

Wk: Statist. Definition der freien Enthalpie

$$F = -k_B T \ln Z_N$$
$$= F(T, V, N)$$

Thermodynamik:

$S(E, V, N)$ Entropie

$$\Rightarrow E(S, V, N)$$

Definition:

$$F = E - \frac{\partial E}{\partial S} \Big|_{V, N} S$$

Legendre-Transform

Kanon. Ensemble

$$S_N(\Gamma) = \frac{e^{-\beta H(\Gamma)}}{Z_N}$$

man nennt ~~den~~ die Größe $e^{-\beta H(\Gamma)}$ „Boltzmannfaktor“

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

$$Z_N = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\Gamma e^{-\beta H(\Gamma)}$$

allg.

sei $f(x, u)$, $\frac{df}{dx} \Big|_u = z$

$$\mathcal{L}f = z \times f = \frac{\partial f}{\partial x} \times f = G(z, u)$$

Legendre-Transformation

z

Zurück zu $F = E - \frac{\partial E}{\partial S} \Big|_{V, N} S$

man weiß: $\frac{\partial S}{\partial E} \Big|_{V, N} = \frac{1}{T}$

$$\Rightarrow F = E - TS$$

$$= F(T, V, N)$$

Das sieht man durch Betrachtung des totalen Differentials.

$$dF = d(E - TS)$$

$$= dE - TdS - SdT$$

$$\begin{aligned} &= TdS - pdV + \mu dN \\ &\quad - TdS - SdT \end{aligned}$$

1. HS
quantitativ

1. HS (Hauptkatz)
 $dE = TdS - PdV + \mu dN$

$$\Rightarrow dF = -PdV + \mu dN - SdT$$

es sind also tatsächlich T, V, N die
echten ("natürlichen") Variablen

Außerdem (durch Ableiten):

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

$$P = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T, N}$$

$$\mu = \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T, V}$$

Wir hatten also gerade:

$$F = -k_B T \ln Z$$

$$F = E - TS$$

Statistische Def.

Thermodyn. Def.

~~Wie~~ Wie passen die beiden Ausdrücke
Zusammen?

Betrachte die kanon. Zustandssumme

$$Z_N = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\Gamma e^{-\beta H(\Gamma)}$$
$$= \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\Gamma \int dE e^{-\beta E} \delta(E - H(\Gamma))$$

$$= \int dE e^{-\beta E} \underbrace{\frac{1}{h^{3N} N!} \int d\Gamma \delta(E - H(\Gamma))}_{\boxed{\int dx f(x) \delta(x-a) = f(a)}}$$

- Integral muss für jede feste Energie E ausgewertet
- " entspricht der Zahl der Zustände mit fester Energie E

$$\Rightarrow Z_N = \int dE e^{-\beta E} \Omega(E, V, N)$$

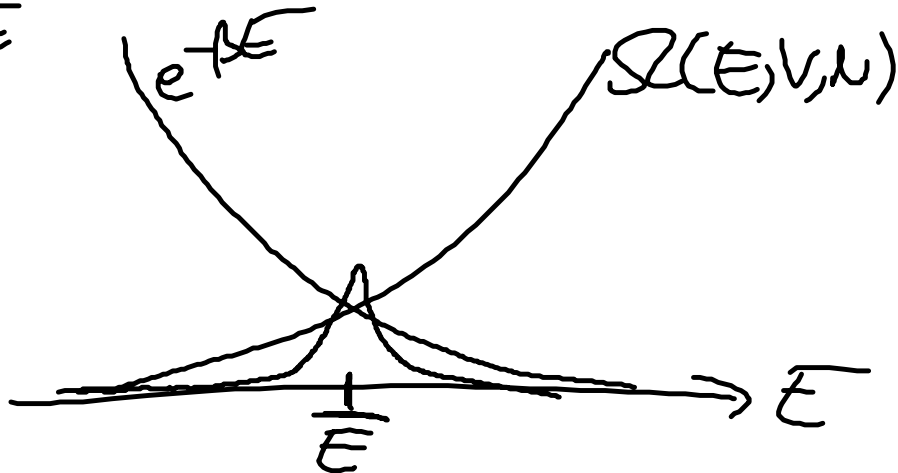
Bei der Zustand $\Omega = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\Gamma \delta(E - H(\Gamma))$

haben wir bereits vorausgesetzt, dass die Dichte der Energiezustände vernachlässigbar!

Interpretation des Integranden:

$e^{-\beta E} \Omega(E, V, N) dE$ ist die Zahl der Zustände mit Temperatur T im Energieintervall $[E, E+dE]$

Betrachte Integrande als Funktion von E



Produktfunktion $e^{-\beta E} \Omega(E, V, N)$ ist ~~wächst sehr~~ "scharf gepackt" um einen Wert \bar{E}

Erinnerung:
im ideale Gas gilt
 $\Omega \sim E^{\frac{3N}{2}}$
auch allg. wächst Ω
sehr schnell mit E !

Bestimmung von \bar{E}

$$\frac{\partial}{\partial E} (e^{-\beta E} \Omega(E, V, N)) \Big|_{E=\bar{E}} = 0$$

$$\frac{\partial}{\partial E} \left(-\beta E + \ln \Omega(E, V, N) \right) \Big|_{E=\bar{E}} = 0$$

$$\Leftrightarrow \left(\beta + \frac{1}{k_B} \frac{\partial S(E, V, N)}{\partial E} \right) \Big|_{E=\bar{E}} = 0 \quad \boxed{S = k_B \ln \Omega}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial S}{\partial E} \Big|_{\bar{E}} = \frac{1}{T}$$

In Worten:

Die Temperatur T im kanon. Ensemble entspricht ~~ex~~ genau der Temperatur, die man im mikrokanon. Ensemble bei der Energie $E = \bar{E}$ finden würde!

Zurück zum Integral

$$Z_k = \int dE \underbrace{e^{-\beta E} \Omega(E, V, N)}_{\text{Schaf gewichtet um } E = \bar{E}}$$

~~totale~~ Taylorentwicklung des Exponenten, d.h. der Funktion $f(E) = -\beta E + \ln \Omega(E, V, N)$

$$f(E) = f(\bar{E}) + \left. \frac{\partial f}{\partial E} \right|_{\bar{E}} (E - \bar{E}) + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 f}{\partial E^2} \right|_{\bar{E}} (E - \bar{E})^2 + o((E - \bar{E})^3)$$

$$= -\beta \bar{E} + \ln \Omega(\bar{E}, V, N) + o$$

Nullte Ordnung

erste Ordnung

(weil wir um ein Maximum von f entwickeln)

$$+ \frac{1}{2} (E - \bar{E})^2 \left. \frac{\partial^2}{\partial E^2} \left(-\beta E + \frac{1}{k_B} S(E, V, N) \right) \right|_{\bar{E}}$$

~~$f(E)$~~

betrachte

$$\left. \frac{\partial^2}{\partial E^2} \left(-\beta E + \frac{S(E, V, N)}{k_B} \right) \right|_{\bar{E}}$$

$$= \frac{1}{k_B} \left. \frac{\partial^2}{\partial E^2} S \right|_{\bar{E}}$$

$$= \frac{1}{k_B} \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{1}{T} \right) = -\frac{1}{k_B} \frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial E} = -\frac{1}{T^2} C_V^{-1}$$

einsetzen in die
Taylorentwicklung

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

$$f(E) \approx -\beta \bar{E} + k_B^{-1} S(\bar{E}, V, N) - \frac{1}{2} (E - \bar{E})^2 \frac{1}{k_B T^2 C_V}$$

einsetzen

$$Z_N \approx \int dE e^{-\beta \bar{E} + k_B^{-1} S(\bar{E}, V, N) - \frac{1}{2} (E - \bar{E})^2 \frac{1}{k_B T^2 C_V}}$$

\uparrow
da $\bar{E} = \text{const}$

Gaußintegral

$$\underbrace{\beta^{-1} \sqrt{\frac{2\pi C_V}{k_B}}}_{\sqrt{2\pi k_B T^2 C_V}}$$

$$\Rightarrow Z_N \approx e^{-\beta \bar{E} + k_B^{-1} S(\bar{E}, V, N)} \sqrt{2\pi k_B T^2 C_V}$$

Freie Energie:

$$F = -k_B T \ln Z_N$$

$$\approx \bar{E} - TS(\bar{E}, V, N) - k_B T \ln \sqrt{2\pi k_B T C_V}$$

beachte:

Energie \bar{E} wächst proportional zu N !

Entropie $S(\bar{E}, V, N)$ " " " " " "!

C_V ebenfalls extensiv

~~beachte auch~~ Folgerung:

$$\ln C_V \sim \ln N$$

wächst langsamer als N

Im thermodynamischen Limit ($N \rightarrow \infty$)

dominieren also die Terme nullter Ordnung!

$$\lim_{N \rightarrow \infty} F = \bar{E} - TS(\bar{E}, V, N)$$

entspricht der thermodyn. Definition:
wenn man \bar{E} mit der dort auftretenden
Energie gleichsetzt!

II, 11. Einfache Anwendung des Kanon. Verteilung

Glädirectivitätssatz (Äquipartitionstheorem)

betrachte klass. System mit Hamiltonfunktion

$$H(\Gamma) = H(p_1, p_2) \quad f \text{ Freiheitsgrade}$$

Mittelwert

$$\begin{aligned} \left\langle q_k \frac{\partial H}{\partial q_k} \right\rangle &= \frac{1}{h^f N!} \frac{1}{Z_N} \int d\Gamma \underbrace{q_k \frac{\partial H}{\partial q_k} e^{-\beta H}}_{q_k (-\beta^{-1}) \frac{\partial}{\partial q_k} e^{-\beta H}} \\ &= -\frac{k_B T}{h^f N!} \frac{1}{Z_N} \int d\Gamma q_k \frac{\partial}{\partial q_k} e^{-\beta H} \quad \text{partiell integrieren} \end{aligned}$$

$$= -\frac{k_B T}{h^f N! Z_N} \left(\int q_k e^{-\beta H} \right) \text{Ränder}$$

$$- \int d\Gamma \frac{\partial q_k}{\partial q_k} e^{-\beta H}$$

Verschwindet!

~~Für~~ Teilchen sind immer in einem Volumen eingeschlossen
an den Wänden ist die potentielle Energie unendlich!

$$\Rightarrow e^{-\beta H} \rightarrow 0$$

$$\Rightarrow \left\langle q_\alpha \frac{\partial H}{\partial q_\beta} \right\rangle = \frac{k_B T}{\frac{h^{f \cdot N}}{Z_H}} \int dq \int dp e^{-\beta H}$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{\frac{Z_H}{h^{f \cdot N}}}$

$$= k_B T \int dq \quad (*)$$

Hamilton'sche
BWGC

$$\Leftrightarrow \left\langle q_\alpha \dot{p}_\beta \right\rangle = - \frac{d}{dt} k_B T$$

analog:

$$\left\langle p_\alpha \frac{\partial H}{\partial p_\beta} \right\rangle = \left\langle p_\alpha \dot{q}_\beta \right\rangle = \frac{d}{dt} k_B T \quad (**)$$

betrachte nun $k_B T$

$$H = H^{kin} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^f \frac{p_{\alpha}^2}{m}$$

$$\sum_{\gamma=1}^f \left\langle p_{\gamma} \frac{\partial H^{kin}}{\partial p_{\gamma}} \right\rangle \stackrel{**}{=} f \cdot k_B T$$

$$= \sum_{\gamma=1}^f \left\langle p_{\gamma} \frac{1}{2m} \sum_{\alpha} \left(\frac{\partial p_{\alpha}}{\partial p_{\gamma}} p_{\alpha} + p_{\alpha} \frac{\partial p_{\alpha}}{\partial p_{\gamma}} \right) \right\rangle$$

$$= \sum_{\gamma=1}^f \left\langle \frac{p_{\gamma}^2}{2m} \cdot 2 \right\rangle = 2 \langle H^{kin} \rangle$$

$$\Rightarrow \boxed{\langle H^{kin} \rangle = \frac{f}{2} k_B T}$$

Gleichverteilungssatz / Äquipartitionstheorem

mittlere kinetische Energie pro Freiheitsgrad
ist $\frac{k_B T}{2}$ "

Bemerkungen

i) Das Theorem liefert eine Bestimmungsgleichung für die Temperatur, falls $\langle H^{kin} \rangle$ bekannt!
(heutzutage man durch in Experiment realisierbar!)

ii) Das Ergebnis konsistent mit unserem
früheren Ergebnis für das ideale Gas

$$\text{dort } E = \frac{3}{2} N k_B T$$

$$(f=3N)$$

$$H(T) = H^{kin}(T)$$

Keine Wechselwirkung!

iii) Verwende nun

N -Teilchensystem

$$\left\langle \sum_{\alpha=1}^{3N} q_{\alpha} \frac{\partial H}{\partial q_{\alpha}} \right\rangle$$

$$\left\langle \sum_{\alpha=1}^{3N} q_{\alpha} \frac{\partial H}{\partial p_{\alpha}} \right\rangle = \int_{\alpha=1}^{3N} k_B T$$

$$= \left\langle \sum_{\alpha=1}^{3N} q_{\alpha} \frac{\partial H^{pot}}{\partial q_{\alpha}} \right\rangle$$

$$H = H^{kin} + H^{pot}$$

Verbinde das mit den
Äquipartitionstheorem

$$\left\langle \sum_{\alpha=1}^{3N} q_{\alpha} \frac{\partial H^{\text{pot}}}{\partial q_{\alpha}} \right\rangle = 3N k_B T$$

$$= 2 \langle H^{\text{kin}} \rangle$$

Äquipartition

$$\Rightarrow \langle H^{\text{kin}} \rangle = \frac{1}{2} \left\langle \sum_{\alpha=1}^{3N} q_{\alpha} \frac{\partial H^{\text{pot}}}{\partial q_{\alpha}} \right\rangle$$

proportional zu den
Kräfte!

$$\sum q_{\alpha} \frac{\partial H^{\text{pot}}}{\partial q_{\alpha}} \quad \text{heißt "virial"}$$

\Rightarrow Virialsatz (bekannt aus der
Klass. Mechanik)

Mittelwert der kinetischen Energie ist
gleich dem halben v_{rms} !