$$\boxed{U_S = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_{V,N}} \qquad (8.14)$$

e) Freie Energie

- $F(T,V,N) = U - TS \qquad (5.6)$

$$dF = -S\,dT - P\,dV + \mu\,dN \qquad (5.8)$$

$$-S = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N}$$

$$\Rightarrow \quad F = U + T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} \qquad (8.15)$$

$$\Leftrightarrow \quad -T^2 \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{T}\right) = U \qquad (8.16)$$

Also:
$$\frac{U}{T^2} = -\frac{\partial}{\partial T}\frac{F}{T} \qquad (8.17)$$

vgl.
$$\frac{U}{T^2} = \frac{\partial}{\partial T} k_B \ln Z \qquad (8.18)$$

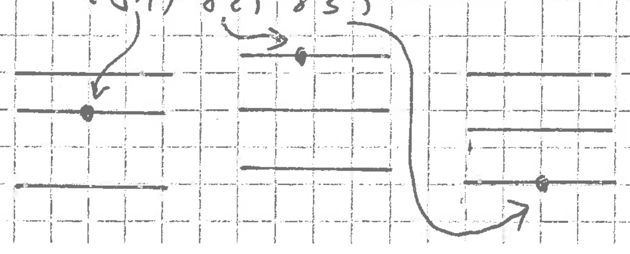
$$\boxed{\begin{array}{c} F(T,V,N) = -k_B T \ln Z(T,V,N) \\ Z = e^{-F/k_B T} \end{array}} \; \underbrace{+\,\alpha(V,N)\,T}_{=0!\ \text{Exper.}} \qquad (8.19)$$

8.2 Faktorisierbare Systeme

- Gegeben: Ein System, bestehend aus N unabhängigen Teilen i, die sich in den Zuständen j_i ~~sich~~ befinden (Einteilchenzustände)

- Ein Zustand wird charakterisiert durch

$$(j_1, j_2, j_3, \ldots\ldots)$$



· Zustandssumme

$$Z = \sum_{\{(j_1, j_2 \ldots j_N)\}} \exp\left\{ - \sum_{i=1}^{N} U^{(i)}_{j_i} / k_B T \right\} \qquad (8.20)$$

· NB! $\displaystyle\sum_{\{(j_1, j_2, \ldots j_N)\}} f(j_1, j_2, \ldots j_N) =$

= Summe über alle N-Tupel oder N-Vektoren mit Komponenten aus $\mathbb{Z}$ =

$$= \sum_{j_1} \sum_{j_2} \ldots \sum_{j_N} f(j_1, j_2, \ldots j_N) \qquad (8.21)$$

• Also:

$$Z \overset{(8.20)}{\underset{(8.21)}{=}} \sum_{j_1} \sum_{j_2} \ldots \sum_{j_N} \exp\left\{ -[U^{(1)}_{j_1} + \ldots + U^{(N)}_{j_N}] / k_B T \right\} =$$

$$= \sum_{j_1} e^{-U^{(1)}_{j_1}/k_BT} \sum_{j_2} e^{-U^{(2)}_{j_2}/k_BT} \ldots \sum_{j_N} e^{-U^{(N)}_{j_N}/k_BT}$$

$$= Z_1 \cdot Z_2 \cdot \ldots \cdot Z_N \qquad (8.22)$$

• Z_i: „Einteilchenzustandsgleichungen"

· Freie Energie:

$$F = k_B T \ln Z_1 \ldots Z_N = -k_B T \sum_{i=1}^{N} \ln Z_i = \sum_i f_i \qquad (8.23)$$

$$U = \sum_i U_i \quad \text{usw.} \qquad (8.24)$$

5.7.

8.3. Zustandssumme und Zustandsintegral

a) Ein Teilchen im Würfel: Quantenmechanisch

· Kantenlänge L, Quantenzahlen $s = (n_x, n_y, n_z) \in \mathbb{Z}^3$
(Abschnitt 3.1)

- Energien:

$$U(n_x, n_y, n_z) = \frac{\hbar^2}{2m}\left(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2\right) =$$

$$= \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\pi}{L}\right)^2 \left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2\right) \qquad (3.2)$$

- Anzahl halber Wellenlängen entlang L_x:

$$n_x = \frac{L}{\lambda_x / 2} = L \cdot \frac{k_x}{\pi} \qquad (8.25)$$

- Zustandssumme für 1 Teilchen im Würfel:

$$Z_1 = \sum_{n_x} \sum_{n_y} \sum_{n_z} e^{-\left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2\right)\Theta / T} \qquad (8.26)$$

$$\Theta \overset{(3.2)}{=} \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m L^2 k_B} =$$

$$= \frac{1}{8} \frac{(2\pi\hbar)^2}{k_B} \frac{1}{m_p} \frac{1}{\frac{m}{m_p}} \frac{1}{L^2} \qquad (8.27)$$

↳ Zahl der Nukleonen

$$h = 6.626176 \cdot 10^{-34}\ \mathrm{Js} = 2\pi\hbar$$

$$k_B = 1{,}380662 \cdot 10^{-23}\ \mathrm{JK^{-1}} \qquad (8.28)$$

$$m_p = 1{,}672648 \cdot 10^{-27}\ \mathrm{kg}$$

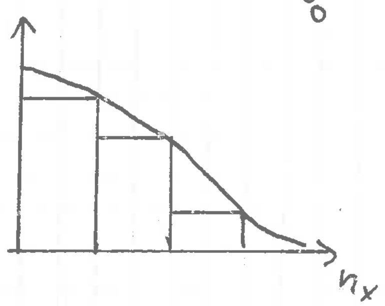
- $$\Theta = \frac{1}{8} \frac{(6.626)^2 \cdot 10^{-68}}{1.381 \cdot 10^{-23}} \frac{1}{1.673 \cdot 10^{-27}} \frac{\mathrm{J^2 s^2 K}}{\underbrace{\mathrm{J\,kg}}_{\mathrm{m^2 K}}} \frac{1}{\left(\frac{m}{m_p}\right) L^2\, [\mathrm{m^2}]}$$

- $\Theta\,[\mathrm{K}] = 2.375 \cdot 10^{-18} \left(\frac{m}{m_p}\right)^{-1} \left(L\,[\mathrm{m}]\right)^{-2}$
- Θ Temperatur, abhängig von L und m
- Helium: $\left(\frac{m}{m_p}\right) \approx 4$, $L = 1\,\mathrm{cm} = 10^{-2}\,\mathrm{m}$

• $\Theta_{He} = 2.4 \cdot 10^{-18} \, \frac{10^4}{4} \simeq 0.6 \cdot 10^{-14} \, K$

• Wenn $T \gg \Theta$ (also praktisch immer), kann man die Summe durch das Integral ersetzen:

$$Z_{1x} = \sum_{n_x=1}^{\infty} e^{-n_x^2 \Theta/T} = \int_0^{\infty} dn_x \, e^{-n_x^2 \Theta/T} =$$



$\xi := n_x \sqrt{\frac{\Theta}{T}}$

$$= \sqrt{\frac{T}{\Theta}} \int_0^{\infty} d\xi \, e^{-\xi^2} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \sqrt{\frac{T}{\Theta}} \qquad (8.29)$$

$$\boxed{Z_{1x} \overset{(8.27)}{\underset{(8.29)}{=}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \sqrt{\frac{T \, 2mL^2 k_B}{\pi^2 \hbar^2}} = L \left(\frac{m k_B T}{2\pi \hbar^2}\right)^{1/2}} \qquad (8.30)$$

$$Z_1 = Z_{1x} \cdot Z_{1y} \cdot Z_{1z} =$$

$$= \frac{V}{(2\pi\hbar^2/m k_B T)^{3/2}} = \frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} =: \frac{V}{\lambda_{Br}^3} \qquad (8.31)$$

$\lambda_{Br} = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$ = mittlere thermische de Broglie-Wellenlänge (8.32)

$$\hbar k_{Br} = m\langle v \rangle, \quad \lambda_{Br} = \frac{h}{m\langle v \rangle} \qquad (8.33)$$

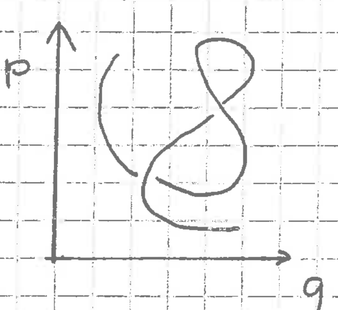
$$\frac{1}{2} m \langle v \rangle^2 = 2\pi \, \frac{1}{2} k_B T \qquad (8.34)$$

b) Ein Teilchen im Würfel: klassisch-mechanisch

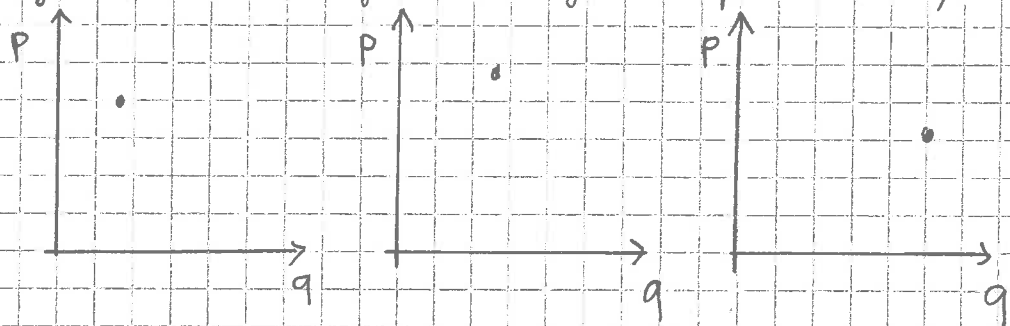
• Zustand wird charakterisiert durch einen Punkt im Einteilchen Phasenraum, genannt „μ-Raum":

$$\mathbb{R}^6 = \{q_1, q_2, q_3; p_1, p_2, p_3\} \qquad (8.35)$$

- Statistik: Anstelle einer zeitlichen Sequenz:



Gesamtheit von gleichzeitigen Kopien des System:



- Anstelle der Zustandssumme $\sum_s e^{-U_s/k_BT}$ nun das Zustands-integral bilden:

$$Z_1 = \underbrace{\int \frac{d^3q\, d^3p}{\Omega^3}}_{\hat{=}\ \sum_s} \underbrace{e^{-U(q,p)/k_BT}}_{\rho(q,p)\cdot Z\ \hat{=}\ P(s)\cdot Z} \qquad (8.36)$$

- Ω: Unbekanntes Volumen für einen Zustand je Freiheitsgrad (q_i, p_i) im Phasenraum

- Teilchen im Würfel:

$$U(q,p) = \frac{p^2}{2m} \qquad (8.37)$$

$$Z_1 = \frac{1}{\Omega^3} \int_V d^3q \int_{-\infty}^{+\infty} dp_x \int_{-\infty}^{+\infty} dp_y \int_{-\infty}^{+\infty} dp_z\ e^{-(p_x^2+p_y^2+p_z^2)/2mk_BT} =$$

$$= \frac{V}{\Omega^3} \left\{ 2 \int_0^\infty dp\ e^{-p^2/2mk_BT} \right\}^3 \underset{\xi = p/\sqrt{2mk_BT}}{\overset{\text{vgl } (8.29)}{=}}$$

$$= \frac{V}{\Omega^3} \left\{ 2\sqrt{2mk_BT} \int_0^\infty \underbrace{d\xi\ e^{-\xi^2}}_{\sqrt{\pi}/2} \right\}^3 \qquad (8.38)$$

- $Z_1 = \frac{V}{\Omega^3} (2\pi m k_B T)^{3/2}$ (8.39)

Vgl. Quantenmechanik

$$Z_1 = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} \qquad (8.31)$$

- Es folgt:

$$\boxed{\Omega = 2\pi\hbar = h} \qquad (8.40)$$

- Zahl der Zustände je Phasenraumvolumen für einen Freiheitsgrad ist

$$\Delta p \, \Delta q / h \qquad (8.41)$$

15

c) Zustandsintegral für ununterscheidbare Teilchen im Klassischen Fall

- Szenario: ν identische Teilchen in einem Würfel.
- Erste Annahme: Alle Teilchen unterscheidbar.
- Zustand: $(s_1, \ldots s_\nu)$. $(s_\alpha = (n_x^\alpha, n_y^\alpha, n_z^\alpha)$ oder $(q_\alpha, p_\alpha))$ hat die Energie $\varepsilon_{s_1}^{(1)} + \varepsilon_{s_2}^{(2)} + \ldots + \varepsilon_{s_\nu}^{(\nu)}$.
- Zustandssumme nach (8.22):

$$Z_\nu = \prod_\alpha \sum_{s_\alpha} e^{-\varepsilon_{s_\alpha}^{(\alpha)}/k_B T} \qquad (8.42)$$

- Beispiel: $\nu = 3$, 3 Energieniveaus $\varepsilon_1^{(\alpha)}, \varepsilon_2^{(\alpha)}, \varepsilon_3^{(\alpha)}$, $\alpha = 1,2,3$
- Bezeichne $b_i^{(\alpha)} = e^{-\varepsilon_i^{(\alpha)}/k_B T}$

10.7.15