

30.11.

30.11.2006

$$Z_d = \int dp_1 \dots dp_N \int dx_1 \dots dx_N p(\{x_i, p_i\})$$

$$p(\{x_i, p_i\}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{Nd}} e^{-\beta \mathcal{H}(\{x_i, p_i\})}$$

unterscheidbare Teilchen

Integration über alle Konfigurationen des Systems.

Für ununterscheidbare Teilchen hat man jeden Phasenraumpunkt $N!$ mal zu viel gezählt (Permutationen führen zu gleichen Konfigurationen, gleichen Mikrozuständen).

\Rightarrow für N ununterscheidbare Teilchen gilt

$$Z_{kl, un.} = \frac{1}{N!} \int dx_1 \dots dx_N \int dp_1 \dots dp_N \frac{e^{-\beta \mathcal{H}}}{(\lambda h)^{Nd}}$$

\uparrow Gibbs'scher Korrekturfaktor.

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_i^2}{2m} + V(x_i) \right) + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N U(x_i, x_j)$$

In der Klassik $[x_i, p_j] = 0$

Wir können die Impulsintegrationen sofort ausführen!

$$\Rightarrow Z_{kl, un.} = \frac{1}{N! \lambda^{Nd}} \int dx_1 \dots \int dx_N e^{-\beta \left(\sum_i V(x_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} U(x_i, x_j) \right)}$$

$$\lambda = \left(\frac{2\pi \hbar^2}{m k_B T} \right)^{1/2}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ax^2 + bx} = \sqrt{\frac{\pi}{a}} e^{\frac{b^2}{4a}}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-x^2} = \sqrt{\pi}$$

Ww freie Teilchen: $U \equiv 0$

$$Z_d(\beta, N) = \frac{1}{N!} [Z_d(\beta, 1)]^N$$

$$Z_d(\beta, 1) = \frac{1}{\lambda^d} \int dx e^{-\beta V(x)}$$

z.B. $V \equiv 0$, dann ist die Integration trivial

$$\Rightarrow Z_d(\beta, 1) = \frac{L^d}{\lambda^d} = \left(\frac{L}{\lambda}\right)^d$$

$$\Rightarrow Z_d(\beta, N) = \frac{V^N}{\lambda^{Nd} N!}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow F(T, V, N) &= -k_B T \ln Z(T, V, N) \\ &= -k_B T \left[N \ln \frac{V}{\lambda^d} - \ln N! \right] \end{aligned}$$

$$\Rightarrow p \equiv - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{TN} = \frac{N k_B T}{V} \quad \text{Zustandsgleichung}$$

Entropie: $S(T, V, N) = - \frac{\partial F}{\partial T} \Big|_{V, N} =$

$$= k_B \left[N \ln \frac{V}{\lambda^d} + N \frac{d}{2} - \ln N! \right]$$

$$N! = \left(\frac{N}{e} \right)^N \sqrt{2\pi N} \left(1 + \frac{1}{12N} + \frac{1}{288N^2} + \dots \right)$$

Stirling'sche Formel

$N \gg \infty$

Hier ist nützlich:

$$\ln N! \approx N (\ln N - 1), \quad N \gg \infty$$

Jetzt $U = F + TS = \frac{d}{2} N k_B T$

einsetzen in S

$$\Rightarrow S(U, V, N) \stackrel{N \gg \infty}{\approx} k_B N \left(\ln \frac{V}{\lambda^d} - \ln N + \frac{d+2}{2} \right)$$

$$= k_B N \left[\ln \left\{ \frac{V}{N} \left(\frac{2mU}{2\pi\hbar^2 d N} \right)^{d/2} \right\} + \frac{d+2}{2} \right]$$

Sackur-Tetrode-Gleichung

liefert konkrete Homogenitätsrelation

$\lambda > 0$
reelle Zahl

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(U, V, N)$$

Wenn man den Gibbs-Faktor $\frac{1}{N!}$ nicht eingeführt hätte, bekäme man hier einen

Widerspruch

Außerdem (Aufgabe): Auflösung des „Gibbs'schen Paradoxons“, „Mischung identischer Gase“.

Problem: Entropie $S(T \rightarrow 0, V, N)$ divergiert!
 (Tem $\ln \frac{V}{\lambda^d}$, $\lambda \propto T^{-1/2}$)

3. Hauptsatz der Thermodynamik:

$$S(T \rightarrow 0) = 0.$$

Näherung $L \rightarrow \infty$, Summen $\Sigma \rightarrow \int$
 Die k -Vektoren in $Z = \sum e^{-\beta(\epsilon_{k_1} + \dots)}$

sind diskret. Für festes L gilt
 $Z = \sum_{n_1 \dots n_r} e^{-\beta \left\{ \left(\frac{\hbar n_1 \pi}{L} \right)^2 / 2m_1 + \dots \right\}}$

$$n_1 = 1 \rightarrow 1^2$$

$$n_1 = 2 \rightarrow 2^2 = 4$$

$$n_1 = 3 \rightarrow 3^2 = 9$$

$$L \rightarrow \infty$$

$$\beta \rightarrow \infty (T \rightarrow 0)$$

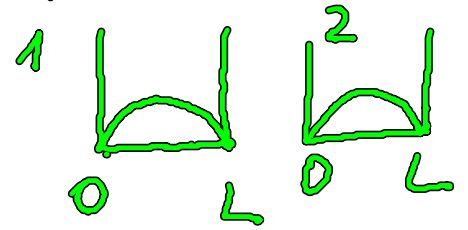
\Rightarrow Für $T \rightarrow 0$ bleibt i.w. nur $n_1 = 1$

$$Z(\beta \rightarrow \infty) = e^{-\beta \left\{ \left(\frac{\hbar \pi}{L} \right)^2 \frac{1}{2m_1} + \left(\frac{\hbar \pi}{L} \right)^2 \frac{1}{2m_2} + \dots \right\}}$$

+ kleine Korrekturen

$$\Rightarrow F = -\frac{1}{2} \ln Z \rightarrow \sum_{i=1}^N \left(\frac{\hbar \pi}{L}\right)^2 \frac{1}{2m_i}$$

Grundzustandsenergie



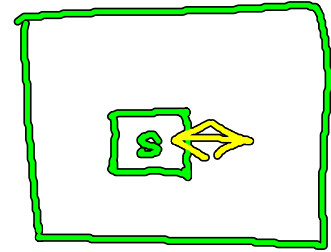
$$\Rightarrow S(T \rightarrow 0, V, N) = -\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial F}{\partial T} = 0$$

Entropie Null. Es gibt genau ein Mikrozustand, nämlich den GZ des Systems (vorausgesetzt, man hat keine Entartung).

Die angegebenen Zustände sind vom GZ durch eine energetisch getrennte

Großkanonische Gesamtheit

System im Wärme- und Teilchenbad



↔ Energie, Teilchenaustausch.

P_α W der Mikrozustände

Nebenbed: $U = \sum_\alpha P_\alpha H_\alpha, \quad H_\alpha = \langle \alpha | \hat{H} | \alpha \rangle$

$N = \sum_\alpha P_\alpha N_\alpha, \quad N_\alpha = \langle \alpha | \hat{N} | \alpha \rangle$

↑
Gesamtteilchenzahl

Minimiere $J[P_\alpha] = \sum_\alpha P_\alpha \ln P_\alpha$.

$\Rightarrow 0 = \sum_\alpha \left(\ln P_\alpha + 1 + [\lambda^{(0)} + \lambda^{(1)} H_\alpha + \lambda^{(2)} N_\alpha] \right) \delta P_\alpha$

$\Rightarrow P_\alpha = \frac{e^{-\beta E_\alpha + \beta \mu N_\alpha}}{\sum_\alpha e^{-\beta (E_\alpha - \mu N_\alpha)}}$ großkan. Verteilung

$\lambda^{(1)} = \beta, \quad -\lambda^{(2)} = \beta \mu$

$Z_{gk} = \sum_\alpha e^{-\beta (E_\alpha - \mu N_\alpha)}$ • großkan. Zustandssumme.

$J = \sum_\alpha P_\alpha \ln P_\alpha = -\ln Z_{gk} - \beta U + \beta \mu N$

$$\Rightarrow \frac{\partial J}{\partial U} = -\beta; \quad \frac{\partial J}{\partial N} = \beta\mu$$

Vergleich: $\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T}; \quad \frac{\partial S}{\partial N} = \frac{-\mu}{T}$

(1. HS: $dU = TdS - pdV + \mu dN$)

$k_B J = -S$ Entropie

$\beta = \frac{1}{k_B T}$ $\Rightarrow \mu$: chemisches Potential

$\underbrace{U - TS - \mu N} = -k_B T \ln Z_{gk}$

$\Rightarrow -pV = \Omega(T, V, \mu)$ großkan. Potential

$$\Rightarrow \frac{pV}{k_B T} = \ln Z_{gk}$$