

# 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.:  $V$   $V, w$  (Oberfläche)  
 $P$   $P, \sigma$  (Oberflächenspannung)

mikroskop. Def. eines idealen Gases:

$N$  gleichartige Mikroteilchen ohne gegenseitige WW

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

Betrachte festes Volumen  $V$ , fluktuierende Teilchenzahl  $N$

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

klassisch:  $\rho(\mathcal{f}) = e^{\gamma - \beta H - \alpha N}$ ,  $\mathcal{f} \in \Gamma$

Phasenraum:  $\Gamma = \bigcup_{N=0}^{\infty} \mathbb{R}^{6N}$ ,  $\mathcal{f}_N = (\mathcal{f}^{(1)}, \mathcal{f}^{(2)}, \dots, \mathcal{f}^{(N)}) \in \mathbb{R}^{6N}$   
 $i$ -tes Teilchen  $\mathcal{f}^{(i)} = (p, q) \in \mathbb{R}^6$

# Ununterscheidbarkeit der Teilchen:

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

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

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

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  $\cdot$  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

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

grop kan. Zustandssumme:

Aufg. 7

$$e^{-\psi} = \frac{1}{Z} = e^{-\beta \psi} = e^{-\frac{\beta}{kT} \psi} = e^{-\frac{\beta}{kT} (T, V, \mu)}$$

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

Hamiltonfkt für das ideale Gas ohne innere Freiheitsgrade:

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

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

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

Entropiegrundfunktion:

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

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

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

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

(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 chem. Potentials  $\mu$  durch Teilchenzahl

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

Aus  $\frac{pV}{kT} = -\gamma$  folgt mit  $\gamma = -\bar{N}$  (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.

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

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

Weiter gilt  $C_p - C_v = R$

$pV = RT$

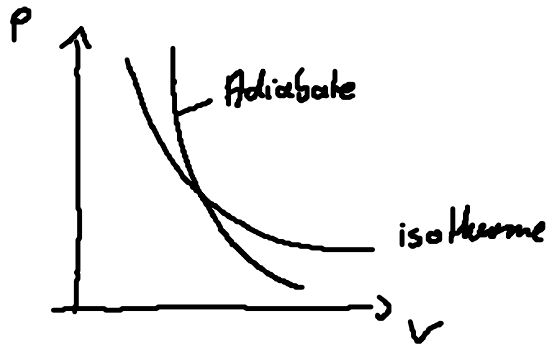
$$S = C_v \ln p + C_v \ln v + R \ln v - C_v \ln R + C$$

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

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

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

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



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

(v) Teilchen mit unner Struktur  $f = 3 + 2r$   $\leftarrow$  Rotationsfreiheitsgrade

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

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

$$S(U, V, \bar{N}) = k\bar{N} \left( \frac{3}{2} + \ln \frac{V}{\bar{N}} + \frac{3}{2} \ln \frac{U}{\bar{N}} + \frac{5}{2} \ln \frac{4\pi m}{3h^2} + 1 \right)$$

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

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:  $\rho(\xi) = z^{-1} e^{-\beta H}$

N fest

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

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

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

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

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


$$\begin{aligned}
S &= k (\beta u - \gamma(\beta, V)) \\
&= k (\beta u + V \ln \frac{V}{N} + N \ln \phi(\beta) + N) \quad \left( \beta = \frac{3}{2} \frac{N}{u}, \text{ da } u = \frac{\partial \gamma}{\partial \beta} = \frac{3u}{2\beta} \right) \\
&= k N \left( \frac{3}{2} \ln \frac{u}{N} + \ln \frac{V}{N} + \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \ln \frac{4\pi m}{3h^2} \right)
\end{aligned}$$

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

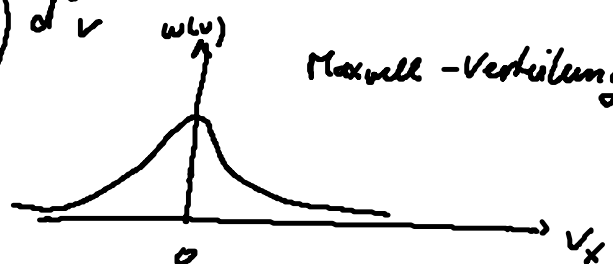
Die therm. Zustandsgl. kann direkt (ohne Stirling Näherung) aus

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

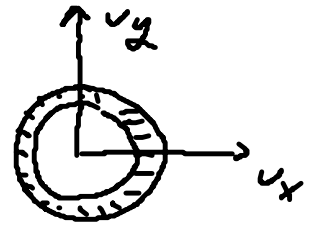
### Maxwell - Verteilung

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

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



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



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

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



ü  $\langle v^2 \rangle$ ,  $\langle v \rangle$ ,  $v_{max}$