PC III 11.6.13

7.4 Zustandssumme

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

$$Q(N,V,T) = \sum_j e^{-\epsilon_j/kT}$$

System: unabhängige unterscheidbare Teilchen
z.B.: perfekter Kristall

Gesamtenergie $E_\ell(N,V) = \underbrace{\epsilon_i^a(V) + \epsilon_j^b(V) + \epsilon_k^c(V) + \dots}_{N\ \text{Terme}}$

$$Q(N,V,\beta) = \sum_\ell e^{-\beta E_\ell} = \sum_{i,j,k,\dots} e^{-\beta(\epsilon_i^a + \epsilon_j^b + \epsilon_k^c + \dots)}$$

Teilchen sind unterscheidbar!

$$Q(N,V,\beta) = \sum_i e^{-\beta\epsilon_i^a} \sum_j e^{-\beta\epsilon_j^b} \sum_k e^{-\beta\epsilon_k^c} \dots$$

$$= q_a(V,\beta)\, q_b(V,\beta)\, q_c(V,\beta) \dots$$

allg.: $\boxed{\begin{aligned} q(V,\beta) &= \sum_i e^{-\beta\epsilon_i} \\ q(V,T) &= \sum_i e^{-\epsilon_i/kT} \end{aligned}}$ molekulare Zustandssumme

Energiezustände aller Teilchen gleich:

$$Q(N,V,T) = [q(V,T)]^N$$

System: unabhängige ununterscheidbare Teilchen
z.B.: Gasatome/-moleküle

Gesamtenergie $E(N,V) = \underbrace{\epsilon_i(V) + \epsilon_j(V) + \epsilon_k(V) + \dots}_{N-\text{Terme}}$

$$Q(N,V,\beta) = \sum_{i,j,k\dots} e^{-\beta(\epsilon_i + \epsilon_j + \epsilon_k + \dots)}$$

keine Separation möglich!

Bsp.: 2 Teilchen, 100 Energie-Zustände

$\epsilon_1 + \epsilon_2$

$\epsilon_2 + \epsilon_1$

10 Teilchen, 1000 Energiezustände

$$\left.\begin{array}{l} \epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 + \epsilon_4 + \dots + \epsilon_{10} \\ \epsilon_2 + \epsilon_1 + \dots + \epsilon_{10} \\ \epsilon_3 + \epsilon_1 + \epsilon_2 + \dots + \epsilon_{10} \end{array}\right\} 10!$$

$$\boxed{Q(N,V,T) = \frac{[q(V,T)]^N}{N!}}$$ unabhängige ununterscheidbare Teilchen

gute Näherung, wenn Anzahl der Energiezustände >> Anzahl Teilchen N

Translationszustände: ideales einatomiges Gas, elektronischer Grundzustand, kubischer Behälter (Teilchen im Kasten)

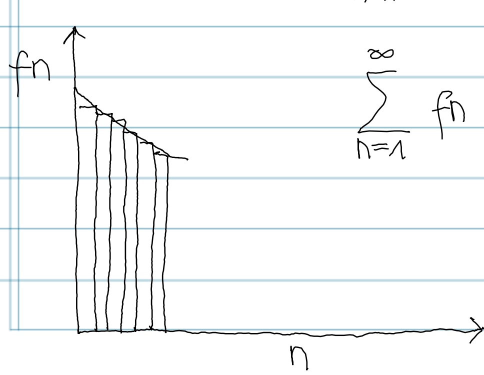
$$\epsilon_{n_x n_y n_z} = \frac{h^2}{8ma^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \qquad n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots$$

$$q(V,\beta) = q_{trans}(V,\beta) = \sum_{n_x n_y n_z}^{\infty} e^{-\frac{h^2\beta}{8ma^2}(n_x^2+n_y^2+n_z^2)}$$

$$= \sum_{n_x=1}^{\infty} e^{-\frac{h^2\beta}{8ma^2}n_x^2} \sum_{n_y=1}^{\infty} e^{-\frac{h^2\beta}{8ma^2}n_y^2} \sum_{n_z=1}^{\infty} e^{-\frac{h^2\beta}{8ma^2}n_z^2}$$

Summenausdrücke sind äquivalent

$$q_{trans}(V,\beta) = \left(\sum_{n=1}^{\infty} e^{-\frac{n^2h^2\beta}{8ma^2}}\right)^3$$



$$\sum_{n=1}^{\infty} f_n \simeq \int_0^{\infty} f_n \, dn$$

$$q_{trans}(V,\beta) = \left(\int_0^{\infty} e^{-\frac{n^2h^2\beta}{8ma^2}} dn\right)^3 \qquad \alpha = \frac{\beta h^2}{8ma^2}$$

Int: $\int_0^{\infty} e^{-\alpha n^2} dn = \left(\frac{\pi}{4\alpha}\right)^{\frac{1}{2}}$

$$\boxed{\begin{aligned} q_{trans}(V,\beta) &= \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{\frac{3}{2}} V \\ q_{trans}(V,T) &= \left(\frac{2\pi m k T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} V \end{aligned}}$$

$$[q_{trans}] = \left(\frac{kg\,J}{J^2 s^2}\right)^{\frac{3}{2}} m^3 = \left(\frac{kg^2\,\cancel{m^2}\,\cancel{s^4}}{\cancel{s^2}\,\cancel{kg^2}\,m^{\cancel{4}2}\,\cancel{s^2}}\right)^{\frac{3}{2}} m^3 = \frac{1}{m^3}\, m^3 = 1$$

Vgl. Anzahl Translationszustände mit Anzahl Teilchen N

$$B = \frac{q_{trans}}{N} = \left(\frac{2\pi m k T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{V}{N} \gg 1 \quad \text{(Boltzmann-Statistik)}$$

Bsp.: B-Werte in Abhängigkeit von Temperatur (K)

Stoff	20	100	300	1000
H_2, p = 1 bar	$1{,}33 \cdot 10^2$	$7{,}43 \cdot 10^3$	$1{,}16 \cdot 10^5$	$2{,}35 \cdot 10^6$
100 bar	1,33	$7{,}43 \cdot 10^1$	$1{,}16 \cdot 10^3$	$2{,}35 \cdot 10^4$
e^- in Na	$8{,}5 \cdot 10^{-6}$	$9{,}5 \cdot 10^{-5}$	$4{,}94 \cdot 10^{-4}$	$3{,}0 \cdot 10^{-3}$

Bsp.: $\langle E \rangle$ eines idealen einatomigen Gases (elektronischer Grundzustand)

$$\langle E \rangle = -\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta}\right)_{N,V} \qquad Q(N,V,\beta) = \frac{[q(V,\beta)]^N}{N!}$$

$$q(V,\beta) = q_{trans}(V,\beta) = \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{\frac{3}{2}} V$$

$$\ln Q = -\frac{3}{2} N \ln\beta + \underbrace{\frac{3}{2} N \ln\left(\frac{2\pi m}{h^2}\right) + N \ln V - \ln N!}_{\text{Terme unabhängig von } \beta}$$

$$\langle E \rangle = -\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta}\right)_{N,V} = \underline{\underline{\frac{3}{2} N \frac{1}{\beta}}}$$

Vgl. mit Gleichverteilungssatz für N Teilchen : $\frac{3}{2} NkT$

$\hookrightarrow$ $\boxed{\beta = \frac{1}{kT}}$ <u>allg</u>

andere Statistiken:

- Fermionen (Spin $\frac{1}{2}$) : e^-, Protonen, Neutronen
  $\longrightarrow$ identische Fermionen können nicht denselben Quantenzustand besetzen
- Bosonen (Spin ganzzahlig): Photonen, Deuteronen
  $\longrightarrow$ keine Einschränkung

Bsp.: System aus 2 Teilchen, die nicht ww.
und Energiezustände ϵ_1, …
Welche Gesamtenergien sind möglich für
a) Fermionen
b) Bosonen

a)
$$\left.\begin{matrix} \epsilon_1 + \epsilon_2 & \epsilon_1 + \epsilon_3 \\ \epsilon_2 + \epsilon_3 & \epsilon_2 + \epsilon_4 \\ \epsilon_3 + \epsilon_4 & \epsilon_1 + \epsilon_4 \end{matrix}\right\} \text{6 Terme} \longrightarrow \text{Fermi-Dirac-Statistik}$$

b)
$$+ \left.\begin{matrix} \epsilon_1 + \epsilon_1 & \epsilon_2 + \epsilon_2 \\ \epsilon_3 + \epsilon_3 & \epsilon_4 + \epsilon_4 \end{matrix}\right\} \text{10 Terme} \longrightarrow \text{Bose-Einstein-Statistik}$$