5.1 Mikrokanonisches Ensemble

- $$\boxed{\begin{aligned} P(s) &= \frac{1}{g(U)} \\ S &:= k_B \ln g(U) \end{aligned}} \quad (5.1)$$

- klass. Mechanik:

$$\boxed{g(U) = \frac{1}{N!} \int_U^{U+\Delta} \frac{1}{h^{3N}} \, d\Gamma \quad \text{mit } d\Gamma = \prod_{i=1}^{N} d^3 q_i \, d^3 p_i} \quad (5.3)$$

Bem: (i) h^{3N} ... Phasenraumvolumen / Zustand
aus Dimensionsgründen: $[h] = J s$ = Einheit: Wirkung
Begründung: $dq_\alpha \, dp_\alpha \sim \hbar$ .. Heisenbergsche Unschärferelation

(ii) $N!$, weil ununterscheidbare Teilchen!!
NB: wichtig, damit S extensiv

(iii) $g(U) = \frac{1}{N! h^{3N}} \times$ Phasenraumvolumen von Energieschale
mit $U \le H(q,p) \le U + \Delta$

Δ ... Energie immer „unscharf" wegen äußeren Störungen

- Bsp: ideales Gas: $H = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m}$

Volumen $\Omega(U)$ von $3N$-dim. Hyperkugel mit Radius $U = H$

$$\Omega(U) \overset{o.B.}{\sim} V^N U^{3N/2} \quad (5.4)$$

also: $g(U) = \frac{1}{h^{3N} N!} [\Omega(U) - \Omega(U - \Delta)]$

Berechne: $\frac{\Omega(U - \Delta = xU)}{\Omega(U)} \overset{(5.4)}{=} x^{3N/2}$

Zahlenwert: $x = 0.999999$, $N = 10^{23}$

$$\longrightarrow \frac{\Omega(xU)}{\Omega(U)} = (1 - 10^{-6})^{3N/2} = e^{\frac{3N}{2} \ln(1 - 10^{-6})}$$
$$\approx e^{-\frac{3N}{2} \cdot 10^{-6}} = e^{-\frac{3}{2} 10^{17}} \approx 0!$$

also: Volumen von Hyperkugel in hochdim. Raum auf dünne Schale mit Radius U konzentriert

$$\longrightarrow \quad \boxed{g(U) = \frac{1}{N!\, h^{3N}}\, \Omega(U)} \quad (5.6)$$

$\xrightarrow{\text{o.B.}}$ Übung

Entropie von idealem Gas = Sackur-Tetrode-Formel

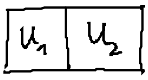
$$\boxed{S(U) = N k_B \left\{ \ln\left[\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi m U}{3 N h^2} \right)^{3/2} \right] + \frac{5}{2} \right\}} \quad (5.7)$$

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

$$\boxed{S = N k_B \left\{ \ln\left[\frac{V}{N \lambda^3} \right] + \frac{5}{2} \right\} \quad \text{mit } \lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}} \quad (5.8)$$

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

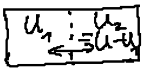
- Additivität S:



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

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

- thermisches GG:



Austausch von Energie:

$$g(U) = \int dU_1 \; g_1(U_1)\, g_2(U - U_1)$$

$$= \int dU_1 \; \exp\left[\frac{S_1(U_1) + S_2(U - U_1)}{k_B} \right] \quad (5.10)$$

wegen $\frac{S_1}{k_B} \sim N_1$, $\frac{S_2}{k_B} \sim N_2 \ggg 1$ [extensiv]

Sattelpunktintegration von (5.10) um Maximum bei U_1^*:

$$\frac{\partial\, S_1(U_1) + S_2(U - U_1)}{\partial U_1} = 0 \iff \frac{\partial S_1}{\partial U_1} = \frac{\partial S_2}{\partial U_2} \quad (5.11)$$

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

$\xrightarrow{\text{thermodynam. Limes}}$

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

$$\boxed{S(U) \approx S_1(U_1^*) + S_2(U_2^*) = S^*} \quad (5.12)$$

„Additivität der Entropie"

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

(ii) Energien im Untersystem sind scharf:
relative Schwankungen um U_1^*, U_2^*: $\frac{\Delta U_i}{U_i^*} \to 0$

(iii) $g_1(U_1^*)\, g_2(U-U_1^*) \gg g_1(U_1)\, g_2(U-U_1)$ für $U_1 \neq U_1^*$

also: $S^* \ggg S(U)|_{\text{Anfg}}$

$\longrightarrow$ Irreversibilität aufgrund sehr unwahrscheinlicher Anfangszustände = stochastische Deutung!

· weitere Bemerkungen: (S.13)

(i) Ergodenhypothese:

Fast jeder Mikrozustand kommt allen zugänglichen Zuständen im Phasenraum in der Zeit beliebig nahe, also: 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) $g(U) \ggg 1 \longrightarrow T >$ Erdalter um alle Zustände zu erreichen [Schwabl]

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

(ii) Poincaré'scher Wiederkehreinwand: gegen Irreversibilität

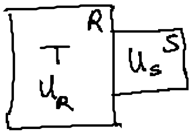
„Jedes noch so große endliche System nimmt nach der Wiederkehrzeit τ seinen Anfangszustand in periodischen Abständen wieder ein"

Boltzmann: $\tau \ggg 1s$

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

5.2 Kanonisches Ensemble

- Kopple System S an Wärmereservoir R mit Temp. T



$\rightarrow$ Wärmeaustausch mit R

$\rightarrow$ 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

$$P(s) = \frac{g_R(U_{ges}-U_s)}{g_{Res}(U_{ges})} \sim \exp\Big[\frac{1}{k_B}\underbrace{S_R(U_{ges}-U_s)}_{\approx\, S_R(U_{ges}) - U_s \underbrace{\frac{\partial S_R}{\partial U_R}}_{\frac{1}{T}}}\Big]$$

$U_s \ll U_{ges}$

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

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!

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

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

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

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

- freie Energie?

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

$$\xrightarrow[\text{mit (5.16)}]{\text{Vgl.}} \boxed{F = -k_B T \ln Z \longrightarrow Z = e^{-\beta F}}$$