

## Organisatorisches:

- Keine Tutorien nächste Woche (2.-6.7.)
- Tutorien zur Klausurvorbereitung in der Woche danach  
EMAIL an Alex mit Wünschen! (9.-13.7.)
- Letzte VL am 13.7.

---

## Fortsetzung Ideales Gas

Großkanonisches Ensemble

Zustandssumme:

$$Z_{GK} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int_{\mathbb{R}^{6N}} d\Omega_N e^{-\beta H - \alpha N}$$

Ununter-  
schneidbarkeit

Normierung der klass. Zustandssumme  
um gleiche Zahl von Zuständen  
wie QM zu bekommen

Hamiltonfkt. eines idealen Gases

$$H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}$$

(N punktförmige Teilchen  
ohne WW)

$$Z_{GK} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} e^{-\alpha N} \frac{1}{h^{3N}} \int_V d^3q_1 \dots \int_V d^3q_2 \dots \int_V d^3q_N \int_{\mathbb{R}^3} d^3p_1 \dots \int_{\mathbb{R}^3} d^3p_N \dots$$
$$\dots e^{-\frac{\beta}{2m} \sum_i p_i^2}$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} e^{-\alpha N} V^N \left[ \frac{1}{h^3} \int_{\mathbb{R}^3} d^3 p e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} \right]^N$$

$$\underbrace{\frac{1}{h^3} \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2}}_{\sigma(\beta)} = \sigma(\beta) = \frac{1}{\lambda_{th}^3}$$

$$\frac{\sqrt{2\pi m kT}}{h} = \frac{1}{\lambda_{th}}$$

↑  
thermische  
Wellenlänge

$$Z_{GK} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} [V \sigma(\beta) e^{-\alpha}]^N = \boxed{e^{V \sigma(\beta) e^{-\alpha}}}$$

Entropiegrundfunktion

$$\boxed{S = k (\beta U + \alpha \bar{N} - \psi(\alpha, \beta, V))}$$

Bestimmung der Lagrange-Parameter

$$\beta = \frac{1}{kT} \quad \alpha = -\frac{\mu}{kT}$$

durch Nebenbedingungen

$$U = \langle H \rangle = \left( \frac{\partial \psi}{\partial \beta} \right)_{\alpha, V} = \frac{3}{2\beta} V \sigma(\beta) e^{-\alpha} \quad (1)$$

$$\bar{N} = \langle N \rangle = \left( \frac{\partial \psi}{\partial \alpha} \right)_{\beta, V} = V \sigma(\beta) e^{-\alpha} = -\psi \quad (2)$$

→ (2) in (1)  $U = \frac{3}{2} \bar{N} kT$  Realistische Zustandsgleichung

(2)  $\bar{N} = V \left( \frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{\mu/kT}$

Bestimmung von  $\mu$   
über die Teilchenzahl

Thermische Zustandsgleichung

Aus 
$$-\eta = \frac{pV}{kT}$$

mit (2) 
$$\bar{N} \cdot kT = pV$$

Bem.:  $\phi_{GK} = U - TS - \mu \bar{N}$  (4)  
 $U = TS + \mu \bar{N} - pV$   
 $\hookrightarrow \phi_{GK} = -pV$  (3)

G-Grandpot.:  
 $TS = \bar{N} k \beta U + k \alpha \bar{N} T - kT \eta$   
 $\underbrace{TS - U - \mu \bar{N}}_{-\phi_{GK} \text{ (4)}} = -kT \eta$   
 mit (3)  $pV = -kT \eta$

Bemerkung: (i)  $U(T, V, \bar{N})$  hängt nicht von  $V$  ab  
 in Übereinstimmung mit  $\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = -p + T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = 0$

(ii) Der unabhängige Teil der real. Zustandsgleichung ist durch die spez. Wärmec  $c_v$  gegeben:  
 pro mol

$$c_v = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_V \quad \text{bzw.} \quad c_v = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} R$$

(iii) Im Normalbereich hängt  $c_v$  nicht von  $T$  ab.

$$\Rightarrow ds = \frac{1}{T} (du + p dv) = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v}$$

$$\Rightarrow s = c_v \ln T + R \ln v + \text{const}$$

Weiter gilt mit  $c_p - c_v = R$  und  $pV = RT$

$$S = c_v \ln p + c_v \ln V - R \ln V - c_v \ln R + \text{const} \\ = c_v \ln p + c_p \ln V + \text{const}$$

Adiabaten Gleichung :  $S = \text{const}$ , reversibel

$$c_v \ln p + c_p \ln V = \text{const}$$

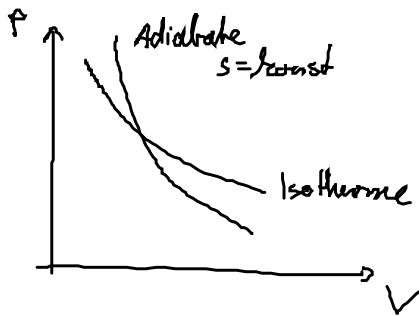
$$\ln(p V^{c_p/c_v}) = \text{const}$$

$$\hookrightarrow \boxed{p \cdot V^{\kappa} = \text{const}}$$

mit  $\kappa = \frac{c_p}{c_v}$

↑  
Adiabatenexponent

$$\boxed{pV = RT}$$



(iv) Es gilt  $u = \frac{f}{2} \bar{U} kT$   $f=3$  Translations-  
freiheitsgrade

für Teilchen mit innerer Struktur, d.h. mehr Freiheitsgrade  
z.B. harmonische mit Anzahl  $2r$

$$f = 3 + 2r$$

→ Aquipartitionsprinzip

Umschreiben um explizite Abhängigkeiten von natürlichen  
Variablen zu sehen.  $S(U, V, \bar{N})$

$$S = k(\beta U + \alpha \bar{N} - \psi(\alpha, \beta, V))$$

Benutze:  $\gamma = -\bar{N}$   
 $\beta = \frac{3\bar{N}}{2U}$

$$\alpha = -\ln \frac{\bar{N}}{\int \delta(\beta)} = \ln \sqrt{\left(\frac{4\pi m U}{3\bar{N} h^2}\right)^{3/2}}$$

$$\Rightarrow S(U, V, \bar{N}) = k \bar{N} \left( \frac{3}{2} + \ln \frac{V}{\bar{N}} + \frac{3}{2} \ln \frac{U}{\bar{N}} + \frac{3}{2} \ln \frac{4\pi m}{3 h^2} + 1 \right)$$

$$S(U, V, \bar{N}) = k \bar{N} \left( \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \ln \frac{U}{\bar{N}} + \ln \frac{V}{\bar{N}} + \frac{3}{2} \ln \frac{4\pi m}{3 h^2} \right)$$

S ist extensiv!

Die Zustandsgleichungen folgen auch aus

$$T = \frac{\partial U(S, V, \bar{N})}{\partial S} = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)^{-1}_{V, \bar{N}} \rightarrow U(T, V, \bar{N})$$

$$P = - \frac{\partial U(S, V, \bar{N})}{\partial V} \rightarrow p(T, V, \bar{N})$$

Elimination von  $U = \frac{3}{2} \bar{N} k T$  in S:

$$S(T, V, \bar{N}) = k \bar{N} \left( \frac{5}{2} + \ln \left( \frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} + \ln \frac{V}{\bar{N}} \right)$$

3. Hauptsatz nicht erfüllt!

(wegen Voraussetzung des idealen Gases)

Kanonische Verteilung

$$\rho(\xi) = \frac{1}{Z} e^{-\beta H}$$

N fest

$$Z = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int_V d^3 q_1 \dots \int_V d^3 q_N \int d^3 p_1 \dots \int d^3 p_N e^{-\frac{\beta}{2m} \sum_i p_i^2}$$

$$= \frac{1}{N!} [V \sigma(\beta)]^N$$

$$\rightarrow \psi = -\ln Z = \frac{F(T, V)}{kT} = -N \ln(V \sigma(\beta)) + \ln N!$$

$$\approx -N \ln \sigma(\beta) - N \ln \frac{V}{N} - N \quad (\text{für große } N)$$

Stirling Formel

$$N! \approx N^N e^{-N}$$

$$S = k(\beta U - \psi(\beta, V))$$

$$= k(\beta U + V \ln \frac{V}{N} + N \ln \sigma(\beta) + N)$$

$$\text{mit } \beta = \frac{3N}{2U} \quad \text{da } U = \frac{\partial \psi}{\partial \beta} = \frac{3N}{2\beta}$$

$$= kN \left( \frac{3}{2} \ln \frac{U}{N} + \ln \frac{V}{N} + \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \ln \frac{4\pi m}{3h^2} \right)$$

d.h. im thermodyn. Limes ( $N \rightarrow \infty$ ) ist die

Entropiegrundfunktion für beide Ensembles identisch!

Die thermische Zustandsgl. kann direkt (ohne Stirling Formel)

aus  $\psi = \frac{F(T, V)}{kT}$  berechnet werden:

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -kT \left(\frac{\partial \psi}{\partial V}\right)_T = NkT \frac{1}{V}$$

# Maxwell-Verteilung

Wahrscheinlichkeit, 1 Teilchen mit Geschwindigkeit im Intervall  $\underline{v} \dots \underline{v} + d\underline{v}$  zu finden

$$w(\underline{v}) d^3v = C e^{-\frac{m\underline{v}^2}{2kT}} d^3v$$

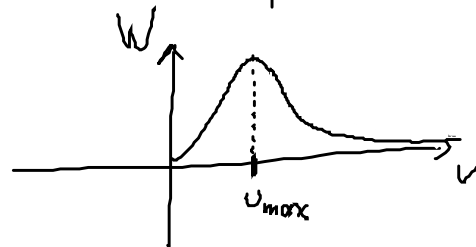
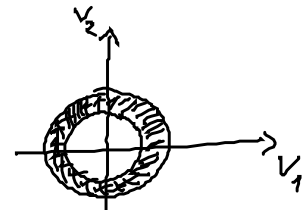
$\sim -\beta H$



Wahrscheinlichkeit, 1 Teilchen mit Geschwindigkeit im Intervall  $v \dots v + dv$  zu finden.

$$W(v) dv = 4\pi v^2 w(\underline{v}) dv$$

$$W(v) = C' v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$



(Maxwell-Verteilung)