Moderne theoretische Physik IIIa
Statistische Physik

KIT WS 20/21 Th. Schwetz-Mangold

VO 3 - Fundamentalpostulat
Zustandssumme des idealen Gases

Statistische Physik - Grundlagen

- Mikro- u. Makrozustand
- Fundamentalpostulat
- Zustandssumme d. idealen Gases

Mikrozustand: vollst. mikroskopische Beschreibung eines Systems

⇒ Hamilton-Operator $\hat{H}$ für die mikroskopischen Freiheitsgrade

betrachte abgeschlossenes Syst. mit **zeit-unabhängigen** $\hat{H}$ →

Mikrozust. sind Eigenzust. von $\hat{H}$

$$\hat{H}\,|\Psi_r\rangle = E_r\,|\Psi_r\rangle$$ mit Energie EW E_r

stationäre Zustände

Bsp 1: nicht-wechselwirkende Teilchen in Box mit $V = L_1 L_2 L_3$

innerhalb d. Box: freie Teilchen:

$$\hat{H}^{(1)} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2 \Delta}{2m}$$

↑ 1-Teilchen Hamilton-Op.

↳ Ortsdarst. d. Wellenfkt.

$$\Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi = E\psi \quad \text{für} \quad 0 \le x_i \le L_i, \quad i = 1,2,3$$

RB.: $\psi = 0$ am Rand

Lsg.: $$\psi_{\vec{n}}(\vec{x}) = \sqrt{\frac{8}{V}} \prod_{i=1}^{3} \sin\left(\frac{n_i \pi x_i}{L_i}\right)$$

$$E_{\vec{n}} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m}\left[\left(\frac{n_1}{L_1}\right)^2 + \left(\frac{n_2}{L_2}\right)^2 + \left(\frac{n_3}{L_3}\right)^2\right]$$

$(n_i) \in \mathbb{N}$

1-Teilchen Wellenfkt.

für jedes Teilchen: 3 Quantenzahlen

$\Rightarrow$ 3N Zahlen charakterisieren den Mikrozust. vollständig

Bsp. 2: N Spin-$\frac{1}{2}$ Teilchen $\quad s_z = \pm 1$

Mikrozust.: $(s_{z_1}, s_{z_2}, \ldots, s_{z_N})$

$\Rightarrow$ 2^N mögliche Zustände

Def: isoliertes od. abgeschlossenes Syst.:
kein Energie- oder Teilchenaustausch mit Umgebung

$\Rightarrow$ kann dem Syst. Energie E zuordnen

$\Rightarrow$ in Praxis: E nur innerhalb eines Intervalls ΔE festgelegt
(endliche Messgenauigkeit)

$\Rightarrow$ es treten nur Mikrozustände auf mit E_r für die $E_r \in [E - \Delta E, E]$

-) es sei $\Delta E \ll E$ „wohldefinierte Energie"
-) es liegen sehr viele E_r innerhalb von ΔE

Bsp 1: N Teilchen $\alpha = 1, \ldots, N$

$$E^{(\alpha)} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m}\left[\left(\frac{n_1^{(\alpha)}}{L_1}\right)^2 + \left(\frac{n_2^{(\alpha)}}{L_2}\right)^2 + \left(\frac{n_3^{(\alpha)}}{L_3}\right)^2\right]$$

Gesamtenergie d. Systems: $E = \sum_{\alpha=1}^{N} E^{(\alpha)}$

betrachte Syst. mit Energie $\in [E-\Delta E, E]$

$\Rightarrow$ es treten nur Mikrozust. auf sodass

$\sum_{\alpha=}^{N} E^{(\alpha)} \in [E-\Delta E, E]$ $\Rightarrow$ $3N$ Zahlen $n_i^{(\alpha)}$

äußere Parameter:

$\hat{H}$ hängt von äußeren Parametern Y_i ab

Bsp. 1: V, N

allg.: $\rightarrow$ versch. Teilchensorten $N_1, N_2, \ldots$

$\rightarrow$ elektrische od. magn. Felder

Makrozustand: Syst. im Gleichgewicht:

Zust. des Systems wird durch Energie E + äußere Param. Y_i $(i = 1, \ldots, n)$ festgelegt

$E + Y_i$ .... Zustandsgrößen

oft auch Funktionen davon

$(E, Y_1, \ldots, Y_n) \rightarrow (Y_1, \ldots, Y_{n+1})$

Bsp 1: $(E, V, N) \rightarrow (P, T, N)$

Druck, Temperatur (s. später)

Mikrozust.: f - Freiheitsgrade $\sim 10^{24}$

Makrozust.: einige wenige Zustandsgrößen

Fundamentalpostulat (FP)

betr. Syst. im Gleichgew. (isoliertes Syst.) mit Energie E und äußeren Param. Y_i

stationärer Zust.: $\hat{H}|\psi_r\rangle = E_r|\psi_r\rangle$

$\hat{H}(Y_i)$

- Makrozust. wird durch statistische Mischung aller Mikrozust. beschrieben, für die $E_r \in [E-\Delta E, E]$
- alle diese Mikrozust. haben die gleiche Wahrscheinlichkeit

mathematische Formulierung:

$$\hat{\varrho} = \sum_r p_r |\psi_r\rangle\langle\psi_r|$$

stationäre Zust. $\Rightarrow p_r$ konstant

sei Ω die Anzahl d. Mikrozust., für die $E_r \in [E-\Delta E, E] \Rightarrow$

$$p_r = \frac{1}{\Omega} \quad \text{für } E_r \in [E-\Delta E, E]$$
$$= 0 \quad \text{sonst}$$

od.: $$\hat{\varrho}_{MK} = \frac{1}{\Omega} \sum_r |\psi_r\rangle\langle\psi_r|$$

↑ Summe über Zust. mit $E_r \in [\,]$

$\hat{\varrho}_{MK}$ .... mikrokanonisches Ensemble
Ω ... mikrokanonische Zustandssumme

$\Omega(E, \Delta E, Y_i) \rightarrow$ in Praxis unabh. von ΔE

Bsp. Zustandssumme des einatomigen idealen Gases (Teilchen ohne Wechselw.)

N Teilchen in Box

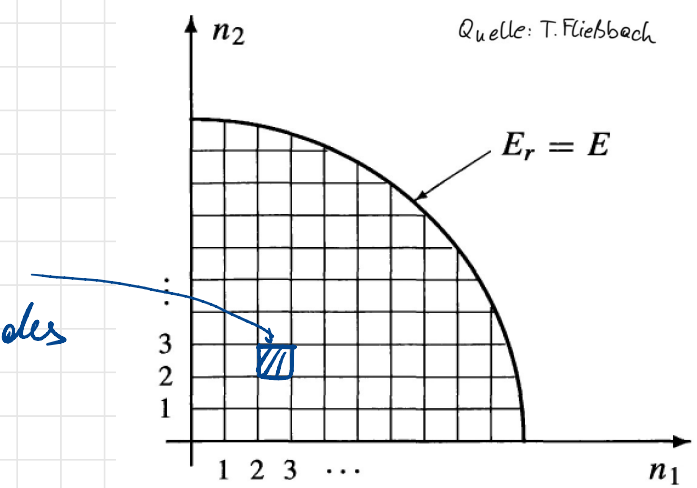
Def.: $\vec{n}_\alpha = \frac{h}{\sqrt{2m}} \left(\frac{n_1^{(\alpha)}}{L_1}, \frac{n_2^{(\alpha)}}{L_2}, \frac{n_3^{(\alpha)}}{L_3} \right)$ $\quad \alpha = 1, \ldots, N$

3N-dimensionaler Vektor

$\rightarrow$ gesamt-Energie: $E = (\vec{n}_\alpha)^2$

Ω bestimmen: „Abzählen" d. Mikrozust. mit $[E - \Delta E, E]$: 3N-dimensionaler Raum

betr. 2 Dimensionen davon:



zuerst. $\phi(E)$ ... Anzahl d. Zust. mit Energie $< E$

$$\Rightarrow \Omega(E) = \phi(E) - \phi(E-\Delta E)$$

$$\phi(E) = \frac{\text{3N-dimens. Vol. in } \vec{r}_\alpha \text{ mit } (\vec{r}_\alpha)^2 < E}{\text{3N-dims. Vol. eines Zust.}} \cdot \frac{1}{N!} \quad (*)$$

↑ Ununterscheidbarkeit der Atome

verwende: Vol. einer n-dimensionalen Kugel:

$$V_n(R) = \frac{R^n \pi^{n/2}}{\Gamma\left(\frac{n}{2}+1\right)} = \frac{R^n \pi^{n/2}}{\left(\frac{n}{2}\right)!}$$

↑ für $\frac{n}{2} \in \mathbb{N}$

•) Vol $(<E)$: $\underbrace{\frac{1}{2^{3N}}}_{\text{↳ für jede Dim. } x_i \text{ positiv} \Rightarrow \text{Kugelsegment}} \frac{(E\pi)^{3N/2}}{\left(\frac{3}{2}N\right)!}$

•) Vol. eines Zust: $\left(\frac{h\pi}{\sqrt{2m}}\right)^{3N} \cdot \left(\frac{1}{L_1}\frac{1}{L_2}\frac{1}{L_3}\right)^N = \left(\frac{h\pi}{\sqrt{2m}}\right)^{3N} \frac{1}{V^N}$

↳ 3N-dimens. Quader mit $\Delta n_i = 1$

Ann: $\phi(E) \gg 1$: Annäherung d. Kugel mit Quader

$$(*)\quad \phi(E) = V^N \left(\frac{mE}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3N}{2}} \frac{1}{N!} \frac{1}{\left(\frac{3N}{2}\right)!}$$

Stirling: $x! \simeq \sqrt{2\pi x}\left(\frac{x}{e}\right)^x$ für $x \gg 1$

$$\phi(E) = \left(\frac{V}{N}\right)^N \left(\frac{E}{N}\right)^{\frac{3}{2}N} \left(\frac{m}{3\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3N}{2}} e^{\frac{5}{2}N} \frac{1}{\sqrt{6}\,\pi N} \qquad (**)$$

$$\Omega(E) = \phi(E) - \phi(E-\Delta E) = \phi(E)\left[1 - \frac{\phi(E-\Delta E)}{\phi(E)}\right]$$

$$= \phi(E)\left[1 - \underbrace{\left(1-\frac{\Delta E}{E}\right)^{\frac{3N}{2}}}\right]$$

$$\approx \left(e^{-\frac{\Delta E}{E}}\right)^{\frac{3}{2}N} = e^{-\frac{3}{2}N\frac{\Delta E}{E}} \approx e^{-10^{19}}$$

(10^{24} über $\frac{3}{2}N$, 10^{-5} über $\frac{\Delta E}{E}$)

$\Rightarrow \Omega(E) \approx \phi(E)$ unabh. von ΔE

$$(**)\quad \boxed{\ln\Omega = N\left[\frac{3}{2}\ln\frac{E}{N} + \ln\frac{V}{N} + C\right]}$$

$$C = \frac{3}{2}\ln\frac{m}{3\pi\hbar} + \frac{5}{2}$$

vernachl. $\ln(\sqrt{6}\,\pi N)$

Bem: Ann. ununterscheidbare Teilchen, jedes Energieniveau nur einfach besetzt
$\Rightarrow \frac{1}{N!}$ Faktor $\Rightarrow$ Ergebnis gilt exakt nur für verdünnte Gase

Energieabhängigkeit von Ω:

$\Omega \propto E^{\frac{3N}{2}}$ Verallg.: $\Omega \propto E^{\gamma f}$

f ... Anzahl d. Freiheitsgrade $\sim 10^{24}$
$\gamma \sim \mathcal{O}(1)$

$\Rightarrow$ Ω extrem stark ansteigende Funkt. von E je höher E, desto mehr Zust. werden zugänglich

deshalb ist $\Omega(E) \simeq \phi(E) \gg \phi(E - \Delta E)$

→ gilt in vielen Situationen
(z. B. auch f. wechselwirkende Gase)

→ gilt nicht, wenn Anz. d. Zust. begrenzt
(z. B. Spin-Systeme)

Bem: Quantenmechanik: diskrete Zust.
⇒ „Abzählen" d. möglichen Zust.

klassisch: kontinuierliche Zust.
→ Größe d. „Phasenraumzelle"
klassisch beliebig, festgelegt durch
QM und $\Delta x \Delta p \geq \hbar/2$