

5.1 Mikrokanonisches Ensemble

$$P(s) = \frac{1}{g(U)} \quad (5.1)$$

$$S := k_B \ln g(U)$$

• Klass. Mechanik:

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

Bem: (i) h^{3N} ... Phasenraumvolumen / Zustand
aus Dimensionsgründe: $[h] =]s = \text{Einheit}$: Wirkung
Begründg: $dq_\alpha dp_\alpha \sim h$... 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 $U \leq H(q,p) \leq U + \Delta$

Δ ... Energie immer „unschärf“ wegen äußeren Störger

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

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

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

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

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

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

$$\rightarrow \frac{\Omega(xU)}{\Omega(U)} = (1 - 10^{-6})^{3N/2} = e^{\frac{3N}{2} \ln(1 - 10^{-6})}$$

$$\approx e^{-\frac{3N}{2} \cdot 10^{-6}} = e^{-\frac{3}{2} \cdot 10^{17}} \approx 0!$$

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

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

o.B. \rightarrow Wäge Entropie von idealem Gas = Sackur-Tetrode-Formel

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

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

$$S = N k_B \left\{ \ln \left[\frac{V}{N \lambda^3} \right] + \frac{5}{2} \right\} \quad (5.8)$$

mit $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$

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

- Additivität S:

$$\begin{array}{|c|c|} \hline U_1 & U_2 \\ \hline \end{array}$$

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

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

- Gemischtes GG:

$$\begin{array}{|c|c|} \hline U_1 & U_2 \\ \hline \leftarrow S(U-U_1) \\ \hline \end{array}$$

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

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

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

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

thermodynam.
Limes \rightarrow

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

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

* Additivität der Entropie

Kern: (i) (S.11) $\rightarrow \boxed{\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2}} \quad !! \quad (2.11)$

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

(iii) $g_1(U_1^*) g_2(U-U_1^*) \gg g_1(U_1) g_2(U-U_1) \quad \text{für } U_1 \neq U_1^*$

also: $S^* \gg S(U) \Big|_{\text{Aufg}}$

\rightarrow Irreversibilität aufgrund sehr unwahrscheinlicher Aufgusszustände = statistische Deutung!

weitere Bemerkung:

(i) Ergodenhypothese:

(S.13)

Fast jeder Mikrozustand kennt alle zugänglichen Zustände im Phasenraum in der Zeit beliebig nahe, also: Schranke = Zeitmittel

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

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

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

(ii) Poincaré'scher Wiederkehr einwand: gegen Irreversibilität

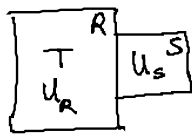
"Jedes noch so große endliche System nimmt nach der Wiederkehrzeit τ seine Aufgusszustand in periodische Abstände wieder ein"

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

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

5.2 Kanonisches Ensemble

- Kopple System S an Wärme reservoir R mit Temp. T



→ Wärmeaustausch mit R
 → U_s fluktuiert

Mikrozustand 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

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

$\approx S_R(U_{\text{ges}}) - U_s \frac{\partial S_R}{\partial U_R}$
 $\underbrace{\hspace{10em}}_{\frac{1}{T}}$

$U_s \ll U_{\text{ges}}$

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

(5.14)

$Z = \sum e^{-\beta U_s}$... Zustandssumme
 $e^{-\beta U_s}$... Boltzmann-Faktor

Klassisch: $U_s = H, \quad \sum_s \xrightarrow{(5.2)} \frac{1}{N!} \int \frac{1}{h^{2N}} dT$

$$\rightarrow \boxed{Z = \frac{1}{N!} \int \frac{dT}{h^{2N}} e^{-\beta H}} \quad (5.14a)$$

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

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

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

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

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

- freie Energie?

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

$\xrightarrow{\text{u.f.}} \rightarrow (5.14)$

$$\boxed{F = -k_B T \ln Z \rightarrow Z = e^{-\beta F}}$$