

## 5. Statistische Ensemble

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

insbes:  $S, U, F, H, G$

thermodynam. Potentiale

• Weg: Wähle Ensemble von Mikrozuständen durch Festlegung von Randbedingungen  $\rightarrow$  Charakterisieren die Makrozustände

• Beachte: Im thermodynam. Limes  $N \rightarrow \infty$  sind alle Ensemble äquivalent

### 5.1. Mikrokanonisches Ensemble

•

• Def: Alle zugängliche Mikrozustände eines abgeschlossenen Systems (also mit Energie  $U = \text{konstant}$  und  $V, N, \dots = \text{konstant}$ ) bilden das mikrokanonische Ensemble.

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

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

→

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

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

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

• Postulat der Boltzmannschen Entropie:

$$S := k_B \ln g(U) \quad (5.2)$$

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

(bestimmt durch Kelvin - Temperaturskala!)

• QM:  $s$  indiziert Eigenzustände mit Energie  $-E \leq U$

• klass. Mechanik:

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

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

aus Dimensionsgründen:  $[h] = \text{J} \cdot \text{s} = \text{Einheit einer Wirkung}$

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

(ii)  $N!$ , weil unterscheidbare 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: ideales Gas:  $H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}$

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

[→ Übungen]

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

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

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

$$\begin{aligned} \rightarrow \frac{\Omega(xU)}{\Omega(U)} &= (1 - 10^{-6})^{3N/2} = e^{3N/2 \ln(1 - 10^{-6})} \\ &\approx e^{-\frac{3N}{2} \cdot 10^{-6}} = e^{-\frac{3}{2} \cdot 10^{17}} \approx 0 !!! \end{aligned}$$

also: Volumen von Hyperkugel in hochdim. Raum  
auf dünne Schale mit Radius  $U$  konzentriert.

$$\rightarrow g(U) = \frac{1}{N! h^{3N}} \Omega(U) \quad (5.5)$$

o.B.  
Übungen

Entropie von idealem Gas = Sackur-Tetrode  
Formel

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

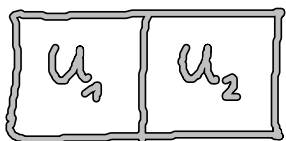
mit  $U = \frac{3}{2} N k_B T$  (klassische Zustandsgl.)

(5.7)  $\rightarrow$   $S = N k_B \left\{ \ln \left[ \frac{V}{N \lambda^3} \right] + \frac{5}{2} \right\}$  (5.8)

mit  $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$

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

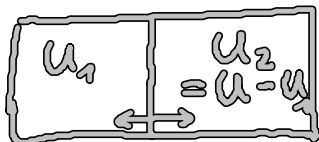
• Additivität von  $S$



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

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

• thermischer 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:  $\frac{S_1}{k_B} \sim N_1, \frac{S_2}{k_B} \sim N_2 \gg \gg 1$

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

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

[s. Übung 2]

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

thermodynam.

Limit

$$\frac{\ln N_i}{N_i} \rightarrow 0, N_i \rightarrow \infty$$

$$S(U) = S_1(U_1^*) + S_2(U_2^*) = S^* \quad (5.12)$$

Bem. (i) (5.11)  $\rightarrow$   $\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2}$  !! (2.11)

(ii) Energien in Untersystemen sind stark relative Schwankungen um  $U_1^*, U_2^*$ :  $\frac{\Delta U_i}{U_i^*} \rightarrow 0$

(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:  $S^* \gg S(U)|_{\text{Aufg}}$

$\rightarrow$  Irreversibilität aufgrund sehr unvollständiger Aufganzustände = stochastische Verteilung!