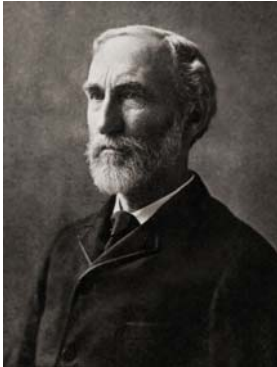


2. Statistische Physik im thermodynamischen Gleichgewicht (TDG)



Josiah Willard Gibbs
1839 -1903, New Haven

Postulat: Befindet sich ein (makroskopisches) System in Kontakt mit einem Wärmebad der Temperatur T , dann ist die Wahrscheinlichkeit es für $t \rightarrow \infty$ (TDG) in einem Mikrozustand mit der Energie E zu finden, gleich

$$w = \frac{1}{Z} \underbrace{\exp(-\beta E)}_{\text{Boltzmann-Faktor}} \quad \text{mit} \quad Z = \sum_{\text{Mikro-zustände}} \exp(-\beta E) \quad \text{und} \quad \beta := \frac{1}{T} \quad (1)$$

(Kanonische Verteilung).

Der Normierungsfaktor Z wird (kanonische) Zustandssumme oder Zustandsintegral genannt; die Boltzmann-Konstante ist gleich Eins gesetzt, $k_B = 1$. Also: Temperatur in Energieeinheiten; in der üblichen Notation wäre $\beta = 1/(k_B T)$.

Im Kontakt des Systems mit dem Wärmebad der Temperatur T ("kanonische Präparation") tauscht das System Energie mit dem Bad aus, aber der statistische Erwartungswert

$$\langle E \rangle = \sum w \cdot E_n =: U \quad (2)$$

bleibt konstant. Es findet kein Stoffaustausch statt. Der Erwartungswert $\langle E \rangle$ wird in der Thermodynamik als innere Energie U bezeichnet. Gleichung (2) ist also die statistische Interpretation der inneren Energie.

Ein weiterer wichtiger Erwartungswert jeder Wahrscheinlichkeitsverteilung ist die Entropie der Verteilung

$$S[w] := \left\langle \ln \left(\frac{1}{w} \right) \right\rangle \quad (3)$$

Im Fall der kanonischen Verteilung, ist (3) die statistische Entropie ($k_B = 1$) im TDG.

Mikrozustände quantenmechanisch:

E_n sind die Energieniveaus zum Hamilton-Operator \hat{H} des Systems.

Beachte, dass Zustände (Eigenfunktionen des Hamilton-Operators des Systems), keine Energieniveaus, gezählt werden. Das bedeutet, wenn das Energieniveau E_n $g(E_n)$ -fach entartet ist, gilt

$$Z(T, V) = \sum_n g(E_n) \exp(-\beta E_n) . \quad (4)$$

Nur wenn ein Grundzustand existiert, ist die Zustandssumme Z endlich; ein nicht nach unten begrenztes Energiespektrum ist unphysikalisch.

Mikrozustände klassisch:

E ist die in der Hamilton-Funktion $H(\underline{p}, \underline{r})$ über die Impulse und Koordinaten

$\underline{p} = \{\underline{p}_i\}, \underline{r} = \{\underline{r}_i\}, i = 1, 2, \dots, N$ der N Teilchen ausgedrückte Energie des Systems.

In Beispiel eines Gases aus N wechselwirkenden Teilchen, sind \underline{p}_i und \underline{r}_i die Impulse und Koordinaten der Gasatome

$$H(\underline{p}, \underline{r}) = \underbrace{\sum_{i=1}^N \frac{\underline{p}_i^2}{2m_i}}_{\text{ideales Gas}} + \underbrace{\sum_{i=1}^N U_{\text{ext}}(\underline{r}_i)}_{\text{ideales Gas im äußeren Feld}} + \underbrace{\sum_{i,k=1}^N U_{ik}(|\underline{r}_i - \underline{r}_k|)}_{\text{Paarwechselwirkung; Virialentwicklung}} + \dots$$

In der Hamilton'schen Mechanik wird ein Mikrozustand des Gases im $6N$ dimensionalen Phasen- oder Γ -Raum als Punkt veranschaulicht. Der Zustandsänderung entspricht die Bewegung des Phasenpunkts dieser entlang einer Bahnkurve gemäß

$$\dot{\underline{p}}_i = -\frac{\partial H}{\partial \underline{q}_i}, \quad \dot{\underline{q}}_i = \frac{\partial H}{\partial \underline{p}_i}.$$

Also ist nun

$$w = \frac{1}{Z} \exp(-\beta E) \rightarrow w = w(\underline{p}, \underline{r}) = \frac{1}{Z} e^{-\beta H(\underline{p}, \underline{r})}, \quad (5)$$

d.h., aus der Zustandssumme wird ein Zustandsintegral im Phasenraum (Γ -Raum)

$$Z = \sum_{\substack{\text{Mikro-} \\ \text{zustände}}} \exp(-\beta E) \rightarrow Z(T, V) = \int d\Gamma e^{-\beta H(\underline{p}, \underline{r})} = \int \frac{d\underline{p} \cdot d\underline{q}}{(2\pi\hbar)^{3N} \cdot N!} e^{-\beta H(\underline{p}, \underline{r})} \quad (6)$$

Die beiden Faktoren $(2\pi\hbar)^{3N} \cdot N!$ im Nenner sind quantenmechanischer Natur. Der Faktor $(2\pi\hbar)^{3N}$ berücksichtigt die Unschärferelation $\Delta p_x \Delta x \geq \hbar/2$. Anstelle eines Punktes nimmt ein Zustand im Phasenraum ein Volumen von $(2\pi\hbar)^{3N}$ ein. Der Faktor $N!$ ist die Anzahl der Permutationen der N quantenmechanisch ununterscheidbaren Teilchen, die keinen neuen Mikrozustand ergeben.

Fehlt der Faktor $1/N!$ im Zustandsintegral, so wächst die Entropie bei Vermischung identischer Teilchen, die sich in getrennten Volumina befinden, wenn die Wand zwischen ihnen entfernt wird (Gibbs'sches Paradoxon). Der Faktor sichert die Extensivität (Proportionalität zum Volumen) der thermodynamischen Größen Entropie, inneren Energie, freie Energie usw. Das zeigt sich bereits im Fall des idealen Gases. ÜBUNG

Unabhängig von der quantenmechanischen oder klassischen Definition der Mikrozustände gelten zwischen innerer Energie und Entropie Zustandssumme $Z(T, V)$ die Relationen

$$U = \langle E \rangle = \sum_n w_n E_n = \sum_{(\dots)} w(E) \cdot E = \frac{1}{Z} \sum_{(\dots)} e^{-\beta E} \cdot E = -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\sum_{(\dots)} e^{-\beta E} \right) = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \quad \text{also}$$

$$U = -\frac{\partial(\ln Z)}{\partial \beta} \quad (7)$$

bzw.

$$S[w] := \left\langle \ln \left(\frac{1}{w} \right) \right\rangle = -\sum_{(\dots)} w \cdot \ln w = \sum_{(\dots)} w \cdot (\ln Z + \beta E) = \ln Z + \beta \langle E \rangle$$

oder

$$S[w(E)] = \ln Z - \beta \frac{\partial(\ln Z)}{\partial \beta}. \quad (8)$$

Also können die (statistische) Entropie $S[w(E)]$ und die innere Energie $U = \langle E \rangle$ durch den Logarithmus der Zustandssumme ausgedrückt werden. Für die Größe $F := U - T \cdot S$ folgt

$$\underline{F(T, V) = -T \ln Z = -\frac{1}{\beta} \ln Z.} \quad (9)$$

Unter Verwendung von F ergibt sich für die (statistische) Entropie

$$S[w(E)] = \ln Z - \beta \frac{\partial(\ln Z)}{\partial \beta} = -\beta F - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} (-\beta F) = \beta^2 \frac{\partial F}{\partial \beta} \stackrel{\beta = \frac{1}{T}}{=} -\frac{\partial F}{\partial T} \quad (10)$$

Für den Druck erhalten wir

$$\begin{aligned} p &:= \left\langle -\frac{\partial E}{\partial V} \right\rangle = \sum_{(\dots)} w(E) \cdot \left(-\frac{\partial E}{\partial V} \right) = -\frac{1}{Z} \sum_{(\dots)} e^{-\beta E} \cdot \left(-\frac{\partial E}{\partial V} \right) = \\ &= \frac{1}{Z} \sum_{(\dots)} \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} (e^{-\beta E}) = \frac{1}{\beta} \frac{\partial(\ln Z)}{\partial V} \stackrel{\ln Z = \beta F}{=} -\frac{\partial F}{\partial V} \end{aligned} \quad (11)$$

In der Thermodynamik definiert die Relation $F := U - T \cdot S$ die freie Energie über die innere Energie, U , die Temperatur, T , und die thermodynamische Entropie, S . Aus der Gibbs'schen Fundamentalgleichung (I. und II. Hauptsatz der Thermodynamik, S und U Zustandsfunktionen)

$$dU = T dS - p dV \quad (\text{kein Teilchenaustausch, keine äußeren Felder, nur Volumenarbeit} - p dV)$$

folgt

$$dF = d(U - TS) = -S dT - p dV, \text{ also } S = -\frac{\partial F}{\partial T} \text{ und } p = -\frac{\partial F}{\partial V}$$

Fazit: Im kanonischen Ensemble ist Z (bzw. $\ln Z$) die zentrale Größe für den Übergang von der mikroskopischen zur makroskopischen Beschreibung.

→ Beispiel: harmonischer Oszillator.