

• weitere Bemerkungen:

(i) Ergodenhypothese:

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

Schornittel = Zeitmittel:

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

(5.13)

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

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

(ii) Poincaré'scher Wiederkehr einwand: gegen Irreversibilität:

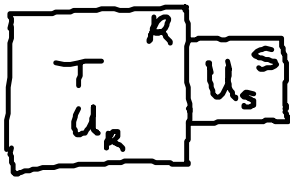
"Jedes noch so große endliche System nimmt nach der Wiederkehrzeit τ seinen Ausgangszustand in periodischen Abständen wieder ein."

Boltzmann: $\tau \gg \gg \gg 1s$

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

5.2 Kanonisches Ensemble

- Kopple System S an Wärmereervoir R mit Temp. T:



→ Wärmeaustausch mit R

→ 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 Energie U_s

$$P(s) = \frac{g_R(U_{\text{ges}} - U_s)}{g_{\text{ges}}(U_{\text{ges}})} \underset{(5.2)}{\sim} \exp\left[\frac{1}{k_B} S_R(\underbrace{U_{\text{ges}} - U_s}_{= k_B \ln g_R})\right]$$

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

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

$$Z = \sum_s e^{-\beta U_s} \quad \dots \text{Zustandssumme}$$

$$e^{-\beta U_s} \quad \dots \text{Boltzmann-Faktor}$$

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

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

• (mittlere) innere Energie U von S : Ausdruck an TD!

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

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

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

• freie Energie?

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

Vgl. mit (5.14)

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

• Wahrscheinlichkeit für Energie U_s :

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

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

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

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

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

insbesondere:

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

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

... Unschärfe von U_S

Rem: (i) wegen $\ln Z \sim F \sim N \xrightarrow{(5.18)} \langle U_S \rangle_c \sim N$ (5.21)

(iii) relative Unschärfe.

$$\frac{\Delta U_S = \sqrt{\langle U_S^2 \rangle_c} \stackrel{(5.21)}{\sim} \frac{1}{\sqrt{N}}}{\langle U_S \rangle} \rightarrow 0, \quad N \rightarrow \infty$$

„im thermodynam. Limes ist U_S scharf wie im mikrokanonischen Ensemble“

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

$$\rightarrow \langle U_S^2 \rangle_c = k_B T^2 C_V \quad (5.22)$$

• Alle Aussagen auch gültig für nicht makroskopische Systeme S . Allerdings: $U_S, S_S, F_S \dots$ fluktuieren stark!

• Virialsatz: (Beweis: Übung)

$$\begin{aligned} \text{Klassisches System mit Hamiltonian } H &= H(\{q_\alpha, p_\alpha\}) \\ &= E_{\text{kin}} + V \end{aligned} \quad (5.23)$$

$$\rightarrow \left\langle x_\alpha \frac{\partial H}{\partial x_\beta} \right\rangle = k_B T \delta_{\alpha\beta} \quad x_\alpha = q_\alpha, p_\alpha$$

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

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

• Umkehrung:

Führe ein: Clausius Virial Funktion:

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

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

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

• Äquipartitionstheorem:

Sei $H = \sum_{\alpha} \left[\frac{p_{\alpha}^2}{2m_{\alpha}} + \frac{m_{\alpha} \omega_{\alpha}^2}{2} q_{\alpha}^2 \right] \dots$ (Zerlegung in Normal-
moden!)

→ (5.23)

$$\left\langle \frac{p_{\alpha}^2}{2m_{\alpha}} \right\rangle = \frac{k_B T}{2}$$

$$\left\langle \frac{m_{\alpha} \omega_{\alpha}^2}{2} q_{\alpha}^2 \right\rangle = \frac{k_B T}{2}$$

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

• Kinetischer Ausdruck für Druck:

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

$\underline{V_{\text{Wand}}}$ mit Behälterwand



(5.26)

$$\langle C \rangle$$

$$\langle C_{\text{wind}} \rangle = -3PV \rightarrow PV = Nk_B T - \frac{1}{3} \sum_{i=1}^N \left\langle q_i \cdot \frac{\partial V(\{q_i\})}{\partial q_i} \right\rangle$$

$$\frac{2}{3} \langle E_{\text{kin}} \rangle$$

"Virial"
 → Korrektur der idealen
 Gasgleichung

... Virial-Gleichung

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

$$(S.26) \rightarrow PV = Nk_B T - \frac{1}{6} \sum_{ij} \left\langle (q_i - q_j) \cdot \frac{\partial v(q_i - q_j)}{\partial (q_i - q_j)} \right\rangle \quad (S.26a)$$