

14.4. Zustandssumme & Zustandsintegral

a) Teilchen im Würfel: qm

$$\boxed{Z_1 = n_Q V = \frac{V}{\lambda_B^3} \quad \text{mit } n_Q = \frac{(2\pi m k_B T)^{3/2}}{(2\pi \hbar)^3}} \quad (14.33) (14.35)$$

b) Teilchen im Würfel: klassisch

$$\boxed{Z_1 = \int d^3q \int d^3p \frac{1}{\Omega^3} e^{-U(q,p)/k_B T}} \quad (14.39)$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{\Omega^3}$

$\Omega \dots$ Volumen für Zustand im Phasenraum
pro Freiheitsgrad (q_i, p_i)

• Berechnung von Z_1 & Ω :

(14.39) mit $U(q,p) = \frac{p^2}{2m}$ (freies Teilchen in V)

$$\begin{aligned} \rightarrow Z_1 &= \frac{1}{\Omega^3} \int d^3q \int_{-\infty}^{\infty} dp_x \int_{-\infty}^{\infty} dp_y \int_{-\infty}^{\infty} dp_z e^{-(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2mk_B T} \\ &= \frac{V}{\Omega^3} \left[\int_{-\infty}^{\infty} dp e^{-p^2/2mk_B T} \right]^3 \quad \text{mit } \int_{-\infty}^{\infty} dp e^{-p^2/2mk_B T} \\ &= \frac{V}{\Omega^3} \left[\sqrt{2mk_B T} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-j^2} dj \right]^3 \end{aligned}$$

$$\rightarrow \boxed{Z_1 = \frac{V}{\Omega^3} (2\pi m k_B T)^{3/2}} \quad (14.40)$$

Vgl. mit $Z_1(qm) = V \frac{(2\pi m k_B T)^{3/2}}{(2\pi \hbar)^3} \xrightarrow{(14.33)} \boxed{\Omega = 2\pi \hbar = h} \quad (14.41)$

• Zahl der Zustände im Phasenraum vol. $\Delta q \Delta p$ pro Freiheitsgrad.

$$\boxed{\frac{\Delta q \Delta p}{\Omega} = \frac{\Delta q \Delta p}{2\pi \hbar}} \quad (14.42)$$

• Klassische Betrachtg nur gültig: $\lambda_B^3 \ll V$

c) Zustandsintegral für viele Teilchen: klass. Grenzfall

• ν nicht wechselwirkende Teilchen im Vol. V

Zustand: $s(\nu) = (s_1, \dots, s_\nu)$ mit Energie $\varepsilon_{s_1} + \varepsilon_{s_2} + \dots + \varepsilon_{s_\nu}$

• Zustandssumme:

$$Z_\nu = \sum_{s_1} \sum_{s_2} \dots \sum_{s_\nu} e^{-(\varepsilon_{s_1} + \varepsilon_{s_2} + \dots + \varepsilon_{s_\nu})/k_B T}$$

ν Teilchen!

$$\stackrel{(14.28)}{=} \left(\sum_s e^{-\varepsilon_s/k_B T} \right)^\nu = Z_1^\nu \quad (14.43)$$

generiert alle Kombinationen $\varepsilon_{s_1} + \dots + \varepsilon_{s_\nu}$ (s. Kap. 14.3)

• Teilchen sind unterscheidbar! Konsequenz?

Kap: $\nu=3$, 3 Energien $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$, $f_i = e^{-\varepsilon_i/k_B T}$

$$\begin{aligned} \rightarrow Z_3 &= (f_1 + f_2 + f_3)^3 \\ &= f_1^3 + f_2^3 + f_3^3 + 3f_1(f_2^2 + f_3^2) + 3f_2(f_1^2 + f_3^2) + 3f_3 \dots \end{aligned}$$

$$= 6 f_1 f_2 f_3 \quad \leftarrow \text{Teilchenindex}$$

$$= f_1^{(1)} f_2^{(2)} f_3^{(3)} + f_1^{(2)} f_2^{(1)} f_3^{(3)} + \dots$$

$$6 = 3! = \nu! \quad \text{Permutation der Teilchen}$$

Aber: Teilchen unterscheidbar $\rightarrow f_1 f_2 f_3$ darf nur einmal vorkommen in Z_ν !

• stark verdünnte Gase: $\lambda_B \ll \left(\frac{V}{\nu}\right)^{1/3}$
mittlere Abstd der Teilchen

$\rightarrow$ alle Teilchen in verschiedenen Zuständen

$\rightarrow$ „korrigierte Boltzmannstatistik“

$$Z_\nu = \frac{1}{\nu!} Z_1^\nu = \int d^3q_1 \dots d^3q_\nu \int d^3p_1 \dots d^3p_\nu \underbrace{\frac{1}{\nu!} \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3\nu}} e^{-\frac{U(q_1, \dots, q_\nu, p_1, \dots, p_\nu)}{k_B T}}}_{\Omega^{\nu} \mathcal{G}(q_1, \dots, p_{3\nu}) Z_\nu} \quad (14.44)$$

korrigiert um
Unterschiedbar-
keit der Teilchen!

... Klassische ν -Teilchen-Zustandssumme

NB: $\nu!$ wichtig, damit S extensiv ist!

14.5 Das klassische ideale Gas

- ununterscheidbare, nicht wechselwirkende Teilchen in V

a) Zustandssumme:

$$Z_N = \frac{1}{N!} Z_1^N \stackrel{(14.32)}{=} \frac{V^N}{N! (2\pi\hbar)^{3N}} (2\pi m k_B T)^{3N/2} \quad (14.45)$$

$Z_1 = n_Q V$

- für freie Energie: $F \sim \ln Z_N = N \ln Z_1 - \ln N!$ (14.46)

Korrektur

mit Stirling: $\ln N! \approx (N + \frac{1}{2}) \ln N - N + \frac{1}{2} \ln 2\pi \approx N \ln N - N$ (14.47)

$N = 10^{23}$

$$\rightarrow \boxed{\ln Z_N = N \ln \left[\frac{V}{(2\pi\hbar)^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} \right] - N \ln N + N} \quad (14.48)$$

Z_1 $N \ln N$

b) Innere Energie

$$U \stackrel{(14.15)}{=} k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial T} \right)_{V,N} = k_B T^2 N \underbrace{\frac{\partial \ln T^{3/2}}{\partial T}}_{\frac{3}{2} \frac{1}{T^{1/2}} = \frac{3}{2} \frac{1}{T}}$$

$$= \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} N k_B T \quad \text{Avogadro'sche Konstante}$$

$$\rightarrow \boxed{U = \frac{3}{2} NRT} \quad (3.21)$$

c) Freie Energie & Zustandsgl.:

$$F = -k_B T \ln Z_N \stackrel{(14.48)}{=} -k_B T N \left[\underbrace{\ln \frac{V}{N \lambda_B^3}}_{\ln V - N \ln N} + 1 \right]$$

L^{-1}

$$\frac{R = k_B L}{N = \frac{V}{L}} \rightarrow \boxed{F = -NRT \left(\ln \frac{V}{N \lambda_B^3} + 1 \right)} \quad (14.49)$$

„Zahl der de Broglie-Zellen im Volumen V “

NK: F extensiv! $F \sim N!$ nur wegen $\ln N! \rightarrow \ln \frac{V}{N}$ intensiv

• ideale Gasgleichung:

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = NRT \frac{\partial}{\partial V} (\ln V) = \frac{NRT}{V} \rightarrow \boxed{pV = NRT} \quad (3.20)$$

d) Entropie

$$S = \frac{1}{T} (U - F) = NR \left(\frac{3}{2} + \ln \frac{V}{v \lambda_B^3} + 1 \right)$$

$$\rightarrow \boxed{S = NR \left(\ln \frac{n_Q}{n} + \frac{5}{2} \right)} \quad (14.50) \quad \dots \text{Sackur-Tetrode-Gleichung}$$

mit $n = \frac{N}{V} \dots$ Teilchendichte
 $n_Q = \frac{1}{\lambda_B^3} \sim T^{3/2}$

- Bem.:
- (i) $S \sim N \dots$ extensiv, nur wegen $\ln \frac{1}{n} = \ln \frac{V}{v}$, wegen $\ln(v!)$
 - (ii) $S \sim \frac{5}{2} NR$, wegen $\ln(v!)$
 - (iii) in Übereinstimmung mit (3.27)
 - (iv) gilt nicht für $T \rightarrow 0$, wegen $\frac{V}{v \lambda_B^3} \not\gg 1$

14.6 Der Gleichverteilungssatz

• Oft: Systemenergie = Zerlegung in Normalmoden

$$\boxed{U_S = \sum_{\alpha} \left[\frac{p_{\alpha}^2}{2m_{\alpha}} + \frac{m_{\alpha} \omega_{\alpha}^2}{2} q_{\alpha}^2 \right]} \quad (14.51)$$

$\dots$ harm. Oszillatoren für jede Mode α

$q_{\alpha} \dots$ generalis. Koord.

$p_{\alpha} \dots$ konjug. Impuls

Bsp: Phononen im Festk.

• Zustandssumme: $Z \sim \int e^{-U_S/k_B T}$

$$\begin{aligned} \rightarrow Z &= \prod_{\alpha} \int \frac{dq_{\alpha} dp_{\alpha}}{h} e^{-\left(\frac{p_{\alpha}^2}{2m_{\alpha}} + \frac{m_{\alpha} \omega_{\alpha}^2}{2} q_{\alpha}^2 \right) / k_B T} \\ &= \prod_{\alpha} \frac{1}{h} (2\pi m_{\alpha} k_B T)^{1/2} \left(\frac{2\pi k_B T}{m_{\alpha} \omega_{\alpha}^2} \right)^{1/2} \quad (14.52) \end{aligned}$$

- mittlere = innere Energie

mit $\ln Z = \sum_{\alpha} [\ln(aT)^{1/2} + \ln(bT^{1/2}) - \ln h]$

$$U = \langle U_s \rangle = k_B T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = \sum_{\alpha} \left(\frac{k_B T}{2} + \frac{k_B T}{2} \right) \quad (14.53)$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \ln(aT)^{1/2} \dots = \frac{1}{2T}$$

→ Gleichverteilungssatz:

"Jeder in der Systemenergie = Hamiltonian quadratisch vorkommende Freiheitsgrad nimmt im Mittel die Energie $\frac{k_B T}{2}$ an" (14.54)

Kein: (1) gilt nur bei genügend hoher Temp.
 ↔ Quantisierung der Energieniveaus vernachlässigbar
 [vgl. Kap. 3.2]

(2) $\text{O}_2 \text{ O} \quad U = (\underset{\substack{\uparrow \\ \text{Transl.}}}{3} + \underset{\substack{\uparrow \\ \text{Rot}}}{2} + 2) \frac{k_B T}{2} = \frac{7}{2} k_B T$

14.7 Der Satz von Liouville

a) Wahrscheinlichkeitsdichte im Phasen (T)-Raum

im Therm. GG: $\rho(q_1 \dots, q_{3v}, p_1 \dots p_{3v}) = \frac{1}{Z_v} \frac{1}{v!} \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3v}} e^{-U(q_1 \dots p_{3v}) / k_B T}$ (14.55)

jetzt $\rho(q, p, t) \dots$ im Nicht-GG! → allg. Aussage
 $q_1 \dots q_{3v} \quad p_1 \dots p_{3v}$