

4. Klassische Modellsysteme

In Kap. 3: allgemeine Systeme, modellunabhängig

jetzt: spezielle Modellsysteme

- mikroskop. Ableitung von Zustandsgleichungen
- Anwendung des allg. thermodyn. Formalismus

4.1 Das ideale Gas

fluide Systeme: Gas, Flüssigkeit

Arbeitsparametr.: V V, ω (Oberfläche)
 P P, σ (Oberflächenspannung)

mikroskop. Def. eines idealen Gases:

N gleichartige Mikroteilchen ohne gegenseitige WW

(\Rightarrow) gilt für verdünnte Gase: mittlerer Abstand \gg Reichweite der WW-Potenziale

Betrachte festes Volumen V , fluktuierende Teilchenzahl N

\Rightarrow großkanonische Verteilung (vgl. S. 35 § 2.2 S. 50 § 2.5)

klassisch: $\rho(\mathcal{J}) = e^{\gamma - \beta H - \alpha N}$

$\mathcal{J} \in \Gamma$

Phasenraum: $\Gamma = \bigcup_{N=0}^{\infty} \mathbb{R}^{6N}$

$\mathcal{J}_N = (j^{(1)}, j^{(2)}, \dots, j^{(N)}) \in \mathbb{R}^{6N}$

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

Ununterscheidbarkeit der Teilchen:

→ alle $N!$ Permutationen des Mikrozustandes $(j^1, j^2, j^3, \dots, j^N)$ sind äquivalent

→ ein Elementarereignis ist durch eine Äquivalenzklasse von $N!$ Phasenraumpunkten $j_N \in \mathbb{R}^{6N}$ gegeben

Grundmenge $\Omega_t = \bigcup_{N=0}^{\infty} \mathbb{R}_+^{6N} = \{j_N \mid j^{(1)} < j^{(2)} < \dots < j^{(N)}, N \in \mathbb{N}_0\}$

Normierung $\sum_{N=0}^{\infty} \int_{\mathbb{R}_+^{6N}} d j_N \rho(j_N) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int_{\mathbb{R}^{6N}} d j_N \rho(j_N) = 1$
geordnete N -Tupel

Problem $\int d j_N$ hat die Dimension (Länge · Impuls) $^{3N} = (\text{Wirkung})^{3N}$

QM: $\Delta x \Delta p \geq \hbar \rightarrow$ endliche Zustandsdichte

Korrespondenzprinzip (Übergang zum klass. Grenzfall)

Normierung des klass. Zustandsraumes durch

$$\frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N} q d^{3N} p$$

grossten Zustandssumme:

$$e^{-\Psi} = \frac{1}{Z} = e^{\frac{\rho V}{kT}} = e^{-\frac{\mathcal{L}(T, V, \mu)}{kT}}$$

Aufg. 7

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

Hamiltonfkt für das ideale Gas ohne innere Freiheitsgrade:

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

$$\begin{aligned} \Rightarrow \Xi &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} e^{-\alpha N} \frac{1}{h^{3N}} \int d^3q_1 \dots \int d^3q_N \int d^3p_1 \dots \int d^3p_N e^{-\frac{\alpha}{2m} \sum_{i=1}^N p_i^2} \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} e^{-\alpha N} V^N \left[\int_{\mathbb{R}^3} d^3p e^{-\frac{\alpha p^2}{2m}} \right]^N \\ &\quad \underbrace{\frac{1}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\alpha} \right)^{3/2}}_{= \phi(\beta)} \end{aligned}$$

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

Entropiegrandfunktion:

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

Aufg 6b

$$\begin{aligned} \psi &= -\ln \Xi \\ &= -V \phi(\beta) e^{-\alpha} \end{aligned}$$

Bestimmung der Lagrange Parameter

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

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

durch die Nebenbedingungen

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

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

(2) in (1): $U = \frac{3}{2} \bar{N} kT$ kalorische Zustandsgleichung $U(T, V, \bar{N})$

nat. Var. $U(S, V, \bar{N})$

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

(vgl. Elektronenkonz $n = N_c e^{\frac{E_F}{kT}}$ in nichtdotiert. Halbleiter)

Aus $\frac{pV}{kT} = -\gamma$ folgt mit $\gamma = -\bar{U}$ (2)

$pV = \bar{N} kT$ thermische Zustandsgleichung $p(T, V, \bar{N})$
(Bezug auf 1 Mol $pV = RT$ $R = N_A k$ allg. Gaskonstante)

Bem. (i) $U(T, V, \bar{N})$ hängt nicht von V ab, in Übereinstimmung mit $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = -p + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = 0$ Aufg 20c

(ii) Der unabhängige Teil der kalorischen Zustandsgleichung ist durch die spez. Wärme c_V gegeben:

$c_V := \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$ bzw. $c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} R$

(iii) Im Normalbereich hängt c_V nicht von T ab.

$\rightarrow ds = \frac{1}{T} (dU + p dV) = c_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}$

$S = c_V \ln T + R \ln V + \text{const}$

Weiter gilt $C_p - C_v = R$

$pV = RT$ Aufg 20.

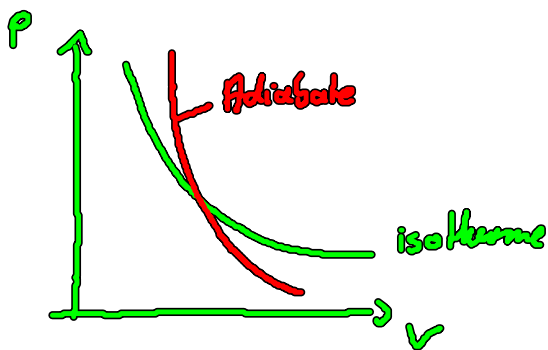
$$S = C_v \ln p + C_v \ln v + R \ln v - C_v \ln R + C$$

$$= C_v \ln p + C_p \ln v + \text{const}$$

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

$$C_v \ln p + C_p \ln v = \text{const} \quad \rightarrow \quad \ln(p v^{C_p/C_v}) = \text{const}$$

$$\Rightarrow \quad \underbrace{\gamma = \frac{C_p}{C_v} > 1}_{\text{Adiabatenexponent}} \quad p v^\gamma = \text{const}$$



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

⊙ Teilchen mit innerer Struktur $f = 3 + 2r$ \leftarrow Rotationsfreiheitsgrade

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

Lässt sich $S(U, V, \bar{N})$ als Fkt. der „nat. Variablen“ schreiben:

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

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

S ist extensiv!

Die Zustandsgleichungen folgen auch aus

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

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

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

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

3. Hauptsatz nicht erfüllt!

kanonische Verteilung: $\rho(\beta) = Z^{-1} e^{-\beta H}$ N fest

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

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

$$\rightarrow \psi = - \ln Z \stackrel{5.47}{=} \frac{F(T, V)}{kT} = -N \ln(V \phi(\beta)) + \ln N!$$

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

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

$$S = k (\rho u - \gamma(\rho, v))$$

$$= k (\rho u + V \ln \frac{V}{N} + N \ln \phi(\rho) + N) \quad \left(\rho = \frac{3N}{2u}, \text{ da } u = \frac{\partial \gamma}{\partial \rho} = \frac{3u}{2\rho} \right)$$

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

d.h. im thermodynamischen Limit ($N \rightarrow \infty$) ist die Entropiegleichung für das kanonische und großkanon. Ensemble identisch.

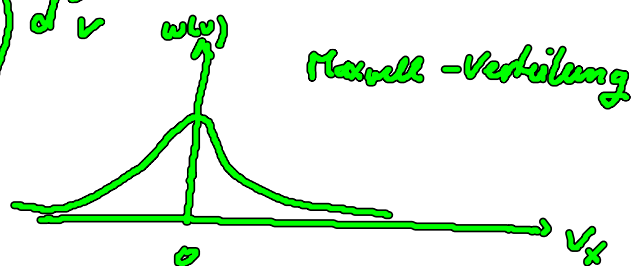
Die therm. Zustandsgl. kann direkt (ohne Stirling Näherung) aus

$$\gamma = \frac{F(T, V)}{kT} \quad \text{berechnet werden:} \quad p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -kT \left(\frac{\partial \gamma}{\partial V} \right)_T = NkT \frac{1}{V}$$

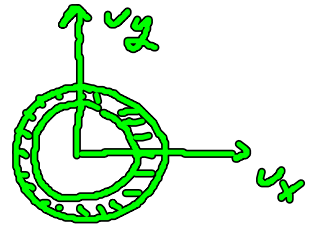
Maxwell - Verteilung

Wahrscheinlichkeit, 1 Teilchen mit Geschwindigkeit im Intervall $v \rightarrow v + dv$ zu finden:  d^3v

$$w(v) d^3v = C \exp \left(- \frac{mv^2}{2kT} \right) d^3v$$



Wahrscheinlichkeit, 1 Teilchen mit Geschwindigkeit in der Schale $v \rightarrow v+dv$ zu finden



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

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



(i) $\langle v^2 \rangle$, $\langle v \rangle$, v_{max}