

Gesamtsystems.

Wahrsch., dass Teilsystem 1 Energie E_1 hat:

$$\begin{aligned} w(E_1) &= \langle \delta(H_1 - E_1) \rangle \\ &= \int \underbrace{d\Gamma_{1+2}}_{\iint d\Gamma_1 d\Gamma_2} \underbrace{\Omega_{1+2}(E)^{-1}}_{\substack{H_1 = E_1 \\ \delta(H_1 + H_2 - E) \\ \delta(H_2 - E + E_1)}} \delta(H_1 - E_1) \end{aligned} \quad (*)$$

Da (**), Seite 20) $\Omega_i(E_i) = \int d\Gamma_i \delta(H_i - E_i)$

$$\Rightarrow w(E_1) = \frac{1}{\Omega_{1+2}(E)} \Omega_2(E - E_1) \Omega_1(E_1)$$

Was ist der wahrscheinlichste Wert für E_1 ?

$$\frac{dw}{dE_1} \stackrel{!}{=} 0$$

$$\Rightarrow -\Omega_2'(E - E_1) \Omega_1(E_1) + \Omega_2(E - E_1) \Omega_1'(E_1) = 0$$

Mit (*), Seite 31 $S_{HK} = k \ln(\Omega(E) \Delta) = S_{HK}(E)$

$$\Rightarrow \frac{\partial S_{HK}(E)}{\partial E} = \frac{k}{\Omega(E) \Delta} \Delta \Omega'(E) = k \frac{\Omega'(E)}{\Omega(E)}$$

können wir schreiben ($E_1 = \tilde{E}_1$ wahrscheinlichste Energie)

$$-k \Omega_2(E - \tilde{E}_1) \left. \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right|_{E - \tilde{E}_1} \cdot \Omega_1(\tilde{E}_1)$$

$$+ k \Omega_2(E - \tilde{E}_1) \left. \frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right|_{\tilde{E}_1} \cdot \Omega_1(\tilde{E}_1) = 0$$

$$\Rightarrow \left. \frac{\partial S_2(E_2)}{\partial E_2} \right|_{E - \tilde{E}_1} = \left. \frac{\partial S_1(E_1)}{\partial E_1} \right|_{\tilde{E}_1}$$

Def. Temperatur

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S(E)}{\partial E} \quad (*)$$

$$\Rightarrow T_1 = T_2, \text{ d.h.}$$

Temperatur gleich bei wahrscheinlichster Energieverteilung unter den beiden Systemen!

- „üblicherweise“ ist $\frac{\partial S}{\partial E} > 0$, da bei zunehmender Energie mehr Mikrozustände zur Verfügung stehen, die zum gleichen Makrozustand mit Energie E führen.
- Negative Temperaturen können in Systemen mit nach oben beschränktem Energiespektrum auftreten.
- (*), Satz 33:

$$\int d\Gamma_{1+2} = \int d\Gamma_1 \int d\Gamma_2 = \int \frac{dq_1 dp_1}{N_1! h^{3N_1}} \int \frac{dq_2 dp_2}{N_2! h^{3N_2}}$$

denn Teilchen in 1 sind ununterscheidbar von Teilchen in 2

Dementsfolge ist

$$\begin{aligned} \Omega_{1+2}(E) &= \int d\Gamma_1 \int d\Gamma_2 \delta(H-E) \\ &= \int d\Gamma_1 \int d\Gamma_2 \int dE_1 \delta(H-E) \delta(H_1-E_1) \\ &= \int dE_1 \int d\Gamma_1 \int d\Gamma_2 \delta(H_2-E+E_1) \delta(H_1-E_1) \\ &= \int dE_1 \Omega_1(E_1) \Omega_2(E-E_1) \quad (**)$$

Analog quantenmechanisch mit $\int d\Gamma \rightarrow \text{Sp}$:

Der Hamiltonian hängt von einem
äußeren Parameter a ab, z.B. Volumen

$$H(a)$$

Phasenraumvolumen

$$\bar{\Omega}(E, a) = \int d\Gamma \Theta(E - H(a))$$

Tot. Differential

$$d\bar{\Omega}(E, a) = \int d\Gamma \left\{ \frac{\partial \Theta(E - H(a))}{\partial E} dE + \frac{\partial \Theta(E - H(a))}{\partial a} da \right\}$$

(*) Seite 19

$$\rho_{\text{MK}} = \frac{1}{\Omega(E)} \delta(E - H)$$

$$= \int d\Gamma \left\{ \delta(E - H(a)) dE - \delta(E - H(a)) \frac{\partial H}{\partial a} da \right\}$$

$$\approx \Omega(E, a) \int d\Gamma \rho_{\text{MK}} \left\{ dE - \frac{\partial H}{\partial a} da \right\}$$

$$= \Omega(E, a) \left(dE - \left\langle \frac{\partial H}{\partial a} \right\rangle da \right)$$

$$\text{Mit } \frac{d \ln \bar{\Omega}}{d \bar{\Omega}} = \frac{1}{\bar{\Omega}}$$

$$\Rightarrow d \ln \bar{\Omega} = \frac{\Omega}{\bar{\Omega}} \left(dE - \left\langle \frac{\partial H}{\partial a} \right\rangle da \right)$$

Mit (*), Seite 32, $S = k \ln \bar{\Omega}$

$$\Rightarrow dS = k \frac{\Omega}{\bar{\Omega}} \left(dE - \left\langle \frac{\partial H}{\partial a} \right\rangle da \right)$$

Energieschicht
abhängig von
 $H(a)$, also
abhängig von a .

$$\partial_a \quad (*) \text{, Seite 34} \quad \frac{\partial S(E)}{\partial E} = \frac{1}{T}$$

$$\Rightarrow dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_a dE + \left(\frac{\partial S}{\partial a} \right)_E da$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_a = k \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{2}} = \frac{1}{T}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial a} \right)_E = -\frac{1}{T} \left\langle \frac{\partial H}{\partial a} \right\rangle$$

$$\Rightarrow dS = \frac{1}{T} (dE - \left\langle \frac{\partial H}{\partial a} \right\rangle da)$$

Im Falle von Druck P und Volumen V haben wir $a = V$ und

$$\text{Def.} \quad P = - \left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle$$

(Volumen kleiner \rightarrow H steigt \rightarrow Druck steigt,
daher negatives Vorzeichen)

$$\rightarrow \text{für } S = S(E, a) = S(E, V)$$

$$\Rightarrow dS = \frac{1}{T} (dE + P dV) \quad (*)$$

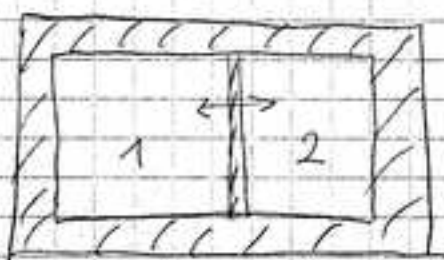
$$\Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E = \frac{P}{T}$$

Außerdem folgt aus (*)

$$dE = T dS - P dV$$

(erster Hauptsatz bei konstanter Teilchenzahl).

Wir können nun analog zur Betrachtung auf Seite 32 folgende Situation annehmen:



D.h. durch verschiebbare Wand ist nun V_1 variabel und $V_2 = V - V_1$

Energieaustausch sei ebenfalls gestattet, jedoch kein Teilchenaustausch, d.h.

$$E = E_1 + E_2, \quad N_1, N_2 \text{ fest.}$$

Analog zur Rechnung auf Seite 33 finden wir für die Wahsch., daß Teilsystem 1 die Energie E_1 und Volumen V_1 hat:

$$\begin{aligned} \omega(E_1, V_1) &= \int d\Gamma_1 \int d\Gamma_2 \Omega_{1+2}(E, V)^{-1} \\ &\times \delta(H_1 + H_2 - E) \delta(H_1 - E_1) \\ &\times \Theta(q_1 \in V_1) \Theta(q_2 \in V_2) \end{aligned}$$

Teilkoordinat.
von System 1
beschränkt
auf V_1

$$\text{Mit } \Omega_j(E_j, V_k) = \int d\Gamma_j \delta(H_j - E_j) \Theta(q_j \in V_k)$$

$$\Rightarrow \omega(E_1, V_1) = \frac{\Omega_1(E_1, V_1) \Omega_2(E - E_1, V - V_1)}{\Omega_{1+2}(E, V)}$$

(**) auf Seite 34 wird nun, bei veränderlichem Volumen V_1 und der Bedingung $V = V_1 + V_2$

$$\Omega_{1+2}(E, V) = \int dE_1 \int dV_1 \Omega_1(E_1, V_1) \Omega_2(E - E_1, V - V_1).$$

Ans $\frac{\partial \omega(E_1, V_1)}{\partial E_1} \stackrel{!}{=} 0$

und $\frac{\partial \omega(E_1, V_1)}{\partial V_1} \stackrel{!}{=} 0$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right)_{V_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right)_{V_2} \Rightarrow T_1 = T_2$$

und

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} \right)_{E_1} = \frac{P_1}{T_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2} \right)_{E_2} = \frac{P_2}{T_2} \Rightarrow P_1 = P_2$$

Fassen wir auch noch die Teilchenzahl N als Variable auf, $S = S(E, V, N)$, erhalten wir anstatt von (*), Seite 36

$$dS = \frac{1}{T} (dE + P dV - \mu dN),$$

$$\frac{\mu}{T} = -k \frac{\partial}{\partial N} \ln \Omega(E, V, N) = - \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E, V}$$

(μ ist das sog. chemische Potential)

$$\rightarrow dE = T dS - P dV + \mu dN$$

Energieerhöhung
durch am System
geführte Arbeit

Energieerhöhung
durch dem
System zugeführte
Teilchen

Beispiel: Temperatur eines Ensembles von nicht-wechselwirkenden quantenmechanischen harmonischen Oszillatoren.

Wir hatten auf Seite 28 das Endgültige für $\Omega(E)$ erhalten. Mit $S = k \ln \Omega$ erhalten wir

$$S(E) = kN \left(\frac{\frac{E}{2} + \frac{h\nu}{2}}{h\nu} \ln \frac{\frac{E}{2} + \frac{h\nu}{2}}{h\nu} - \frac{\frac{E}{2} - \frac{h\nu}{2}}{h\nu} \ln \frac{\frac{E}{2} - \frac{h\nu}{2}}{h\nu} \right)$$

$$\Rightarrow \frac{\partial S}{\partial E} = kN \left(\frac{1}{N h\nu} \ln(+), \frac{1}{N h\nu} - \frac{1}{N h\nu} \ln(-), - \frac{1}{N h\nu} \right)$$

$$= \frac{k}{h\nu} \ln \frac{\frac{E}{2} + \frac{h\nu}{2}}{\frac{E}{2} - \frac{h\nu}{2}} = \frac{1}{T}$$

$$\Rightarrow \frac{E}{2} = \frac{\frac{E}{2} + \frac{h\nu}{2}}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} = \frac{\frac{E}{2} - \frac{h\nu}{2}}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

$$\Rightarrow \frac{E}{2} (e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1) = \frac{h\nu}{2} (1 + e^{\frac{h\nu}{kT}})$$

$$E = N \frac{h\nu}{2} \left(1 + \frac{2}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \right)$$

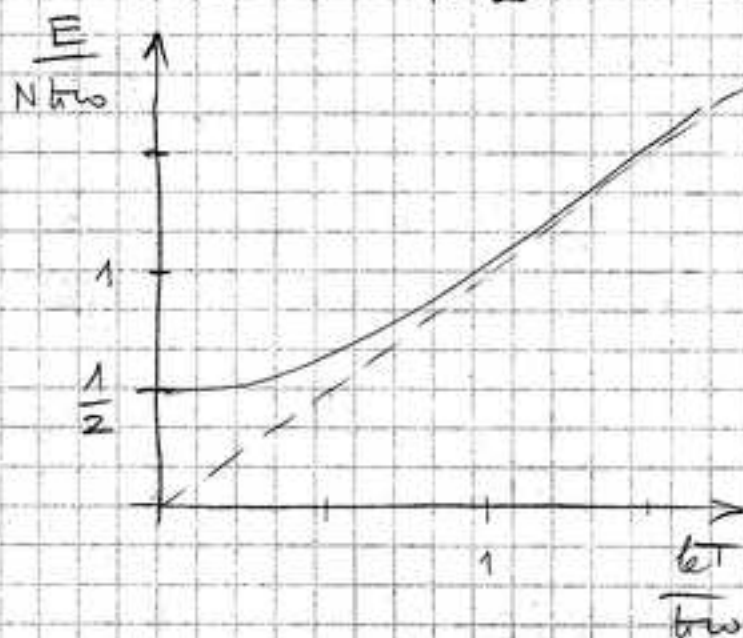
$$\rightarrow E(N, T) = N h\nu \left(\frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} + \frac{1}{2} \right)$$

Man sieht: für $T \rightarrow 0 \Rightarrow E \rightarrow \frac{1}{2} N h\nu$
(Nullpunktsenergie)

Für $T \rightarrow \infty$

$$\Rightarrow E \approx N k_B \left(\frac{1}{k_B/kT} + \frac{1}{2} \right)$$

$$\approx N k_B T$$



$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \rightarrow 0$$

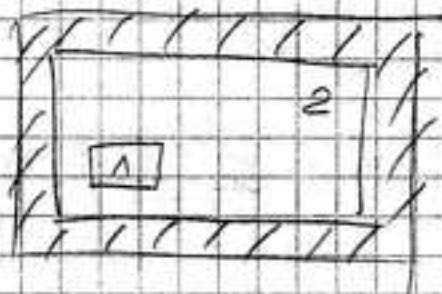
für $T \rightarrow 0$

Kanonisches Ensemble

Betrachte ein System 1, welches mit einem Wärmebad 2 in thermischem

Kontakt sei:

Gesamtsystem
abgeschlossen



$$\text{Wieder: } H = H_1 + H_2 + W \approx H_1 + H_2$$

Gesamtsystem werde durch mikrokanonische Dichtematrix $\hat{\rho}_{MK}$ beschrieben. Uns interessiert nun System 1

$$\Rightarrow (\text{Satz 17}) \quad \hat{\rho}_1 = \text{Sp}_2 \hat{\rho}_{MK}$$