3. Gase ohne Wechselwirkung im Gleichgewicht

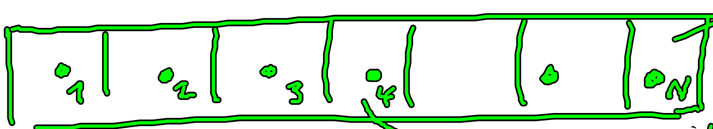
3.1. Ideales Gas

- N klassische Teilchen in Behälter mit Volumen V
- keine Wechselwirkung zwischen den Teilchen
- aber ununterscheidbare Teilchen

d.h.: Keine Symmetrisierung der Wellenfunktion

Unterscheidbarkeit zunächst durch Nummerierung,

dann ununterscheidbar machen beim Zustandszählen:



$\frac{V}{N}$ = Teilvolumen mit 1 Teilchen

„vierte" Teilchen

Korrektur in Summe über Zustände: $\sum_n \to \sum_n \frac{1}{N!}$

3.1.1. Zustandssummen

Zustandssumme nötig für Potential → Zustandsgleichungen

großkanonisch: Z_{gk}, $J = -kT \ln Z_{gk}$

$$Z_{gk} = \sum_{\substack{\text{alle} \\ \text{Zustände } \{n\}}} \langle n | e^{-\beta(H-\mu N)} | n \rangle$$

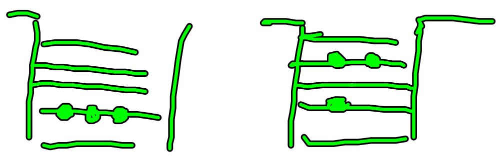
Zustände $|n\rangle$: $|n_x(1)\rangle |n_y(1)\rangle |n_z(1)\rangle \dots$

1. Teilchen

$|n_x(N_n)\rangle |n_y(N_n)\rangle |n_z(N_n)\rangle$

Teilchenzahl in n-ten Zustand

Bsp $N_n = 3$



usw 1 dimensional gemalt

und dies noch für alle Teilchenzahlen

Zustände werden wie folgt festgelegt:

- man wähle Teilchenzahl N_n und schreibe alle $|n\rangle$ auf.
- dann tue man das für alle Teilchenzahlen $N_n = 0$ bis ∞

Energie der Zustände $H|n\rangle = \varepsilon_n |n\rangle$

man zähle alle Teilchen mit der zugehörigen Energie:

$$\mathcal{E}_n = \sum_{i=1}^{N_n} \varepsilon_n^0(i) = \sum_{i=1}^{N_n} \frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}\left(n_x^2(i)+n_y^2(i)+n_z^2(i)\right)$$

Einteilchen-energie in Kasten

Summe alle Teilchen (abgezählt, unterscheidbar) (bisher)

$$Z_{gk} = \sum_{N_n,\, n} e^{-\beta\left(\mathcal{E}_n(N_n) - \mu N_n\right)}$$

alle N_n

Kombination (n_x, n_y, n_z) f. feste N_n)

$$= \sum_{N_n} \frac{e^{\beta\mu N_n}}{N_n!} \sum_{\substack{n_x(1)=1\\ n_y(1)=1\\ n_z(1)=1}}^{\infty} \cdots \sum_{\substack{n_x(N_n)=1\\ n_y(N_n)=1\\ n_z(N_n)=1}}^{\infty} e^{-\beta \sum_{i=1}^{N_n} \frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}\left(n_x^2(i)+n_y^2(i)+n_z^2(i)\right)}$$

Ununterscheidbarkeit eingeführt

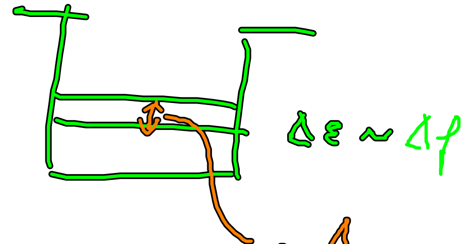
mgl. Zustand bei feste N_n

konst v. x, y, z

$$= \sum_{N_n} \frac{e^{\beta\mu N_n}}{N_n!} \underbrace{\left(\sum_{n(1)=1}^{\infty} e^{-\beta\frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2} n^2(1)}\right)^3}_{\text{„Teilchenzustandssumme“}} \cdots \left(\sum_{n(i)=1}^{\infty} e^{-\beta\frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2} n^2(i)}\right)^3 \cdots \left(\sum_{n(N_n)=1}^{\infty} e^{\cdots n^2(N_n)}\right)^3$$

berechne die Teilchenzustandssumme für großen Kasten $L \to \infty$.

$$\left(\Sigma \quad\right) = \int_0^\infty du\, \underbrace{e^{-\beta\frac{\hbar^2\pi^2 u^2}{2mL^2}}}_{f(u)}$$



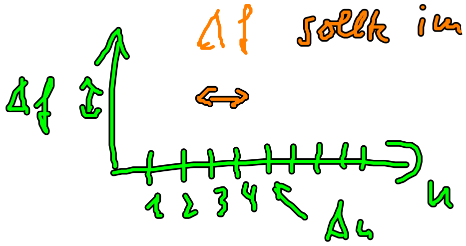
$\downarrow$

d.h.

$\Delta\varepsilon, \Delta f \to 0$

$L \to \infty$

Integral wenn:



Δf sollte im hin. großen Kasten in $\leftrightarrow$ dieser Einheit „klein" sein.

makroskopisches Volumen (Beschränkung)

Integral berechnen:

$$\left(\int_0^\infty du\, e^{-\frac{\pi\lambda_{th}^2}{4L^2}u^2}\right)^3 = \frac{L^3}{\lambda_{th}^3} = \frac{V}{\lambda_{th}^3}$$

$$\lambda_{th} = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{2mkT}}$$

Einheit einer Länge, λ_{th} ≙ thermische Wellenlänge „de Broglie Wellenlänge"

(Interpretation später)

$$Z_{gk} = \sum_{N_u=0}^{\infty} \frac{1}{N_u!} \left(\frac{V}{\lambda_{th}^3} \right)^{N_u} e^{\beta\mu N_u}$$ (Reihe der exp-Funktion)

$$= \exp\left(\frac{V}{\lambda_{th}^3} e^{\beta\mu} \right)$$

Die großkanonische Zustandssumme des idealen Gases lautet

$$Z_{gk} = \exp\left(\frac{V}{\lambda_{th}^3} e^{\beta\mu} \right) = f(V, T, \underline{\underline{\mu}}, \cancel{N})$$

3.1.2 Zustandsgleichungen

aus Tabelle:

1) chemische Zustandsgl. $\mu = \mu(T, V, N)$

$$N = -\partial_\mu J = kT \partial_\mu \ln Z_{gk} = kT \partial_\mu \left(\frac{V}{\lambda_{th}^3} e^{\beta\mu} \right)$$

mittlere Teilch. $J = -kT \ln Z_{gk}$

$$N = \frac{V}{\lambda_{th}^3} e^{\beta\mu}$$ (Interpretation unten)

2.) kalorische Zustandsgleichung: $E = E(T, V, N)$

$$\langle H \rangle = E = -\partial_\beta \ln Z_{gk} + \mu N$$

$$= -\partial_\beta \left(\frac{V}{\lambda_K^3} e^{\beta\mu} \right) + \mu N$$

$= 0$

$$= -\partial_\beta \left(\frac{V}{\lambda_K^3} \right) e^{\beta\mu}$$

, Nebenrechnung:

$$\partial_\beta \lambda_K^{-3} = -\frac{3}{2} \lambda_K^{-3} kT$$

$$\lambda_K \sim \sqrt{\beta}$$

$$= \frac{3}{2} \underbrace{\frac{V}{\lambda_K^3} e^{\beta\mu}}_{N} \cdot kT$$

$$\boxed{E = \frac{3}{2} N k T}$$

bekannte kalorische Zustandsgl. d. ideal Gases

3. thermische Zustandsgl.: $p = p(T, V, N)$

$$p = -\partial_V J = -\partial_V (-kT \ln Z_{gk})$$

$$= TK \frac{e^{\beta\mu}}{\lambda_K^3} \frac{V}{V} = \frac{kT}{V} N$$

$$\boxed{P = kT \frac{N}{V}}$$ bekannte thermische Zustandsgl. d. ideal Gases

$\Longrightarrow$ nachträglich p, μ, T - Definition gerechtfertigt!

3.1.8. Klassischer Grenzfall, chemische Zustandsgleichung und Verteilungsfunktionen

• Gleichung $N = \frac{V}{\lambda_K^3} e^{\beta\mu}$ (chem. Zustandsgleichg.)

kann nach μ umgestellt werden: n_0 = Teilchendichte $= \frac{N}{V}$

$$\mu = kT \ln (n_0 \lambda_K^3)$$

μ wird also durch T und die Teilchendichte festgelegt

$\longrightarrow$ μ wird (analog T) über Teilchenreservoir (Wärmebad)

also Umgebung festgelegt, im Exp. z.B. über n_0

(Konzentration)

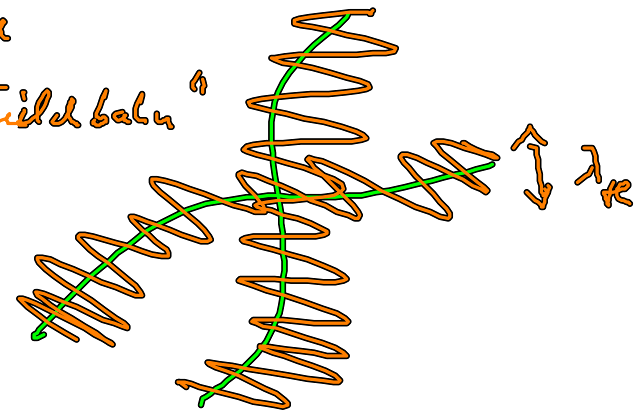
• hatten klassisch Limes berechnet:

wird nur gelten, wenn Teilchendichte klein ist,

sonst würden Interferenzen wichtig (nicht auseinander!)

$$\mu \sim \ln\Big(\underbrace{n_0\, \lambda_{th}^3}_{\text{Produkt muß klein werden im klassischen Grenzfall}}\Big) \longrightarrow \text{„}-\infty\text{"}$$

λ_{th}^3 ≙ „Ausdehnung der Teilchenbahn"



<u>Umkehrschluß:</u> wenn System $n_0 \cdot \lambda_{th}^3 \gtrsim 1$

$\uparrow$

$f(m,T)$

$\longrightarrow$ dann Quantenmechanik wichtig.

d.h. <u>kein</u> klassisches Gas.

• <u>Definition v. Verteilungen</u>

$$N = \frac{V}{\lambda_{th}^3}\, e^{\beta\mu} = \left(\int_0^\infty dn\, e^{-\beta \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2mL^2}}\right)^3 e^{\beta\mu}$$

$$N = \int_0^\infty dn_x \int_0^\infty dn_y \int_0^\infty dn_z \; \underbrace{e^{-\beta \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2}\left(n_x^2+n_y^2+n_z^2\right)} \, e^{\beta\mu}}$$

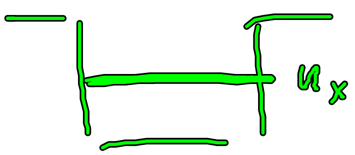
mittlere Gesamt-Teilchenzahl

<u>Interpretation</u>: mittlere Teilchenzahl f_n in einem Einteilchenzustand (n_x, n_y, n_z)

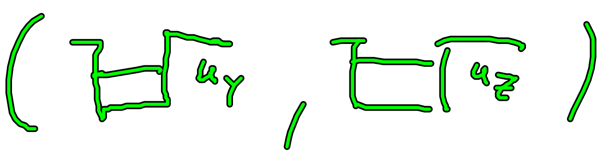
$$f_n = e^{-\beta \varepsilon_n^0} \, e^{\beta\mu}$$

, ε_n^0 ist Energie eines Einteilchenzustands im Kasten

$n = (n_x, n_y, n_z)$



Wieviel Teilchen sind hier im Mittel drin?



Diese Verteilung ist bekannt unter dem Namen Maxwell-Boltzmann Verteilung, sie beschreibt klassische Gase.

- oft ist es ungünstig oder schlechter interpretierbar in den Kastenzuständen zu rechnen:

deshalb manchmal neue Variable

$$\vec{n} = (n_x, n_y, n_z) \to \vec{k} = (k_1, k_2, k_3)$$

$$\to \vec{p} = (p_1, p_2, p_3)$$

$$\underbrace{\to \vec{v} = (v_1, v_2, v_3)}_{}$$

diskret oder kontinuierlich

$$N = \int d^3n\, f_n = \frac{1}{8}\left(\frac{L}{\pi}\right)^3 \int d^3k\, e^{-\beta\frac{\hbar^2 k^2}{2m}} e^{\beta\mu}$$

in k-Integral

$k = \frac{n\pi}{L}$ als neue Variable

„Wellenzahl"

$\frac{1}{8}$ aus

$n \in [0, \infty]$

$k \in [-\infty, +\infty]$

$$= \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int d^3k\, e^{-\beta\frac{\hbar^2 k^2}{2m}} e^{\beta\mu}$$

siehe 1. VL

Maxwell-Boltzmann Verteilung in Wellenzahl / Einteilchenenergie:

$$f_k = e^{-\beta \epsilon_k}\, e^{\beta\mu}$$

<u>oder p:</u> $\quad p = \hbar k$

„klassische Hamiltonfunktion“

$$N = \underbrace{\int d^3p\; e^{-\beta \frac{p^2}{2m}}\, e^{\beta\mu} \cdot \left(\frac{L}{2\pi\hbar}\right)^3}_{\text{Impulsverteilung}}$$

<u>oder in Geschwindigkeit v</u> $\quad v = \frac{p}{m}$

$$N = \int d^3v\; \underbrace{e^{-\beta \frac{m}{2} v^2}\, e^{\beta\mu} \cdot \left(\frac{L}{2\pi\hbar}\, m\right)^3}_{\text{Geschwindigkeitsverteilung}}$$

f_k, f_v usw. sind im klass. Fall $\sim e^{\beta\mu}$, d.h. $f_k \ll 1$