5. Statistische Ensemble

- Ziel: Zugang zu makroskop. Eigenschaften von Vielteilchensystemen durch Mittelung über viele mikroskop. Realisierungen.

insbes: $\underbrace{S, U, F, H, G}_{\text{thermodynam. Potentiale}}$

- Weg: Wähle Ensemble von Mikrozuständen durch Festlegung von Randbedingungen $\longrightarrow$ Charakterisieren die Makrozustände
- Beachte: Im thermodynam. Limes $N \to \infty$ sind alle Ensemble äquivalent

5.1. Mikrokanonisches Ensemble

- **Def**: Alle zugängliche Mikrozustände eines abgeschlossenen Systems (also mit Energie U = konstant und $V, N \ldots$ = konstant) bilden das mikrokanonische Ensemble.

- Liouville Theorem: $\frac{\partial \varrho}{\partial t} = -\{\varrho, H\}$

stationärer Zustand = thermisches GG: mögliche Lsg. $\varrho_{eq} = \varrho(H=U)$ = konstant

$\longrightarrow$ $\boxed{\text{Postulat gleicher a priori Wahrscheinlichkeit für Mikrozustände } s \text{ mit Energie } U}$

Postulat gleicher a priori Wahrscheinlichkeit für Mikrozustände s mit Energie U:

$$P(s) = \frac{1}{g(U)} \tag{5.1}$$

mit $g(U)$ ... Anzahl aller zugänglichen Mikrozustände mit Energie U [und $V, N, \ldots$]

- Postulat der Boltzmannschen Entropie:

$$\boxed{S := k_B \ln g(U)} \tag{5.2}$$

$k_B = 1{,}38 \; 10^{-23}$ J/K ... Boltzmannsche Konstante

(bestimmt durch Kelvin-Temperaturskala!)

- QM: s indiziert Eigenzustände mit Energie-EW U
- klass. Mechanik:

$$g(U) = \frac{1}{N!} \int_U^{U+\Delta} \frac{1}{h^{3N}} d\Gamma \qquad \text{mit } d\Gamma = \prod_i d^3q_i \, d^3p_i$$

Bem: (i) h^{3N} .. Phasenraumvolumen / Zustand

aus Dimensionsgründen: $[h] = \mathrm{Js}$ = Einheit einer Wirkung

Begründung: $dq_\alpha \, dp_\alpha \sim h$ ... Heisenbergsche Unschärfe!

(ii) $N!$, weil ununterscheidbare Teilchen!!

NB: wichtig, damit S extensiv!!

(iii) $g(U) = \frac{1}{N!\,h^{3N}} \times$ Phasenraumvolumen von Energieschale mit $U \leq H(q,p) \leq U+\Delta$

- Bsp: <u>ideales Gas</u>: $H = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m}$

Volumen $\Omega(U)$ von 6N-dim. Hyperkugel mit Radius U: $\Omega(U) \overset{\text{o.B.}}{\sim} V^N U^{3N/2}$ (5.4)

[→ Übungen]

also: $g(U) = \frac{1}{h^{3N} N!} \left[\Omega(U+\Delta) - \Omega(U)\right]$

Berechne: $\frac{\Omega(U-\Delta = xU)}{\Omega(U)} \overset{(5.4)}{=} x^{3N/2}$

Zahlenwert: $x = 0.999999$, $N = 10^{23}$

$$\rightarrow \frac{\Omega(xU)}{\Omega(U)} = (1-10^{-6})^{\frac{3N}{2}} = e^{\frac{3N}{2}\ln(1-10^{-6})}$$

$$\approx e^{-\frac{3N}{2}10^{-6}} = e^{-\frac{3}{2}\cdot 10^{17}} \approx 0 \;!!!$$

also: $\boxed{\text{Volumen von Hyperkugel in hochdim. Raum auf dünne Schale mit Radius } U \text{ konzentriert.}}$

$$\longrightarrow \boxed{g(U) = \frac{1}{N!\,h^{3N}}\,\Omega(U)} \qquad (5.6)$$

$\xrightarrow[\text{Übungen}]{\text{o.B.}}$ Entropie von idealem Gas = Sackur-Tetrode Formel

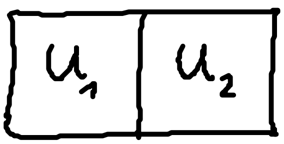
$$\boxed{S(U) = N k_B \left\{ \ln\left[\frac{V}{N}\left(\frac{4\pi m U}{3N h^2}\right)^{3/2}\right] + \frac{5}{2} \right\}} \qquad (5.7)$$

mit $U = \frac{3}{2} N k_B T$ (kalorische Zustandsgl.)

$$(5.7) \longrightarrow \quad \boxed{S = N k_B \left\{ \ln\left[\frac{V}{N\lambda^3}\right] + \frac{5}{2} \right\} \quad \text{mit } \lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}} \quad (5.8)$$

... thermische Wellenlänge (de Broglie-Wellenlänge $\frac{h}{p}$ für Teilchen mit $E = \frac{p^2}{2m} \sim k_B T$)

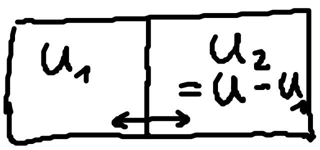
• Additivität von S



$$g(U = U_1 + U_2) = g_1(U_1) \cdot g_2(U_2)$$

$$\longrightarrow \quad S(U) = S_1(U_1) + S_2(U_2) \quad (5.9)$$

• thermisches GG:



Austausch von Energie:

$$g(U) = \int dU_1 \; g_1(U_1)\, g_2(U - U_1)$$

$$= \int dU_1 \; \exp\left[\frac{S_1(U_1) + S_2(U - U_1)}{k_B}\right] \quad (5.10)$$

wegen: $\frac{S_1}{k_B} \sim N_1, \quad \frac{S_2}{k_B} \sim N_2 \ggg 1$

Sattelpunktintegration von (5.10) um Maximum bei U_1^*:

$$\frac{\partial}{\partial U_1}\left[S_1(U_1) + S_2(U - U_1)\right] = 0 \longleftrightarrow \frac{\partial S_1}{\partial U_1} = \frac{\partial S_2}{\partial U_2} \quad (5.11)$$

[s. Übungen]

$$\longrightarrow \quad S(U) = k_B \ln g(U) = S_1(U_1^*) + S_2(U_2^*) + O(\ln N_1, \ln N_2)$$

<u>thermodynam. Limes</u>

$$\xrightarrow[\frac{\ln N_i}{N_i} \to 0,\ N_i \to \infty]{} \quad \boxed{S(U) = S_1(U_1^*) + S_2(U_2^*) = S^*} \quad (5.12)$$

<u>Bem.</u> (i) (5.11) $\longrightarrow$ $\boxed{\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2}}$!! (2.11)

(ii) Energien in Untersystemen sind scharf

relative Schwankungen um U_1^*, U_2^*: $\frac{\Delta U_i}{U_i^*} \to 0$

(iii) $g_1(U_1^*)\, g_2(U-U_1^*) \gg g_1(U_1)\, g_2(U-U_1)$ für $U_1 \neq U_1^*$

also: $S^* \gg S(U)\big|_{\text{Anfang}}$

$\longrightarrow$ Irreversibilität aufgrund sehr unwahrscheinlicher Anfangszustände = stochastische Deutung!