

Im thermodyn. Limes dürfen wir wegen
den immer kleiner werdenden relativen
Schwankungen $\bar{N} = N$, $S_g = S$ etc setzen.

Für das ideale Gas bekommen wir dann
mittels (*), (**), Seite 58

$$N = - \left(\frac{\partial \phi}{\partial \mu} \right)_{V, T} = kT \frac{V}{\lambda^3} \left(\frac{\partial z}{\partial \mu} \right)_T$$

$$= kT \frac{V}{\lambda^3} \beta z = \frac{V}{\lambda^3} z$$

$$pV = -V \left(\frac{\partial \phi}{\partial V} \right)_{\mu, T} = -\phi = kT \frac{V}{\lambda^3} z$$

$$= NkT \quad (*)$$

(thermische Zustandsgleichung).

$$S = - \left(\frac{\partial \phi}{\partial T} \right)_{V, \mu} = +k \frac{V}{\lambda^3} z + kTVz \left(-3 \frac{1}{\lambda^4} \frac{\partial \lambda}{\partial T} \right)$$

$$+ kT \frac{V}{\lambda^3} \frac{\partial z}{\partial T}$$

$$= +k \frac{V}{\lambda^3} z - 3kTVz \frac{1}{\lambda^4} \left(-\frac{1}{2} \frac{h \cdot 2\pi m k}{(2\pi m kT)^{3/2}} \right)$$

$$+ kT \frac{V}{\lambda^3} z \mu \left(-\frac{1}{kT^2} \right)$$

$$= +k \frac{V}{\lambda^3} z + \frac{3}{2} kVz \frac{1}{\lambda^4} \lambda - \frac{V}{\lambda^3} z \mu \frac{1}{T}$$

$$= \frac{5}{2} k \left(\frac{V}{\lambda^3} z \right) - \left(\frac{V}{\lambda^3} z \right) \frac{\mu}{T} = kN \left(\frac{5}{2} - \frac{\mu}{kT} \right) \quad (**)$$

$$= S(N, \mu, T).$$

Für das chemische Potential findet man
(→ Übung)

$$\mu = -kT \ln \frac{V/N}{\lambda^3}$$

Sodass

$$S = kN \left(\frac{5}{2} + \ln \frac{V/N}{\lambda^3} \right) = S(N, V, T) \quad (*)$$

Mit (*) von Seite 56,

$$\phi = E - TS - \mu N$$

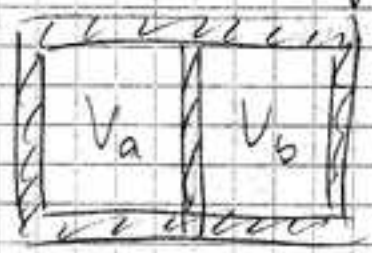
$$\Rightarrow E = \phi + TS + \mu N$$

(*, **) Seite 57
=>

$$E = -NkT + kNT \left(\frac{5}{2} - \frac{\mu}{kT} \right) + \mu N$$
$$= \frac{3}{2} NkT$$

(Maxwell'sche Zustandsgleichung).

Mischentropie



N_a Teilchen mit jeweils der Masse m_a in V_a
 N_b Teilchen ...

Außerdem sei

$$T_a = T_b = T$$
$$P_a = P_b = P$$

Annahme, es handelt sich um ideale Gase,

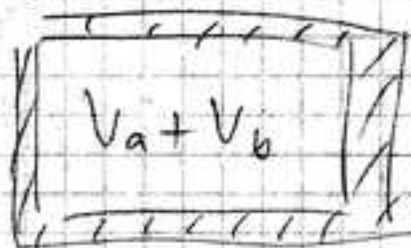
$$V_a P = N_a kT, \quad V_b P = N_b kT \quad 61$$

$$\Rightarrow \frac{N_a}{V_a} = \frac{N_b}{V_b} = \frac{N_a + N_b}{V_a + V_b} \quad (*)$$

(*) S. 60

$$\Rightarrow S = S_a + S_b = k \left(N_a \left(\frac{5}{2} + \ln \frac{V_a}{N_a \lambda_a^3} \right) + N_b \left(\frac{5}{2} + \ln \frac{V_b}{N_b \lambda_b^3} \right) \right),$$

therm. Wellenlängen $\lambda_{a,b} = h (2\pi m_{a,b} kT)^{-1/2}$



Nach dem Herausnehmen der Trennwand durchmischen sich die unterschiedlichen

Teilchen und können jeweils das gesamte Volumen $V_a + V_b$ einnehmen \rightarrow

$$S' = k \left(N_a \left(\frac{5}{2} + \ln \frac{V_a + V_b}{N_a \lambda_a^3} \right) + N_b \left(\frac{5}{2} + \ln \frac{V_a + V_b}{N_b \lambda_b^3} \right) \right) \quad (**)$$

$$S' - S = k N_a \left(\ln \frac{V_a + V_b}{N_a \lambda_a^3} - \ln \frac{V_a}{N_a \lambda_a^3} \right)$$

$$+ k N_b \left(\ln \frac{V_a + V_b}{N_b \lambda_b^3} - \ln \frac{V_b}{N_b \lambda_b^3} \right)$$

$$= k \left(N_a \ln \frac{V_a + V_b}{V_a} + N_b \ln \frac{V_a + V_b}{V_b} \right)$$

$$= k \ln \left[\left(\frac{V_a + V_b}{V_a} \right)^{N_a} \cdot \left(\frac{V_a + V_b}{V_b} \right)^{N_b} \right]$$

(*)

$$\frac{N_a + N_b}{N_a}$$

$$\frac{N_a + N_b}{N_b}$$

$$= k \ln \frac{(N_a + N_b)^{N_a + N_b}}{N_a^{N_a} N_b^{N_b}} > 0. \quad 62$$

Wenn z.B. $N_a = N_b$, $N_{\text{ges}} = N_a + N_b = 2N_a$

$$\Rightarrow S' - S = k \ln \frac{(2N_a)^{2N_a}}{N_a^{2N_a}} = k \ln 2^{2N_a}$$

$$= 2kN_a \ln 2 = kN_{\text{ges}} \ln 2.$$

Sind hingegen die Gase gleichartig, die Teilchen a und b also ununterscheidbar, so hat man anstatt (**), Seite 61

$$S'_{\text{identisch}} = k(N_a + N_b) \left(\frac{5}{2} + \ln \frac{V_a + V_b}{(N_a + N_b)^{1/3}} \right)$$

\uparrow
 $m_a = m_b$

$$\Rightarrow S'_{\text{identisch}} - S = 0.$$

Ohne den Faktor $N!$ in $d\Gamma$ des Zustandsintegrals wäre es auch bei identischen Teilchen zu einer endlichen Mischungsentropie (Gibb'sches Paradoxon).

II. Ideale Quantensysteme

Wir haben im vorausgegangenen Kapitel die notwendigen Methoden entwickelt, um nun konkrete Systeme im Rahmen der statistischen Physik zu analysieren.

Wir beginnen mit der statistischen Beschreibung nicht-wechselwirkender Teilchen auf quantenmechanischem Niveau.

Hamilton-Operator
$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\hat{p}_i^2}{2m},$$

d.h. N Teilchen der Masse m .

Das Volumen sei $V = L^3$

\Rightarrow Eigenfunktionen bei Annahme periodischer Randbedingungen:

$$\varphi_{\vec{p}}(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \vec{p} \rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{p} \cdot \vec{r} / \hbar}$$

$$\vec{p} = \frac{2\pi\hbar}{L} (v_1, v_2, v_3), \quad v_{1,2,3} = 0, \pm 1, \dots$$

Die Gesamtenergie ist die Summe der Einpartikelenergien

$$E_{\vec{p}} = \frac{p^2}{2m}.$$

Wir lassen nun auch Spin zu.

Sei s der Einpartikelspin (z.B. $\frac{1}{2}$ bei Elektronen),

Dann gibt es $2s+1$ mögliche Werte für die Projektion entlang, z.B., z

$$m_s = -s, -s+1, \dots, s$$

Abkürzende Schreibweise

$$|p\rangle = |\vec{p}\rangle |m_s\rangle$$

Einen beliebigen N -Teilchenzustand können wir in Produktzuständen $|p_1\rangle |p_2\rangle \dots |p_N\rangle$ entwickeln.

bedeutet: Teilchen 2 ist in Zustand p_2

Handelt es sich um unterscheidbare Teilchen, muß der Gesamt- N -Teilchenzustand symmetrisch (Bosonen) oder antisymmetrisch (Fermionen) sein

$$|p_1 p_2 \dots p_N\rangle = \mathcal{N} \sum_P (\pm 1)^P \hat{P} |p_1\rangle |p_2\rangle \dots |p_N\rangle \quad (*)$$

Summe über alle Permutationen

$(+1)^P$ für Bosonen (ganzzahliger Spin)

$(-1)^P$ für Fermionen (halbzahligen Spin).

Permutation ist ungerade, wenn sie durch eine ungerade Anzahl von Zweierpermutationen dargestellt werden kann, ansonsten gerade Permutation.

Beispiel: $|A\rangle |B\rangle |C\rangle = ABC$

$$\hat{P}_{1\leftrightarrow 2} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 1 & 3 \end{pmatrix}, \quad \hat{P}_{1\leftrightarrow 3} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 2 & 1 \end{pmatrix}$$

etc.

6 Möglichkeiten der Anordnung

				$(\pm 1)^P$
ABC	$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 2 & 3 \end{pmatrix}$	$\hat{1}$	0	1
ACB	$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 3 & 2 \end{pmatrix}$	$\hat{P}_{2\leftrightarrow 3}$	1	± 1
BAC	$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 1 & 3 \end{pmatrix}$	$\hat{P}_{1\leftrightarrow 2}$	1	± 1
CBA	$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 2 & 1 \end{pmatrix}$	$\hat{P}_{1\leftrightarrow 3}$	1	± 1
CAB	$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 3 & 1 \end{pmatrix}$	$\hat{P}_{2\leftrightarrow 3} \hat{P}_{1\leftrightarrow 3}$	2	1
BCA	$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 1 & 2 \end{pmatrix}$	$\hat{P}_{2\leftrightarrow 3} \hat{P}_{1\leftrightarrow 2}$	2	1
		\hat{P}	P	in (*), Seite 65

n_p gebe an, wieviele Teilchen im Zustand p sind (Besetzungszahlen)

Bei Fermionen: $n_p = 0, 1$ (Pauli-Verbot)

Bei Bosonen $n_p = 0, 1, 2, 3 \dots$

Normierungsfaktor N :

Für Fermionen: $N = \frac{1}{\sqrt{N!}}$

Für Bosonen: $N = \frac{1}{\sqrt{N! n_{p_1}! \dots n_{p_N}!}}$