

Wdh:

$$S_N(\Gamma) = \frac{1}{Z_N} e^{-\beta H(\Gamma)}$$

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

$$Z_N = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\Gamma e^{-\beta H(\Gamma)}$$
$$= Z_N(T, V, N)$$

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle_N = \langle E^2 \rangle_N - \langle E \rangle_N^2 = k_B^2 T^2 \left. \frac{\partial \langle E \rangle_N}{\partial T} \right|_{V, N}$$
$$= k_B^2 T^2 C_V$$

$\sim N$ für große N !

aber:

$$\frac{\sqrt{\langle (\Delta E)^2 \rangle_N}}{\langle E \rangle_N} \sim \frac{\sqrt{N}}{N} \rightarrow 0$$

$N \rightarrow \infty$!!

II.11 Freie Energie: statistisch und thermodynamisch

Aus Z_N definieren wir die (Helmholtz'sche) Freie Energie

$$\boxed{F = -k_B T \ln Z_N = F(T, V, N)}$$

statistische
Definition

In der Thermodynamik definiert man F dagegen anders, nämlich als Legendre-Transformierte

Ausgangspunkt:

$$S = S(E, V, N) \xrightarrow{\text{auflösen}} \underbrace{E = E(S, V, N)}$$

gewünscht: statt S möchte man die Temperatur T als Variable haben!

⇒ bilde Legendre-Transformierte von $E(S, V, N)$

allg.: Legendre-Transformation

$$f = f(x, u) \quad \text{Funktion von } z \text{ Variable}$$

totales Differential = $df = \underbrace{\frac{\partial f}{\partial x}}_z \Big|_u dx + \frac{\partial f}{\partial u} \Big|_x du$

Wir möchten statt x lieber z als Variable haben:

$$G f = \frac{\partial f}{\partial x} \Big|_u x - f = z x - f$$

$$= G(z, u) \quad \text{Funktion von } z \text{ und } u!$$

totales Differential:

$$dG = \frac{\partial f}{\partial x} \Big|_u dx + x d\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right) - \frac{\partial f}{\partial x} dx - \frac{\partial f}{\partial u} du$$

$$\Rightarrow dG = x dz - \frac{\partial f}{\partial u} du$$

$$\Rightarrow G = G(z, u) !$$

Jetzt Van Vleck für $E(S, V, U)$

definiere

$$F := E - \frac{\partial E}{\partial S} \Big|_{V,N} S$$

negative
Legendre-Transform

$$\text{benutze: } \frac{\partial S}{\partial E} \Big|_{V,N} = \frac{1}{T} \Rightarrow \frac{\partial E}{\partial S} \Big|_{V,N} = T$$

⇒ freie Energie in der
Thermodynamik:

$$\boxed{F = E - TS}$$

hängt tatsächlich von T, V, N ab?

$$dF = d(E - TS) = dE - TdS - SdT$$

$$= \underbrace{TdS - PdV + \mu dN}_{dE} - TdS - SdT$$

1. HS der Thermodynamik

⇒ T, V, N sind tatsächlich

die „natürlichen“ Variablen

aufzerden:

$$S = - \frac{\partial \bar{F}}{\partial T} \Big|_{V, N}$$

$$P = - \frac{\partial \bar{F}}{\partial V} \Big|_{T, N}$$

$$\mu = \frac{\partial \bar{F}}{\partial N} \Big|_{T, V}$$

ermöglicht
thermodynamische
Bestimmung von
 S, P, μ
aus $\bar{F}(T, V, N)$!

Wir haben gesehen:

$$\bar{F} = - k_B T \ln Z_N \quad \text{Statistik}$$

$$\bar{F} = E - TS \quad \text{Thermodynamik}$$

Wie passt das zusammen ?!

Begründung über Statistik:

$$Z_N = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\Gamma e^{-\beta H(\Gamma)}$$

Schreibe dieses um

$$Z_N = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\Gamma \int dE e^{-\beta E} d(E - H(\Gamma))$$

$$= \int dE e^{-\beta E} \underbrace{\frac{1}{h^{3N} N!} \int d\Gamma d(E - H(\Gamma))}_{\text{Zahl der Zustände } \Gamma \text{ mit}} \text{Energie } E$$

Zahl der Zustände Γ mit
Energie E

früher:

$$\Omega(E, V, N)$$

$$= \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{E \leq H(\Gamma) \leq E + \Delta E} d\Gamma$$

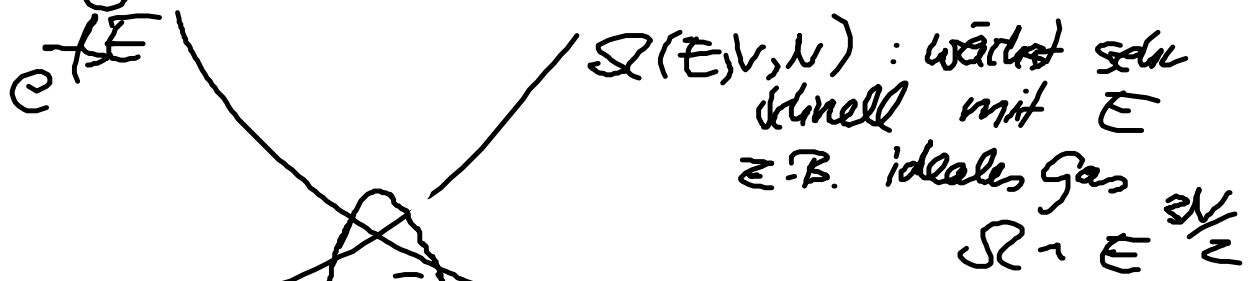
Das entspricht $\Omega(E, V, N)$
für $\Delta E \rightarrow 0$!!

aus dem mikrokanonischen
Ensemble

$$Z_N = \int dE e^{-\beta E} \Omega(E, V, N)$$

Zahl der Zustände
mit einer Temperatur T
im Energieintervall dE

Betrachte Integranden als Funktion von E



Produktfunktion $e^{-\beta E} \Omega$ ist "schief gepackt" um einen Wert \bar{E}

Bestimmung von \bar{E}

$$\frac{\partial}{\partial E} \left(e^{-\beta E} \frac{\Omega(E, V, N)}{e^{k_B S}} \right) \Big|_{E=\bar{E}} \stackrel{!}{=} 0$$

\Rightarrow

$$\frac{\partial}{\partial E} \left(-\beta E + \frac{\ln \Omega(E, V, N)}{k_B^{-1} S(E, V, N)} \right) \Big|_{E=\bar{E}} \stackrel{!}{=} 0$$

$$-\beta \Big|_{E=\bar{E}} + k_B^{-1} \frac{\partial S(E, V, N)}{\partial E} \Big|_{E=\bar{E}} = 0$$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{\bar{E}} = \frac{1}{T}$$

In Worten:

Die Temperatur T im kanonischen Ensemble entspricht genau der Temperatur, die man in einem mikrokanonischen Ensemble bei der Energie $E = \bar{E}$ finden würde!

Da der Integrand $e^{-\beta E} \Omega(E, V, N)$ scharf gepeakt ist um $E = \bar{E}$, machen wir eine Taylorentwicklung.

Betrachte: $\frac{\text{---}}{\text{---}}$ Logarithmus der Produktfunktion

$$f(\bar{E}) = -\beta \bar{E} + \ln \Omega(\bar{E}, V, N)$$

$$f(E) = f(\bar{E}) + \left. \frac{\partial f}{\partial E} \right|_{\bar{E}} (E - \bar{E}) + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 f}{\partial E^2} \right|_{\bar{E}} (E - \bar{E})^2 + \mathcal{O}((E - \bar{E})^3)$$

\bar{E} ist Maximum

$$\Rightarrow \left. \frac{\partial f}{\partial E} \right|_{\bar{E}} = 0$$

$$f(E) \approx -\beta E + \ln \Omega(E, V, N) \quad \left. \begin{array}{l} \text{Nullk} \\ \text{Ordung} \end{array} \right\}$$

$$+ \frac{1}{2} (E - \bar{E})^2 \left. \frac{\partial^2}{\partial E^2} (-\beta E + k_B^{-1} S(E, V, N)) \right|_{\bar{E}}$$

$$= -\beta \bar{E} + \ln \Omega(\bar{E}, V, N)$$

$$+ \frac{1}{2} (E - \bar{E})^2 \left(k_B^{-1} \left. \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \right|_{\bar{E}} \right)$$

Ergebnis:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} = \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{1}{T} \right)$$

$$= -\frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial E} = -\frac{1}{T^2} C_V^{-1}$$

↑ Wärmekapazität!

$$\Rightarrow f(E) \approx -\beta \bar{E} + k_B^{-1} S(\bar{E}, V, N) - \frac{1}{2} (E - \bar{E})^2 \frac{1}{k_B T^2 C_V}$$

Einsetzen in die Zustandssumme

$$Z_N = \int dE e^{-\beta E} \Omega(E, V, N)$$

$$= \int dE e^{f(E)}$$

$$-\beta \bar{E} + k_B^{-1} S(\bar{E}, V, N) - \frac{1}{2} (E - \bar{E})^2 \frac{1}{k_B T^2 C_V}$$

$$\approx \int dE e$$

$$= e^{-\beta \bar{E} + \frac{1}{k_B} S(\bar{E}, V, N)} \int_{-\infty}^{\infty} dE e^{-\frac{1}{2k_B T} (E - \bar{E})^2}$$

Nebennormierung:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dE e^{-\frac{1}{2k_B T} (E - \bar{E})^2} = \beta^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} d(\beta E) e^{-\frac{k_B}{2CV} (\beta E - \beta \bar{E})^2}$$

Gauß-Integral

$$\dots = \beta^{-1} \sqrt{\frac{2\pi CV}{k_B}}$$

$$\Rightarrow Z_N \approx e^{-\beta \bar{E} + \frac{1}{k_B} S(\bar{E}, V, N)} \sqrt{2\pi k_B T^2 C_V}$$

Freie Energie

$$F = -k_B T \ln Z_N$$

$$\approx \bar{E} - T S(\bar{E}, V, N) - \underbrace{k_B T \ln \sqrt{2\pi k_B T^2 C_V}}_{\text{führender Korrekturterm!}}$$

Thermodynamische Limes ($N \rightarrow \infty$)

- \bar{E} wächst wie N
S " " N
- Korrekturen: $C_V \sim N$
↳ wächst wie $\ln N$!

Benutze:

$\ln N$ wächst langsamer als N

\Rightarrow Im Limes $N \rightarrow \infty$ ist die Korrektur vernachlässigbar

\Rightarrow

$$\lim_{N \rightarrow \infty} (-k_B T \ln Z_N) \\ = \bar{E} - TS(\bar{E}, V, N)$$

wobei \bar{E} der wahrscheinlichste Wert der Energie im therm. Ensemble ist

entspricht der thermodyn Definition

$$F = E - TS !$$

II, 12. Einfache Anwendungen der kanonischen Verteilung

Gleichverteilungssatz

betrachte System mit $H(\Gamma) = H(p, q)$

$$\left\langle q_\alpha \frac{\partial H}{\partial q_\beta} \right\rangle$$

$\alpha, \beta = 1, \dots, f$

(hier
 $f = 3N$)

$$= \frac{1}{h^f N!} \frac{1}{Z_N} \int d\Gamma \frac{q_\alpha \frac{\partial H}{\partial q_\beta} e^{-\beta H}}{-\beta^{-1} q_\alpha \frac{\partial}{\partial q_\beta} e^{-\beta H}}$$

$$= -\frac{k_B T}{h^f N!} \frac{1}{Z_N} \int d\Gamma q_\alpha \frac{\partial}{\partial q_\beta} e^{-\beta H}$$

partiell integrieren

$$= \frac{k_B T}{h^f N! Z_H} \left(\underbrace{\left[q_\alpha e^{-\beta H} \right]}_{q_\alpha \neq 0} - \int d\Gamma \frac{\partial q_\alpha}{\partial q_\beta} e^{-\beta H} \right)$$

verschwindet, da die Teilchen
immer in einem Volumen
eingeschlossen sind

potentiell $V(q) \rightarrow \infty$ für $q \rightarrow \infty$
 $e^{-\beta H} \Big|_{q \rightarrow \infty} = 0 \quad !$

$$\left\langle q_\alpha \frac{\partial H}{\partial q_\beta} \right\rangle = \frac{k_B T}{h^f N! Z_H} \delta_{\alpha\beta} \underbrace{\int d\Gamma e^{-\beta H}}_{h^f N! Z_H}$$

Hamiltonsche BWG

$$-\left\langle q_\alpha \dot{p}_\beta \right\rangle = \delta_{\alpha\beta} k_B T \quad (1)$$

$$\boxed{\frac{\partial q_\alpha}{\partial q_\beta} = \delta_{\alpha\beta}}$$

analog:

$$\left\langle p_\alpha \frac{\partial H}{\partial p_\beta} \right\rangle = \left\langle p_\alpha \dot{q}_\beta \right\rangle = \delta_{\alpha\beta} k_B T \quad (2)$$

Anwendung auf

$$i) H^{\text{kin}} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^f \frac{p_{\alpha}^2}{m}$$

$$\begin{aligned} \sum_{\gamma=1}^f \underbrace{\left\langle p_{\gamma} \frac{\partial H^{\text{kin}}}{\partial p_{\gamma}} \right\rangle}_{\substack{v_{BT} \\ \text{Einf. (2)}}} &= \sum_{\gamma=1}^f \left\langle p_{\gamma} \frac{1}{2m} \sum_{\alpha=1}^f \left(\frac{\partial p_{\alpha}}{\partial p_{\gamma}} p_{\alpha} + p_{\alpha} \frac{\partial p_{\alpha}}{\partial p_{\gamma}} \right) \right\rangle \\ &= \sum_{\gamma=1}^f \left\langle p_{\gamma} \frac{1}{2m} 2 p_{\gamma} \right\rangle \\ &= \sum_{\gamma=1}^f \left\langle \frac{p_{\gamma}^2}{m} \right\rangle = 2 \langle H^{\text{kin}} \rangle \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \langle H^{\text{kin}} \rangle = \frac{f}{2} k_B T$$

mittlere kinetische Energie pro Freiheitsgrad

ist gerade $\frac{1}{2} k_B T$



"Gleichverteilungssatz" bzw. "Agipartikularisierung"