

5.2 Kanonisches Ensemble

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

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

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

- (mittlere) innere Energie U von S : Ansdlyß an TD!

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

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

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

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

- freie Energie?

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

Uf.
mit (5.16)

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

- Wahrscheinlichkeit für Energie U_s :

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

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

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

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

$$\text{Beweis: Führe } G(k) = \langle e^{-ikU_s} \rangle = \frac{1}{Z} \sum_s e^{-(ik+\beta)U_s} \dots$$

[s. Übungen]

$$\rightarrow \langle U_s \rangle_c = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \quad \dots \text{Mittelwert}$$

$$\langle U_s^2 \rangle_c = \langle U_s^2 \rangle - \langle U_s \rangle^2 = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} \quad (5.20)$$

... Unsicherheiten von U_S

Beweis: (i) wegen $\ln Z \sim F \sim N \xrightarrow{(5.19)} \langle U_S^n \rangle_c \sim N$ (5.21)

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

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

$$\rightarrow \langle U_S^2 \rangle_c = k_B T^2 C_V!$$

(iii) relative Unsicherheit:

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

"im thermodynamischen Limes ist U_S scharf wie im mikrokanonischen Ensemble"

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

• Virial satz: (Beweis: Übung)

Klassisches System mit Hamiltonian $H = H(\{q_\alpha, p_\alpha\}) = E_{kin} + V$ (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 Virial satz: $x_\alpha = q_\alpha \rightarrow \left\langle q_\alpha \frac{\partial V}{\partial q_\beta} \right\rangle = k_B T \delta_{\alpha\beta}$ (5.23a)

• Umschreibung:

Fülle ein: Clausius Virial Funktion $C(\{q_i\}) = \sum_{i=1}^{3N} q_i \cdot F_i = -\sum_{\alpha=1}^{3N} q_\alpha \frac{\partial V}{\partial q_\alpha}$ (5.23b)

mit $F_i = -\frac{\partial V(\{q_i\})}{\partial q_i}$

(5.23a) $\langle C \rangle = -3N k_B T$ (5.23c)

• Aquipartitionstheorem:

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 Normalmoden)

(5.23) \rightarrow

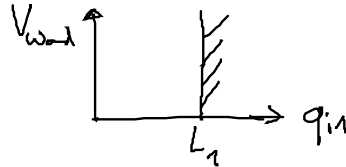
$$\left\langle \frac{p_{\alpha}^2}{2m_{\alpha}} \right\rangle = \frac{k_B T}{2} \quad (5.24)$$

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

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

• Kinetischer Ausdruck für Druck:

mit $H = \underbrace{\sum_i \frac{p_i^2}{2m_i}}_{E_{kin}} + V(\{q_i\}) + \underbrace{V_{Wand}}_{\text{WW mit Behälterwand}} \quad (5.25)$



$$\langle C \rangle \quad \& \langle C_{Wand} \rangle = -3PV \quad \rightarrow \quad PV = N k_B T - \frac{1}{3} \sum_{i=1}^N \left\langle q_i \cdot \frac{\partial V(\{q_i\})}{\partial q_i} \right\rangle \quad (5.26)$$

\uparrow Volumen $\quad \frac{2}{3} \langle E_{kin} \rangle \quad \quad \quad \underbrace{\hspace{10em}}_{\text{"Virial"}} \quad \quad \quad \rightarrow$ Korrekturen der idealen Gasgleichung

... Virialgleichung

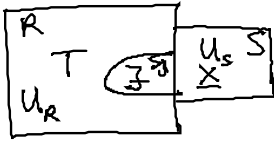
bzw. mit WW-Potential: $V(\{q_i\}) = \frac{1}{2} \sum_{ij} v(q_i - q_j)$
 ... 2-Teilchen-WW

(5.26) \rightarrow

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

5.3 Gibbs kanonisches Ensemble

- Kopple System an Wärmereservoir R und an Element S_j , das Kraftvariable f konstant hält

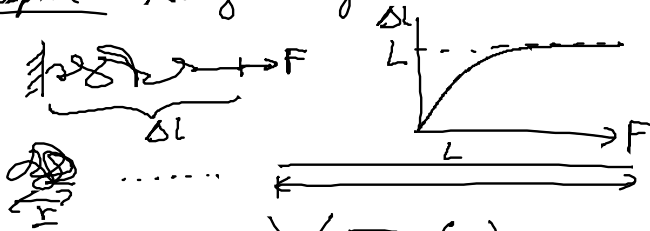


U_s , Wegvariable X fluktieren
 Makrozustand von S_j : T, f, N, \dots

Energie von S u S_j : $U_s - \underbrace{f \cdot X}$

an S von S_j
 verrichtete Arbeit,
 d.h. Energie von S_j
 nimmt ab.

- Beispiel: Kraft-Dehnungs-Kurve von DNS



$F = \frac{\partial}{\partial X} (-TS(X)) \dots$ entropische Elastizität