WdH ∘ Ensembles: gedachte makrosk. identische Kopien

+ mikrokanonisch $\quad U_A = \text{const} \quad N_A = \text{const}$

(kontinuierlich)

$$\Phi(U,V,N) = \int \Theta(U - H(x))\, d\Gamma(x) \qquad d\Gamma(x) = \prod_{i=1}^{f} \frac{dp_i\, dq_i}{h}$$

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

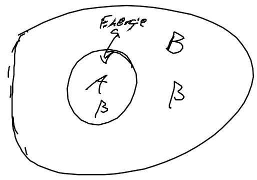
ununterscheidbare Teilchen $\Omega \to \frac{1}{N!}\Omega$

"Gibbscher Korrekturfaktor"

$$\Omega(U,V,N) = \sum_{n:\, U \le H \le U+\delta U} 1$$

+ kanonisch

therm. GG



$N = N_A + N_B = \text{const},\ N_A = \text{const}$

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

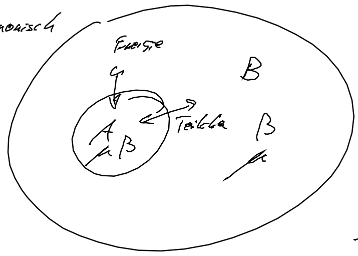
$$P_n = \frac{1 \cdot \Omega_B(E - E_n)}{\Omega_{AB}(E)}$$

$$\boxed{P_n = \frac{e^{-\beta E_n}}{Z_c} \qquad Z_c = \sum_n e^{-\beta E_n}}$$

$$\to \left(\frac{1}{N!}\right) \frac{e^{-\beta H(x)}}{Z_c}$$

$$\to \left(\frac{1}{N!}\right) \int e^{-\beta H(x)}\, d\Gamma(x)$$

∘ großkanonisch



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

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

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

∘ 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

$$\langle E \rangle = -\partial_\beta \ln Z_c \quad = \sum_n P_n \cdot E_n$$

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

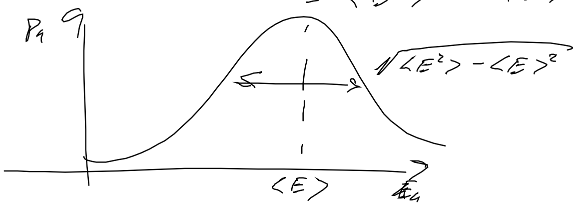
2.2.4 Ableitung von Zustandssummen

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

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

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

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



$$\frac{\langle E^2\rangle - \langle E\rangle^2}{\langle E\rangle^2} = \frac{\partial_\beta^2 \ln Z_c}{(\partial_\beta \ln Z_c)^2} = -\partial_\beta \frac{1}{\partial_\beta \ln Z_c} = \partial_\beta \frac{1}{\langle E\rangle}$$

$$\xrightarrow[\substack{N\to\infty \\ V\to\infty}\ \frac{N}{V}\to\text{const}]{\text{TD Limes}} 0$$

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

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

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

kanon. ZS für id. Gas

$$\rightsquigarrow U = -\partial_\beta \ln Z_C = +\frac{3N}{2}\partial_\beta \ln(\beta) = \frac{3N}{2\beta} = \frac{3N}{2} k_B T$$

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

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

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

im TD-Limes gelten

$$\frac{\langle N^2\rangle - \langle N\rangle^2}{\langle N\rangle^2} \longrightarrow 0 \qquad \frac{\langle E^2\rangle - \langle E\rangle^2}{\langle E\rangle^2} \longrightarrow 0$$

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

c.) $H = H(\underset{\uparrow}{a})$
äußerer Parameter

$$\langle X \rangle = -\frac{\partial \ln \Omega}{\partial a} = -\frac{1}{\Omega}\int \delta(H(x) - U)\,\frac{\partial H}{\partial a}\, d\Gamma(x) \qquad \text{mikrok.}$$

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

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

2.3. Anwendungen & Phänomene

2.3.1. Gleichverteilungssatz

$$H = \frac{p_i^2}{2m_i} + H_{Rest}(\{p_j \neq p_i\}, \{q_i\})$$

$$\left\langle \frac{p_i^2}{2m_i} \right\rangle = \frac{\int p_i^2 \frac{1}{2m_i} e^{-\beta \frac{p_i^2}{2m_i}} dp_i \cdot \cancel{F}}{\int e^{-\beta \frac{p_i^2}{2m_i}} dp_i \cdot \cancel{F}} = \frac{-\frac{\partial}{\partial \beta} \sqrt{\frac{2\pi m_i}{\beta}}}{\sqrt{\frac{2\pi m_i}{\beta}}}$$

$$= \frac{1}{2\beta} = \boxed{\frac{1}{2} k_B T = \left\langle \frac{p_i^2}{2m_i} \right\rangle}$$

Gleichverteilungssatz

- sehr allgemein
- nichtrelativistisch
- $U = \frac{f}{2} k_B T = \frac{3N}{2} k_B T$ für ideales Gas
- für HO: $\left\langle \frac{1}{2} m_i \omega_i^2 q_i^2 \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T$
- anschauliche Interpret. der Temperatur
- nur für kont. Phasenraum

2.3.2. Maxwell'sche Geschw.-keitsverteilung

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

nur von $|v|$ — alle Richtungen gleich berechtigt

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

σ ist unbekannt

$$\langle v_i \rangle = 0 \rightsquigarrow \langle v_i^2 \rangle - \langle v_i \rangle^2 = \sigma^2 = \langle v_i^2 \rangle$$

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

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

Maxwell-Verteilung

- Achtung: nichtrelativistisch

$$P(|v|) = 4\pi \cdot v^2 \cdot f(|v|)$$

WS-Verteilung für Betrag der Geschw.

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

$$1 = \int f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin\vartheta d\vartheta \int_0^\infty v^2 dv f(v_x, v_y, v_z)$$

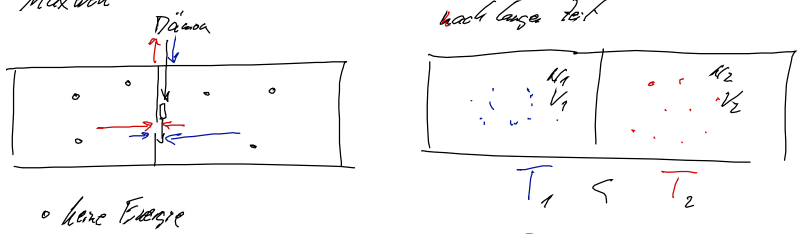
$$= \int_0^\infty \underbrace{v^2 \cdot 4\pi \cdot f(v)}_{P(|v|)} dv$$

Beispiel

$$\int_0^{v_g} \frac{1}{2} m v^2 \cdot p(|v|) dv = \frac{3}{4} k_B T$$

o implizite Gleichung für U_g

„Maxwell-Dämon"



- keine Energie
- Entropie $N_1 + N_2 = N$, $V_1 + V_2 = V$, $\frac{3N}{2} k_B T = \frac{3N_1}{2} k_B T_1 + \frac{3N_2}{2} k_B T_2$ $\Big\} \longrightarrow \Delta S < 0$
  „Landauer Prinzip"
- aus Temp.-differenz könnte Arbeit extrahiert werden
- heutiger Exorzismus: Entropiebeitrag von Dämon muss berücks. werden
  Bennett (1982) Dämon produziert Entropie

$\Rightarrow$ gesamte Entropieprod. ist positiv

2.3.3. Kanon. ZS für HO

$f=1$

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

a.) kont. Fall

$$Z_c^{cont} = \frac{1}{h} \int e^{-\beta H} dp\, dq = \frac{1}{h} \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} \sqrt{\frac{2\pi}{\beta \cdot m \cdot \omega^2}} = \frac{2\pi}{h \cdot \beta \cdot \omega} = \frac{1}{\beta \cdot \hbar\omega}$$

$$\rightsquigarrow U_c^{cont} = -\partial_\beta \ln Z_c = k_B \cdot T \qquad \langle E_{kin} \rangle = \frac{1}{2} k_B T \qquad \langle E_{pot} \rangle = \frac{1}{2} k_B T$$

keine Nullpunktsenergie $\hat{=}$ klass. Behandlung

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

kann negativ werden $\longrightarrow$ ↯ zum Nernst'schen Wärmetheorem

$$\lim_{T \to 0} S = 0$$

$\Rightarrow$ QM Rechnung

b.) $E_n = \hbar\omega (n + 1/2)$ $\quad n \in \{0, 1, \ldots\}$

$$Z_c = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega(n+1/2)} = \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} = \frac{1}{e^{+\beta\hbar\omega/2} - e^{-\beta\hbar\omega/2}}$$

$$U = -\partial_\beta \ln Z_c = \frac{\hbar\omega}{2} \coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) \xrightarrow{\beta \to \infty} \frac{\hbar\omega}{2}$$

$$S = k_B\left(\beta\left(-\partial_\beta \ln Z_c\right) + \ln Z_c\right)$$

bei tiefen Temperaturen $\left(\beta\hbar\omega \gg 1\right)$ können Freiheitsgrade „einfrieren"