PC III 10.06.13

Literaturempfehlung für statist. Thermodynamik:
McQuarrie / Simon „Physical Chemistry"
↪ relevante Kapitel als Kopie bei Prof. Hess erhältlich
(zum selbst kopieren / einscannen / ...)

7. Einführung in die statistische Thermodynamik

7.1 Einleitung

Energiezustände von Atomen / Molekülen sind quantisiert!
↪ welche Verteilung über Zustände bei gegebener Temperatur?

Boltzmann - Faktor

für System mit Energien $E_1, E_2, \ldots$

$$\boxed{p_j \sim e^{-\frac{E_j}{kT}}}$$

p_j: Wahrscheinlichkeit für einen Zustand E

Normierung: $\sum_j p_j = 1$

$$Q = \sum_j e^{-\frac{E_j}{kT}} \qquad \text{Zustandssumme}$$

Wahrscheinlichkeit mit $\frac{1}{Q}$ normieren

Anwendung der Zustandssumme:
- Berechnung der Energie, Wärmekapazität, Druck, ...

7.2 Boltzmann-Faktor

z.B. 1L Gas, 1 kg Feststoff

Beschreibung durch N, V, Wechselwirkungskräfte

$$\hat{H}_N \psi_j = E_j \psi_j \qquad j = 1,2,3,\dots$$

id. Gas : $E_j(N,V) = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \dots + \epsilon_N$

Gasmoleküle : in kubischem Behälter,
elektron. Grundzustand

$$\epsilon_{n_x n_y n_z} = \frac{h^2}{8ma^2}\left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2\right)$$

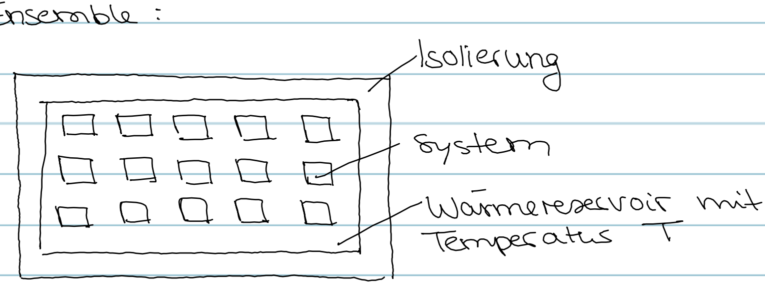
Teilchen im Kasten

mit $a = \sqrt[3]{V} \mathrel{\hat{=}}$ Seitenlänge

allg. Wechselwirkungskräfte

Satz von erlaubten makroskopischen Energien $E_j(N,V)$
↳ Wahrscheinlichkeit, dass System im Zustand mit
$E_j(N,V)$?

Ensemble :



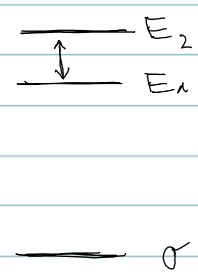
alle Systeme haben die selben Werte N, V, T
aber Besetzung der Quantenzustände kann variieren !

a_j = Anz. der Systeme im Zustand j
A = Anz. der Systeme im Ensemble

rel. Anzahl der Systeme im Zustand j :
z.B. Zustände 1,2

$$\frac{a_2}{a_1} = f(E_1, E_2) = f(E_1 - E_2)$$

analog: $\frac{a_3}{a_1} = f(E_1 - E_3)$, $\frac{a_3}{a_2} = f(E_2 - E_3)$



da $\frac{a_3}{a_1} = \frac{a_3}{a_2} \cdot \frac{a_2}{a_1}$

folgt $f(E_1 - E_3) = f(E_2 - E_3)\, f(E_1 - E_2)$

Lsg.: $f(E) = e^{\beta E}$ $\quad \beta = \text{const.}$

Probe: $e^{\beta(E_1 - E_3)} = e^{\beta(E_2 - E_3)}\, e^{\beta(E_1 - E_2)}$
$= e^{\beta(E_1 - E_3)}$

$\rightarrow \frac{a_2}{a_1} = e^{\beta(E_1 - E_2)}$

allg.: $\frac{a_n}{a_m} = e^{\beta(E_m - E_n)}$

$a_j = C\, e^{-\beta E_j}$ $\quad C = \text{const.}$
$\quad j = n, m$

bestimme C, β!

$A = \sum_j a_j = C \sum_j e^{-E_j \beta}$

$C = \frac{A}{\sum_j e^{-\beta E_j}}$

$\frac{a_j}{A} = \frac{e^{-\beta E_j}}{\sum_j e^{-\beta e_j}}$ $\quad$ Grenzwert $\lim_{A \to \infty} \frac{a_j}{A} = p_j$

$$\boxed{p_j = \frac{e^{-\beta E_j}}{\sum_j e^{-\beta E_j}}}$$ — Q

$p_j(N, V, \beta) = \frac{e^{-\beta E_j(N,V)}}{\sum_j e^{-\beta E_j(N,V)}} = \frac{e^{-\beta E_j(N,V)}}{Q(N, V, \beta)}$

$\beta = \frac{1}{kT}$ (Erklärung folgt nächste Stunde)

$$p_j(N,V,T)' = \frac{e^{-\frac{E_j(N,V)}{kT}}}{\sum_j e^{-\frac{E_j(N,V)}{kT}}} = \frac{e^{-\frac{E_j(N,V)}{kT}}}{Q(N,V,T)}$$

7.~~3~~ Mittlere ~~Energie~~ Ensemble-Energie

$$\langle E\rangle = \sum_j' E_j p_j = \sum_j E_j(N,V)\, p_j(N,V,\beta)$$
$$= \sum_j \frac{E_j(N,V)\, e^{-E_j(N,V)\beta}}{Q(N,V,\beta)}$$

Bestimme $\langle E\rangle$ in Abhängigkeit von Q!

$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial\beta}\right)_{N,V} = \frac{1}{Q}\left(\frac{\partial Q}{\partial\beta}\right)_{N,V}$$
$$= \frac{1}{Q}\sum_j'(-E_j)e^{-\beta E_j} = -\sum_j' \frac{E_j - E_j\beta}{Q}$$

$$\boxed{\langle E\rangle = -\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial\beta}\right)_{N,V}}$$

roter Kasten, sehr wichtig

Kettenregel: $\frac{\partial f}{\partial T} = \frac{\partial f}{\partial\beta}\cdot\frac{\partial\beta}{\partial T} = \frac{\partial f}{\partial\beta}\frac{\partial\left(\frac{1}{kT}\right)}{\partial T} = \frac{\partial f}{\partial\beta}\left(-\frac{1}{kT^2}\right)$

mit $f = \ln Q$

$$\hookrightarrow \frac{\partial \ln Q}{\partial T} = \frac{\partial \ln Q}{\partial\beta}\left(-\frac{1}{kT^2}\right)$$

$$\Rightarrow \boxed{\langle E\rangle = kT^2\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_{N,V}}$$

Bsp.: Bestimme $\langle E\rangle$ von Proton im Magnetfeld.

(a) $T\to 0$

(b) $T\to\infty$

$$E_{m_I} = -m_I\gamma B\hbar$$

Proton: $m_I = \pm\frac{1}{2}$

$$\hookrightarrow E_{\pm\frac{1}{2}} = \pm\gamma B\hbar$$

$$Q = e^{\frac{1}{2}\gamma\hbar B\beta} + e^{-\frac{1}{2}\gamma\hbar B\beta}$$

$$\langle E\rangle = -\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial\beta}\right)_B = -\frac{1}{Q}\left(\frac{\partial Q}{\partial\beta}\right)_B$$

$$= \frac{1}{2}\gamma\hbar B \frac{e^{\frac{1}{2}\gamma\hbar B\beta} - e^{-\frac{1}{2}\gamma\hbar B\beta}}{e^{\frac{1}{2}\gamma\hbar B\beta} + e^{-\frac{1}{2}\gamma\hbar B\beta}}$$

$$= -\frac{1}{2}\gamma\hbar B \frac{e^{\gamma\hbar B/2kT} - e^{-\frac{1}{2}\gamma\hbar B/2kT}}{e^{\gamma\hbar B/2kT} + e^{-\frac{1}{2}\gamma\hbar B/2kT}}$$

(a) $T \to 0$ $\quad \langle E\rangle \to -\frac{1}{2}\gamma\hbar B$ (Kernspin ∥ B-Feld)

(b) $T \to \infty$ $\quad \langle E\rangle \to 0$ (beide Orientierungen gleich wahrscheinlich)