Ziel: Suche nach alternativem Zugang um Zustandsgleichungen nicht aus $S = S(N, E, V)$, sondern aus $F(N, T, V)$ oder $J(\mu, T, V)$ abzuleiten.

Zustandsgleichungen entstehen durch partielle Ableitungen dieser Funktionen.

Man sagt S, F, J sind thermodynamische Potentiale

$$\left.\begin{array}{l} S \mathrel{\hat{=}} \text{Entropie} \\ F \mathrel{\hat{=}} \text{freie Energie} \\ J \mathrel{\hat{=}} \text{großkanonisches Potential} \end{array}\right\} \text{es gibt noch \underline{viel} mehr (Thermodynamik)}$$

2.7.2. Potential J als thermodynamisches Potential im großkanonischen Ensemble

<u>Variable</u>: $\xi_\nu = N, H(N, V)$, <u>Felder</u>: $h_\alpha = V$

$$\underbrace{S_{gk} = S_{gk}(\underset{\langle H \rangle}{\underset{\parallel}{E}}, \bar{N}, V), \quad Z_{gk} = Z_{gk}(T, \mu, V)}_{\text{ist bekannt aus VL vorher}}$$

definiere: $J = E - TS_{gk} - \mu \bar{N}$

$J(T, \mu, V)$ statt $S(E, N, V)$

<u>analog</u> $\underset{\substack{\uparrow \\ \text{Hamiltonfkt.}}}{H}(p, q)$ statt $\underset{\substack{\uparrow \\ \text{Lagrangefunktion}}}{L}(\dot{q}, q)$ } Mechanik

mache also eine Legendretransformation analog zur klassischen Mechanik.

<u>analog</u> $L \to H$, Lagrangegleichg. $\to$ Hamiltongleichg.

für $S \to J$, Zustandsgl. aus S $\to$ Zustandsgl. J?

fange an mit $S_{gk} = k(\beta E - \beta\mu\bar{N} + \ln Z_{gk})$

bereits vorgerechnet aus $S_{gk} = -k \, sp(R_{gk} \ln R_{gk})$

$$J = E - \underset{\substack{\uparrow \\ \text{einsetzen}}}{TS_{gk}} - \mu\bar{N} = -kT \ln Z_{gk}(T, \mu, V)$$

J ist also wirklich eine Funktion von T, μ, V!

jetzt müssen wir noch die Zustandsgleichungen finden:

zweimal dJ ausrechnen und Differentiale vergleichen –

$$(i)\quad \underset{\nearrow\ J(T,\mu,V)}{dJ} = \underline{\underline{\partial_T J}}\, dT + \partial_\mu J\, d\mu + \partial_V J\, dV$$

$$(ii)\quad \underset{\nearrow\ \text{Definition}}{dJ} = dE - dT\, \underline{\underline{S}} - T\, d\underline{\underline{S}} - d\mu\, \bar{N} - d\bar{N}\, \mu$$

müssen wir loswerden

$$dS = k\left(\beta dE - \mu\beta\, d\bar{N} + \frac{dZ_{gk}}{Z_{gk}}\right) \qquad \frac{d\, sp\left(e^{-\beta(H-\mu N)}\right)}{Z_{gk}}$$

$$= k\left(\beta dE - \mu\beta\, d\bar{N} \underbrace{- \beta \langle \partial_V H \rangle dV + \beta\mu \cancel{\langle \partial_V N \rangle} dV}\right)$$

$-\langle \partial_V H \rangle \equiv P$ relativistisch

diesen $dS = \ldots$ in dJ einsetzen

$$dJ = \cancel{dE} - dT\, S - Tk\left(\cancel{-\beta\mu\, d\bar{N}} + \beta\cancel{(dE} + p\, dV)\right)$$

$$- d\mu\, \bar{N} \cancel{- \mu\, d\bar{N}}$$

Durch Definition verwendet!

$$p = -\left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle$$

$$dJ = -S_{gk}\, dT - p\, dV - N\, d\mu$$

jetzt Ergebnis (i) und (ii) vergleichen

$$\Rightarrow \quad S_{gk} = -\left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_{\mu, V}, \quad \underline{\underline{p = -\left(\frac{\partial J}{\partial V}\right)_{\mu, T}}}, \quad N = -\left(\frac{\partial J}{\partial \mu}\right)_{V, T}$$

Das sind neue Zustandsgleichungen, insbesondere ist die <u>Zweite</u> die thermische Zustandsgleichung $p = p(V, T, \mu)$, μ kann durch dritte Gleichg. („chemische Zustandsgleichg.") durch N ersetzt ($\mu = \mu(N, V, T)$) werden.

Schema der statistischen Physik im großkanonischen Ensemble

1) Berechne $Z_{gk}(T, \mu, V)$ aus der Quantenmechanik

$$Z_{gk} = sp\left(e^{-\beta(H - \mu N)}\right)$$

2) Bilde $J = -kT \ln Z_{gk}(T,\mu,V)$

3) Berechne Zustandsgleichungen:

$$p = -\left(\frac{\partial J}{\partial V}\right)_{\mu,T} \quad , \quad \bar{N} = -\left(\frac{\partial J}{\partial \mu}\right)_{T,V}$$

es fehlt noch die kalorische Zstgl. $E = E(\bar{N},T,V)$

$$E = Sp\left(H R_{gk}\right) = \frac{1}{Z_{gk}} \, sp\left(-\partial_\beta e^{-\beta(H-\mu N)} + \mu N e^{-\beta(H-\mu N)}\right)$$

$$\boxed{E = -\partial_\beta \ln Z_{gk} + \mu \bar{N}}$$

kalorische Zustandsgleichung.

2.7.3. Freie Energie F als thermodynamisches Potential im kanonischen Ensemble

Def: $F = E - TS_k$

$$S_k = k(\beta E + \ln Z)$$

$F = -kT \ln Z_K$

Rest: ÜA

2.7.4 Übersicht über die Ensemble u. Zustandsgleichg.

Ensemble	mikrokanonisch	kanonisch	großkanonisch
Variable / Felds	abgeschlossen $h_\alpha = N, V, E$	System Wärmebad $h_\alpha = V, N$; $\langle g \rangle = E \Rightarrow$ durch T ersetzt	System in Wärme / Teilchebad $h_\alpha = V$ $\langle g \rangle = E, \bar{N}$ $\Rightarrow$ durch T, μ ersetzt
Zustands-Summe	$\Omega(E, N, V)$	$Z_K(T, V, N)$	$Z_{gK}(T, \mu, V)$
Potential (zugeordnet)	$S = k \ln \Omega$ $S = S(E, N, V)$	$F = -kT \ln Z_K$ $F = F(T, V, N)$	$J = -kT \ln Z_{gK}$ $J = J(T, \mu, V)$
kalorische Zstgl.	$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}$ $E = E(N, V, T)$	$E = -\frac{\partial \ln Z_K}{\partial \beta}$	$E = -\frac{\partial \ln Z_{gK}}{\partial \beta} + \mu \bar{N}$
thermische Zstgl.	$p = T \frac{\partial S}{\partial V}$	$p = -\frac{\partial F}{\partial V}$	$p = -\frac{\partial J}{\partial V}$

3 Gase ohne Wechselwirkung im Gleichgewicht

3.1. Ideales klassisches Gas

- ist zwar alter Hut, aber man kann Formalismus testen und Definition an Realität testen ($p = -\langle \partial_V H \rangle$, $\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}$)
- klassisch : $\nexists$ Spin d.h. kein Symmetrisierung der Wellenfunktion, aber wir unterscheiden die individuelle Teilchen nicht durch eine Nummer (am Ende)

3.11. Zustandssumme

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

Teilchen in Kasten $V = L^3$

$$|n\rangle = \underbrace{|n_x(1), n_y(1), n_z(1)\rangle}_{\text{1 Teilchen in Kasten}} \underbrace{|n_x(2)\, n_y(2)\, n_z(2)\rangle}_{\text{2. Teilchen in Kasten}} \ldots$$

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

N_n – Teilchen in Zustand n im Kasten

nicht symmetrisiert ! (klassisch)

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

i : Teilchennummer

$$Z_{gk} = \sum_{n, N_n} e^{-\beta(\varepsilon_n(N_n) - \mu N_n)}$$

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

$$= \underline{\sum_{N_n=1}^{\infty} e^{\beta\mu N_n}} \left(\sum_{n_x(1)=1}^{\infty} e^{-\beta\frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2} n_x^2(1)}\right)\left(\quad x \leftrightarrow y \quad\right)\left(\quad x \leftrightarrow z \quad\right)$$

$$\cdots \left(\sum_{n_x(N_n)=1}^{\infty} e^{-\beta\frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2} n_x^2(N_n)}\right)\left(\quad x \leftrightarrow y \quad\right)\left(\quad x \leftrightarrow z \quad\right)$$

$$= \sum_{N_n=1}^{\infty} e^{\beta\mu N_n} \left(\sum_{n(1)=1}^{\infty} e^{-\beta \frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2} n^2(1)} \right)^3_{1\to 2,3} \cdots \left(\sum_{n(N_n)=1}^{\infty} e^{-\beta\frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2} n^2(N_n)} \right)^3$$

<u>Zwischenrechnung:</u> $\sum_{n=1}^{\infty} \rightarrow \int_0^{\infty} dn$

für dichtliegende Zustände,
also große Kisten $L \to \infty$

$$\int_0^{\infty} dn \; e^{-\beta \frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2} n^2} = \frac{V}{\lambda_{th}^3} \quad , \quad \lambda_{th} = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mkT}}$$

Gauß-integral

$$Z_{gk} = \sum_{N_n=1}^{\infty} \frac{1}{N_n!} \left(\frac{V}{\lambda_{th}^3} \right)^{N_n} e^{\beta\mu N_n}$$

Exponentialfkt.-Reihe

Unterscheidbarkeit der Teilchen
wiedergutmachen!
(wir zählen bei der Zustandssumme $N_n!$
Permutationen zuviel bei den verschiedenen
Teilchen der Summe)

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

$\uparrow$

T

3.1.2. Zustandsgleichungen

$$E = -\partial_\beta \ln Z_{gk} + \mu \bar{N}$$

kalorische Zustandsgleichg.

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

$$\partial_\beta \frac{1}{\lambda_{th}^3} = \partial_\beta \frac{1}{\left(\sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{m}\beta}\right)^3} = \frac{1}{\left(\sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{m}}\right)^3}\, \partial_\beta\left(\beta^{-3/2}\right)$$

$$= \frac{1}{\left(\frac{2\pi\hbar^2}{m}\right)^{3/2}} \; -\frac{3}{2}\, \beta^{-\frac{5}{2}} = -\frac{3}{2}\beta^{-1} \frac{1}{\lambda_{th}^3}$$

$$E = \frac{3}{2}\beta^{-1}\left(\frac{V}{\lambda_{th}^3}\, e^{\beta\mu}\right) \underbrace{- \frac{V}{\lambda_{th}^3}\, \mu e^{\beta\mu}} + \mu \bar{N}$$

$$\bar{N} = -\partial_\mu J$$

$\bar{N}\mu$

chemische Zstgl.

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

$$\bar{N} = \ln(Z_{gk})$$

$$\boxed{\rightarrow E = \frac{3}{2}kT\bar{N}}$$

Kalorische Zustandsgleichung des idealen klass. Gases.

$$p = -\frac{\partial}{\partial V}J = kT\,\partial_V \ln Z_{gk}$$

thermische Zustandsgl.

$$= kT\partial_V\left(\frac{V}{\lambda_{th}^3}e^{-\beta\mu}\right) = kT\frac{e^{-\beta\mu}}{\lambda_{th}^3}\frac{V}{V} = \frac{kTN}{V}$$

$$\boxed{Vp = kTN}$$

thermische Zustandsgleichung d. idealen klass. Gases