# II. Statistische Physik

## 13. Gesamtheiten = Ensembles

### 13.1 Postulate & Aussagen zur Statistischen Physik

- Wiederholung aus Kap. 4.3: s. Folien

### 13.2 Mikro- und Makronebenbedingungen

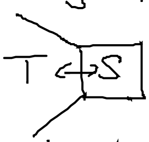
charakterisieren ein stat. System

a) Mikrokanonische Gesamtheit

- Wiederh. aus Kap. 4.3. s. Folien

b) Kanonische Gesamtheit:

- System gekoppelt an Wärmereservoir $\longleftrightarrow$ Energieaustausch




(1) Makro-Bedingungen: $T$, $U$ = Mittelwert von Systemenergie sind vorgegeben

(2) Mikro-Bedingung: alle Ensemblemitglieder mit gleichem $V, N$

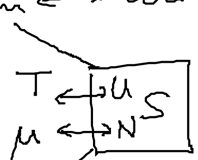
(3) Wahrscheinlichkeit $P(s)$ für Mikrozustand $s$ mit Energie $U_s$ in $S$

$\sim g_{res}(U_{ges} - U_s)$ = Zahl der Mikrozustände des Wärmereservoirs, wenn System $S$ in $s$

(4) Entartung: $s_1 \neq s_2$, aber $U_{s_1} = U_{s_2}$

c) Großkanonische Gesamtheit

- System $\longleftrightarrow$ Wärme- & Teilchenreservoir




z.B. Subsystem von einem großen System

(1) Makro-Bedingungen: $T, \mu$

$U, N$ = Mittelwerte sind vorgegeben

(2) Mikro-Bedingung: alle Ensemblemitglieder mit gleichem $V$

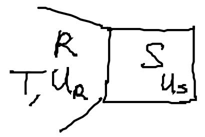
(3) $P(s)$ mit $U_s, N_s \sim g_{res}(U_{ges} - U_s, N_{ges} - N_s)$

• Zusammenfassung: s. Folie

# 14. Die kanonische Gesamtheit

## 14.1 Boltzmann-Verteilung, Zustandssumme & freie Energie

• System mit unabh. Variablen $T, V, N$!

(14.1) 


$S$ in Kontakt mit Wärmereservoir $R$ mit Temp. $T$

a) Wärmereservoir

• Gesamtenergie: $U_g = U_R + U_s$ (14.2)

• Eigenschaften von $R$: (s. Kap. 5.2)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial U_R}\right)_{V_R, N_R} = 0 \quad \text{für} \quad U_R, V_R, N_R \longrightarrow \infty \qquad (5.8)$$

$$\longrightarrow \left(\frac{\partial \frac{1}{T}}{\partial U_R}\right)_{V_R, N_R} = \left(\frac{\partial^2 S_R}{\partial U_R^2}\right)_{V_R, N_R} = 0 \longrightarrow \left(\frac{\partial^n S_R}{\partial U_R^n}\right) = 0 \qquad (14.3)$$

• also gilt exakt:

Reservoirentropie: $$\boxed{S_R(U_R - \varepsilon, V_R, N_R) \underset{\text{Taylor}}{=} S_R(U_R, V_R, N_R) - \underbrace{\frac{\varepsilon}{T}}_{-\varepsilon \frac{\partial S_R}{\partial U_R}}} \qquad (14.4)$$

b) Wahrscheinlichkeiten

• Sei $S$ im Zustand $s$ mit $U_s$

Zahl der erreichbaren Zustände des Gesamtsystems $R+S$:

$$\underbrace{g_R(U_g - U_s, V_R, N_R)}_{\text{Zahl der Zustände von } R} \times \underbrace{1}_{S \text{ in Zustand } s} \qquad (14.5)$$

$\longrightarrow \dfrac{\text{Wahrscheinl., daß S in } s_1}{\text{" " S in } s_2} := \dfrac{P(s_1)}{P(s_2)} = \dfrac{g_R(U_g - U_{s_1})}{g_R(U_g - U_{s_2})}$ (14.6)

- aus Entropie:

$S_R = k_B \ln g_R \longrightarrow g_R(U_R) = e^{S_R(U_R)/k_B}$

$(14.6) \longrightarrow \dfrac{P(s_1)}{P(s_2)} = e^{[S_R(U_g - U_{s_1}) - S_R(U_g - U_{s_2})]/k_B}$ (14.7)

- Berechnung des Exponenten:

$S_R(U_g - U_{s_1}) - S_R(U_g - U_{s_2}) \overset{(14.4)}{=} \cancel{S_R(U_g)} - \dfrac{U_{s_1}}{T} - \cancel{S_R(U_g)} + \dfrac{U_{s_2}}{T}$ (14.8)

$\longrightarrow \boxed{\dfrac{P(s_1)}{P(s_2)} = \dfrac{e^{-\frac{U_{s_1}}{k_B T}}}{e^{-U_{s_2}/k_B T}}}$ (14.9)

... zentrale Formel der stat. Phys.

$\longrightarrow P(s) = \text{konst.}\, e^{-U_s/k_B T}$ (14.10)

mit $\boxed{e^{-U_s/k_B T} = e^{-\beta U_s} \quad \text{mit } \beta = \frac{1}{k_B T}}$ (14.11)

... „Boltzmann-Faktor"

- Berechnung von konst.

c) Zustandssumme:

- Mit $U_s = U_s(\underbrace{V, N}_{\text{Mikro.-Bed.}})$ definiere

$\boxed{Z(T,V,N) = \sum_s e^{-U_s(V,N)/k_B T} = \sum_s e^{-\beta U_s}}$ (14.12)

($s$: ein Mikrozustand)

... Zustandssumme

NB: $\sum_s$ ... Summe über Mikrozustände!

- Normierung: $\sum_s P(s) = 1$

$\xrightarrow[(14.12)]{(14.10)} \boxed{P(s) = \frac{1}{Z} e^{-\beta U_s}}$ (14.13)

... Wahrscheinlichkeit für Zustand s!

→ Boltzmann-Verteilung

kanonische Wahrscheinlichkeitsverteilung

d) mittlere Energie des Systems S:

- $$\boxed{U = \langle U_s \rangle = \sum_s P(s)\, U_s = \sum_s U_s \frac{e^{-\beta U_s}}{Z}} \quad (14.14)$$

... makroskop. innere Energie der TD

- Umrechnung:

$$(14.14) \longrightarrow U = -\frac{1}{Z}\frac{\partial}{\partial\beta} \underbrace{\sum_s e^{-\beta U_s}}_{Z}$$

$$\longrightarrow \boxed{U = \langle U_s \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \underset{\text{o.B.}}{=} k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_{V,N}} \quad (14.15)$$

Z spielt zentrale Rolle

NB: Im thermodynam Limes ist $U_s$ scharf!
mit Varianz $(\Delta U_s)^2 = \langle (U_s - \langle U_s \rangle)^2 \rangle$

$$\longrightarrow \boxed{\frac{\Delta U_s}{\langle U_s \rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \longrightarrow 0, \quad N \to \infty}$$

s. Übungen

e) freie Energie

- relevanten Systemvariablen: $T, V, N$

$\longrightarrow$ dazugehörige TD-Potential: freie Energie

$$F(T,V,N) = U - TS = U + T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N}$$

$$\longrightarrow U = -\cancel{T}^2 \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{T}\right) \underset{(14.15)}{\overset{!}{=}} k_B \cancel{T}^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_{V,N}$$

$$S = k_B \ln g$$

$$\longrightarrow \frac{F}{T} = -k_B \ln Z$$

$$\longrightarrow \boxed{\begin{gathered} F(T,V,N) = -k_B T \ln Z(T,V,N) \\ \longleftrightarrow Z = e^{-F/k_B T} = e^{-\beta F} \end{gathered}} \quad (14.18)$$

... freie Energie $\longleftrightarrow$ Zustandssumme!

$$\longrightarrow \underline{(14.13)} \quad \boxed{P(s) = e^{\beta(F - U_s)}} \quad (14.19)$$

... Boltzmann-Verteilung

NB: Herleitung erlaubt: $F = -k_B T \ln Z + \alpha(V,N)\,T$
aber: Nernst-Postulat: $\alpha = 0$!
$\longrightarrow$ Übungen