Organisatorisches:

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

Fortsetzung Ideales Gas

Großkanonisches Ensemble

Zustandssumme:

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

Ununterscheidbarkeit

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)

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

$$\ldots e^{-\frac{\beta}{2m} \sum_i^3 p_i^2}$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} e^{-\alpha N} V^N \Bigg[\underbrace{\frac{1}{h^3} \int_{\mathbb{R}^3} d^3p \, e^{-\frac{\beta p^2}{2m}}}_{\frac{1}{h^3}\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2}} \Bigg]^N$$

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

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

thermische Wellenlänge

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

Entropiegrundfunktion

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

$$\psi = -\ln Z_{GK} = -V\delta(\beta)e^{-\alpha}$$

Bestimmung der Lagrange-Parameter

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

durch Nebenbedingungen

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

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

$\rightarrow$ (2) in (1) $\quad U = \frac{3}{2}\bar{N}kT$ $\quad$ kalorische Zustandsgleichung

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

Bestimmung von μ über die Teilchenzahl

Thermische Zustandsgleichung

Aus $\boxed{-\psi = \frac{pV}{kT}}$

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

Bem.: $\phi_{GK} = U - TS - \mu N$ (4)

$U = TS + \mu N - pV$

$\hookrightarrow \phi_{GK} = -pV$ (3)

G-Grundfkt.:

$TS = Tk\beta U + k\alpha\bar{N}T - kT\psi$

$$\underbrace{TS - U - \mu\bar{N}}_{-\phi_{GK}\ (4)} = -kT\psi$$

mit (3) $\quad pV = -kT\psi$

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 kal. Zustandsgleichung ist durch die spez. Wärme 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.

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

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

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

$$S = c_v \ln p + c_v \ln v - R \ln v - c_v \ln R + const$$
$$= c_v \ln p + c_p \ln v + const$$

Adiabatengleichung : $s = const$, reversibel

$$c_v \ln p + c_p \ln v = const$$
$$\ln\left(p V^{c_p/c_v}\right) = const$$

↳ $\boxed{p \cdot V^{\kappa} = const}$ mit $\kappa = \frac{c_p}{c_v}$

↑ Adiabatenexponent

$\boxed{pV = RT}$

(iv) Es gilt $U = \frac{f}{2} \bar{N} kT$ $\quad f = 3$ Translations-Freiheitsgrade

für Teilchen mit innerer Struktur, d.h. mehr Freiheitsgrade

$f = 3 + 2r$ $\quad$ z.B. harmonische mit Anzahl $2r$

→ Äquipartitionsprinzip

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

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

Benutze: $\psi = -\bar{N}$

$$\beta = \frac{3\bar{N}}{2U}$$

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

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

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

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 $U = \frac{3}{2}\bar{N}kT$ 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 $\qquad \varrho(\xi) = \frac{1}{Z} e^{-\beta H} \qquad$ N fest

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

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

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

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

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

$$S = k\left(\beta U - \Psi(\beta,V)\right)$$

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

mit $\beta = \frac{3}{2}\frac{N}{U}$ 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 ($N \to \infty$) ist die Entropiegrundfunktion für beide Ensemble identisch!

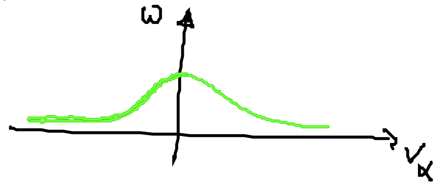
Die thermische Zustandsgl. kann direkt (ohne Stirling Formel) aus $\Psi = \frac{F(T,V)}{kT}$ berechnet werden:

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

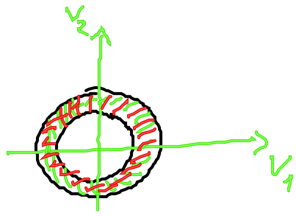
Maxwell-Verteilung

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

$$w(\underline{v})\, d^3v = C\, e^{\underbrace{-\frac{mv^2}{2kT}}_{-\beta H}}\, d^3v$$

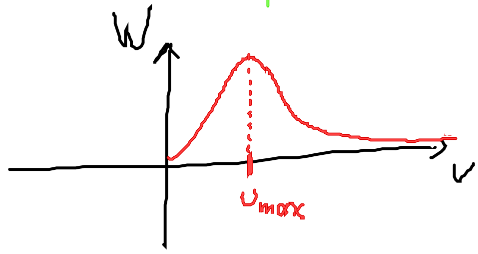


Wahrscheinlichkeit, 1 Teilchen mit Geschwindigkeit im Intervall $v \ldots v + dv$ zu finden.



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

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



(Maxwell-Verteilung)