

4. Klassische Modellsysteme

4.1 Das ideale Gas

fluide Systeme: Gas, Flüssigkeiten (ideal \leftrightarrow komplex)

	↓	↓	↓
Arbeitsparameter:	V	V, ω (Oberfläche)	z.B. anisotrop
	p	p, σ (Oberflächenspann.)	

mikroskop. Def. eines idealen Gases:

N gleichartige Mikroteilchen ohne gegenseitige WW

(\Rightarrow gilt für verdünnte Gase: mittlerer Abstand \gg Reichweite des WW-Pot.)

Betrachte festes Vol. V , fluktuierende Teilchenzahl N

\Rightarrow großkanon. Verteilung (§ 2.2, 25)

$$\text{klas. } g(\xi) = e^{\gamma - \beta H - \alpha N} \quad \xi \in \Gamma$$

$$\text{Phasenraum } \Gamma = \bigcup_{N=0}^{\infty} \mathbb{R}^{6N}, \quad \xi_N = (\xi^{(1)}, \xi^{(2)}, \dots, \xi^{(N)}) \in \mathbb{R}^{6N}$$

i -tes Teilchen $\xi^{(i)} = (\underline{q}, \underline{p}) \in \mathbb{R}^6$

Ununterscheidbarkeit der Teilchen:

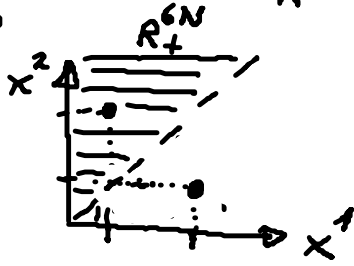
\Rightarrow alle $N!$ Permutationen des Mikrozustandes
 $(\xi^{(1)}, \xi^{(2)}, \dots, \xi^{(N)})$ sind äquivalent

\Rightarrow ein Elementarereignis ist durch eine Äquivalenzklasse von $N!$ Phasenraumpunkten $\vec{\xi}_N \in \mathbb{R}^{6N}$ gegeben.

$$\text{Grundmenge } \Omega_+ = \bigcup_{N=0}^{\infty} \mathbb{R}_+^{6N} = \left\{ \vec{\xi}_N \mid \xi^{(1)} < \xi^{(2)} < \dots < \xi^{(N)}, N \in \mathbb{N}_0 \right\}$$

Normierung:

$$\sum_{N=0}^{\infty} \int_{\mathbb{R}_+^{6N}} d\vec{\xi}_N \rho(\vec{\xi}_N)$$



$$= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int_{\mathbb{R}_+^{6N}} d\vec{\xi}_N \rho(\vec{\xi}_N) = 1$$

Problem: $\int d\vec{\xi}_N$ hat Dim. (Wirkung) 3N

qm. $\Delta x \cdot \Delta p \geq h \Rightarrow$ endl. Zustandsdichte

Korrespondenz-Prinzip der QM \Rightarrow Normierung $\frac{1}{h^{3N}} \int d^3q d^3p$

graphon. Zustandssumme:

$$e^{-\mathcal{Z}} = \Xi = \exp\left(\frac{\mu V}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{\mathcal{J}(T, V, \mu)}{kT}\right) \text{ graphon. Tot. } \mathcal{J}$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int_{\mathbb{R}_+^{6N}} d\vec{\xi}_N \exp(-\beta H - \alpha N)$$

Hamiltonfkt. für ideales Gas ohne innere Freiheitsgrade:

$$H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} \quad (N \text{ ppt. förmige Teilchen})$$

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

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

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

Entropiegrundfkt. :

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

$$= -V\phi(\beta)e^{-\alpha}$$

Bestimmung der Lagrange-Par.

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

$$\alpha = -\frac{\mu}{kT}$$

durch die Nebenbedingungen

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

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

(2) in (1) :
$$U = \frac{3}{2} \bar{N} kT$$
 kalorische Zustandsgl.

$$U(T, V, \bar{N})$$

(2)
$$\bar{N} = V \left(\frac{2\pi m kT}{h^2}\right)^{3/2} e^{\frac{\mu}{kT}}$$
 Bestimmung des chem. Pot. μ durch Teilchenzahl \bar{N}

(vgl. Elektronkonz. $n = N_c \exp\left(\frac{E_F}{kT}\right)$ in nicht entarteten Halbleitern)

Aus $\frac{pV}{kT} = -\gamma = \bar{N} \Rightarrow \boxed{pV = \bar{N}kT}$ thermische Zustandsgl.

1 Mol: $\boxed{pv = RT}$ mit $R = N_A k$ allg. Gaskonstante $p(T, V, N)$

Bem.: (i) $U(T, V, \bar{N})$ unabh. v. V
 (wegen $(\frac{\partial U}{\partial V})_T = -p + T(\frac{\partial p}{\partial T})_V = 0$ §3.3)

(ii) Unabh. Teil der kalor. Zustandsgl.: spezif. Wärme
 $C_v := (\frac{\partial U}{\partial T})_V$ bzw. $\boxed{c_v = (\frac{\partial u}{\partial T})_V = \frac{3}{2}R}$

(iii) Normalbereich (c_v von T unabhängig):
 $ds = \frac{1}{T}(du + p dv) = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v}$

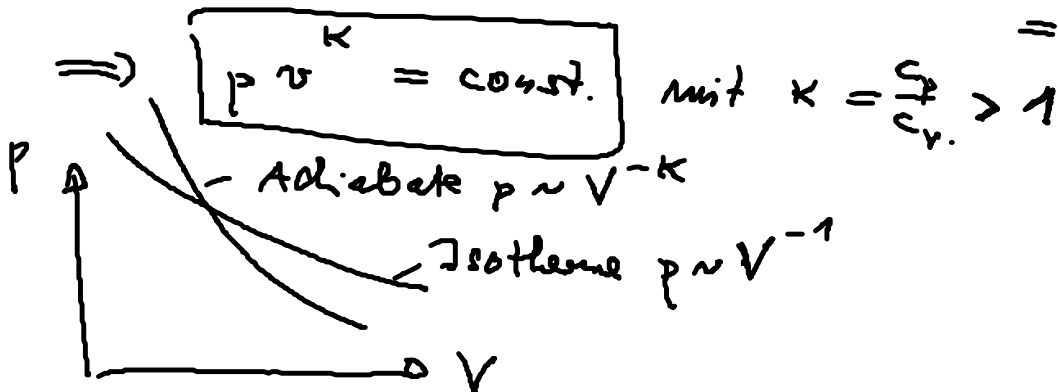
$\Rightarrow s = c_v \ln T + R \ln v + \text{const.}$

Weiter gilt $\boxed{c_p - c_v = R}$ und $\underline{pv = RT}$:

$s = c_v \ln p + c_p \ln v + \text{const.}$

Adiabatenagl. ($s = \text{const.}$, reversibel) $\ln p + \ln v^{c_p/c_v} = \text{const.}$

$c_v \ln p + c_p \ln v = \text{const.} \Rightarrow \ln(p v^{c_p/c_v}) = \text{const.}$



(iv) $\boxed{U = \frac{f}{2} \bar{N} kT}$ $f = 3$ Translationsfreiheitsgrade

für Teilchen mit innerer Struktur (z.B. 2r harmon.)
Freiheitsgrade

$$\boxed{f = 3 + 2r} \quad (\text{Äquipartitions-})$$

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

läßt sich S als Fkt. der „natürlichen“ Var. schreiben:

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

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

S ist extensiv

Zustandsgl.:

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

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

Elim. v. $U = \frac{3}{2} \bar{N} kT$ in S :

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

Kanon. Verteilung: $\rho(\vec{\xi}) = Z^{-1} e^{-\beta H} \quad N \text{ fest}$

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

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

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

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

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

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

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

$$\left(\beta = \frac{3}{2} \frac{N}{U}, \text{ da } U = \frac{\partial \gamma}{\partial \beta} = \frac{3N}{2\beta}\right)$$

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

d.h. im thermodyn. Limes ($N \rightarrow \infty$) ist die Entropiegrundgl. für das kanon. und großkanon. Ensemble identisch.

Die therm. Zustandsgl. kann direkt (ohne Stirling-Näherung)

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

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