• weitere Bemerkungen:

(i) Ergodenhypothese:

Fast jeder Mikrozustand kommt allen zugänglichen Zuständen im Phasenraum beliebig nahe, also: (5.13)

Scharmittel = Zeitmittel:

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

NB: (1) $g(U) >>>> 1 \longrightarrow \underset{(\text{Zeit})}{T}$ > Erdalter um alle Zustände zu erreichen [Schwabl]

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

(ii) Poincarés der Wiederkehreinwand: gegen Irreversibilität:

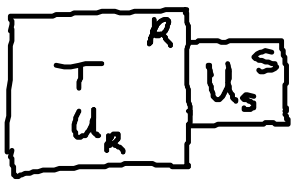
„Jedes noch so große endliche System nimmt nach der Wiederkehrzeit τ seinen Ausgangszustand in periodischen Abständen wieder ein."

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

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

5.2 Kanonisches Ensemble

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



$\longrightarrow$ Wärmeaustausch mit R

$\longrightarrow$ U_s fluktuiert

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

$U_{ges} = U_R + U_s$

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

$$P(s) = \frac{g_R(U_{ges}-U_s)}{g_{R\oplus S}(U_{ges})} \underset{(5.2)}{\sim} \exp\Big[\frac{1}{k_B} \underbrace{\overset{=k_B \ln g_R}{S_R}(\overbrace{U_{ges}-U_s}^{U_R})}\Big]$$

$$\underset{U_s \ll U_{ges}}{\approx} S_R(U_{ges}) - U_s \underbrace{\frac{\partial S_R}{\partial U_R}}_{\frac{1}{T}}$$

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

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: Anschluß an TD!

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

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

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

• freie Energie?

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

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

• Wahrscheinlichkeit für Energie U_s:

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

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

• $\ln Z(\beta)$ erzeugt Kumulanten von U_s: [Beweis: Übung]

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

Beweis: Führe $G(k) = \langle e^{-ikU_s} \rangle$ ein, wie in Kap. 3.2 b) etc

insbesondere:

mit: $-\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta} = \frac{1}{Z}\sum_s U_s e^{-\beta U_s}$ $\qquad \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} = \sum_s U_s^2 e^{-\beta U_s}$

$$\longrightarrow \boxed{\begin{aligned} \langle U_s\rangle_c &= \langle U_s\rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \\ \langle U_s^2\rangle_c &= \langle U_s^2\rangle - \langle U_s\rangle^2 = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} \end{aligned}} \quad (5.20)$$

... Unschärfe von U_s

Bem: (i) wegen $\ln Z \sim F \sim N \xrightarrow[(5.18)]{} \langle U_s^n\rangle_c \sim N$ (5.21)

(iii) relative Unschärfe:

$$\frac{\Delta U_s = \sqrt{\langle U_s^2\rangle_c}}{\langle U_s\rangle} \overset{(5.21)}{\sim} \frac{1}{\sqrt{N}} \longrightarrow 0, \quad N \to \infty$$

„im thermodynam. Limes ist U_s scharf wie im mikrokanonischen Ensemble"

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

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

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

- Virialsatz: (Beweis: Übung)

Klassisches System mit Hamiltonian $H = H(\{q_\alpha, p_\alpha\}) = E_{kin} + V$

$$\longrightarrow \langle x_\alpha \frac{\partial H}{\partial x_\beta}\rangle = k_B T\, \delta_{\alpha\beta} \qquad x_\alpha = q_\alpha, p_\alpha \quad (5.23)$$

klassischer Virialsatz: $x_\alpha = q_\alpha$

$$\longrightarrow \langle q_\alpha \frac{\partial V}{\partial q_\beta}\rangle = k_B T\, \delta_{\alpha\beta} \quad (5.23a)$$

• Umschreibung:

Führe ein: Clausius Virial Funktion:

$$C(\{q_i\}) = \sum_{i=1}^{N} q_i \cdot \underline{F}_i = -\sum_{\alpha=1}^{3N} q_\alpha \frac{\partial V}{\partial q_\alpha} \qquad (5.23b)$$

$$\text{mit } \underline{F}_i = \frac{\partial V}{\partial q_i}$$

$$\xrightarrow{(5.23a)} \quad \langle C \rangle = -3N k_B T \qquad (5.23c)$$

• <u>Äquipartitionstheorem:</u>

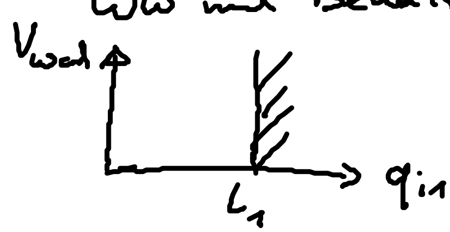
$$\text{Sei } H = \sum_\alpha \left[\frac{p_\alpha^2}{2m_\alpha} + \frac{m_\alpha \omega_\alpha^2}{2} q_\alpha^2 \right] \quad \ldots \quad (\text{Zerlegung in Normalmoden!})$$

$$\xrightarrow[(5.23)]{} \quad \boxed{\begin{aligned} \left\langle \frac{p_\alpha^2}{2m_\alpha} \right\rangle &= \frac{k_B T}{2} \\ \left\langle \frac{m_\alpha \omega_\alpha^2}{2} q_\alpha^2 \right\rangle &= \frac{k_B T}{2} \end{aligned}}$$

„Jeder im Hamiltonian quadratisch vorkommende Freiheitsgrad nimmt im Mittel die thermische Energie $\frac{k_B T}{2}$ an"

• <u>Kinetischer Ausdruck für Druck:</u>

$$\text{mit } H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + V(\{q_i\}) + \underbrace{V_{\text{Wand}}}_{\text{WW mit Behälterwand}}$$



(5.26)

$\langle C \rangle$

$$\langle C_{Wand} \rangle = -3PV \longrightarrow \boxed{PV = \underbrace{N k_B T}_{\frac{2}{3}\langle E_{kin} \rangle} - \underbrace{\frac{1}{3} \sum_{i=1}^{N} \left\langle q_i \cdot \frac{\partial V(\{q_i\})}{\partial q_i} \right\rangle}_{\text{„Virial"}}}$$

$\longrightarrow$ Korrektur der idealen Gasgleichung

… Virial-Gleichung

bzw. mit WW-Potential: $V(\{q_i\}) = \frac{1}{2} \sum_{ij} v(q_i - q_j)$

$$\xrightarrow{(5.26)} \boxed{PV = N k_B T - \frac{1}{6} \sum_{ij} \left\langle (q_i - q_j) \cdot \frac{\partial v(q_i - q_j)}{\partial (q_i - q_j)} \right\rangle} \quad (5.26a)$$