

5.4 Zusammenfassungen zu Kapitel 5

5.4.1 Merkpunkte zu Kapitel 5 "Grundzüge von Thermodynamik und Statistik"

Ein thermodynamisches System besteht aus einer großen Zahl von Teilchen, die miteinander in Wechselbeziehung in Form von Energieaustausch stehen.

- Es gibt eine definierte Zahl an Möglichkeiten (= **Freiheitsgrade** f) bei den Teilchen, Energie zu "haben" (Translationsbewegung, Rotation, Schwingung, Potential, ...)
- Im Gleichgewicht gilt dann für **klassische** Teilchen der **Gleichverteilungssatz** (= Definition der **Temperatur**).

$$U_{\text{Freiheitsgrad}} = \frac{1}{2} k_B T$$

$$U_{\text{Teilchen}} = \frac{1}{2} f k_B T$$

Für $T \rightarrow 0 \text{ K}$ folgt $U_{\text{Teilchen}} = 0 \text{ eV}$; d. h. alle Teilchen im selbem Zustand $\Rightarrow$

- Trotzdem ist im Gleichgewicht die Besetzung der vorhandenen Energie-Zustände immer dieselbe.

Es gilt **immer** der Energieerhaltungssatz = **1. Hauptsatz der Thermodynamik**.

- Der Gleichverteilungssatz folgt **nicht** aus dem 1. Hauptsatz.
- Der **1. Hauptsatz** regelt nicht, was mikroskopisch vorliegt, d.h. welche **innere Energien** U die Teilchen im Mittel haben = welche Energieniveaus durch wieviel Teilchen besetzt sind.
- Es wird ein **2. Prinzip** benötigt.

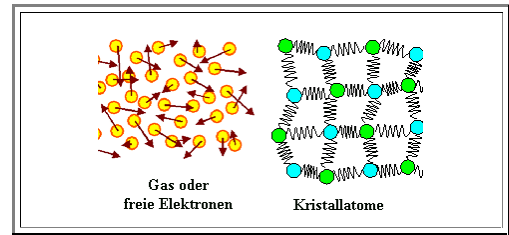
Die **Entropie** S ist ein quantitatives Maß für **Unordnung**.

- Die Zahl p_i beschreibt die Zahl der mikroskopisch möglichen Anordnungen der Teilchen zum selben Makrozustand i .

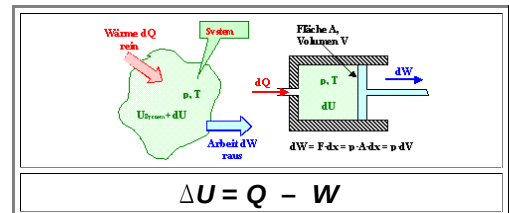
2. Hauptsatz:

Im thermodynamischen Gleichgewicht hat ein System eine möglichst große Entropie
und
Die Entropie eines abgeschlossenen Systems wird nie von alleine kleiner

- Beispiel:** Leerstellen machen Unordnung. Die zugehörige Entropie kann man (mühsam) ausrechnen.



Der **Gleichverteilungssatz** gilt **nicht** für Fermionen



$$S_i = k_B \cdot \ln p_i$$

Entropie von n Leerstellen und $N - n$ Atomen

$$S_n = k_B \cdot \ln \left(\frac{N!}{n! \cdot (N - n)!} \right)$$

$$= k_B \cdot \left(\ln N! - \ln n! - \ln (N - n)! \right)$$

Alle Systeme folgen einem einfachen Minimierungsprinzip:

In Worten.

- Mache die innere Energie U so klein als möglich.
- Ziehe davon möglichst viel mit der Temperatur T gewichtete Unordnung = Entropie S ab.
- Minimiere die erhaltene **Zustandsfunktion** $G = U - TS$.

Es mag sich daher lohnen, bei hohen Temperaturen etwas in innere Energie U zu "investieren" (z. B. durch Aufbringen der Bildungsenergie von Leerstellen, falls man damit kräftig Entropie bekommt).

Grundsätzlich sind damit Systeme bei höheren Temperaturen unordentlicher als bei niedrigen Temperaturen: Festkörper schmelzen!

Ein System ist im (thermodynamischen) Gleichgewicht, sobald die **freie Energie** G *minimal* ist.

$$G = U - TS$$

Ungeheuer wichtig!

Beispiel **Leerstellen**:

Aus $G = \text{Minimum}$ folgt $dG/dn = 0$, daraus

$$c_r = \exp\left(-\frac{E^F}{k_B T}\right)$$

Lässt sich auf **jede** atomare Fehlstelle verallgemeinern.
 ⇒ Kristalle **wollen** bei hohen Temperaturen verdrecken!

Freie Energie von n Leerstellen im Kristall aus $N - n$ Atomen

$$G(n) = E_0 + n \cdot E^F - k_B T \cdot \ln\left(\frac{N!}{n! \cdot (N - n)!}\right)$$

Alle Systeme sind durch eine **Zustandsdichte** $D(E)$ gekennzeichnet:

- $D(E)$ wäre für ein diskretes Energieniveau der **Entartungsgrad**.
- Die Zustandsdichte ist eine "doppelte" Dichte: **1.** bezüglich der Energie und **2.** bezüglich des Volumens (trivial).
- $[D] = \text{eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$

$$D(E) = \frac{dN}{dE} = \text{Differentielle Zahl } dN \text{ der Zustände im Energieintervall } (E, E + dE) \text{ pro cm}^3$$

Bei gegebener Zustandsdichte entscheidet **nur** die Besetzung der dadurch gegebenen Energieniveaus darüber, was das System "tut".

- Zum Gleichgewicht, d.h. dem Minimum der freien Energie $G = U - TS$, gehört eine bestimmte Besetzungssystematik.
- Die Grund- und Schlüsselfrage ist: ⇒

Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein Platz bei der Energie E besetzt ist?

(für gegebene Parameter wie Temperatur T , Teilchengesamtzahl N_0 , ...)

Die Antwort auf diese Frage ist eine **Verteilungsfunktion**.

Es gibt genau **zwei** Verteilungsfunktionen $w(E)$,

eine für **Bosonen** und eine für **Fermionen**.

Damit ergibt sich als Haupt- und Grundformel für die Konzentration $n(E)$ an Teilchen bei der Energie $E \Rightarrow$

Uns interessiert nur die Fermi-Verteilung; wir nennen sie immer $f(E; E_F, T)$:

Wir haben eine Funktion der Energie E mit der Temperatur T und der Fermienergie E_F als Parametern.

Die Fermienergie ist eine Systemgröße. Sie ist diejenige Energie, bei der die Wahrscheinlichkeit einer Besetzung $= \frac{1}{2}$ ist. (Bei $T = 0 \text{ K}$ und einer kontinuierlichen Zustandsdichte entspricht das der Energie, bei der das letzte Elektron untergebracht werden kann.)

$$f(E = E_F) = \frac{1}{2}$$

Der Graph der Fermi-Verteilung sieht - leicht erratbar - so aus $\Rightarrow$

Die folgenden Eigenschaften machen das Arbeiten mit der Fermi-Verteilung einfach:

Die "Aufweichungszone" ist $\approx 4 k_B T$ breit.

Für den "Hochenergieschwanz", d. h. für Energien einige $k_B T$ oberhalb der Fermienergie, kann die Boltzmann-Näherung verwendet werden:

$$f(E, T) \approx \exp \left(- \frac{E - E_F}{k_B T} \right)$$

Die Boltzmann-Näherung bedeutet immer: Die Teilchen können jetzt "**klassisch**" beschrieben werden.

Die Quintessenz des Ganzen ist:

Bose-Einstein-Verteilungsfunktion (für Bosonen):

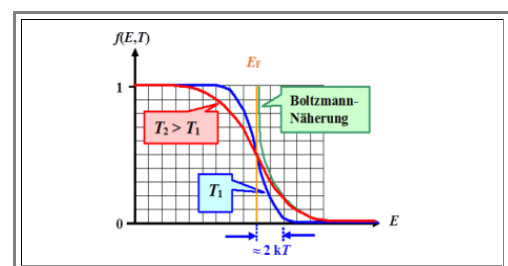
Es können beliebig viele Teilchen = Bosonen auf einem Platz sitzen
(z.B. alle bei $E = 0 \text{ eV}$ bei $T = 0 \text{ K}$)

Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion für Fermionen (= Elektronen):

Es können maximal 2 Elektronen = Fermionen (Spin rauf und runter) auf einem Platz sitzen
(z.B. **nicht** alle bei $E = 0 \text{ eV}$ bei $T = 0 \text{ K}$)

$$n(E) = \text{Dichte der Plätze} \cdot \text{Wahrscheinlichkeit der Besetzung} \\ = D(E) \cdot w(E) \cdot \Delta E$$

$$f(E; E_F, T) = \frac{1}{\exp \left(\frac{E - E_F}{k_B T} \right) + 1}$$



Die Verteilung von Teilchen auf die verfügbaren Energieplätzen mit der **Fermiverteilung** oder, in klassischer Näherung, mit der **Boltzmannverteilung** , beschreibt immer den Zustand kleinster freier Energie und damit **thermodynamisches Gleichgewicht** (bei einer gegebenen Temperatur T).