

# Statistische Thermodynamik II

## Organisatorisches

- \* Skript: durch ILIAS
- \* Literatur: T. Fließbach, Statistische Physik, 6. Auflage [TF]
- \* Übungen:
  - durch ILIAS
  - Fragen stellen im Tutorium
  - Musterlösungen später durch ILIAS
- \* Ablauf: Vorlesung < Skript < Literatur
 

```

graph TD
  V[Vorlesung] --> S[Skript]
  S --> L[Literatur]
  S --> U[Übungen]
  S <--> L
  U --> P[Prüfung]
  
```
- \* Prüfung:
  - Anmeldung schon offen im KSL.

## 1. Einführung [TF 24-25]

Zustandssummen: Wir erinnern uns an die Definitionen der kanonischen und grosskanonischen Zustandssummen [STI, Kapitel 3.7]:

$$Z(T, V, N) = \sum_i e^{-\beta E_i(V, N)}, \quad \beta := \frac{1}{k_B T}$$

$$Y(T, V, \mu) = \sum_i e^{-\beta [E_i(V, N_i) - \mu N_i]}$$

Hier sind  $E_i(V, N)$  die Energien der Energie-Eigenzustände.

Die entsprechenden thermodynamischen Potentiale lauten

$$F(T, V, N) = -k_B T \ln Z(T, V, N),$$

$$J(T, V, \mu) = -k_B T \ln Y(T, V, \mu).$$

Aus den Differenzialen

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN$$

$$dJ = -SdT - pdV - Nd\mu$$

können andere Grössen hergeleitet werden, insbesondere

$$\begin{aligned} E &= F + TS \\ &= F - T \frac{\partial F}{\partial T} \stackrel{!}{=} -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{F}{T} \right) \\ &= k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z = k_B T^2 \frac{\sum_i e^{-\beta E_i} E_i \frac{\partial}{\partial T} (-\beta)}{Z} \\ &= \frac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} \stackrel{!}{=} \langle E \rangle. \end{aligned}$$

Kanonische Zustandssumme für ideales Gas:

Betrachte zuerst ein einziges nichtwechselwirkendes Teilchen ( $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m}$ ) im "periodischen Kasten" (ST I, Kap. 2.1).

Energie-Eigenzustände werden durch die möglichen Impulse numeriert:

$$\vec{p} = \frac{2\pi\hbar}{L} \vec{n}, \quad \vec{n} \in \mathbb{Z}^3, \quad V = L^3.$$

$$\Rightarrow Z(T, V, 1) = \sum_{\vec{n}} e^{-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}} = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \sum_{\vec{n}} \left(\frac{2\pi\hbar}{L}\right)^3 e^{-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}}$$

Hier können wir den "klassischen Limes" nehmen, indem wir die Summe durch ein Integral ersetzen:

$$\sum_{\vec{n}} \left(\frac{2\pi\hbar}{L}\right)^3 \rightarrow \int d^3\vec{p}$$

"Volumenelement" im Impulsraum

Es folgt

$$Z(T, V, 1) \approx \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty 4\pi p^2 dp e^{-\frac{p^2}{2mk_B T}} \quad (*)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \cdot 4\pi \cdot (2mk_B T)^{3/2} \int_0^\infty dx x^2 e^{-x^2} \\ & \quad \left( p = (2mk_B T)^{1/2} x \right) \quad \left[ -\frac{d}{da} \int_0^\infty dx e^{-ax^2} \Big|_{a=1} = \frac{\sqrt{\pi}}{4} \right] \end{aligned}$$

$$= V \cdot \left( \frac{2\pi mk_B T}{(2\pi\hbar)^2} \right)^{3/2}$$

$$= V \cdot \left( \frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} =: \frac{V}{\lambda^3}$$

$$\lambda = \hbar \sqrt{\frac{2\pi}{mk_B T}} = \text{"thermische Wellenlänge"}$$

Physikalisch: hohe Temperatur  $\Rightarrow$  grosser Impuls  $\Rightarrow$  kleines  $\lambda$ .

Folglich verallgemeinern wir die Rechnung auf  $N$  Teilchen:

$$\Rightarrow Z(T, V, N) \approx \frac{1}{N!} \prod_{k=1}^N \frac{\int d^3\vec{p}_k \int d^3\vec{p}_k}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\beta \sum_k \frac{\vec{p}_k^2}{2m}}$$

$$\begin{aligned} & \left( \text{ST I / Kap. 2.1} \right) \\ &= \frac{1}{N!} \left( \frac{V}{\lambda^3} \right)^N \end{aligned}$$

Das Ergebnis wird genauer auf Seite 4 analysiert.



Wenn wir das Integrand in (\*) durch  $Z$  dividieren, und  $\vec{p}$  durch  $m\vec{v}$  ersetzen, ergibt sich die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung:

$$f(v) = \frac{1}{(2\pi mk_B T)^{3/2}} \cdot 4\pi m^3 v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}$$

Daraus kann die typische Geschwindigkeit der Moleküle in der Luft hergeleitet werden  $\Rightarrow$  Aufgabe 1 auf Übungsblatt 1.

Gleichverteilungssatz:

Wir verallgemeinern die Betrachtung auf ein System, in dem mehrere Arten von verallgemeinerten Impulsen auftauchen können (vgl. Mechanik II), und auch ein Potential vorhanden ist, solange dieses quadratisch ist (vgl. harmonischer Oszillator).

Im klassischen Limes gilt folglich

$$\begin{aligned} \left\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\rangle &:= \frac{1}{Z} \cdot \frac{1}{N!} \prod_{k=1}^N \frac{\int d^3 r_k \int d^3 p_k}{(2\pi\hbar)^3} \underbrace{\left( p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \right) e^{-\beta H}}_{(-k_B T) p_i \frac{\partial}{\partial p_i} e^{-\beta H}} \\ &= \frac{\partial}{\partial p_i} \left[ (-k_B T) p_i e^{-\beta H} \right] + k_B T e^{-\beta H} \end{aligned}$$

Das vollständige Differenzial führt zu Randtermen, die bei  $\lim_{p_i \rightarrow \pm\infty} H = \infty$  verschwinden. So erhalten wir

$$\left\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\rangle = \frac{1}{Z} \cdot k_B T \cdot Z = k_B T = \left\langle r_i \frac{\partial H}{\partial r_i} \right\rangle.$$

Sei  $H \supset \frac{p_i^2}{2m} + \frac{m\omega^2 r_i^2}{2} \Rightarrow p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} = \frac{p_i^2}{m}, r_i \frac{\partial H}{\partial r_i} = m\omega^2 r_i^2$

Dies ergibt

$$\left\langle \frac{p_i^2}{2m} \right\rangle = \left\langle \frac{m\omega^2 r_i^2}{2} \right\rangle = \frac{k_B T}{2}.$$

Fazit: jede „quadratische“ Variable liefert den Beitrag  $\frac{k_B T}{2}$  zur mittleren Energie.

Beispiel: zweiatomiges ideales Gas: (z.B. N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>)

Wenn die Bestandteile frei wären, hätten wir 3+3=6 Freiheitsgrade. Im gebundenen Zustand sehen die Bewegungsarten anders aus:

- \* Translationsbewegung des Schwerpunkts  $\Rightarrow 3$
- \* Rotationen in zwei Richtungen (z.B.  $\theta, \varphi$  in Kugelkoordinaten)  $\Rightarrow 2$
- \* Vibrationen, wie beim harmonischen Oszillator. Hier gibt es sowohl kinetische als auch potentielle Energie  $\Rightarrow 2$ .

So finden wir

$$E(T, V, N) \approx N \cdot 7 \cdot \frac{k_B T}{2},$$

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} \approx \frac{7 k_B N}{2},$$

was tatsächlich eine relativ gute Näherung ist. Quantenkorrekturen werden auf Übungsblatt 2 analysiert.

Grosskanonische Zustandssumme für ideales Gas:

Wir verallgemeinern die Betrachtung aus Seite 2, und gehen ein wenig weiter mit dem Ergebnis. Aus Seite 1:

$$Y(T, V, \mu) = \sum_N Z(T, V, N) e^{\beta \mu N}$$

$$\approx \sum_N \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^N e^{\beta \mu N}$$

Seite 2

$$\stackrel{\approx}{=} \exp\left(\frac{Ve^{\beta \mu}}{\lambda^3}\right)$$

$Z(T, V, 0) = 1$   
(Vakuumzustand)

$$\Rightarrow J = -k_B T \ln Y \approx -\frac{k_B T V e^{\frac{\mu}{k_B T}}}{\lambda^3}, \quad \lambda = h \sqrt{\frac{2\pi}{m k_B T}}$$

Aus  $dJ = -SdT - p dV - Nd\mu$  folgt

$$N = -\frac{\partial J}{\partial \mu} = \frac{V e^{\frac{\mu}{k_B T}}}{\lambda^3} \stackrel{!}{=} -\frac{J}{k_B T}$$

$$p = -\frac{\partial J}{\partial V} = \frac{k_B T e^{\frac{\mu}{k_B T}}}{\lambda^3} \stackrel{!}{=} \frac{k_B T}{V} \cdot N \stackrel{!}{=} -\frac{J}{V}$$

$$\Leftrightarrow pV = k_B T N,$$

d.h. wir finden die Zustandsgleichung des idealen Gases wieder.

$$S = -\frac{\partial J}{\partial T} = -\frac{5}{2} \frac{J}{T} + \frac{M}{k_B T^2} J$$

aus  $\frac{T}{\lambda^3} \propto T^{5/2}$

aus der inneren Ableitung von  $M/k_B T$

Mit  $J = -pV$ ,  $E = TS - pV + \mu N$  folgt

$$E = -\frac{5}{2} J + \frac{M}{k_B T} J + J + \mu N$$

$$\stackrel{\approx}{=} \frac{3}{2} k_B T N - \cancel{\mu N} + \cancel{\mu N},$$

$J = -k_B T N$

d.h. auch die Energie ist richtig (für den einatomigen Fall).

Wenn es Wechselwirkungen gibt, werden die Ergebnisse entsprechend korrigiert. Die grosskanonische Zustandssumme ist gut geeignet, um die Korrekturen zu bestimmen, wie wir im nächsten Kapitel auch tun werden.