

9.1.2006

Als Bsp.: Äquivalenz kanonischer und mikrokanonischer Entropie

Umschreiben der Zustandssumme (10.66) mittels $D(E) = \text{Zahl der Zustände zur Energie } E$.

$$Z_N = \sum_n e^{-\beta E_n} = \sum_E D(E) e^{-\beta E} \quad \left(\text{bzw. } Z_N = \int dE D(E) e^{-\beta E} \right)$$

Weil alle Werte werden "scharf" im TD Limes, also auch Energie (genauer: s.u.) \Rightarrow Verteilung $D(E)e^{-\beta E}$ hat scharfes Maximum bei $U = \langle H \rangle$, also auch $\ln D(E)e^{-\beta E}$

$$\begin{aligned} \Rightarrow 0 &\stackrel{!}{=} \left. \frac{\partial}{\partial E} \ln D(E) e^{-\beta E} \right|_{E=U} \\ &= \left. \frac{\partial}{\partial E} \left(\underbrace{\ln D(E)}_{=S(E)/k_B \text{ (10.59)}} - \beta E \right) \right|_{E=U} \\ &= \frac{1}{k_B} \underbrace{\frac{\partial S(E)}{\partial E}}_{=1/T(E) \text{ (mikro-kan.)}} - \frac{1}{k_B T} \end{aligned} \quad (10.71)$$

Also: kanonische Temperatur = mikrokanonische Temperatur (hatten wir quasi schon rein-gesteckt)

Entwicklung um Maximum U

$$\begin{aligned} \ln D(E) e^{-\beta E} &= \ln D(E) - \beta E \\ &= \ln(D(U) e^{-\beta U}) + \frac{1}{2} (E - U)^2 \left. \frac{\partial^2}{\partial E^2} \ln D(E) \right|_{E=U} + O((E - U)^3) \end{aligned}$$

Zweiter Summand

$$\begin{aligned} \frac{1}{k_B} \left. \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{\partial}{\partial E} k_B \ln D(E) \right) \right|_{E=U} &= \left. \frac{1}{k_B} \frac{\partial}{\partial E} \frac{1}{T(E)} \right|_{E=U} \\ &\stackrel{(10.71)}{=} - \frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial T}{\partial U} \\ &= - \frac{1}{k_B T^2} / \frac{\partial U}{\partial T} \stackrel{(\text{Def. } N_{CV})}{=} - \frac{1}{k_B T^2 N_{CV}} \end{aligned}$$

In Entwicklung eingesetzt:

$$\begin{aligned} D(E) e^{-\beta E} &= D(U) e^{-\beta U} \exp \left[- \frac{(E - U)^2}{k_B T^2 N_{CV}} \right] \\ \Rightarrow Z_N &= D(U) e^{-\beta U} \int dE \exp \left[- \frac{(E - U)^2}{2 k_B T^2 N_{CV}} \right] \end{aligned}$$

(Übergang zu Integral, Integrationsgrenzen $\pm\infty$ da $e^{-(E-U)^2} \rightarrow 0$). Mit $\int dx e^{-ax^2} = \sqrt{\pi/a}$:

$$Z_N = D(U) e^{-\beta U} \sqrt{2\pi k_B T^2 N_{CV}}$$

Freie Energie

$$F \stackrel{(10.67)}{=} - \frac{1}{\beta} \ln Z_N = U - \frac{1}{\beta} \ln D(U) - \frac{1}{2\beta} \ln 2\pi k_B T^2 N_{CV}$$

Da $U \sim N$ und $k_B \ln D(U) = S(U) \sim N$: letzter Term für $N \rightarrow \infty$ vernachlässigbar

$$\Rightarrow F = U - TS(U)$$

Vergleich mit $F = U - TS^{(kan)}$: Tatsächlich mikrokanonische und kanonische Entropie gleich für $N \rightarrow \infty$ falls im mikrokanonischen Ensemble $U = \langle H \rangle_{\text{kanonisch}}$

[AKTIVATOR]

Zeigen sie den Gleichverteilungssatz $\langle \pi_i \frac{\partial H}{\partial \pi_j} \rangle = \delta_{i,j} k_B T$ im kanonischen Ensemble

10.7 Klassisches ideales Gas

Zustandssumme für N wechselwirkende Teilchen: meistens unmöglich auszurechnen
Nur für wechselwirkungsfreie Systeme + wenige einfache Modellsysteme (wie ideales Gas klass/QM)

\Rightarrow Störungs/Näherungsverfahren mit WW-freien Modellen als Ausgangs/Bezugssystem

klassisches monoatomares Gas

N strukturlose WW-freie Teilchen gleicher Masse m im Gefäß G (Volumen V)

Wände totalreflektierend (Energie bleibt erhaltend)

$$H = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^{3N} p_i^2 \quad (10.72)$$

+ Einschränkung der Ortsvariablen auf G

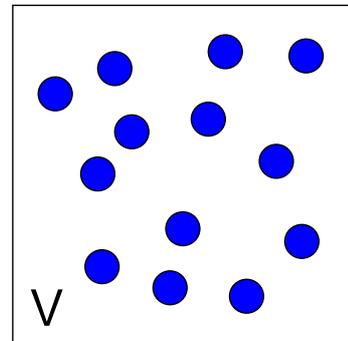
\Rightarrow Phasenraum $\Gamma = \underbrace{G \times \dots \times G}_{N \text{ mal}} \times \Gamma_p$ ($\Gamma_p =$ Impulsraum)

mikrokanonische Behandlung:

H hängt nur von p_i ab

\Rightarrow Energieschale betrifft nur Impulsraum Γ_p

$\Rightarrow H \leq U$ -Fläche = $3N$ -dim Kugel in Γ_p mit Radius $R = \sqrt{2mU}$



$$\begin{aligned} \Omega^*(U) &\stackrel{\text{Def.}}{=} \int_{0 \leq H \leq U} \frac{\prod dp_i \prod dq_i}{h^{3N}} \\ &= \left(\frac{V}{h^3}\right)^N \int_{\text{Kugel}} \prod dp_i \\ &= \left(\frac{V}{h^3}\right)^N \frac{F_{3N}^E}{3N} R^{3N} = \left(\frac{V}{h^3}\right)^N \frac{F_{3N}^E}{3N} (2mU)^{3N/2} \end{aligned} \quad (10.73)$$

Oberfläche der d -dim, Einheitskugel laut Übung für d gerade:

$$\begin{aligned} F_d^E &= \frac{2\pi^{d/2}}{(d/2 - 1)!} \\ \Rightarrow \Omega^*(U) &= \left(\frac{V}{h^3}\right)^N \frac{2\pi^{3N/2}}{3N(3N/2 - 1)!} (2mU)^{3N/2} \\ &= \left(\frac{V}{h^3}\right)^N \frac{(2\pi mU)^{3N/2}}{(3N/2)!} \end{aligned}$$

⇒ Entropie (mit Stirling $\ln n! \approx n(\ln n - 1) = n(\ln(n/e))$)

$$\begin{aligned} S &\stackrel{(10.58)}{=} k_B \ln \Omega^*(U) \\ &= k_B \ln \left(\frac{V^{2/3}}{h^2} \right)^{3N/2} (2\pi m U)^{3N/2} - \frac{3N}{2} (\ln 3N/2e) \\ &= k_B \frac{3N}{2} \ln \frac{4e\pi m V^{2/3} U}{3h^2 N} \end{aligned}$$

Übergang zum TD Limes mit spezifischen Größen $s' = S/N$, $v' = V/n$, $u' = U/N$

$$s' = k_B \frac{3}{2} \ln \frac{4e\pi m v'^{2/3} N^{2/3} u' N}{3h^2 N} = k_B \frac{3}{2} \ln \frac{4e\pi m}{3h^2} v'^{2/3} u' N^{2/3}$$

Für $N \rightarrow \infty$ gilt $s' \rightarrow \infty \Rightarrow$ FALSCH!

⇒ Dilemma der stat. Physik um 1900

⇒ semiklassische Statistik: Teilchen sind ununterscheidbar Es ist egal ob Teilchen 1 in Zustand $(\underline{q}_1, \underline{p}_1)$ und Teilchen 2 in Zustand $(\underline{q}_2, \underline{p}_2)$ oder umgekehrt

⇒ die $N!$ Mehrfachzählungen müssen herausgerechnet werden

⇒ neue Spurdefinition (für ununterscheidbare Teilchen):

$$\text{Sp } f = \frac{1}{N!} \int \frac{\prod dp_i \prod dq_i}{h^{3N}} f(\underline{\pi}) \quad (10.74)$$

⇒ Faktor $1/N!$ bei $\Omega^*(U) \Rightarrow$

$$\begin{aligned} s' &= k_B \frac{3}{2} \ln \frac{4e\pi m}{3h^2} v'^{2/3} u' N^{2/3} - \frac{k_B}{N} \underbrace{\ln N!}_{N(\ln N/e)} \\ &= k_B \frac{3}{2} \ln \frac{4e^{5/3}\pi m}{3h^2} v'^{2/3} u' \end{aligned} \quad (10.75)$$

(unabhängig von N wie gewünscht!)

Anmerkung: Mit $N_{\text{mol}} = N N_a$, $N_a = 6,023 \times 10^{23}$ Teilchen/mol, $R = k_B N_a$ und $c_V = 1.5R \rightarrow$ Ergebnis wie in TD.

kanonische Behandlung: (Zustandssumme zerfällt in N gleiche Faktoren)

$$\begin{aligned} Z_N &= \text{Sp } e^{-\beta H} \\ &= \underbrace{\frac{1}{N!}}_{\approx 1/(N/e)^N} \left(\frac{V}{h^3} \right)^N \underbrace{\int \prod dp_i \exp \left[-\frac{\beta}{2m} \sum_i p_i^2 \right]}_{\int dx \exp(-ax^2) = \sqrt{\pi/a}} \\ &= \left(\frac{e V}{h^3 N} \right)^N (2\pi m k_B T)^{3N/2} \end{aligned}$$

⇒ spezifische freie Energie

$$f' = F/N = -\frac{k_B T}{N} \ln Z_N = -k_B T \ln \left(\frac{e}{h^3} (2\pi m k_B)^{3/2} v' T^{3/2} \right)$$

Anmerkungen zum Modell:

- Interne Struktur der Teilchen: Anregungsenergien groß \Rightarrow (bei Zimmertemperatur) Anregungswahrscheinlichkeit sehr klein \Rightarrow vernachlässigbar

- Falls Moleküle \Rightarrow Rotationsenergien Größenordnung Translationsenergie (\sim Gleichverteilungssatz) \Rightarrow nicht vernachlässigbar \Rightarrow hier nur monoatomare Gase
- Reales Gas hat Wechselwirkungen $H = 1/2m \sum_i p_i^2 + \sum_{i < j} V(\underline{r}_i - \underline{r}_j)$, weil:
 1. ideales Gas widerspricht Nernstschen Theorem
 2. Ohne WW kein Energieaustausch \Rightarrow jedes Teilchen behält Energie \Rightarrow System nicht ergodisch
(dafür würde aber auch infinitesimale WW oder Stöße von harten Kugeln ausreichen \Rightarrow taucht nicht in H auf)