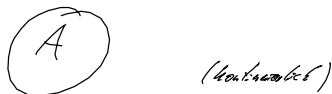


Wdh • Ensemble: gedachte unabh. identische Kopien
 + mikrokanonisch $U_A = \text{const}$ $U_B = \text{const}$



$$\Phi(U, V, N) = \int \Theta(U - H(x)) d\Gamma(x) \quad d\Gamma(x) = \frac{1}{i\hbar} \frac{d\mathbf{p}_i d\mathbf{r}_i}{h}$$

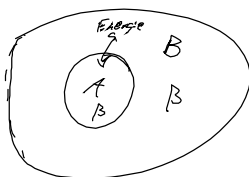
$$\mathcal{L}(U, V, N) = \frac{\partial \Phi}{\partial U} \cdot \delta U$$

unterscheidbare Teilchen $\mathcal{L} \rightarrow \frac{1}{N!} \mathcal{L}$

"Gibbs'scher Korrekturfaktor"

$$\mathcal{L}(U, V, N) = \sum_{\substack{n: U_A \leq H \leq U_B}} 1$$

+ kanonisch
 therm. BG



$$U = U_A + U_B = \text{const}, \quad U_A = \text{const}$$

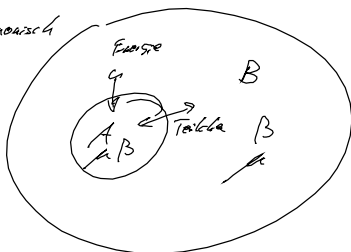
$$E = E_A + E_B = \text{const}$$

$$P_n = \frac{1 \cdot \mathcal{L}_B(E - E_n)}{\mathcal{L}_B(E)}$$

$$P_n = \frac{e^{-\beta E_n}}{Z_C} \rightarrow \left(\frac{1}{N!} \right) \frac{e^{-\beta H(x)}}{Z_C}$$

$$Z_C = \sum_n e^{-\beta E_n} \rightarrow \left(\frac{1}{N!} \right) \int e^{-\beta H(x)} d\Gamma(x)$$

• großkanonisch



$$Z_{gc} = \sum_n e^{-\beta(E_n - \mu N_n)}$$

$$\rightarrow \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int e^{-\beta(H(x) - \mu N)} d\Gamma(x)$$

$$\left[\text{Laplace: } F(s) = \int_0^{\infty} f(t) e^{-s \cdot t} dt \right]$$

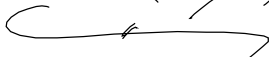
• alternativ Vorgabe von $\langle E \rangle = U$ oder $\langle N \rangle = N$
 Welche WSV maximiert die Entropie

$$S = -k_B \sum_n P_n \ln P_n$$

• kanonisch

$$\langle E \rangle = -\partial_{\beta} \ln Z_C = \sum_n P_n \cdot E_n$$

$$\langle E - \mu N \rangle = -\partial_{\beta} \ln Z_{gc} = \sum_n (E_n - \mu N_n) \cdot P_n$$



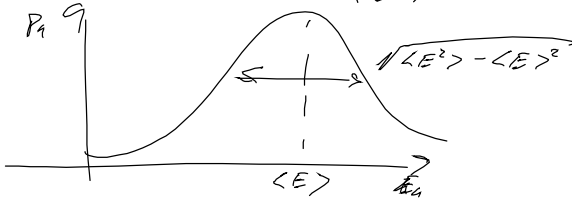
Z. 2.4. Ableitung von Zustandssumme

a.) kanonisch $Z_0 = \sum_n e^{-\beta E_n}$

$$\langle E \rangle = -\partial_\beta \ln Z_0 = \frac{1}{Z_0} \sum_n E_n e^{-\beta E_n}$$

$$(-\partial_\beta)^2 \ln Z_0 = \frac{1}{Z_0} \sum_n E_n^2 e^{-\beta E_n} - \frac{1}{Z_0^2} \left(\sum_n E_n e^{-\beta E_n} \right) \left(\sum_n E_n e^{-\beta E_n} \right)$$

$$= \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$$



$$\frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{\langle E \rangle^2} = \frac{\partial_\beta^2 \ln Z_0}{(\partial_\beta \ln Z_0)^2}$$

$$= -\partial_\beta \frac{1}{\partial_\beta \ln Z_0} = \partial_\beta \frac{1}{\langle E \rangle}$$

TD lines $\rightarrow 0$

$N \rightarrow \infty$ $\sum_n \rightarrow \int$
 $V \rightarrow \infty$ $\int_V \rightarrow \int$

$$\int e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} dp = \sqrt{\frac{2\pi \cdot 2h}{\beta}}$$

Test: $Z_0 = \frac{1}{N!} \int e^{-\beta H(x)} d\Gamma(x)$

$$= \frac{V^N}{N! h^{3N}} \left(\frac{2\pi E_n}{\beta} \right)^{3N/2}$$

kanon. ZS für id. Gas

$$\rightarrow U = -\partial_\beta \ln Z_0 = + \frac{3N}{2} \partial_\beta \ln \left(\frac{2\pi E_n}{\beta} \right) = \frac{3N}{2} = \frac{3}{2} k_B T$$

b.) großkanonisch $Z_{gc} = \sum_n e^{-\beta(E_n + \mu N_n)}$

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\beta} \partial_\mu \ln Z_{gc}$$

$$\langle E \rangle = \left(-\partial_\beta + \frac{\mu}{\beta} \partial_\mu \right) \ln Z_{gc}$$

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \left(\frac{1}{\beta} \partial_\mu \right)^2 \ln Z_{gc}$$

$$\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \left(-\partial_\beta + \frac{\mu}{\beta} \partial_\mu \right)^2 \ln Z_{gc}$$

in TD-Lines gehen

$$\frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle^2} \rightarrow 0 \quad \frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{\langle E \rangle^2} \rightarrow 0$$

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

c.) $k = k(a)$

↑
äußerer Parameter

$$\langle X \rangle = - \frac{\partial \ln Z}{\partial a} = - \frac{1}{Z} \int \delta(H(x) - k) \frac{\partial H}{\partial a} d\Gamma(x) \quad \text{wobei}$$

$$= - \sum_n \frac{\partial E_n}{\partial a} \cdot P_n = \frac{1}{\beta} \partial_a \ln Z_{gc}(a)$$

für $\left. \begin{array}{l} a \rightarrow V \\ X \rightarrow P \end{array} \right\} p \cdot V = k \cdot k_B T$

2.3. Anwendungen & Phänomene

2.3.1. Gleichverteilungssatz

$$H = \frac{P_i^2}{2m_i} + \text{const} (\{P_i + P_j, \{q_i\}\})$$

$$\langle \frac{P_i^2}{2m_i} \rangle = \frac{\int \frac{P_i^2}{2m_i} \cdot e^{-\beta \frac{P_i^2}{2m_i}} dP_i \cdot F}{\int e^{-\beta \frac{P_i^2}{2m_i}} dP_i \cdot F} = \frac{-\frac{2}{2\beta} \sqrt{\frac{2m_i}{\beta}}}{\sqrt{\frac{2m_i}{\beta}}} = \frac{1}{2\beta} = \frac{1}{2} k_B T = \langle \frac{P_i^2}{2m_i} \rangle$$

(Gleichverteilungssatz)

• sehr allgemein • nicht relativistisch

• $k = \frac{f}{2} k_B T = \frac{3f}{2} k_B T$
für ideales Gas

• für H_0 :

$$\langle \frac{1}{2} m_i v_i^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

• analytische Extrapol. der Temperatur

• oder für reakt. Phasenraum

2.3.2. Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung

$$f(v_x, v_y, v_z) = f(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = f(v_x^2) \cdot f(v_y^2) \cdot f(v_z^2)$$

↑
nur von $|v|$ ↑
alle Richtungen gleich bearbeitet

$$f(v_x, v_y, v_z) = \frac{1}{(2\pi\sigma)^{3/2}} e^{-\frac{v^2}{2\sigma^2}} \quad \sigma \text{ ist unbekannt}$$

$$\langle v_i \rangle = 0 \quad \rightarrow \quad \langle v_i^2 \rangle - \langle v_i \rangle^2 = \sigma^2 = \langle v_i^2 \rangle$$

$$\frac{1}{2} m \langle v_i^2 \rangle = \frac{1}{2} k_B T \quad \rightarrow \quad \sigma^2 = \frac{k_B T}{m}$$

$$f(v_i) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \cdot \exp \left[-\frac{m \cdot v^2}{2 k_B T} \right]$$

Maxwell-Verteilung

• Achtung: nicht relativistisch

$$P(|v|) = 4\pi \cdot v^2 \cdot f(|v|) \quad \text{WS-Verteilung für Betrag der Geschw.}$$

$$\langle |v| \rangle = \int_0^\infty v P(|v|) dv$$

$$1 = \int f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = \int_0^\infty dv_x \int_0^\infty dv_y \int_0^\infty dv_z \int v^2 dv f(v_x, v_y, v_z)$$

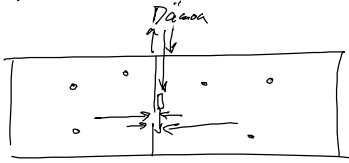
$$= \int_0^\infty v^2 \underbrace{4\pi \cdot f(v)}_{P(|v|)} dv$$

Bspw:

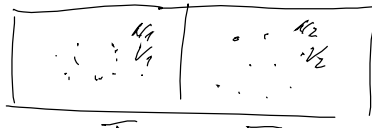
$$\int_0^\infty \frac{1}{2} m v^2 \cdot P(|v|) dv = \frac{3}{2} k_B T$$

◦ implizite Gleichung für U_g

Maxwell-Dämon



nach langer Zeit



$$T_1 < T_2$$

- keine Energie
 - Entropie $N_1 + N_2 = N$
 $V_1 + V_2 = V$
 $\frac{3N}{2} k_B T = \frac{3N_1}{2} k_B T_1 + \frac{3N_2}{2} k_B T_2$
 - aus Temp. Differenz konnte Arbeit extolziert werden
 - heutiger Exkursus: Entropiebeitrag von Dämon muss beacht. werden
Bennett (1982) Dämon produziert Entropie
- ⇒ gesamte Entropieprod. ist positiv

2.3.3. Kanon. ZS für H_0

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 q^2$$

a.) Kont. Fall $Z_c^{\text{cont}} = \frac{1}{h} \int e^{-\beta H} dp dq = \frac{1}{h} \sqrt{\frac{2\pi}{\beta}} \sqrt{\frac{2\pi}{\beta \cdot \omega^2}} = \frac{2\pi}{h \cdot \beta \cdot \omega} = \frac{1}{\beta \cdot \omega}$

⇒ $\mu_c^{\text{cont}} = -\partial_p \ln Z_c = k_B \cdot T$ $\langle E_{kin} \rangle = \frac{1}{2} k_B T$
keine Nullpunktsenergie ⇒ klass. Behandlung $\langle E_{pot} \rangle = \frac{1}{2} k_B T$

$$S^{\text{cont}} = \beta \cdot k_B \cdot U + k_B \cdot \ln Z_c^{\text{cont}} = k_B [1 - \ln(\beta \omega)]$$

↑ kann negativ werden → für kleinste Werte klass. $\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$

⇒ QM Rechnung

b.) $E_n = \hbar \omega (n + \frac{1}{2})$ $n \in \{0, 1, \dots\}$
 $Z_c = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega (n + \frac{1}{2})} = \frac{e^{-\beta \hbar \omega / 2}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} = \frac{1}{e^{+\beta \hbar \omega / 2} - e^{-\beta \hbar \omega / 2}}$

$$\mu = -\partial_p \ln Z_c = \frac{\hbar \omega}{2} \coth\left(\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right) \xrightarrow{\beta \rightarrow \infty} \frac{\hbar \omega}{2}$$

$$S = k_B \left(\beta \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_C \right) + \ln Z_C \right)$$

bei hohen Temperaturen
 ($\beta \hbar \omega \gg 1$) können Potenzreihenentwicklungen

