5.1 Mikrokanonisches Ensemble

- Boltzmannsche Entropie:

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

- Bsp: ideales Gas:

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

$$\longrightarrow \boxed{g(U) = \frac{1}{N!\, h^{3N}}\, \Omega(U)} \quad (5.6) \qquad \left[\Omega(U) \sim V^N U^{3N/2}\right]$$

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

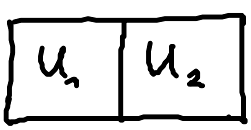
$$\boxed{S(U) = N k_B \left\{ \ln\left[\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi m U}{3 N h^2} \right)^{3/2} \right] + \frac{5}{2} \right\}} \quad (5.7)$$

mit $U = \frac{3}{2} N k_B T$: $(5.7) \longrightarrow$

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

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

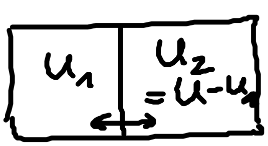
- Additivität von S:



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

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

- thermisches GG:



Austausch von Energie

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

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

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

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

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

$$\xrightarrow{\text{s. Übung}} S(U) = k_B \ln g(U) = S_1(U_1^*) + S_2(U_2^*) + O(\ln N_1, \ln N_2)$$

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

<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 Schwankung um U_1^*, U_2^*: $\frac{\Delta U_i}{U_i^*} \longrightarrow 0$

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

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

- <u>weitere Bemerkungen</u>:

(i) <u>Ergodenhypothese</u>

$$\boxed{\begin{array}{l}\text{Fast jeder Mikrozustand kommt allen zugänglichen Zuständen im}\\ \text{Phasenraum beliebig nahe, also: Scharmittel = Zeitmittel}\\ \langle A \rangle = \sum_i p_i A(i) = \frac{1}{g(U)} \sum_i A(i) \equiv \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T}\int_0^T dt\, A(t)\end{array}} \quad (5.13)$$

NB: (1) $g(U) \ggg 1 \longrightarrow T >$ Erdalter, um alle Zustände zu erreichen [Schwabl]

(2) Annahme: Gültig für große Klasse von Systemen [Balian], aber nur für wenige bewiesen.

(ii) <u>Poincaré'scher Wiederkehreinwand</u>: gegen Irreversibilität

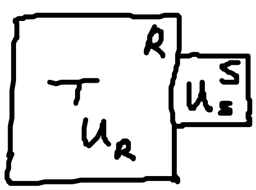
> „Jedes noch so große endliche System nimmt nach der Wiederkehrzeit τ seinen Anfangszustand in periodischen Abständen wieder ein."

Boltzmann: $\tau \ggg 1\,s$

[Schwabl]: $\tau \gg$ Erdzeitalter für $N = 10^{23}$

5.2 Kanonisches Ensemble

• Kopple System S an Wärmereservoir R mit Temp. T:



→ Wärmeaustausch mit R

→ U_s fluktuiert

Makrozustand von S: $T, V, N, \ldots$

$U_{ges} = U_R + U_s$

• <u>Ges:</u> Wahrscheinlichkeit $P(s)$ für Mikrozustand s von S mit U_s

$$P(s) = \frac{g_R(U_{ges}-U_s)}{g_{ges}(U_{ges})} \sim \exp\Big[\frac{1}{k_B} \underbrace{S_R(\overbrace{U_{ges}-U_s}^{U_R})}_{\approx\, S_R(U_{ges}) - U_s \underbrace{\frac{\partial S_R}{\partial U_R}}_{}}\Big]$$

$U_s \ll U_{ges}$ $\frac{1}{T}$

$$\longrightarrow \boxed{\begin{aligned} &P(s) = \frac{e^{-\beta U_s}}{Z(T,V,N,\dots)} \quad , \beta = \frac{1}{k_B T} \\ &Z = \sum_s e^{-\beta U_s} \quad \dots \text{ Zustandssumme} \\ &e^{-\beta U_s} \quad \dots \text{ Boltzmann-Faktor} \end{aligned}} \quad (5.14)$$

klassisch: $U_s = H, \quad \sum_s \xrightarrow{(5.3)} \frac{1}{N!} \int \frac{1}{h^{3N}} d\Gamma$

$$\longrightarrow \boxed{Z = \frac{1}{N!} \int \frac{d\Gamma}{h^{3N}} e^{-\beta H}} \quad (5.14a)$$

- (mittlere) innere Energie U von S: $\longrightarrow$ Anschluß an TD

$$\boxed{U = \langle U_s \rangle = \sum_s P(s) U_s = \sum_s U_s \frac{e^{-\beta U_s}}{Z}} \quad (5.15)$$

$$= -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \underbrace{\sum_s e^{-\beta U_s}}_{Z}$$

$$\longrightarrow \boxed{U = \langle U_s \rangle = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}} \quad (5.16)$$

$\frac{\partial}{\partial T} = \frac{\partial \beta}{\partial T} \frac{\partial}{\partial \beta}$

- freie Energie?

TD: $U = F + TS = F - T \frac{\partial F}{\partial T} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{T}\right) = \frac{\partial (\beta F)}{\partial \beta}$

$$\xrightarrow[\text{mit } (5.16)]{\text{Vgl.}} \boxed{F = -k_B T \ln Z \Longleftrightarrow Z = e^{-\beta F}} \quad (5.17)$$

- Wahrscheinlichkeit für Energie U_s: $U_s - TS_s$

$$P(U_s) = \frac{g(U_s)\, e^{-\beta U_s}}{Z} = \frac{1}{Z} \exp\left[\frac{S_s}{k_B} - \frac{U_s}{k_B T}\right]$$

$$\longrightarrow \boxed{P(U_s) = \frac{1}{Z} e^{-\beta F_s} \quad \text{mit } F_s = U_s - TS_s} \quad (5.18)$$

- $\ln Z(\beta)$ erzeugt Kumulanten von U_s:

$$\boxed{\langle U_s^n\rangle_c = (-1)^n \frac{\partial^n \ln Z}{\partial \beta^n}} \qquad (5.19)$$

Beweis: charakt. Funktion von $P(U_s)$: $G(k) = \langle e^{-ikU_s}\rangle$

$$= \frac{1}{Z}\sum_s e^{-(ik+\beta)U_s}$$

generierende Fkt. der Kumulanten: $\ln G(k) = \ln Z(ik+\beta) - \ln Z(\beta)$

Kumulanten: $\langle U_s^n\rangle_c = \frac{\partial^n}{\partial(-ik)^n}\ln Z(ik+\beta)\Big|_{k=0} = \frac{\partial^n}{\partial(-\beta)^n}\ln Z(\beta)$

$\longrightarrow$

$$\boxed{\begin{aligned} &\langle U_s\rangle_c = -\frac{\partial \ln Z}{\partial\beta} \quad \text{... Mittelwert} \\ &\langle U_s^2\rangle_c = \langle U_s^2\rangle - \langle U_s\rangle^2 = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial\beta^2} \\ &\qquad\qquad\qquad\qquad \text{... Unschärfe von } U_s \end{aligned}} \qquad (5.20)$$

Bem.: (i) wegen $\ln Z \sim F \sim N \xrightarrow[(5.19)]{} \langle U_s^n\rangle_c \sim N \quad (5.21)$

(ii) spezifische Wärme $C_V = \frac{\partial\langle U_s\rangle}{\partial T}\Big|_{V,N}$

$$\langle U_s^2\rangle_c = -\frac{\partial}{\partial\beta}\langle U_s\rangle = k_B T^2 \frac{\partial\langle U_s\rangle}{\partial T}\Big|_{V,N}$$

$$\longrightarrow \quad \langle U_s^2\rangle_c = k_B T^2 C_V \qquad (5.22)$$

(iii) relative Unschärfe:

$$\frac{\Delta U_s = \sqrt{\langle U_s^2\rangle_c}}{\langle U_s\rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \longrightarrow 0, \ N \to \infty$$

$\boxed{\text{„im thermodynam. Limes ist } U_s \text{ scharf wie im mikrokanonische Ensemble"}}$

- Alle Aussagen auch gültig für <u>nicht</u> makroskopische Systeme S.
  Allerdings: $U_s, S_s, F_s, \dots$ fluktuieren stark!