

Virialsatz

Wir hatten $\langle \Pi_i \frac{\partial H}{\partial T_j} \rangle = k_B T \delta_{ij}$

$3N k_B T = \langle T_{kin} \rangle$

Mit der Notation $\vec{p} = (p_1, p_2, p_3) \dots$ folgt $\sum_{i=1}^{3N} \langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \rangle + \langle q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} \rangle = 6N k_B T$
 $\langle q_i F_i \rangle \therefore F_i = - \frac{\partial H}{\partial q_i}$

$\Rightarrow 3N k_B T + \sum \langle q_i F_i \rangle = 0 \quad (*)$

↑ "Clausius-Virial" (mittl. potentielle Energie)

Annahme: $F_i = F_i^{WW} + F_i^{Wand} = \{ F_i, \text{Paarwechselw.} \} + \{ F_i, \text{Wand} \}$

$H_{WW} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \varphi(|q_i - q_j|)$ Paar-WW hängt nur von Relativkoordinaten ab: $q_{kl} = q_k - q_l$

$\Rightarrow - \sum_{i=1}^{3N} \langle q_i F_i^{WW} \rangle = \sum_{i=1}^{3N} \langle q_i \frac{\partial H_{WW}}{\partial q_i} \rangle = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{k,l} \langle q_i \frac{\partial \varphi(|q_{k,l}|)}{\partial q_{k,l}} \frac{\partial q_{k,l}}{\partial q_i} \rangle$
 $= \frac{1}{2} \sum_{i,k,l} \langle q_i \frac{\partial \varphi(|q_{k,l}|)}{\partial q_{k,l}} (\delta_{ki} - \delta_{li}) \rangle = \frac{1}{2} \langle \sum_{k,l} (q_k - q_l) \frac{\partial \varphi(|q_{k,l}|)}{\partial q_{k,l}} \rangle$

Wandpotential: $H_{Wand} = \sum w(q_i)$

$\sum_{i=1}^{3N} \langle q_i F_i^{Wand} \rangle = \sum_{i,k} \langle q_i \frac{\partial w(q_k)}{\partial q_i} \rangle = \sum_i \langle q_i \frac{\partial w(q_i)}{\partial q_i} \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \vec{q}_i \frac{\partial w(\vec{q}_i)}{\partial \vec{q}_i} \rangle$

$\int d^3r \delta(\vec{r} - \vec{q}_i) = 1 \int d^3r \sum_{i=1}^N \langle \delta(\vec{r} - \vec{q}_i) \vec{q}_i \frac{\partial w(\vec{q}_i)}{\partial \vec{q}_i} \rangle = \int d^3r \sum \langle \delta(\vec{r} - \vec{q}_i) \vec{r} \frac{\partial w(\vec{r})}{\partial \vec{r}} \rangle$

Verbleibende Summe $g(\vec{r}) = \sum \langle \delta(\vec{r} - \vec{q}_i) \rangle = \left\{ \begin{array}{l} \text{mittlere Dichte von Teilchen} \\ \text{im Punkt } \vec{r} \end{array} \right\}$

Mit $-\frac{\partial w}{\partial \vec{r}}$ die Kraft der Wand im Punkt $\vec{r} \Rightarrow \int d^3r g(\vec{r}) \frac{\partial w}{\partial \vec{r}} =$ mittlere Kraft aller Teilchen des Volumenelements d^3r auf Wand, also $g(\vec{r}) \frac{\partial w}{\partial \vec{r}} d^3r = p d\vec{f}$ ↑ Flächenelement

$\Rightarrow - \sum_{i=1}^N \langle \vec{q}_i F_i^{Wand} \rangle = \int d^3r g(\vec{r}) \vec{r} \frac{\partial w}{\partial \vec{r}} = \oint \vec{r} p d\vec{f} = p \oint \vec{r} d\vec{f} = p \int d^3r \nabla \cdot \vec{r}$ ↑ Gauss
 \Downarrow
 $= 3p \int d^3r = 3pV$

\Rightarrow aus (*) $3N k_B T - \frac{1}{2} \sum_{k,l} \langle q_{kl} \frac{\partial \varphi(|q_{kl}|)}{\partial q_{kl}} \rangle - 3pV = 0$

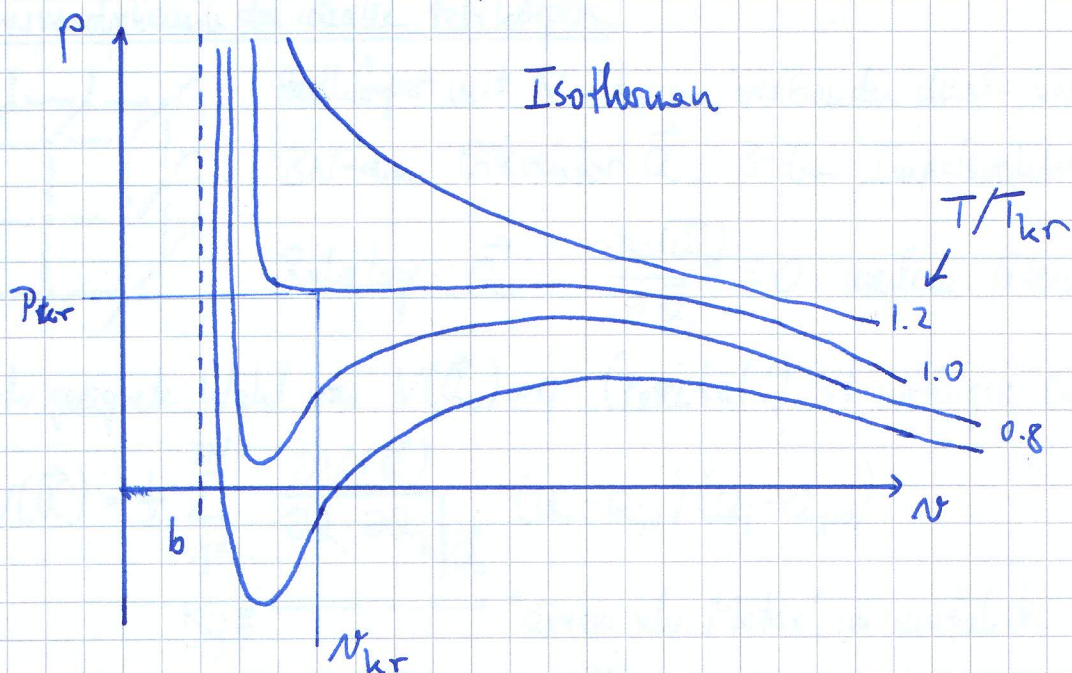
$\Rightarrow pV = N k_B T - \frac{1}{6} \sum_{k,l} \langle q_{kl} \frac{\partial \varphi(|q_{kl}|)}{\partial q_{kl}} \rangle$ Virialsatz für Paarwechselw.

Mittelwertberechnung ist schwierig. Ohne W erhält man das ideale Gas $pV = Nk_B T$, ein anderer Spezialfall ist das van-der-Waals-Gas, mit: $p = k_B T / (v-b) - a/v^2$, wobei $v = V/N$.

Exkurs: Das van-der-Waals-Gas: Phaseübergang gas-flüssig

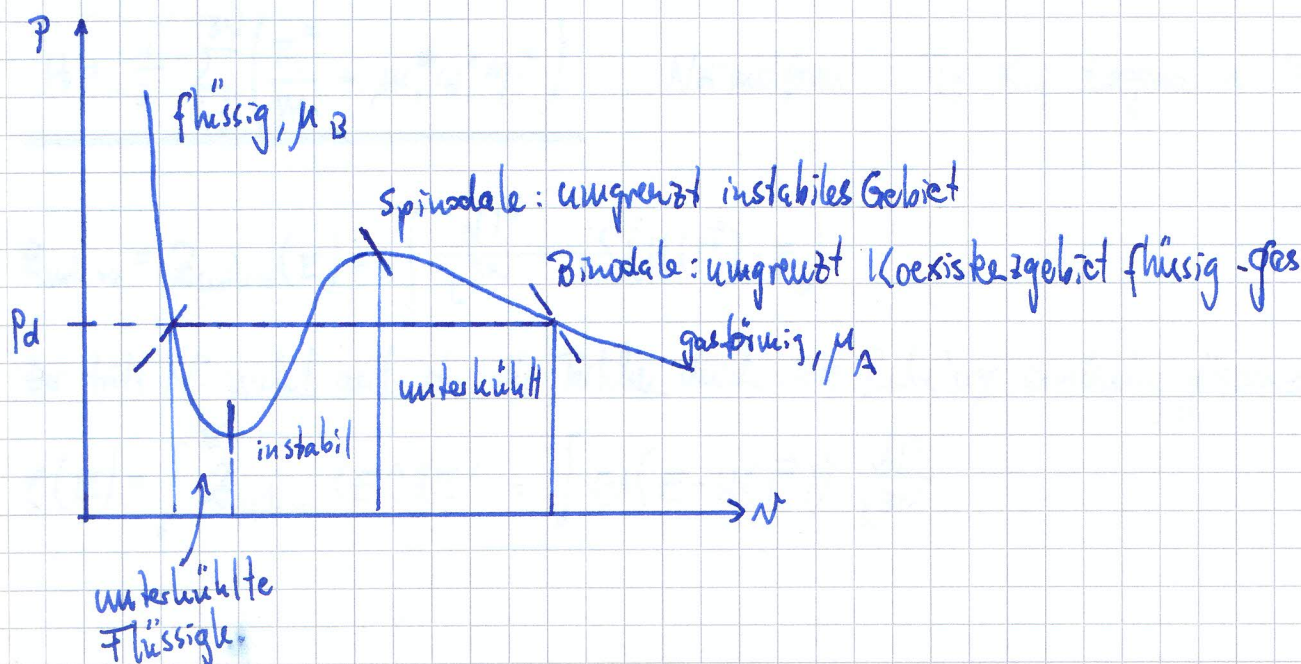
$$p = p(T, v) = \frac{k_B T}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

\leftarrow attraktives Teil des W (Ablenkung von p)
 \uparrow Eigenvolumen (verschiebt Singularität bei $v \rightarrow 0$ zu $v \rightarrow b$)



Kritische Isotherme, bei der Max. und Min. zusammenfallen: waagrechtes Wendepunkt: p_{cr}, v_{cr}
 $v = v(p)$ kann mehrdeutig (dreifach) werden \Rightarrow Physik?

Maxwellkonstruktion:



mechanische Stabilität \Rightarrow Kompressibilität muss positiv sein:

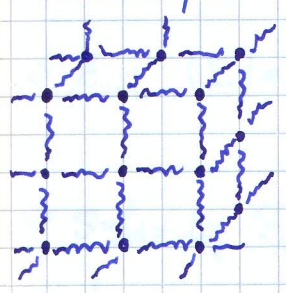
$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T > 0 \Leftrightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T < 0$$

linke Seite: $v_B(T, p)$ & chem. Potential $\mu_B(T, p) = \mu_B(v_B(T, p), T)$

rechte Seite: $v_A(T, p), \mu_A(T, p) = \mu_A(v_A(T, p), T)$

wiedriges Druck \Rightarrow Gas $\Rightarrow v_A$ beschreibt gasförmigen Zustand

Thermodynamik des idealen Festkörpers.



Festkörper mit N Atomen, verbunden durch harmonische Potentiale
 $3N$ -dim Ortsvektor \vec{Q} , 3 -dim Impulsvektor \vec{P}

Ruhelage: $\vec{Q}_0 \therefore \frac{\partial V(\vec{Q}_0)}{\partial \vec{Q}_0} = 0$ mechan. Gleichgewicht

Durch geeignete Wahl von $V(\vec{Q}_0) = 0$ (Potential!) ist niedrigste Ordnung um G/g.v.:

$$V(\vec{Q}) = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} \frac{\partial^2 V(\vec{Q})}{\partial Q_i \partial Q_j} \Big|_{\vec{Q}_0} (Q_i - Q_{i,0})(Q_j - Q_{j,0})$$

$K_{ij} \equiv$ "dynamische Matrix", im einfachsten Fall die Hookesche Konst.

Außerdem $H_{kin} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} P_i T_{ij} P_j \therefore T_{ij} =$ [inverse Massenmatrix]

$$H = H_{kin} + V = \frac{1}{2} \sum_{i,j} P_i T_{ij} P_j + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \delta Q_i K_{ij} \delta Q_j \therefore \delta Q_i = Q_i - Q_{i,0} \equiv \eta_i \wedge \pi_i = \frac{\dot{\eta}_i}{m_i}$$

$H = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{\pi_i^2}{m_i} + m_i \omega_i^2 \eta_i^2 \right)$ Normalform $\therefore T_{ij}, K_{ij}$ diagonal $\wedge K_{ii} = m_i \omega_i^2$

$$\mathcal{Z}_{mikro} = \mathcal{Z}_{mikro}(E) = \int \frac{d^{3N} \Gamma}{h^{3N}} \delta(H(\vec{\Gamma}) - E)$$

Hier tritt $N!$ nicht auf, da alle Teilchen durch ihre Ruhelage eindeutig gekennzeichnet.

$$\mathcal{Z}(E) = \int_0^E \mathcal{Z}_{mikro}(E') dE' = \int \Theta(E - H(\vec{\Gamma})) \frac{d^{3N} \Gamma}{h^{3N}}$$

$$\text{Mit } \vec{\Gamma} = (\bar{\pi}_i, \eta_i) \rightarrow \vec{\Gamma}' = (x_i, y_i): x_i = \sqrt{m_i \omega_i} \eta_i \text{ d } y_i = \frac{\bar{\pi}_i}{\sqrt{m_i}}$$

$$\Rightarrow d\Gamma' = d^{3N} x d^{3N} y = \left(\prod_i^{3N} \omega_i \right) d^{3N} \bar{\pi} d^{3N} \eta = \left(\prod \omega_i \right) d\Gamma$$

$$\Rightarrow \varphi(E) = \left(\prod_i^{3N} \omega_i^{-1} \right) \frac{1}{h^{3N}} \int \Theta(2E - \sum_i^{3N} (x_i^2 + y_i^2)) d\Gamma'$$

ist Volumen einer $6N$ -dim. Kugel mit Radius $R = \sqrt{2E}$: $V_d = \frac{\pi^{d/2}}{\Gamma(d/2+1)} R^d = \frac{\pi^{3N}}{\Gamma(3N+1)} (2E)^{3N}$

$$\Rightarrow \varphi(E) = \left(\prod_i^{3N} \omega_i^{-1} \right) \frac{1}{h^{3N}} \frac{\pi^{3N}}{\Gamma(3N+1)} (2E)^{3N} = \frac{1}{\Gamma(3N+1)} \prod_i^{3N} \left(\frac{E}{h \omega_i} \right)$$

$$\Rightarrow \dot{Z}_{\text{mikro}}(E) = \frac{d\varphi(E)}{dE} = \frac{1}{E \Gamma(3N)} \prod_i^{3N} \left(\frac{E}{h \omega_i} \right)$$

$$\Rightarrow S = k_B \log \dot{Z}_{\text{mikro}}(E) = k_B \left(\sum_i^{3N} \left(\log \frac{E}{h \omega_i} \right) - \log E - \log \Gamma(3N) \right)$$

$$\downarrow \text{Stirling } \log \Gamma(z+1) \approx z (\log z - 1) + \frac{1}{2} \log(2\pi z)$$

$$= k_B \left(\sum \log \frac{E}{h \omega_i} - \log E - (3N-1) (\log(3N-1) - 1) + \frac{1}{2} \log(2\pi(3N-1)) \right)$$

$$\underline{N \gg 1} \quad k_B \left(\sum \log \frac{E}{h \omega_i} - \log E - 3N (\log 3N - 1) + \frac{1}{2} \log(3N) + \frac{1}{2} \log 2\pi \right)$$

const.

Gleichgewichtstemperatur des idealen Festkörpers:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N} = k_B \left(\sum \frac{1}{E} - \frac{1}{E} \right) = k_B \frac{3N-1}{E} \approx 3N k_B \cdot \frac{1}{E}$$

$$\Rightarrow \underline{E = 3N k_B T} \text{ analog Gleichverteilungssatz mit } 6N \text{ quadrat. Freiheitsgrade}$$

Gleichgewichtsdruck: $\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E, N} = 0$ da im Mittel alle Teilchen im Ggw. \Rightarrow kein p .

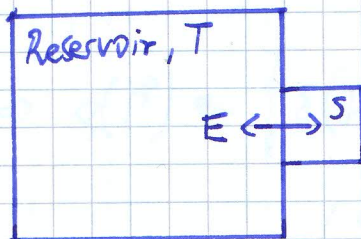
Chem. Potential? I. allg. schwierig, wenn ω_i verschieden, da sich bei Teilchenänderung das Frequenzspektrum verändern kann.

Einschränktes Festkörper: $\omega_i = \omega$ alle ω_i identisch

$$\Rightarrow S = k_B \left(3N \log \frac{E}{h\omega} - \log E - 3N (\log 3N - 1) + \frac{1}{2} \log 3N \right)$$

$$\Rightarrow \frac{\mu}{T} = - \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E, V} = - 3k_B \log \frac{E}{3N h \omega}$$

3. Kanonisches Ensemble.



kein Austausch von Teilchen
Teilvolumina konstant.

Bad mit System S im Gleichgewicht, d.h. Temperatur T fest vorgegeben. E kann ausgetauscht werden. Da Gleichgewicht, sind auch S & R selbst im G/gw.

Für Gesamtsystem R & S gilt:

$$H_{R+S} = H_{R+S}(\vec{\Gamma}, \vec{\Gamma}_R) = H(\vec{\Gamma}) + \underbrace{H_{hw}(\vec{\Gamma}, \vec{\Gamma}_R)}_{\text{vernachlässigbar}} + H_R(\vec{\Gamma}_R)$$

bei S lassen wir Index weg
da sowohl R & S gross

$$\Rightarrow \text{Ww von Ordnung } N^{2/3}/N \rightarrow 0$$

Gesamtenergie $E_{R+S} = E + E_R = \text{const.}$

\leadsto Gesamtsystem ist mikrokanonisches System. Bis auf Normierung ist somit

$$g_{R+S}(\vec{\Gamma}, \vec{\Gamma}_R) \sim \delta(H(\vec{\Gamma}) + H_R(\vec{\Gamma}_R) - E_{R+S})$$

$$\text{Information über } S \text{ interessant: } g(\vec{\Gamma}) \sim \int g_{R+S}(\vec{\Gamma}, \vec{\Gamma}_R) \frac{d\Gamma_R}{h^{3N_R} N_R!}$$

$$\sim \int \delta(H(\vec{\Gamma}) + H_R(\vec{\Gamma}_R) - E) \frac{d\Gamma_R}{h^{3N_R} N_R!}$$

$$\text{Erweitern mit } 1 = \int \delta(H_R(\vec{\Gamma}_R) - E_R) dE_R$$

$$\Rightarrow g(\vec{\Gamma}) \sim \iint \delta(H(\vec{\Gamma}) + H_R(\vec{\Gamma}_R) - E_{R+S}) \delta(H_R(\vec{\Gamma}_R) - E_R) d\Gamma_R dE_R$$

$$\sim \int \delta(H(\vec{\Gamma}) + E_R - E_{R+S}) dE_R \underbrace{\int \delta(H_R(\vec{\Gamma}_R) - E_R) d\Gamma_R}_{Z_{\text{mikro},R}(E_R)}$$

$$\sim \int \delta(H(\vec{\Gamma}) + E_R - E_{R+S}) Z_{\text{mikro},R}(E_R) dE_R$$

$$\Rightarrow g(\vec{\Gamma}) \sim \int \delta(H(\vec{\Gamma}) + E_R - E_{R+S}) \exp\left(\frac{S_R(E_R)}{k_B}\right) dE_R \rightsquigarrow \text{Auswertung von } \delta$$

$$\sim \exp\left(\frac{S_R(E_{R+S} - H(\vec{\Gamma}))}{k_B}\right).$$

Reservoir sehr gross angenommen $\sim E_{R+S} \gg H(\vec{\Gamma}) \rightsquigarrow$ Entwicklung von S :

$$S_R(E_{R+S} - H(\vec{\Gamma})) = S_R(E_{R+S}) - \frac{\partial S_R(E_{R+S})}{\partial E_{R+S}} H(\vec{\Gamma}) + \dots$$

$$\Rightarrow g(\vec{\Gamma}) \sim \exp\left(\frac{S_R(E_{R+S})}{k_B} - \frac{1}{k_B} \frac{\partial S_R(E_{R+S})}{\partial E_{R+S}} H(\vec{\Gamma})\right)$$

$$\text{Schliesslich ist } E_{R+S} \approx E_R \Rightarrow \frac{\partial S_R(E_{R+S})}{\partial E_{R+S}} = \frac{\partial S_R(E_R)}{\partial E_R} = \frac{1}{T}$$

$$\Rightarrow \underline{g(\vec{\Gamma}) = \text{const.} \cdot \exp\left(-\frac{H(\vec{\Gamma})}{k_B T}\right)}. \quad \text{Wahrscheinlichkeitsdichte der Mikrozustände } \vec{\Gamma} \text{ des Systems } S.$$

$$\text{Mit Boltzmann-Faktor } \beta \equiv \frac{1}{k_B T} \text{ ist } \underline{g(\vec{\Gamma}) = \frac{1}{Z_{\text{kan}}} \exp(-\beta H(\vec{\Gamma}))}$$

$$\text{mit dem kanonischen Zustandsintegral } \underline{Z_{\text{kan}} = \int \exp(-\beta H(\vec{\Gamma})) \frac{d\Gamma}{h^{3N} N!}}$$

$$\text{Im QM Fall: } \hat{g} = \frac{1}{Z_{\text{kan}}} \exp(-\beta \hat{H}) \therefore Z_{\text{kan}} = \text{tr} \exp(-\beta \hat{H}).$$

3.1. Thermodynamische Zustandsgrößen im kanonischen Ensemble.

Entropie: $S_{kan} = -k_B \langle \log s \rangle$ nach Shannon-Definitio. Gleichheit mit th. Entropie?

$$= -k_B \int s(\vec{\Gamma}) \log s(\vec{\Gamma}) \frac{d\Gamma}{h^{3N} N!}$$

$$= -k_B \int \frac{e^{-\beta H}}{Z_{kan}} \log \left(\frac{e^{-\beta H}}{Z_{kan}} \right) \frac{d\Gamma}{h^{3N} N!} = k_B \int \frac{e^{-\beta H}}{Z_{kan}} (\beta H + \log Z_{kan}) \frac{d\Gamma}{h^{3N} N!}$$

$$= k_B \beta \int H \frac{e^{-\beta H}}{Z_{kan}} \frac{d\Gamma}{h^{3N} N!} + k_B \log Z_{kan}$$

QM Fall: $S_{kan} = -k_B \text{Sp} \hat{\rho} \log \hat{\rho} = k_B \beta \text{Sp} \hat{H} \hat{\rho} + k_B \log Z_{kan}$

Mit der mittleren Energie des Systems S : $E = \bar{H} = \langle H \rangle = \int \frac{d\Gamma}{h^{3N} N!} s(\vec{\Gamma}) H$

bzw. $\langle H \rangle = \text{Sp} \hat{\rho} \hat{H}$

und wegen $E = -\frac{1}{Z_{kan}} \frac{\partial}{\partial \beta} \int e^{-\beta H} \frac{d\Gamma}{h^{3N} N!} = -\frac{1}{Z_{kan}} \frac{\partial Z_{kan}}{\partial \beta} = -\frac{\partial \log Z_{kan}}{\partial \beta}$

bzw. QM: $E = -\frac{1}{Z_{kan}} \frac{\partial}{\partial \beta} \text{Sp} e^{-\beta \hat{H}} = -\frac{\partial \log Z_{kan}}{\partial \beta}$

$\Rightarrow \underline{S_{kan}} = k_B \beta E + k_B \log Z_{kan} = \frac{E}{T} + k_B \log Z_{kan} = -k_B \left(\beta \frac{\partial}{\partial \beta} - 1 \right) \log Z_{kan}$

Aus $-k_B T \log Z_{kan} = E - T S_{kan}$

definieren wir die Freie Energie F : $F = E - T S$

$\Rightarrow \underline{F = -k_B T \log Z_{kan}}$

3.2. Anschluss an das mikrokanon. Ensemble: Äquivalenz der Entropie.

Wir betrachten die thermodyn. Limes $N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty \dots N/V = \text{const.}$

Start: Schwankungen um mittlere Energie $\bar{H} = E = -\partial \log Z_{kan} / \partial \beta$.

$$\overline{\delta H^2} = \overline{[H - \bar{H}]^2} = \overline{H^2} - \bar{H}^2$$

$$\text{und } \bar{H}^2 = \int H^2 \frac{e^{-\beta H}}{Z_{kan}} \frac{d\Gamma}{h^{3N} N!} = \frac{1}{Z_{kan}} \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \right)^2 \int \frac{d\Gamma}{h^{3N} N!} e^{-\beta H} = \frac{1}{Z_{kan}} \frac{\partial^2 Z_{kan}}{\partial \beta^2}$$

$$\Rightarrow \overline{\delta H^2} = \frac{1}{Z_{kan}} \frac{\partial^2 Z_{kan}}{\partial \beta^2} - \left(\frac{\partial \log Z_{kan}}{\partial \beta} \right)^2 = \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{\partial Z_{kan} / \partial \beta}{Z_{kan}} = \frac{\partial^2 \log Z_{kan}}{\partial \beta^2}$$

$$\Rightarrow \underline{\underline{\overline{\delta H^2} = -\frac{\partial E}{\partial \beta}}}$$

$$\text{Schwankung um Mittelwert: } \frac{\sqrt{\overline{\delta H^2}}}{\bar{H}} = \frac{\sqrt{|\partial E / \partial \beta|}}{E} = \sqrt{\frac{|\partial \log E}{\partial \beta|}}{E}$$

Da $E \sim N$: $\frac{\sqrt{\overline{\delta H^2}}}{\bar{H}} \sim \frac{\sqrt{N}}{N} \sim N^{-1/2} \rightarrow$ Schwankung von E wird marginal

\Rightarrow Schale im Phasenraum um $\bar{H} = E$ wird sehr schief \Rightarrow keine Unterscheidung mehr von mikrokanon. Fall, wo Schale unendlich schief $\Rightarrow S_{kan} = S_{mikro}$.

3.3. Totales Differential der Freien Energie.

Aus $F = E - TS \Rightarrow dF = dE - TdS - SdT$ und somit mit $dE = TdS - pdV + \mu dN$

$$\Rightarrow dF = -SdT - pdV + \mu dN \Rightarrow F = F(T, V, N) \Rightarrow S_{kan} = S_{kan}(T, V, N):$$

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

Die vollständige Äquivalenz erfolgt unter Beachtung, dass z. Bsp. im mikrokanon. Fall $S_{mikro}(E, V, N)$ umgeformt werden kann, so dass $T = T(E, V, N) \Rightarrow S_{kan}(T, V, N) = S_{kan}(T(E, V, N), V, N)$ auch von der Zustandsvariable E, V, N abhängt. Die wirklichen Zustandsvariable für F sind also T, V, N , wie man aus dF erkennt. Siehe später, wenn wir die Legendetransf. besprechen.

$$\text{Ferner ist } E = -\frac{\partial \log Z_{kan}}{\partial \beta} = -\frac{\partial \log Z_{kan}}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \beta} = k_B T^2 \frac{\partial \log Z_{kan}}{\partial T}$$

$$\Rightarrow \underline{\underline{E = -T^2 \left(\frac{\partial (F/T)}{\partial T} \right)_{V, N}}}$$

Wärmekapazität bei konst. Volumen (isochore Wärmekap.):

$$\underline{C_V} = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N} = - \frac{\partial}{\partial T} \left[T^2 \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} \right] = - \frac{\partial}{\partial T} \left[T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} - F \right]$$

$$= - T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{V,N}$$

oder $\underline{C_V} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N}$.

3.4. Subsysteme. M quasiunabhängige Subsysteme: $H = \sum_{m=1}^M H_m(\vec{\Gamma}_m)$.

$$\vec{\Gamma} = \{ \vec{\Gamma}_1, \vec{\Gamma}_2, \dots, \vec{\Gamma}_M \} \Rightarrow d\vec{\Gamma} \rightarrow \prod_1^M d\Gamma_m \quad \& \quad h^{3N} \rightarrow \prod_1^M h^{3N_m}$$

Gibbs-Korrekurfaktor wird $\prod N_m!$

$$\Rightarrow Z_{kan} = \int \frac{d\vec{\Gamma}}{h^{3N} \prod N_m!} e^{-\beta H} = \prod Z_{kan}^m \quad \cdot \quad Z_{kan}^m = \int e^{-\beta H_m} \frac{d\Gamma_m}{h^{3N_m} N_m!}$$

\rightarrow Gesamte freie Energie $F = \sum F_m$.

Analog im QM Fall: $Z_{kan} = \prod \int dp e^{-\beta \hat{H}_m} = \prod Z_{kan}^m$

3.5. Ideales Gas

Klassischer Fall: keine innere Freiheitsgrade, keine Wechselwirkung

Gas aus M Komponenten, $a=1, 2, \dots, M$ mit N_a Teilchen

$$H(\vec{\Gamma}) = \sum_{a=1}^M \sum_{i=1}^{3N_a} \frac{p_{i,a}^2}{2m_a} \quad ; \quad \text{Faktorisierung von } Z_{kan} = \prod_{a=1}^M Z_{kan}^a$$

$$\text{und } Z_{kan}^a = \int \exp\left(-\beta \sum_{i=1}^{3N_a} \frac{p_{i,a}^2}{2m_a}\right) \frac{d\Gamma_a}{h^{3N_a} N_a!} = \frac{1}{N_a!} \prod_{i=1}^{3N_a} \int da_i \exp(-\beta \frac{p_{i,a}^2}{2m_a})$$

$$\text{mit } Z_{kan}^a(T, V, 1) = \int \exp\left(-\sum_{i=1}^3 \frac{p_{i,a}^2}{2m_a}\right) \frac{d\Gamma_{a,i}}{h^3} \stackrel{\text{id. Teilchen}}{=} \int \frac{d^3 p d^3 q}{h^3} \exp\left(-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m_a}\right) = Z_{kan}^a(T, V)$$

Ortsintegral in $Z_{kan}^a(T, V, 1)$ liefert Faktor V .

Impulsintegral: $\int \frac{d^3p}{h^3} \exp\left(-\beta \frac{p^2}{2m_a}\right) = \frac{3}{\pi^{3/2}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp}{h} \exp\left(-\beta \frac{p^2}{2m_a}\right) = \sqrt{\frac{2\pi m_a}{\beta h^2}}$

$$= \sqrt{\frac{2\pi m_a k_B T}{h^2}}$$

Thermische Wellenlänge $\lambda_a = \sqrt{h^2 / (2\pi m_a k_B T)}$

$$\Rightarrow \underline{Z_{kan}^a(T, V, 1)} = \frac{V}{\lambda_a^3}$$

aus $Z_{kan}^a(T, V, N_a) = \frac{V^{N_a}}{N_a! \lambda_a^{3N_a}} \rightsquigarrow Z_{kan}(T, V, N_1, \dots, N_M) = \prod_{a=1}^M \frac{V^{N_a}}{N_a! \lambda_a^{3N_a}}$

$$F = \sum_{a=1}^M F_a = \sum_{a=1}^M -k_B T \log \left(\frac{V^{N_a}}{N_a! \lambda_a^{3N_a}} \right) \stackrel{\text{Stirling}}{=} -k_B T \sum_{a=1}^M N_a \left(\log \frac{V}{N_a \lambda_a^3} + 1 \right)$$

$$\Rightarrow p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T, N} = \frac{k_B T}{V} \underbrace{\sum_{a=1}^M N_a}_{\equiv N} \Rightarrow \underline{pV = Nk_B T} \text{ unabh. von chemischer Zusammensetzung, da Gleichverteilungssatz nur von } N \text{ abhängt}$$

Entropie a. Komponente: $S_a = -\left(\frac{\partial F_a}{\partial T}\right)_{V, N} = k_B N_a \left(\log \frac{V}{N_a \lambda_a^3} + \frac{5}{2} \right)$

$$E = -T^2 \left(\frac{\partial (F/T)}{\partial T}\right)_{V, N} = -T^2 \sum_a \left(\frac{\partial (F_a/T)}{\partial T}\right)_{V, N}$$

$$= k_B T^2 \sum_a N_a \frac{3}{2T} = \frac{3}{2} k_B T \sum_a N_a = \frac{3}{2} N k_B T \text{ wie es sein muss.}$$

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V, N} = \frac{3}{2} N k_B$$

Einzelne Komponenten: Partialdruck p_a : $p_a V = N_a k_B T \rightsquigarrow p = \sum_a p_a$

$$E_a = \frac{3}{2} N_a k_B T \rightsquigarrow E = \sum_a E_a$$

$$C_V^a = \frac{3}{2} N_a k_B \rightsquigarrow C_V = \sum_a C_V^a$$

chem. Potential: $\mu_c = \left(\frac{\partial F}{\partial N_a} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial F_a}{\partial N_a} \right)_{T,V} = -k_B T \log \frac{V}{N_a \lambda_a^3}$

Mischungsentropie:

tot. freie Energie zweier idealen Gase, die zuerst in Volumina V_a, V_b sind und dann in Gesamtvolumen $V = V_a + V_b$ vermischt werden.

$$F_{a/b} = -k_B T \left(N_{a/b} \log \frac{V_{a/b}}{\lambda_{a/b}^3} - \log N_{a/b}! \right) \quad (\text{obiges Erg. ohne Stirlingapprox.})$$

$$\leadsto \bar{F}_{a+b} = -k_B T \left(N_a \log \frac{V}{\lambda_a^3} - \log N_a! + N_b \log \frac{V}{\lambda_b^3} - \log N_b! \right) \quad (*)$$

$$\Rightarrow \text{Mischungsbeitrag: } \Delta F = \bar{F}_{a+b} - F_a - F_b = k_B T \left(N_a \log \frac{V_a}{V} + N_b \log \frac{V_b}{V} \right)$$

$$\text{Mischungsentropie } \Delta S = -\frac{\partial \Delta F}{\partial T} = k_B \left(N_a \log \frac{V}{V_a} + N_b \log \frac{V}{V_b} \right) > 0 \quad (V > V_a, V_b)$$

In diesem Fall ist Gibbsscher Korrekturfaktor nicht nötig. Sind beide Gase ununterscheidbar:

$$\bar{F}_{a+b}^{(*)} = -k_B T \left(N \log \frac{V}{\lambda^3} - \log N! \right) \quad \begin{array}{l} \text{im Gesamtsystem} \\ \text{sind } N \text{ ununterscheidbar} \\ \text{Teilchen!} \end{array}$$

$$\Delta F = k_B T \left(N_a \log \frac{V_a}{\lambda_a^3} - \log N_a! + N_b \log \frac{V_b}{\lambda_b^3} - \log N_b! - N \log \frac{V}{\lambda^3} + \log N! \right)$$

$$= k_B T \left(N_a \log V_a + N_b \log V_b - N \log V + \log \frac{N!}{N_a! N_b!} \right)$$

$$= k_B T \left(N_a \log \frac{V_a}{V} + N_b \log \frac{V_b}{V} + \underbrace{N \log N - N_a \log N_a - N_b \log N_b}_{\text{Stirling}} \right)$$

$$= k_B T \left(N_a \log \frac{N V_a}{V N_a} + N_b \log \frac{N V_b}{V N_b} \right)$$

$$= k_B T \left(N_a \log \frac{\bar{n}}{\bar{n}_a} + N_b \log \frac{\bar{n}}{\bar{n}_b} \right) \quad \because \text{Teildichten } \bar{n}_a = \frac{N_a}{V_a} \wedge \bar{n}_b = \frac{N_b}{V_b} \text{ vor Mischung} \wedge \bar{n} = N/V \text{ nach Mischung}$$

Gleiche Dichte $\Rightarrow \bar{n} = \bar{n}_a = \bar{n}_b \Rightarrow \Delta S = \Delta F = 0$.

Verschiedene Dichte: $\bar{n} \neq \bar{n}_a \neq \bar{n}_b \Rightarrow \Delta S > 0$.

Chemische Potential zweikomponentiger Mischung. Komponente a, b mit N_a, N_b

$$\text{Freie Energie: } F(T, V, N_a, N_b) \approx -k_B T N_a \left(\log \frac{V}{N_a \lambda_a^3} + 1 \right) - k_B T N_b \left(\log \frac{V}{N_b \lambda_b^3} + 1 \right)$$

$$\text{Chem. Pot. der Komponente a: } \mu_a = - \left(\frac{\partial F}{\partial N_a} \right)_{T, V} = k_B T \log \left(\frac{N_a}{V} \lambda_a^3 \right) = k_B T \log \left(\frac{N_a^3}{V} \frac{N - N_b}{N} \right)$$

$$= k_B T \log \left(\frac{N \lambda_a^3}{V} \right) + k_B T \log \left(1 - \frac{N_b}{N} \right)$$

$N_b \ll N$

$$\approx k_B T \log \left(\frac{N \lambda_a^3}{V} \right) - k_B T \frac{N_b}{N}$$

Erg., wenn $N_b = 0$

Korrektur

$$\mu_a \equiv \mu_a^{(0)} - k_B T c_b \quad \leftarrow \text{Konzentration Komponente b}$$

$$\mu_b = k_B T \log \left(\frac{\lambda_b^3 N}{V} \frac{N_b}{N} \right) = k_B T \log \left(\frac{\lambda_b^3 N}{V} \right) + k_B T \log c_b = \mu_b^{(0)} + k_B T \log c_b$$

3.6. Ideales zweiatomiges Gas Rotations- & Schwingungsfreiheitsgrade

Unabhängigkeit der Freiheitsgrade: $\overset{\text{trans}}{Z_{\text{trans}}} \overset{\text{rot}}{Z_{\text{rot}}} \overset{\text{osz}}{Z_{\text{osz}}} \Rightarrow F = F_{\text{trans}} + F_{\text{rot}} + F_{\text{osz}}$

Rotationsanteil: nur eine nicht verschwindende Komponente

der Trägheits tensor: für Rotation haben wir $\hat{H}_{\text{rot}} = \hat{L}^2 / (2\theta)$

müssen quantenmechanisch behandeln werden, da i.d.R. nur bei hohen T angeregt

↑ Drehimpulsop. Trägheitsmoment

$$\Rightarrow \hat{H}_{\text{rot}} = \sum_i \frac{\hat{L}_i^2}{2\theta} = \sum \hat{H}_{i, \text{rot}}$$

$$Z_{\text{rot}} = \int \mathcal{D}p \exp\{-\beta \hat{H}_{\text{rot}}\} = \int \mathcal{D}p \exp\{-\beta \sum \hat{H}_{i, \text{rot}}\} \frac{\text{Unabh. der Moleküle}}{N!} \int \mathcal{D}p \exp\{-\beta \hat{H}_{i, \text{rot}}\}$$

$$= \left(\int \mathcal{D}p \exp\{-\beta \hat{H}_{i, \text{rot}}\} \right)^N$$

Nebengaußzahl!
 ↓
 Magnetgaußzahl!

Sphärische Eigenzustände von \hat{L}^2 : $|l, m\rangle$:: $l = 0, 1, 2, \dots, \infty$; $m = -l, \dots, l$

$\hat{L}^2 |l, m\rangle = \hbar^2 l(l+1) |l, m\rangle$ und jedes EW $\hbar^2 l(l+1)$ ist $(2l+1)$ -fach entartet

$$\rightarrow Z_{\text{kan}}^{\text{rot},1} = \sum_{l,m} \langle l,m | \exp(-\frac{\beta \hat{L}^2}{2\theta}) | l,m \rangle \quad \text{für ein Molekül} \quad 89$$

$$= \sum_{l,m} \langle l,m | \exp(-\frac{\beta \hbar^2 l(l+1)}{2\theta}) | l,m \rangle = \sum_{l,m} \exp(-\frac{\beta \hbar^2 l(l+1)}{2\theta})$$

$$= \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp(-\frac{\beta \hbar^2 l(l+1)}{2\theta}) \quad \odot$$

Hohe Temperaturen: $\beta^{-1} = k_B T \gg \frac{\hbar^2}{2\theta}$ erwarte klassisches Ergebnis

Ist $x_L - x_0$ ein Intervall, das in L Segmente der Länge Δx eingeteilt ist: Euler-McLaurin'sche

$$\text{Formel: } \sum_{k=0}^L f(x) = \int_{x_0}^{x_L} f(x) dx + \frac{\Delta x}{2} (f(x_0) + f(x_L)) + \sum_{j=1}^{\infty} \frac{B_{2j}}{(2j)!} (\Delta x)^{2j} (f^{(2j-1)}(x_0) - f^{(2j-1)}(x_L))$$

B_n : Bernoulli-Zahlen. Wähle $f(x) = (2x+1) \exp(-\frac{x(x+1)}{\tau})$: $\tau \equiv \frac{2\theta k_B T}{\hbar^2}$, $x_0=0$, $x_L=\infty$
und $\Delta x=1$ (also $x_L=l$): $f(x_0) = f(0) = 1$ \wedge $f(x_L) = f(\infty) = 0$

$$f(x) = (2x+1) \exp\{-x(x+1)/\tau\}$$

$f^{(1)}(\infty) = 0$ wegen Exponentialfunktion $\exp(\dots)$

$$f^{(1)}(0) = \frac{df(x)}{dx} \Big|_{x=0} = 2 \exp(\dots) - \frac{2x+1}{\tau} (2x+1) \Big|_{x=0} = 2 - \frac{1}{\tau}$$

$$f^{(3)}(0) = \dots = -\frac{12}{\tau} + \frac{12}{\tau^2} - \frac{1}{\tau^3}$$

$$\text{Insges.: } Z_{\text{kan}}^{\text{rot},1} = \int_0^{\infty} (2x+1) \exp(-\frac{x(x+1)}{\tau}) dx + \frac{1}{2} + \frac{B_2}{2!} f^{(1)}(0) + \frac{B_4}{4!} f^{(3)}(0) + \dots$$

$$\frac{B_2 = -1/6}{B_4 = 1/30} \int_0^{\infty} (2x+1) \exp(-\frac{x(x+1)}{\tau}) dx + \frac{1}{3} + \frac{1}{15\tau} + \dots$$

$$\int_0^{\infty} (2x+1) \exp(-\frac{x(x+1)}{\tau}) dx \stackrel{y=x(x+1)}{=} \int_0^{\infty} \exp(-\frac{y}{\tau}) dy = \tau$$

$$\cong \tau + \frac{1}{3} + \frac{1}{15\tau} + \dots$$

Was würde man klassisch erwarten?

Zwei Massepunkte mit $m_1 = m_2 = m$ und Koordinaten $\vec{r}_1 = a\vec{e}_r$; $\vec{r}_2 = -a\vec{e}_r$
 Wenn Abstand zw. Atome $= 2a$.

In Kugelkoord. folgt für Geschwindigkeit: $\dot{\vec{r}}_1 = a\dot{\vec{e}}_r = a(\dot{\vartheta}\vec{e}_\vartheta + \sin\vartheta\dot{\varphi}\vec{e}_\varphi)$ $\wedge \dot{\vec{r}}_2 = -\dot{\vec{r}}_1$

$$\Rightarrow T = \frac{m}{2}(\dot{\vec{r}}_1^2 + \dot{\vec{r}}_2^2) = ma^2(\dot{\vartheta}^2 + \sin^2\vartheta\dot{\varphi}^2) = L \text{ Lagrange-Fkt. (keine pot. Energie)}$$

$$\Rightarrow \text{kan. konj. Impuls: } p_\vartheta = \frac{\partial L}{\partial \dot{\vartheta}} = 2ma^2\dot{\vartheta}; \quad p_\varphi = \frac{\partial L}{\partial \dot{\varphi}} = 2ma^2\sin^2\vartheta\dot{\varphi}$$

$$\Rightarrow T = \frac{1}{4ma^2} \left(p_\vartheta^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2\vartheta} \right) = \frac{1}{2\theta} \left(p_\vartheta^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2\vartheta} \right)$$

$$\Rightarrow Z_{\text{kan, klass}}^{\text{rot, 1}} = \int \frac{d\vartheta d\varphi dp_\vartheta dp_\varphi}{h^2} \exp(-\beta T) = \frac{1}{h^2} \frac{2\pi\theta}{\beta} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} d\vartheta d\varphi \sin\vartheta$$

$$= \frac{2\pi\theta}{\beta h^2} 2\pi = \frac{2\theta}{\beta h^2} = \tau \text{ im Limes } \tau \rightarrow \infty \text{ identisch mit QM Erg.}$$

Tiefe Temperaturen: β gross \rightarrow nur erste Terme in Summe für $Z_{\text{kan}}^{\text{rot, 1}}$, Gl. (3)

$$Z_{\text{kan}}^{\text{rot, 1}} = 1 + 3 \exp\left(-\frac{h^2}{8k_B T}\right) = 1 + 3 \exp\left(-\frac{2}{\tau}\right)$$

$$\Rightarrow \underline{F_{\text{rot}}} = -k_B T \log Z_{\text{kan}}^{\text{rot, 1}}$$

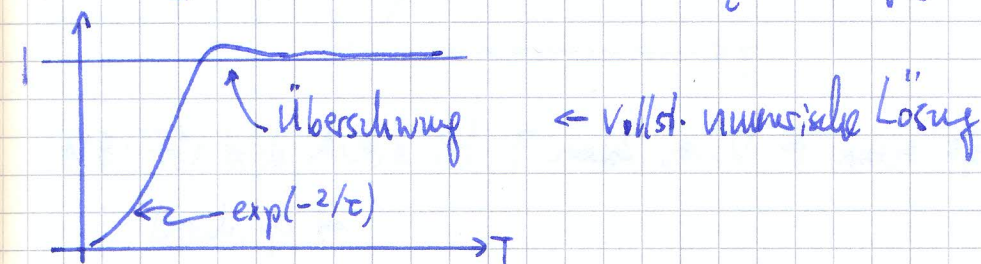
$$\Rightarrow \underline{\text{Innere Energie: } E_{\text{rot}}} = k_B N T^2 \frac{\partial \log Z_{\text{kan}}^{\text{rot, 1}}}{\partial T}$$

$$T \text{ hoch: } E_{\text{rot}} = k_B N T \left(1 - \frac{1}{3\tau} - \frac{1}{45\tau^2} + \dots \right)$$

$$T \text{ niedrig: } E_{\text{rot}} = \frac{6Nk_B T}{\tau} \exp\left(-\frac{2}{\tau}\right) = \frac{3Nk_B^2}{\theta} \exp\left(-\frac{2}{\tau}\right)$$

Wärmekapazität: T hoch $C_{V, \text{rot}} = k_B N \left(1 + \frac{1}{45\tau^2} + \dots \right)$

$$C_{V, \text{rot}} / (Nk_B) \quad T \text{ niedrig} \quad C_{V, \text{rot}} = \frac{12Nk_B}{\tau^2} \exp\left(-\frac{2}{\tau}\right) \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$$



Schwingungsanteil: Unabh. \Rightarrow Faktorisierung $Z_{\text{kan}}^{\text{osz}} = (Z_{\text{kan}}^{\text{osz},1})^N$

und $Z_{\text{kan}}^{\text{osz},1} = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\beta \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2}\right)\right)$ für Oszillatorzust.: $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega^2 \hat{x}^2}{2}$

$$= \frac{\exp(-\beta \hbar \omega / 2)}{1 - \exp(-\beta \hbar \omega)}$$

Hohe Temp.: $\tau = \frac{\hbar \beta T}{\hbar \omega} \gg 1$: $Z_{\text{kan}}^{\text{osz},1} = \tau \left(1 - \frac{1}{24\tau^2} + \dots\right)$

Klassisch: $Z_{\text{kan}}^{\text{osz},1} = \int \frac{dx dp}{h} \exp\left(-\beta \left[\frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2}\right]\right) = \dots = \frac{\hbar \beta T}{\hbar \omega} = \tau \quad \checkmark$

Tiefe Temp.: $\tau \rightarrow 0$

$$Z_{\text{kan}}^{\text{osz},1} = \exp\left(-\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right) \left(1 + \exp(-\beta \hbar \omega)\right) = e^{-\frac{1}{2\tau}} \left(1 + e^{-1/\tau}\right)$$

$$F_{\text{osz}} = -\ln_B T N \ln Z_{\text{kan}}^{\text{osz},1}$$

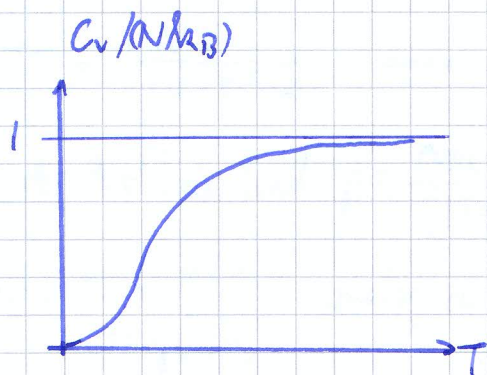
$$E_{\text{osz}} = -T^2 \frac{\partial (F_{\text{osz}}/T)}{\partial T} = \ln_B N T \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2} + \frac{\beta \hbar \omega \exp(-\beta \hbar \omega)}{1 - \exp(-\beta \hbar \omega)} \right) = N \hbar \omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{1/\tau} - 1} \right)$$

$$\xrightarrow{\tau \rightarrow \infty} N \hbar \omega \left(\frac{1}{2} + \tau \right)$$

$$\xrightarrow{\tau \rightarrow 0} N \hbar \omega \left(\frac{1}{2} + e^{-1/\tau} \right)$$

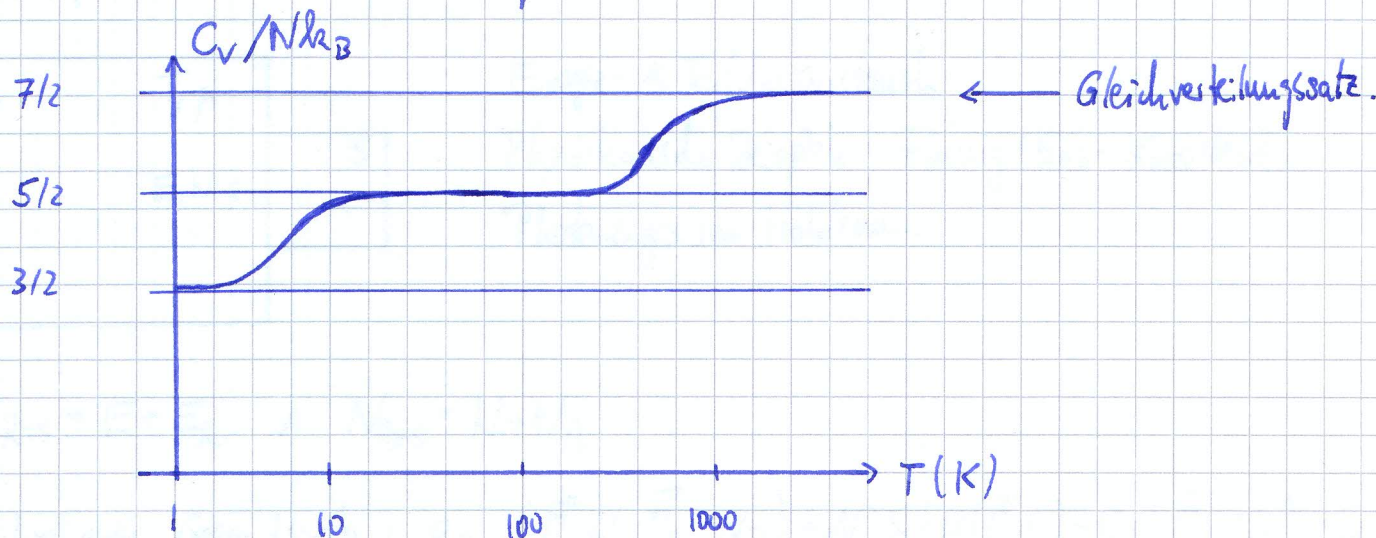
$$C_{V,\text{osz}} = \left(\frac{\partial E_{\text{osz}}}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{N \ln_B}{\tau^2} \frac{e^{1/\tau}}{(e^{1/\tau} - 1)^2} \xrightarrow{\tau \rightarrow \infty} N \ln_B$$

$$\xrightarrow{\tau \rightarrow 0} \frac{N \ln_B}{\tau^2} e^{-1/\tau}$$



NB: Für beide Anteile ist F unabh. von $V \Rightarrow$ innere Freiheitsgrade tragen nicht zum Druck p bei.

Gas diatomares Moleküle: alle Beiträge



3.7. Zwei-zustandssystem: N Atome im Makrozustand $M = (T, N)$ mit $H = \varepsilon \sum_{i=1}^N n_i$

Mikrozustand $\mu \equiv \{n_i\}$

$$p(\{n_i\}) = \frac{1}{Z_{kan}} \exp\left(-\beta \varepsilon \sum_{i=1}^N n_i\right)$$

$$Z_{kan} = \sum_{\{n_i\}} \exp\left(-\beta \varepsilon \sum_{i=1}^N n_i\right) = \left(\sum_{n_1=0}^1 e^{-\beta \varepsilon n_1}\right) \left(\sum_{n_2=0}^1 e^{-\beta \varepsilon n_2}\right) \dots \left(\sum_{n_N=0}^1 e^{-\beta \varepsilon n_N}\right)$$

alle mögl. Kombinationen
von $n_1=0,1, n_2=0,1, \dots$

$$= (1 + e^{-\beta \varepsilon})^N = Z_{kan}(T, N)$$

$$\Rightarrow F = -k_B T \log Z_{kan} = -N k_B T \log(1 + e^{-\varepsilon/(k_B T)})$$

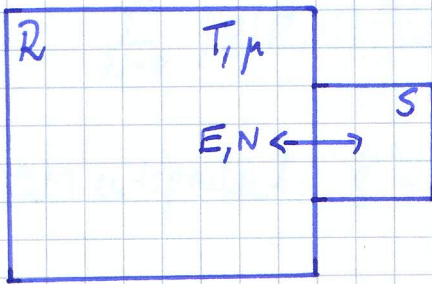
$$\Rightarrow S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_N = \underbrace{N k_B \log(1 + e^{-\varepsilon/(k_B T)})}_{-F/T} + N k_B T \left(\frac{\varepsilon}{k_B T^2}\right) \frac{e^{-\varepsilon/(k_B T)}}{1 + e^{-\varepsilon/(k_B T)}}$$

$$E = F + TS = \frac{N \varepsilon}{1 + e^{\varepsilon/(k_B T)}} = -\frac{\partial \log Z_{kan}}{\partial \beta} \quad \text{analog mikromechan. Rechnung.}$$

Aus Unabh. der Zustände und $p = \frac{\exp(-\sum \beta \varepsilon n_i)}{(1 + e^{-\beta \varepsilon})^N} = \prod p_i$

$$\Rightarrow p_i(n_i) = \frac{\exp(-\beta \varepsilon n_i)}{1 + \exp(-\beta \varepsilon)} \quad \text{analog zu mikromechan. Resultat}$$

4. Das großkanonische Ensemble.



Energie- & Teilchenaustausch

Physikalische Beispiele: Flüssig/Gas-Koexistenz,
Photogas im Hohlraum

$$E_{R+S} = E + E_R \quad \wedge \quad N_{R+S} = N + N_R$$

Mikrokanon. Gesamtsystem: $\Omega_{R+S}(\vec{P}, N; \vec{P}_R, N_R) = \mathcal{V} \delta(H(\vec{P}, N) + H_R(\vec{P}_R, N_R) - E_{R+S})$

Sei N fest: $\Omega(\vec{P}, N) = \mathcal{V} \int \Omega_{R+S}(\vec{P}, N; \vec{P}_R, N_R) \frac{d\vec{P}_R}{h^{3N_R} N_R!} = \tilde{\mathcal{V}} \int d\vec{P}_R \delta(H(\vec{P}, N) + H_R(\vec{P}_R, N_R) - E)$

Erweitern mit: $1 = \int \delta(H_R(\vec{P}_R, N_R) - E_R) dE_R$

$$\Rightarrow \Omega(\vec{P}, N) = \mathcal{V} \int \delta(H(\vec{P}, N) + E_R - E_{R+S}) dE_R \times \int \delta(H_R(\vec{P}_R, N_R) - E_R) d\vec{P}_R$$

$$= \mathcal{V} \int \delta(H(\vec{P}, N) + E_R - E_{R+S}) \Omega_R^{\text{mikro}}(E_R, N_R) dE_R$$

$$\Omega_R^{\text{mikro}} = \frac{1}{h^{3N_R} N_R!} \int \delta(H_R(\vec{P}_R, N_R) - E_R) \exp\left(\frac{S_R(E_R, N_R)}{k_B}\right) d\vec{P}_R$$

$$= \mathcal{V} \exp\left(\frac{S_R(E_{R+S} - H(\vec{P}, N), N_{R+S} - N)}{k_B}\right)$$

NB: Für verschiedene Mikrozustände ist hier i. allg. die Dimension des Phasenraumes verschieden!

Sei $N \ll N_R$ & $H(\vec{P}) \ll E_R \rightarrow$ Entwicklung um E_{R+S}, N_{R+S}

$$\begin{aligned} \Rightarrow \Omega(\vec{P}, N) &= \mathcal{V} \exp\left(\frac{S_R(E_{R+S}, N_{R+S})}{k_B} - \frac{1}{k_B} \frac{\partial S_R(E_{R+S}, N_{R+S})}{\partial E_{R+S}} H(\vec{P}) - \frac{1}{k_B} \frac{\partial S_R(E_{R+S}, N_{R+S})}{\partial N_{R+S}} N\right) \\ &= \tilde{\mathcal{V}} \exp\left(-\frac{1}{k_B} \frac{\partial S_R(E_R, N_R)}{\partial E_R} H(\vec{P}) - \frac{1}{k_B} \frac{\partial S_R(E_R, N_R)}{\partial N_R} N\right) \end{aligned}$$

$$\underline{\underline{\Omega(\vec{P}, N) = \tilde{\mathcal{V}} \exp(-\beta [H(\vec{P}) + \mu N])}}$$

$$\underline{\underline{\text{oder } \Omega(\vec{P}, N) = \frac{1}{\mathcal{Z}_{\text{gross}}} \exp(-\beta [H(\vec{P}) + \mu N])}}$$

Grosskanonische Normierung:

$$\sum_{N=0}^{\infty} \int \rho(\vec{r}, N) \frac{d\vec{r}}{h^{3N} N!} \stackrel{!}{=} 1 \rightarrow Z_{\text{gross}} = \sum_{N=0}^{\infty} \int \exp(-\beta [H(\vec{r}) + \mu N]) \frac{d\vec{r}}{h^{3N} N!}$$

QM entsprechend: $\hat{\rho} = \frac{1}{Z_{\text{gross}}} \exp(-\beta [\hat{H} + \mu \hat{N}])$; \hat{N} = Teilchenzahloperator

$$Z_{\text{gross}} = \int \rho \exp(-\beta [\hat{H} + \mu \hat{N}])$$

Entropie: $S = -k_B \langle \log \rho \rangle = k_B \log Z_{\text{gross}} + \frac{1}{T} \bar{H} - \frac{\mu}{T} \bar{N} = k_B \log Z_{\text{gross}} + \frac{\bar{E}}{T} + \frac{\mu \bar{N}}{T}$
thermodyn. \bar{E} (innere Energie) & \bar{N} (Teilchenzahl) des Makrozustands

Grosses thermodyn. Potential $\Omega = \bar{E} - TS + \mu \bar{N} = -k_B T \log Z_{\text{gross}}$

$$\Omega = \Omega(T, V, \mu)$$

Unabhängige Teilchen: wechselwirkungsfreie Teilchen \Rightarrow Einzelbeiträge $H = \sum_{i=1}^N H_i$

$$\leadsto Z_{\text{gross}} = \sum_{N=0}^{\infty} Z_{\text{kan}}(T, V, N) \exp\left(\frac{\mu N}{k_B T}\right) \text{ und } Z_{\text{kan}}(T, V, N) = \frac{1}{N!} [Z_{\text{kan}}(T, V, 1)]^N$$

$$\downarrow$$
$$= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} [Z_{\text{kan}}(T, V, 1)]^N \exp(\beta \mu N) = \exp\left(Z_{\text{kan}}(T, V, 1) e^{\beta \mu}\right)$$

$Z_{\text{gross}} = \exp(z \cdot Z_{\text{kan}}(T, V, 1))$, $z = e^{\beta \mu}$ ist die Fugazität

Transformatore zwischen verschiedenen Ensembles

Betrachte $Z_{\text{kan}}(T, V, N) = \int e^{-\beta H(\vec{r})} \frac{d\vec{r}}{h^{3N} N!} = \int_0^{\infty} dE e^{-\beta E} \int \delta(H(\vec{r}) - E) \frac{d\vec{r}}{h^{3N} N!}$
$$= \int_0^{\infty} dE e^{-\beta E} Z_{\text{mikro}}(E, V, N) \equiv \mathcal{L}\{Z_{\text{mikro}}(E, V, N); E \rightarrow \beta\}$$

Laplace-Transformation

Ähnlich ist $Z_{\text{gross}}(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} Z_{\text{kan}}(T, V, N)$ eine "diskrete Laplace-Transform"

Gibbssches Ensemble:

$$Z_{\text{Gibbs}}(T, p, N) \equiv \int_0^\infty e^{-\beta p V} Z_{\text{kan}}(T, V, N) dV \quad \text{für System, das } E \text{ und } V \text{ austauscht}$$

Gleiche Herleitung wie grosskanonisch, nur dass $\frac{\partial S}{\partial N}$ ersetzt wird durch $\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{p}{T}$

$$\Rightarrow Z_{\text{Gibbs}} = \int dV \int \frac{d\Gamma^N}{h^{3N} N!} \exp(-\beta H(\vec{\Gamma}) - \beta p V)$$

$$\rho(\vec{\Gamma}, V) = \frac{1}{Z_{\text{Gibbs}}} \exp(-\beta H(\vec{\Gamma}) - \beta p V). \quad Z_{\text{Gibbs}} = Z_{\text{Gibbs}}(T, p, N)$$

Entropie: $S = -\ln_B \langle \log \rho \rangle = \ln_B \log Z_{\text{Gibbs}} + \frac{\bar{H}}{T} + \frac{p\bar{V}}{T} \stackrel{\text{thermodyn.}}{=} \ln_B \log Z_{\text{Gibbs}} + \frac{E}{T} + \frac{pV}{T}$

$$\underline{G = G(T, p, N) = E + pV - TS = -\ln_B T \log Z_{\text{Gibbs}}. \quad \text{Gibbssche Freie Enthalpie}}$$

4.1. Extensive & intensive Grössen.

Vereinige m mikrokanonische Systeme zu einem Gesamtsystem: $E \rightarrow mE, V \rightarrow mV, N \rightarrow mN$

S additiv: $S \rightarrow mS \Rightarrow$ Homogenitätsrelation: $\underline{S(mE, mV, mN) = mS(E, V, N)}$

Im kanonischen Ensemble: $F(T, mV, mN) = mF(T, V, N)$

Grosses Potential: $\Omega(T, mV, \mu) = m\Omega(T, V, \mu) \wedge$ Gibbs: $G(T, p, mN) = mG(T, p, N)$

Allg. Homogenitätsrelation vom Grad γ : $f(\lambda^{\gamma_1} x_1, \lambda^{\gamma_2} x_2, \lambda^{\gamma_3} x_3, \dots) = \lambda^{\gamma} f(x_1, x_2, x_3, \dots)$

Thermodynamisch: $\gamma = 1$ extensive Grösse; $\gamma = 0$ intensiv

Betrachte $S(\lambda E, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(E, V, N)$.

Mit $\lambda = 1 + \epsilon, \epsilon \ll 1 \Rightarrow (1 + \epsilon) S(E, V, N) = S((1 + \epsilon)E, (1 + \epsilon)V, (1 + \epsilon)N)$

$$\Rightarrow S + \epsilon S = S + \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V, N} \epsilon E + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E, N} \epsilon V + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E, V} \epsilon N$$

$$\Rightarrow \text{in 1. Ordnung } S = \frac{E}{T} + \frac{pV}{T} - \frac{\mu N}{T} \Rightarrow \underline{E = TS - pV + \mu N} \quad \text{Euler-Gleichung}$$

mit $Q = E - TS - \mu N = -pV \Rightarrow \underline{pV = \ln_B T \log Z_{\text{Gross}}}$ Zustandsgleichung

Ausserdem $dE = TdS + SdT - pdV - Vdp + \mu dN + Nd\mu \xrightarrow{dE = TdS - pdV + \mu dN} \underline{SdT - Vdp + Nd\mu = 0}$
Gibbs-Duhem-Relation