Ziel: Suche nach alternativen 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

$S \mathrel{\hat=}$ Entropie
$F \mathrel{\hat=}$ freie Energie
$J \mathrel{\hat=}$ großkanonisches Potential

} es gibt noch viel mehr (Thermodynamik)

2.7.2. Potential J als thermodynamisches Potential im großkanonischen Ensemble

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

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

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

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

analog $H(p, q)$ statt $L(\dot{q}, q)$ Mechanik

Hamiltonfkt. Lagrangefunktion

mache also eine Legendretransformation analog zur klassischen Mechanik.

analog $L \to H$, 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 $S_{gk} = -k \, \mathrm{sp}(R_{gk} \ln R_{gk})$

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

einsetzen

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

jetzt müssen wir noch die Zustandsgleichungen finden:

Zweimal dJ ausrechnen und Differentiale vergleichen –

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

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

müssen wir loswerden

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

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

relativistisch

diesen $dS = \dots$ in dJ einsetzen

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

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

Druckdefinition verwendet!

$$p = -\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)$$

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

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

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

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 Zustgl. $E = E(\bar{N},T,V)$

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

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

kalorische Zustandsgleichung.

2.7.3. Freie Energie F als thermodynamisches Potential im kanonischen Ensemble

Def: $F = E - TS_K$

$$S_K = k\left(\beta E + \ln Z\right)$$

$$F = -kT \ln Z_K$$

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 / Teilchenbad; $h_\alpha = V$; $\langle g \rangle = E, \bar{N}$ $\Rightarrow$ 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 $\left(p = -\langle \partial_V H \rangle, \frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} \right)$
- klassisch: $\nexists$ Spin d.h. kein Symmetrisierg. der Wellenfunktion, aber wir unterscheiden die individuelle Teilchen nicht durch eine Nummer (am Ende)

3.1.1. Zustandssumme

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

Teilchen in Kasten $V = L^3$

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

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

N_n – Teilch in Zustand n im Kasten

nicht symmetrisiert ! (klassisch)

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

i : Teilchennummer

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

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

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

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

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

$1 \to 2, 3 \dots$

Zwischenrechnung: $\sum_{n=1}^{\infty} \longrightarrow \int_0^{\infty} dn$

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

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

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 wieder gut machen!

(wir zählen bei der Zustandssumme $N_n!$ Permutationen zuviel bei den verschiedenen Faktoren der Summe)

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

$$\uparrow$$

$$T$$

3.1.2. Zustandsgleichungen

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

kalorische Zustandsglg.

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

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

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

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

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

chemische Zstgl.

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

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

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

Kalorische Zustandsgleichg der idealen klass. Gases.

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

thermische Zustandsgl.

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

$$\boxed{Vp = kTN}$$

thermische Zustandsgleichung d. idealen klass. Gases