

5.1 Mikrokanonisches Ensemble

• Boltzmannsche Entropie:

$$S = k_B \ln g(U)$$

• Bsp: ideales Gas:

↳ Volumen von Hyperkugel in hoch dim. Raum auf dünne Schale mit Radius U konzentriert

$$\rightarrow g(U) = \frac{1}{N! h^{3N}} \Omega(U) \quad (5.6) \quad [\Omega(U) \sim V^N U^{3N/2}]$$

a.B. Überge → Entropie von idealem Gas = Sackur-Tetrode-Formel

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

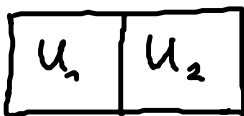
mit $U = \frac{3}{2} N k_B T$: (5.7) →

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

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

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

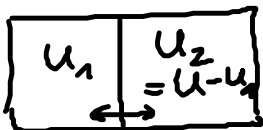
• Additivität von S:



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

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

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

Sattelpunktintegration von (S.10) um Maximum bei U_i^* :

$$\frac{\partial \{S_1(U_1) + S_2(U - U_1)\}}{\partial U_1} = 0 \iff \frac{\partial S_1}{\partial U_1} = \frac{\partial S_2}{\partial U_2} \quad (S.11)$$

s. Übige

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

thermodynam.
Limes

$$S(U) \approx S_1(U_1^*) + S_2(U_2^*) = S^* \quad (S.12)$$

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

Bem.: (i) (S.11) $\rightarrow \frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} \quad !! \quad (2.11)$

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

(iii) $g_1(U_1^*) g_2(U - U_1^*) \gg g_1(U_1) g_2(U - U_1) \quad \text{für } U_1 \neq U_1^*$

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

\rightarrow Irreversibilität aufgrund sehr unwahrscheinlicher
Aufg.methode = stochastische Dendy!

• weitere Bemerkungen:

(i) Ergodic Hypothese

Fast jeder Mikrozustand kommt allen zugänglichen Zuständen im
Phasenraum beliebig nahe, also: Schmitttel = Zeitmittel (S.13)

$$\langle A \rangle = \sum_i P_i A(i) = \frac{1}{g(U)} \sum_i A(i) \equiv \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt A(t)$$

NB: (1) $g(U) \gg 1 \rightarrow T > \text{Erdealter, um alle Zustände zu erreichen [Schwabl]}$

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

(ii) Poincaré'scher Wiederkehr einwand: gegen Irreversibilität

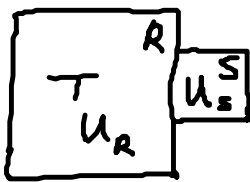
„Jedes noch so große endliche System nimmt nach der Wiederkehrzeit τ seine Anfangszustand in periodischen Abständen wieder ein.“

Boltzmann: $\tau \gg \gg 1 \text{ s}$

[Schwabl]: $\tau \gg \text{Erdealter für } U = 10^{23}$

5.2 Kanonisches Ensemble

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



\rightarrow Wärmeaustausch mit R

$\rightarrow U_S$ fluktuiert

Macrozustand von S: T, V, N, \dots

$$U_{\text{ges}} = U_R + U_S$$

• Ges: Wahrscheinlichkeit $P(s)$ für Mikrozustand s von S mit U_S

$$P(s) = \frac{g_R(U_{\text{ges}} - U_S)}{g_{\text{R+S}}(U_{\text{ges}})} \sim \exp\left[\frac{1}{k_B} S_R(\overbrace{U_{\text{ges}} - U_S}^{U_R})\right]$$
$$\approx S_R(U_{\text{ges}}) - U_S \underbrace{\frac{\partial S_R}{\partial U_R}}$$

$$U_s \ll U_{\text{gas}}$$

$$\frac{1}{T}$$

$$\rightarrow P(s) = \frac{e^{-\beta U_s}}{Z(T, V, N, \dots)}, \quad \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (5.14)$$

$Z = \sum_s e^{-\beta U_s}$... Zustellsomme
 $e^{-\beta U_s}$... Boltzmann-Faktor

Klassisch: $U_s = H, \quad \sum_s \xrightarrow{(5.1)} \frac{1}{N!} \int \frac{1}{h^{3N}} dT$

$$\rightarrow Z = \frac{1}{N!} \int \frac{dT}{h^{3N}} e^{-\beta H} \quad (5.14a)$$

• (mittlere) innere Energie U von S : \rightarrow Ausdruck in TD

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

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

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

• freie Energie?

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

Vgl. \rightarrow
mit (5.16)

$$F = -k_B T \ln Z \Leftrightarrow Z = e^{-\beta F} \quad (5.17)$$

• Wahrscheinlichkeit g_s = Energie U_s :

$$U_s - TS_s$$

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

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

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

$$\langle U_s^n \rangle_c = (-1)^n \frac{\partial^n \ln Z}{\partial \beta^n} \quad (S.19)$$

Beweis: charakt. Fkt. 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: $\ln G(k) = \ln Z(ik+\beta) - \ln Z(\beta)$

$$\text{Kumulant: } \langle U_s^n \rangle_c = \left. \frac{\partial^n}{\partial (ik)^n} \ln Z(ik+\beta) \right|_{k=0} = \frac{\partial^n}{\partial \beta^n} \ln Z(\beta)$$

$$\begin{aligned} \rightarrow \quad & \langle U_s \rangle_c = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \quad \dots \text{ Mittelwert} \\ & \langle U_s^2 \rangle_c = \langle U_s^2 \rangle - \langle U_s \rangle^2 = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} \quad \dots \text{ Unschärfe von } U_s \end{aligned} \quad (S.20)$$

Bem: (i) wegen $\ln Z \sim F \sim N \xrightarrow{(S.19)} \langle U_s^n \rangle_c \sim N \quad (S.21)$

(ii) spezifische Wärme $C_v = \left. \frac{\partial \langle U_s \rangle}{\partial T} \right|_{V,N}$

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

$$\rightarrow \langle U_s^2 \rangle_c = k_B T^2 C_v \quad (S.22)$$

(iii) relative Unschärfe:

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

"im thermodynam. Limes ist U_s
sofort wie im mikrokanonischen Ensemble"

- Alle Aussagen sind gültig für nicht makroskopische Systeme S .
Allerdings: U_s, S_s, F_s, \dots fluktuieren stark!

