5. Statistisches Ensemble

5.1 Mikrokanonisches Ensemble

Def: Alle zugänglichen Mikrozustände eines abgeschlossenen Systems (also mit Energie U = konstant und $V, N, \ldots$ = konstant) bilden das mikrokanon. Ensemble.

- Liouville Theorem: $\frac{\partial \varrho}{\partial t} = -\{\varrho, H\}$

stationärer Zustand = thermisches GG: mögl. Lösung: $\varrho_{eq} = \varrho(H = U) =$ konst.

$\longrightarrow$ Postulat gleicher a priori Wahrscheinlichkeit für Mikrozustände s mit Energie U:

$$P(s) = \frac{1}{g(U)} \qquad (5.1)$$

mit $g(U)$ ... Anzahl aller zugänglichen Mikrozustände mit Energie U [und $V, N, \ldots$]

- Postulat der Boltzmannschen Entropie:

$$\boxed{S := k_B \ln g(U)} \qquad (5.2)$$

mit $k_B = 1{,}38 \cdot 10^{-23}\ \mathrm{J/K}$ ... Boltzmannsche Konstante

(bestimmt durch Kelvin-Temperaturskala)

- QM: indiziert Eigenzustände mit Energie-EW E
- klass. Mechanik:

$$\boxed{g(U) = \frac{1}{N!} \int_U^{U+\Delta} \frac{1}{h^{3N}}\, d\Gamma \quad \text{mit } d\Gamma = \prod_i d^3q_i\, d^3p_i} \qquad (5.3)$$

Bem.: (i) h^{3N} ... Phasenraumvolumen / Zustand

aus Dimensionsgründen: $[h] = \mathrm{Js}$ = Einheit Wirkung

„Begründung": $dq_\alpha\, dp_\alpha \sim \hbar$

(ii) $N!$, weil ununterscheidbare Teilchen!

NB: wichtig, damit S extensiv

(iii) $g(U) = \frac{1}{N!\, h^{3N}} \times$ Phasenraumvolumen von Energieschale mit $U \leq H(q,p) \leq U + \Delta$

Δ ... Energie immer „unscharf" wegen äußerer Störungen

- **Bsp:** ideales Gas: $H = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m}$

Volumen $\Omega(U)$ von $6N$-dim. Hyperkugel mit Radius $U=H$ im Γ-Raum

$$\Omega(U) \overset{\text{o.B.}}{\sim} V^N U^{3N/2} \quad (5.4)$$

also: $g(U) = \frac{1}{h^{3N} N!} \Omega(U) - \Omega(U-\Delta) \quad (5.5)$

Berechne: $\frac{\Omega(U-\Delta = xU)}{\Omega(U)} \overset{(5.4)}{=} x^{3N/2}$

Zahlenwert: $x = 0.999999$, $N = 10^{23}$

$$\longrightarrow \frac{\Omega(xU)}{\Omega(U)} = (1-10^{-6})^{\frac{3N}{2}} = e^{\frac{3N}{2}\ln(1-10^{-6})}$$
$$\approx e^{-\frac{3N}{2}10^{-6}} = e^{-\frac{3}{2}10^{17}} \approx 0 \;!!!$$

also: $\boxed{\text{Volumen von Hyperkugel in hochdim. Raum auf dünne Schale mit Radius } U \text{ konzentriert}}$

$$\longrightarrow \boxed{g(U) = \frac{1}{N!\,h^{3N}}\,\Omega(U)} \quad (5.6)$$

$\xrightarrow[\text{Übergang}]{\text{o.B.}}$ Entropie vom idealen Gas = Sackur-Tetrode-Formel

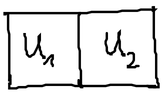
$$\boxed{S(U) = N k_B \left\{ \ln\left[\frac{V}{N}\left(\frac{4\pi m U}{3N h^2}\right)^{3/2}\right] + \frac{5}{2} \right\}} \quad (5.7)$$

mit $U = \frac{3}{2} N k_B T$: (5.7)

$$\boxed{S = N k_B \left\{ \ln\left[\frac{V}{N\lambda^3}\right] + \frac{5}{2} \right\} \quad \text{mit } \lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}} \quad (5.8)$$

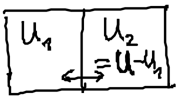
... thermische Wellenlänge
(de Broglie-Länge $\frac{h}{p}$ für Teilchen
mit $E = \frac{p^2}{2m} \sim k_B T$)

- Additivität von S:



$$g(U = U_1 + U_2) = g_1(U_1) \cdot g_2(U_2)$$
$$\longrightarrow S(U) = S_1(U_1) + S_2(U_2)$$

· thermisches GG:



Austausch von Energie:

$$g(U) = \int dU_1 \; g_1(U_1)\, g_2(U-U_1)$$

$$= \int dU_1 \; \exp\left[\frac{S_1(U_1)+S_2(U-U_1)}{k_B}\right] \quad (5.10)$$

wegen $\frac{S_1}{k_B} \sim N_1$, $\frac{S_2}{k_B} \sim N_2 \ggg 1$

Sattelpunktintegration von (5.10) um Maximum bei U_1^*

$$\frac{\partial S_1(U_1)+S_2(U-U_1)}{\partial U_1} = 0 \longleftrightarrow \frac{\partial S_1}{\partial U_1} = \frac{\partial S_2}{\partial U_2} \quad (5.11)$$

$\xrightarrow{[\text{s. Übung}]}$ $S(U) \simeq S_1(U_1^*) + S_2(U_2^*) + O(\ln N_1, \ln N_2)$

$k_B \ln g(U)$

$\xrightarrow{\text{thermodyn. Limes}}$

$S_i \sim N_i$, $\frac{\ln N_i}{N_i} \to 0$, $N_i \to \infty$

$$\boxed{S(U) = S_1(U_1^*) + S_2(U_2^*) = S^*} \quad (5.12)$$

Bem.: (i) (5.11) $\longrightarrow$ $\boxed{\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2}}$!! (2.11)

(ii) Energien in Untersystemen sind scharf
relative Schwankungen um U_1^*, U_2^*: $\frac{\Delta U_i}{U_i^*} \to 0$

(iii) $g_1(U_1^*)\, g_2(U-U_1^*) \ggg g_1(U_1)\, g_2(U-U_1)$ für $U_1 \neq U_1^*$

also: $S^* \gg S(U)\big|_{\text{Anfg}}$

$\longrightarrow$ Irreversibilität aufgrund sehr unwahrscheinlicher Anfangszustände = statistische Deutung!

· weitere Bemerkungen:

(i) Ergodenhypothese

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

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

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 Beweise

(ii) Poincaré'scher Wiederkehreinwand: gegen Irreversibilität

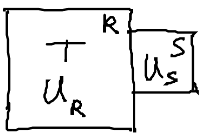
„Jedes noch so große System nimmt nach der Wiederkehrzeit τ seinen Anfangszustand in periodischen Abständen wieder ein"

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

[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: $T, V, N, \ldots$

$$U_{ges} = U_R + U_s$$

· Ges: Wahrscheinlichkeit $P(s)$ für Mikrozustands von S

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

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

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

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