub über Ableitungen, partielle Ableitungen, Vektorfelder/Gradientenfelder, in Analogie dazu 1-Formen/Differentiale von Funktionen.

1.2 Hauptsätze der Thermodynamik

- 1. HS Existenz einer Zustandsvariable Energie, Energieerhaltung, $dU = \delta Q + \delta W$
- 0. HS Existenz einer Zustandsvariable Temperatur
- 2. HS Existenz einer Zustandsvariable Entropie
- 3. HS
- Bespiele zu Arbeitstermen, allgemeine Form $\delta W = \sum_{i=1}^{n} \xi_i dX_i$, ξ_i intensive ZV, X_i extensive ZV

Zum Nachlesen: Darstellung in der Vorlesung ähnlich der in [1], Kapitel 2.3

1.3 Eigenschaften der Entropie

- S maximal im GGW $\Rightarrow$ Die im 2. HS eingführte Temperatur hat die Eigenschaften einer empirischen Temperatur [1], Kapitel 2.3
- Die Entropie ist ein thermodynamisches Potential in den Variablen (U, X_i) (d.h. beispielsweise für ein Gas (U, V, N).). Die ZG, die die abhängigen ZV bestimmen, folgen durch Ableiten. Die Symmetrie der 2. Ableitung führt auf die Maxwell-Relationen. (jedes Buch zur TD)
- Homogenität und Euler Relation, Gibbs-Duhem Gleichung
- Konkavität (aus den HS hergeleitet durch Betrachtung gehemmter Gleichgewichte)
- Die ZG $p(T, V)$ (sogenannte thermische ZG) und $U(T, V)$ (sogenannte kalorische ZG) sind nicht unabhängig. (Folgte aus der Symmetrie der 2. Ableitung der Entropie als Funktion von T, V). Siehe z.B. [1] Kapitel 2.7

1.4 Thermodynamische Potentiale

- Erinnerung an die Legendre-Transformation, Zusammenfassung wichtiger Eigenschaften
- Einführen der Potentiale $F(T, V, N)$, $H(S, p, N)$, $G(T, p, N)$ über die Legendre-Transformation, Differentiale, ZG, Maxwell-Relationen

Kann in jedem Buch über TD nachgelesen werden, z.B. [1] Kapitel 2.4

1.5 Gleichgewichte mit vernderlichen Teilchenzahlen

1.6 Einkomponentensystem

- Phasengrenzkurve, Clausius-Clapeyron Gleichung
- Verhalten des Gibbs-Potentials und der freien Energie im Bereich des Phasenübergangs

[3] Kapitel 3.8, [1] Kapitel 2.10.3

1.7 Mehrkomponentensysteme

- Gibbs Phasenregel und Phasengleichgewicht
- Chemische Reaktion und Massenwirkungsgesetz

[3] Kapitel 3.9, [1] 2.10.1, 2.10.2

2 Elemente der Wahrscheinlichkeitstheorie

2.1 Grundbegriffe

- Definitionen: sigma-Algebra, Wahrscheinlichkeitsraum, Zufallsvariable, Wahrscheinlichkeitsdichte: [1] Kapitel 3.2
- Charakterisierung von Wahrscheinlichkeitsverteilungen: Charakteristische Funktion, Momente, Kumulanten : [1] Kapitel 3.2, [3] Kapitel 1.2.1

2.2 Gesetz der großen Zahlen und zentraler Grenzwertsatz

[1] Kapitel 3.2.3, [3] Kapitel 1.2.2

2.3 Shannon-Entropie

- Diskussion ausgewählter Eigenschaften: Maximalität in der Gleichverteilung, Minimalität im Fall, dass für ein bestimmtes Event die Wahrscheinlichkeit 1 ist, Konkavität. [1] : Kapitel 4.3.1
- Abschätzung von Wahrscheinlichkeiten durch Extremierung der Shannon-Entropie unter Nebenbedingungen
- Shannon-Entropie und bedingte Wahrscheinlichkeit, Information und Korrelation: [1] Kapitel 4.3.2

Ausfürliche Diskussion z.B. in [5] Kapitel 3.

3 Klassische statistische Mechanik

3.1 Vorbemerkungen

- Liouville-Theorem [3] Kapitel 1.3
- Ergodenhypothese [3] Kapitel 1.3

3.2 Mikrokanonische Gesamtheit

- Motivation der Wahrscheinlichkeitsverteilung
- Boltzmann Entropie
- Diskussion des Temperaturbegriffs und 2. HS
- Ideales Gas, Herleitung der ZG aus der Statistik
- Gibbs Korrrektur Faktor, Gibbs Paradoxon

z.b. [2] Kapitel 6, [3] 2.1-2.4

3.3 Kanonische Gesamtheit

- Motivation der Wahrscheinlichkeitsverteilung
- Definition der freien Energie in der kanonischen Gesamtheit: $F = -kT \ln Z_K$, Z_K kanonische Zustandssumme
- Entropie in der kanonischen Gesamtheit $S = -k\langle \ln \rho \rangle$
- Mittelwert und Varianz der Energie: $\langle H \rangle$, $\sigma^2 = \langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2$
- $\frac{\sigma}{\langle H \rangle} \to 0$ für große N.
- $F = TS - \langle H \rangle$ mit den in der kanonischen Gesamtheit definierten Größen.
- Ideales Gas
- Maxwell-Geschwindigkeitsverteilung [3] 2.6.2
- Barometrische Höhenformel [3] 2.6.2
- Gleichverteilungssatz /Äquipartitionstheorem [3] 2.6.4.1

[2] 7.1, 7.2

3.4 Grosskanonische Gesamtheit

- Motivation der Wahrscheinlichkeitsverteilung
- Definition des grossen Potentials $F_G = -kT \ln Z_G$, Z_G grosskanonische Zustandssumme
- $Z_G = \sum_N z^N Z_K^{(N)}$, $Z_K^{(N)}$ kanonische Zustandssumme des N-Teilchensystems, $z = e^{\beta\mu}$
- Entropie in der grosskanonischen Gesamtheit $S = -k\langle \ln \rho \rangle$
- Mittelwert und Varianz der Teilchenzahl
- $F = TS - \langle H \rangle - \mu\langle N \rangle$ mit den in der grosskanonischen Gesamtheit definierten Größen.
- ideales Gas

[2] 7.3, 7.4

3.5 Klassische Systeme mit Wechselwirkungen

- Clusterentwicklung
- Virialentwicklung
- Herleitung der van der Waals-Gleichung im kanonischen Ensemble (wird fortgeführt).

[4], 4.1, 4.2 [2] 10.1

4 Quantenmechanische Gesamtheiten

4.1 Dichtematrizen

- Wiederholung QM: (Reine) Zustände, Observable, Erwartungswert.
- Gemischte Zustände, Dichteoperatoren, Eigenschaften von Dichteoperatoren
- Zusammengesetzte Systeme, Tensorprodukt, Untersystem, Dichtematrix des Untersystems
- Entropie, Entropie der Dichtematrix eines Untersystems

[3] 1.4, 1.5, weitere Literatur wird noch angegeben

4.2 mikrokanonische Gesamtheit

- Formulierung des Dichteoperators

4.3 Kanonische Gesamtheit

- Formulierung des Dichteoperators der kanonischen Gesamtheit
- Der Dichteoperator der kanonischen Gesamtheit maximiert die Entropie bei gegebenem Erwartungswert des Hamiltonoperators
- Der erste, zweite und dritte Hauptsatz im Rahmen der kanonischen Gesamtheit

[2] 8.1-8.4,

4.4 Grosskanonische Gesamtheit

- Ununterscheidbare Teilchen, Bosonen, Fermionen [4] 7.1
- Fock Raum und Besetzungszahlbasis [4] 7.1 (natürlich auch in Büchern über Quantenmechanik)

4.5 Ideale Quantengase

- Bestimmung der grosskanonischen Zustandssumme und des Potentials F_G
- Erwartungswerte für die Besetzung des i-ten Energieniveaus, für die Gesamtteilchenzahl und Energie
- Fermi Dirac Verteilung, Bose-Einstein Verteilung
- limes grosser Volumina, quasi-kontinuierliche Verteilung
- Der klassische Limes $z << 1$, erste Quantenkorrektur zum idealen Gasgesetz
- Fermigas für $T \to 0$, Fermienergie, [1] 6.4
- Bose-Gas, Bose Gas für $T \to 0$, Bose Einstein Kondensation [1] Kapitel 6.7
- Photonengas und Plancksches Strahlungssgesetz [3] 4.5, [1] 6.8

[3] 4.1, 4.2, 4.3.1, 4.3.2, 4.4, 4.5 [1] 6.1-6.4, 6.7, 6.8

5 Gittermodelle

- Transfermatrix Formalismus [1] 8.4, [3] Anhang F

References

[1] H. Römer, T. Filk, Statistische Mechanik, verfügbar als Skript

[2] K. Huang, "Statistical Mechanics"

[3] F. Schwabl, "Statistische Mechanik"

[4] I. Sachs, S. Sen, J.C. Sexton "Statistical Mechanics"

[5] R. Balian, "From Microphysics to Macrophysics"