

# Übungen zur Thermodynamik

8. Blatt 8. Juni. 2005

Abgabe 15. 6. Postfach neben dem Raum 1.4.16

## Zustandsintegrale für reale Gas und deren thermodynamischen Potentiale F & G

19. Die allgemeine Formel für das Zustandsintegral eines realen Gases aus  $N$  Teilchen derselben Sorte im Volumen  $V$  und  $\beta = 1/k_B T$  ist

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d^3 x_1 \dots d^3 x_N d^3 p_1 \dots d^3 p_N \exp(-\beta H(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N; \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)) , (*)$$

wobei die Hamiltonfunktion mit Impuls  $\mathbf{p}$  und Wechselwirkungspotential zwischen den Teilchen  $\mathcal{V}$  ist

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \mathcal{V}(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) .$$

Die Ortsintegration über das BOLTZMANNgewicht  $\exp(-\beta H)$  ist wegen der Potentiale technisch kaum durchzuführen, während die Impulsintegration keine Probleme bereitet. Beschränkt man sich nur darauf, dann erhält man ohne potentielle Wechselwirkung  $\mathcal{V} = 0$  die freie Energie eines idealen Gases mit  $F = -k_B T \ln Z(T, V, N)$ . Man kann aber formelle Umformungen machen.

Die Frage ist z.B., wie sieht die Zustandssumme oder das Zustandsintegral  $Z$  für das GIBBSsche Potential  $G(T, p, N) = -k_B T \ln Z(T, p, N)$  aus?

(a) Prüfen Sie den folgenden Ansatz für die "GIBBSsche" Zustandssumme

$$Z(T, p, N) = \int_0^V dV Z(T, V, N) \cdot \exp(-pV/(k_B T)) \quad (**)$$

für das ideale Gas nach, für das sich die Integrationen ausführen lassen.

(b) Begründen Sie allgemein mit Hilfe der Sattelpunktsnäherung, d.h. mit  $Z(T, V, N) = \exp(\ln Z(T, V, N)) = \exp(-F(T, V, N)/(k_B T))$  die Formel (\*\*). Mit dieser Näherung für das Integral (\*\*) gewinnt man nämlich Formeln, die den LEGENDREtransformationen zwischen den thermodynamischen Potentialen gleichen, d.h. hier  $G = F + p \cdot V$ .

*Hinweis: Es handelt sich bei dieser Sattelpunktsintegration nicht um einen technischen Trick. Die mit den Zustandssummen definierten thermodynamischen Potentiale unterscheiden sich für kleine Systeme, z.B. für Systeme mit kleiner Teilchenzahl  $N$ . Für große Systeme gelten aber die vorher abgeleiteten Beziehungen zwischen den thermodynamischen Potentialen. Auch die STIRLINGformel  $N! = \sqrt{2\pi N}(N/e)^N$  kann mit der Sattelpunktsintegration ausgerechnet werden. Versuchen Sie dies, um sich mit dieser Methode vertraut zu machen.*

## Gas "harter Intervalle"

20. Studieren Sie die beigegefügte Literatur<sup>(\*)</sup>, um für ein fiktives eindimensionales Gas die "Zustandssumme" berechnen zu können. Das Zustandsintegral (\*) läßt sich nämlich berechnen, falls es nur eindimensionale Integrale sind und das Potential unendlich abstoßend auf einem

---

(\*) "A Simple Method for Treating the Statistical Mechanics of One-Dimensional Substances" by H. Takahashi, in "Mathematical Physics in One Dimension", E.H. Lieb und D.C. Mattis, Acad.Press, New York 1966

kurzen Abstand  $b$  ist. Man erhält damit für den Druck eine Form, die an die van der Waals Gleichung erinnert

$$p = \frac{N k_B T}{V - N b}, \quad (**)$$

wobei das Volumen  $V$  eigentlich wie der “Durchmesser”  $b$  der Partikel oder deren Hard-Core-Potential eigentlich eine Länge ist:  $V \equiv L$ .

Rechnen Sie die Zustandsgleichung für dieses eindimensionale Gas nach.

*Hinweis: Statt dem Zustandsintegral (\*) auf eindimensionale Integrale reduziert, verwendet man  $\int_0^L dL \exp(-pL/(k_B T)) Z(N, L, T) = Z(N, p, T)$ , so daß man direkt das Gibbsche Potential mit  $G(N, p, T) = -k_B T \ln Z(N, p, T)$  gewinnt und damit auch das Volumen  $L \equiv V = (\partial G / \partial p)_{T, N}$  und die Beziehung (\*\*). Dieser “Trick” ermöglicht hier die Berechnung des  $N$ -dimensionalen Integrals als Laplacetransformierte einer Faltung.*