## 5.1 Mikrokanonisches Ensemble

• weitere Bemerkungen:

(i) Ergodenhypothese:

Fast jeder Mikrozustand kommt allen zugänglichen Zuständen im Phasenraum beliebig nahe, also:
Scharmittel = Zeitmittel

$$\langle A \rangle = \sum_i P_i A(i) = \frac{1}{g(U)} \sum_i A(i) \equiv \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T}\int_0^T dt\, A(t) \quad (5.13)$$

NB: (1) $g(U) \ggg 1 \longrightarrow T >$ Erdalter, um alle Zustände zu erreichen [Schwabl]

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

(ii) Poincaréscher Wiederkehreinwand: gegen Irreversibilität

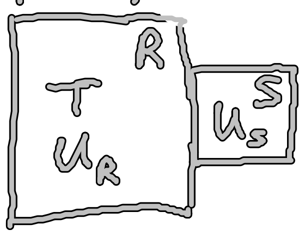
„Jedes noch so große endliche System nimmt nach der Wiederkehrzeit $\tau$ seinen Ausgangszustand in periodischen Abständen wieder ein"

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

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

## 5.2 Kanonisches Ensemble

- Kopple System S an Wärmereservoir R mit Temp. T:




$\longrightarrow$ Wärmeaustausch mit R

$\longrightarrow$ $U_S$ fluktuiert

Makrozustand von S: T, V, N, ...

$U_{ges} = U_R + U_S$

- Ges: Wahrscheinlichkeit $P(s)$ für Mikrozustand s von S mit Energie $U_S$:

$$P(s) = \frac{g_R(U_{ges} - U_s)}{g_{ges}(U_{ges})} \underset{(5.2)}{\sim} \exp\Big[\frac{1}{k_B} \underbrace{S_R(U_{ges} - U_s)}_{\underset{U_s \ll U_{ges}}{\approx} S_R(U_{ges}) - U_s \underbrace{\frac{\partial S_R}{\partial U_R}}_{\frac{1}{T}}}\Big]$$

$\longrightarrow$

$$\boxed{\begin{aligned} &P(s) = \frac{e^{-\beta U_s}}{Z(T, V, N, \dots)} \qquad \beta = \frac{1}{k_B T} \\ &Z = \sum_s e^{-\beta U_s} \; \dots \text{ Zustandssumme} \\ &e^{-\beta U_s} \; \dots \text{ Boltzmann-Faktor} \end{aligned}} \qquad (5.14)$$

klassisch: $U_s = H$, $\sum_s \xrightarrow{(5.3)} \frac{1}{N!} \int \frac{1}{h^{3N}} d\Gamma$

$$\longrightarrow \boxed{Z = \frac{1}{N!} \int \frac{d\Gamma}{h^{3N}} e^{-\beta H}} \qquad (5.14a)$$

• (mittlere) innere Energie $U$ von $S$: Anschluß an TD!

$$\boxed{U = \langle U_s \rangle = \sum_s P(s)\, U_s = \sum_s U_s \frac{e^{-\beta U_s}}{Z}} \quad (5.15)$$

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

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

• freie Energie?

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

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

$$\xrightarrow[\text{mit (5.16)}]{\text{vgl.}} \quad \boxed{F = -k_B T \ln Z \longleftrightarrow Z = e^{-\beta F}} \quad (5.17)$$

• Wahrscheinlichkeit für Energie $U_s$:

$$P(U_s) = \frac{g(U_s)\, e^{-\beta U_s}}{Z} = \frac{1}{Z}\exp\left[\frac{S_s}{k_B} - \frac{U_s}{k_B T}\right]$$

$$\longrightarrow \quad \boxed{P(U_s) = \frac{1}{Z} e^{-\beta F_s} \quad \text{mit } F_s = U_s - T S_s} \quad (5.18)$$

• $\ln Z(\beta)$ erzeugt Kumulanten von $U_s$:

$$\boxed{\langle U_s^n \rangle_c = (-1)^n \frac{\partial^n \ln Z}{\partial \beta^n}} \quad (5.19)$$

Beweis: Führe $G(k) = \langle e^{-ikU_s} \rangle$ ein, wie in Kap. 3.2 b) etc.

insbesondere:

mit $\displaystyle -\frac{\partial Z}{\partial \beta} = \sum_s U_s e^{-\beta U_s}, \quad \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} = \sum_s U_s^2 e^{-\beta U_s}$

$$\longrightarrow \quad \boxed{\begin{aligned} &\langle U_s \rangle_c = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \quad \text{... Mittelwert} \\ &\langle U_s^2 \rangle_c = \langle U_s^2 \rangle - \langle U_s \rangle^2 = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} \end{aligned}} \quad (5.20)$$

... Unschärfe von $U_s$

Bem.: (i) wegen $\ln Z \sim F \sim N \underset{(5.19)}{\longrightarrow} \langle U_S^n \rangle_c \sim N$ (5.21)

(ii) spezifische Wärme $C_V$:

$$\langle U_S^2 \rangle_c \overset{(5.20)}{=} -\frac{\partial}{\partial \beta} \langle U_S \rangle = k_B T^2 \left. \frac{\partial \langle U_S \rangle}{\partial T} \right|_{V, N, \ldots}$$

$$\longrightarrow \boxed{\langle U_S^2 \rangle_c = k_B T^2 C_V} \quad (5.22)$$

(iii) relative Unschärfe:

$$\frac{\Delta U_S = \sqrt{\langle U_S^2 \rangle_c}}{\langle U_S \rangle} \overset{(5.21)}{\sim} \frac{1}{\sqrt{N}} \longrightarrow 0, \quad N \longrightarrow \infty$$

„im thermodynamischen Limes ist $U_S$ scharf wie im mikrokanonischen Ensemble"

- Alle Aussagen auch gültig für <u>nicht</u> makroskopische Systeme S. Allerdings: $U_S, S_S, F_S \ldots$ fluktuieren stark!

- <u>Virialsatz</u>: (Beweis: Übungen)

klassisches System mit Hamiltonian $H = H(\{q_\alpha, p_\alpha\}) = E_{kin} + V$ (5.23)

$$\longrightarrow \langle x_\alpha \frac{\partial H}{\partial x_\beta} \rangle = k_B T \delta_{\alpha\beta} \qquad x_\alpha = q_\alpha, p_\alpha$$

klassischer Virialsatz: $x_\alpha = q_\alpha \longrightarrow \langle q_\alpha \frac{\partial V}{\partial q_\beta} \rangle = k_B T \delta_{\alpha\beta}$ (5.23a)

Umschreibung:
Führe ein: Clausius Virial Funktion:

$$C(\{q_i\}) = \sum_{i=1}^{N} q_i \cdot F_i = -\sum_{\alpha=1}^{3N} q_\alpha \frac{\partial V}{\partial q_\alpha} \quad (5.23b)$$

$$\text{mit } F_i = -\frac{\partial V(\{q_i\})}{\partial q_i}$$

$$\overset{(5.23a)}{\longrightarrow} \langle C \rangle = -3N k_B T \quad (5.23c)$$

• **Äquipartitionstheorem:**

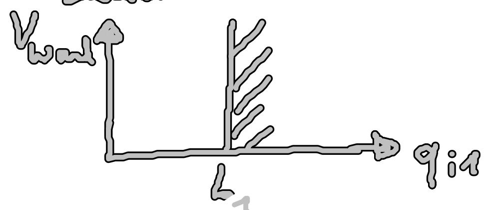
Sei $H = \sum_\alpha \left[\frac{p_\alpha^2}{2m} + \frac{m_\alpha \omega_\alpha^2}{2} q_\alpha^2\right]$ ... (Zerlegung in Normalmoden!)

$$\xrightarrow{(5.23)} \boxed{\begin{aligned} \left\langle \frac{p_\alpha^2}{2m_\alpha} \right\rangle &= \frac{k_B T}{2} \\ \left\langle \frac{m_\alpha \omega_\alpha^2}{2} q_\alpha^2 \right\rangle &= \frac{k_B T}{2} \end{aligned}} \quad (5.24)$$

„Jeder im Hamiltonian quadratisch vorkommende Freiheitsgrad nimmt im Mittel die thermische Energie $\frac{k_B T}{2}$ an."

• **Kinetischer Ausdruck für Druck:**

mit $H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + V(\{q_i\}) + \underbrace{V_{Wand}}_{\text{WW mit Behälterwand}}$




$$\langle C_{Wand} \rangle = -3PV \xrightarrow[\text{Übungen}]{\text{Beweis:}} \boxed{PV = \underbrace{N k_B T}_{\frac{2}{3}\langle E_{kin}\rangle} - \frac{1}{3} \underbrace{\sum_{i=1}^{N} \left\langle q_i \cdot \frac{\partial V(\{q_i\})}{\partial q_i} \right\rangle}_{\text{„Virial"}}} \quad (5.26)$$

$\longrightarrow$ Korrektur der idealen Gasgleichung

... Virial-Gleichung

bzw. mit WW-Potential: $V(\{q_i\}) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} v(q_i - q_j)$

$$\xrightarrow{(5.26)} \boxed{PV = N k_B T - \frac{1}{6} \sum_{i,j} \left\langle (q_i - q_j) \cdot \frac{\partial v(q_i - q_j)}{\partial (q_i - q_j)} \right\rangle} \quad (5.26a)$$