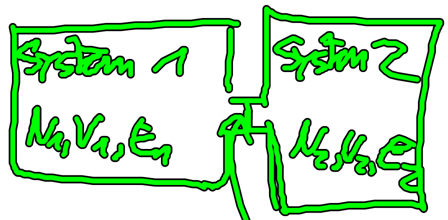
Wh.:



$E = E_1 + E_2$ ← const

$N = N_1 + N_2 = \text{const}$

$V = V_1 + V_2 = c$

Wand (läßt Wärme durch
" Teilchen "
sie ist verschiebbar)

Gleichgewicht:
$S(E_1, N_1, V_1, E_2, N_2, V_2)$
ist maximal $\Longleftrightarrow$ $T_1 = T_2$

$P_1 = P_2$

$\cancel{N_1 = N_2}$

$\mu_1 = \mu_2$

(II-8.) Kanonisches Ensemble: System bei festen Variablen T (anstelle von E)

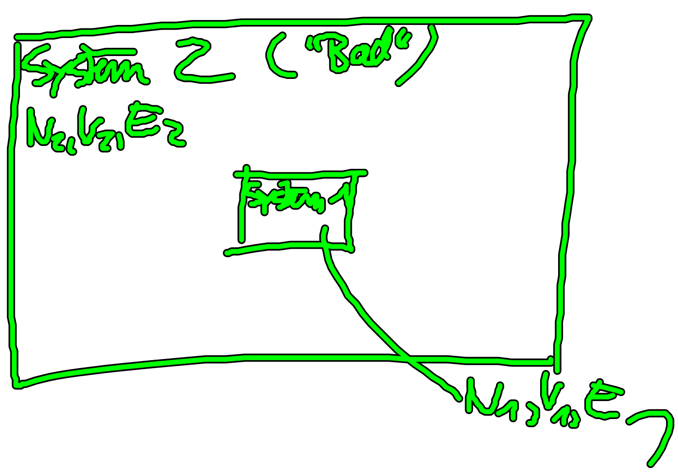
makroskop.

V

N

Verteilung $\rho_K(\Gamma)$??

betrachte Gesamtsystem
isoliertes



$N = N_1 + N_2 = \text{const}$

$V = V_1 + V_2 = \text{const}$

$E = \text{const}$, $E = E_1 + E_2$

mikrokanonische Verteilung für das Gesamtsystem:

$$\rho_{MK}(\Gamma_1, \Gamma_2) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega(E,V,N)} & \text{falls } E \le H_1(\Gamma_1) + H_2(\Gamma_2) \le E + \Delta E \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Dabei

$$\Omega(E,V,N) = \frac{1}{h^{3N_1} N_1! \, h^{3N_2} N_2!} \int\limits_{E \le H_1 + H_2 \le E + \Delta E} d\Gamma_1 \int d\Gamma_2$$

Wir interessieren uns im folgenden nur für das Subsystem 1 !! ($\Leftrightarrow$ "projeziere" auf Subsystem 1)

Definiere reduzierte Verteilung

$$\rho(\Gamma_1) = \frac{1}{h^{3N_2} N_2!} \int\limits_{E - H_1(\Gamma_1) < H_2(\Gamma_2) \le E + \Delta E - H_1(\Gamma_1)} d\Gamma_2 \, \rho_{MK}(\Gamma_1, \Gamma_2)$$

~~Über~~ Man integriert also über solche Mikrozustände in System 2, die zu festem E und festem $H_1(\Gamma_1)$ gehören!

Einsetzen von $\rho_{mk}(\Gamma_1, \Gamma_2)$

$$\Rightarrow \rho(\Gamma_1) = \frac{\Omega_2(E - H_1(\Gamma_1))}{\Omega(E, V, N)}$$

(*)

mit $\Omega_2 = \frac{1}{h^{3N_2} N_2!} \int\limits_{E-H_1 \leq H_2 \leq E+\Delta E-H_1} d\Gamma_2$

Zentrale Idee:

System 2 ist viel größer als System 1

d.h. $N_2 \gg N_1$

$V_2 \gg V_1$

da Energien extensiv, folgt auch: $E_2 \gg H_1(\Gamma_1)$ für alle Mikrozustände im System 1

$$E \gg H_1(\Gamma_1)$$

Strategie

$\Rightarrow$ Wir entwickeln die Größe $\ln \Omega_2(E - H_1(\Gamma_1))$ um $H_1 = 0$ (Taylorentwicklung des Logarithmus konvergiert schneller als die der Funktion selbst!)

$$\ln \Omega_2(E - H_1(\Gamma_1))$$

$$\approx \ln \Omega_2(E) - \left.\frac{\partial \ln \Omega_2(E)}{\partial E}\right|_{H_1(\Gamma_1)=0} \cdot H_1(\Gamma_1) + \frac{1}{2} \left.\frac{\partial^2 \ln \Omega_2(E)}{\partial E^2}\right|_{H_1=0} \left(H_1(\Gamma_1)\right)^2 + O(H_1^3)$$

(**)

Term nullter Ordnung:

$$\ln \Omega_2(E) \underset{\text{benutze Def. von } \Omega_2}{=} \ln \left(\frac{1}{h^{3N_2} N_2!} \int_{E \leq H_2(\Gamma_2) \leq E+\Delta E} d\Gamma_2 \right)$$

Damit:

$$\ln \Omega_2(E) = \frac{1}{k_B} S_2(E, V_2, N_2)$$

unabhängig von Γ_1 !!

(nicht ~~netz~~ relevant für die gesuchte Verteilung des Subsystems 1 !)

Term 1. Ordnung:

$$\frac{\partial \ln \Omega_2(E)}{\partial E} = k_B^{-1} \frac{\partial S_2}{\partial E}\Big|_{V_2,N_2} = \frac{1}{k_B T_2}$$

Temperatur des "Bades" (System 2)

$T_2 = T_1 = T$ im therm. Gleichgewicht! $\Rightarrow = \frac{1}{k_B T} = \beta$

Term 2. Ordnung:

$$\frac{\partial \ln \Omega_2(E)}{\partial E^2}\Big|_{V_2,N_2} = \frac{\partial}{\partial E}\left((k_B T)^{-1}\right)\Big|_{V_2,N_2}$$

$$= -\frac{1}{(k_B T)^2} k_B \frac{\partial T}{\partial E}\Big|_{V_2,N_2} = -\frac{1}{(k_B T)^2}\frac{1}{C_V}$$

beachte die thermodyn. Relation

$$\frac{\partial E}{\partial T}\Big|_{V,N} = C_V$$

Wärmekapazität bei konstantem Volumen

Folgerung: $\frac{\partial T}{\partial E}\Big|_{V,N} = \frac{1}{\frac{\partial E}{\partial T}\big|_{V,N}}$

Überlegung: zu C_V

$$C_{V_2} = \frac{\partial E}{\partial T}\bigg|_{V_2, N_2}$$

$$= \lim_{\Delta \to 0} \frac{\Delta E}{\Delta T}\bigg|_{V,N}$$

Energien sind extensiv
Temperatur ist intensiv

$\rightarrow$ C_{V_2} ist extensiv! $C_{V_2} \sim N_2$!!

Für große Systeme kann der Term $\frac{\partial^2 \ln \Omega_2}{\partial E^2} \sim \frac{1}{N_2}$ vernachlässigt werden !!

Zurück zur Taylorentwicklung (**)

$$\ln \Omega_2 (E - H_1(\Gamma_1))$$

$$\approx \underbrace{\ln \Omega_2(E)}_{\text{(unabhängig von } \Gamma_1)} - \beta H_1(\Gamma_1) \quad \text{mit } \beta = \frac{1}{k_B T}$$

$$-\beta H_1(\Gamma_1)$$

$$\Leftrightarrow \Omega_2(E-H_1(\Gamma_1)) \approx \Omega_2(E)\, e$$

Einsetzen in den Ausdruck für die reduzierte Verteilung

$$\rho(\Gamma_1) \approx \frac{\Omega_2(E, V_2, N_2)}{\Omega(E, V, N)}\, e^{-\beta H_1(\Gamma_1)}$$

~~Definition~~

für die Verteilung der Mikrozustände in System 1

beachte: Der genaue Wert von $\frac{\Omega_2(E, V_2, N_2)}{\Omega(E, V, N)}$ ist irrelevant, da dieser Faktor nicht von Γ_1 abhängig!

Man definiert:

$$\rho_K(\Gamma_1) = \frac{1}{Z_K}\, e^{-\beta H(\Gamma_1)}$$

lasse den Index 1 weg, da jetzt System 2 herausintegriert ist

$$\boxed{\rho_K(\Gamma) = \frac{1}{Z_K} e^{-\beta H(\Gamma)}}$$

$\beta = \frac{1}{k_B T}$ inverse "Bad-Temperatur"

(Das ist das Einzige, wo das alte System 2 (Bad) noch eingeht)

$$\boxed{Z_K = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\Gamma \, e^{-\beta H(\Gamma)} = Z_K(T, V, N)}$$

Kanonische Zustandssumme

Formel für Mittelwerte im kanon. Ensemble

$$\langle A \rangle_K = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\Gamma \, A(\Gamma) \rho_K(\Gamma)$$

II. 9. Mittlere Energie, Energieschwankungen

Beachte: Im Gegensatz zum mikrokanon. Fall ist die Energie im kanon. Ensemble <u>nicht</u> konstant!

$$\langle E \rangle_K = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\Gamma \, H(\Gamma) \frac{e^{-\beta H(\Gamma)}}{Z_K}$$

$\Rightarrow$

$$\langle E \rangle_K = -\frac{1}{Z_K} \frac{\partial}{\partial \beta} \underbrace{\left(\frac{1}{h^{3N} N!} \int d\Gamma \, e^{-\beta H(\Gamma)} \right)}_{Z_K}$$

$$= -\frac{1}{Z_K} \frac{\partial Z_K}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_K$$

Schwankungsquadrat der Energie

$$\langle \underbrace{(\Delta E)^2}_{(E - \langle E \rangle)^2} \rangle_K = \langle E^2 \rangle_K - \langle E \rangle_K^2$$

$$= \frac{1}{Z_K} \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\Gamma \, (H(\Gamma))^2 e^{-\beta H(\Gamma)} - \langle E \rangle_K^2$$

$$\Rightarrow \langle (\Delta E)^2 \rangle = \frac{1}{Z_N} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \underbrace{\left(\frac{1}{h^{3N} N!} \int d\Gamma\, e^{-\beta H(\Gamma)} \right)}_{Z_N} - \langle E \rangle_N^2$$

$$= \frac{1}{Z_N} \frac{\partial^2 Z_N}{\partial \beta^2} - \left(\frac{1}{Z_N} \frac{\partial Z_N}{\partial \beta} \right)^2$$

$$\boxed{\beta = \frac{1}{k_B T}}$$

$$= \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Z_N} \frac{\partial Z_N}{\partial \beta} \right)$$

$$= - \frac{\partial \langle E \rangle_N}{\partial \beta} = k_B T^2 \frac{\partial \langle E \rangle_N}{\partial T}$$

$$\boxed{\frac{\partial \beta}{\partial T} = -k_B^{-1} T^{-2}}$$

(prüfe $\beta = \frac{1}{k_B} = (kT)$

$$\frac{\partial \beta}{\partial T} = -\frac{1}{(k_B T)^2} k_B = -\frac{1}{k_B T^2} \quad \checkmark \;)$$

Zusammenhang zur Thermodynamik

Wir hatten bereits gesehen: $\left.\frac{\partial E}{\partial T}\right|_{V,N} = C_V$

Wenn wir nun die mittlere Energie $\langle E \rangle_K$ gleich der in der Thermodynamik vorkommende Energie setzen, dann folgt:

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle_K = k_B T^2 C_V \quad !!$$

berechtigt für sehr große Systeme !! (Beweis später.)

Wir sehen also:

Energiefluktuation $\sim$ Wärmekapazität

(Nebenbemerkung: Das ist ein Beispiel für ein (statisches) Fluktuations-Dissipationstheorem)

Betrachte nun die relative Schwankung:

$$\frac{\sqrt{\langle(\Delta E)^2\rangle_K}}{\langle E\rangle_K} = \frac{\sqrt{k_B T^2 C_V}}{\langle E\rangle_K} \sim \frac{\sqrt{N}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}} \xrightarrow[N\to\infty]{} 0$$

Also:

Die Schwankung $\langle(\Delta E)^2\rangle_K$ an sich ist extensiv, wird also riesig für große N, aber die relative Schwankung wird sehr klein!

II.10. Freie Energie: statistische und thermodynamische Definition

Aus der kanon. Zustandssumme Z_K läßt sich die (Helmholtz'sche) Freie Energie definieren

$$\boxed{\begin{aligned} F &= -k_B T \ln Z_N(T,V,N) \\ &= F(T,V,N) \end{aligned}}$$ statistische Definition

In der Thermodynamik definiert man F dagegen als Legendre-Transformierte der Entropie $S(E,V,N)$

Ausgangspunkt:

$$S = S(E,V,N) \xrightarrow{\text{auflösen}} E = E(S,V,N)$$

Definiere dann: $F = E - \left.\frac{\partial E}{\partial S}\right|_{V,N} S = E - TS$

Dabei ~~wird~~ wurde benutzt:

$$\left.\frac{\partial S}{\partial E}\right|_{V,N} = \frac{1}{T}$$

$$\Rightarrow \left.\frac{\partial E}{\partial S}\right|_{V,N} = \frac{1}{\left.\frac{\partial S}{\partial E}\right|_{V,N}} = T$$