12 Statistische Mechanik: Thermodynamische Gesamtheiten

≡ "Ensembles" ≡ "Gibbs sets"

12.1 Der Γ-Raum

- Bisher haben wir unser (schwach wechselwirkendes, verdünntes) Gas durch die Vert.fkt. $f(\bar{q},\bar{p})$ im 1-Teilchen-Phasenraum (≡ "μ-Raum") beschrieben.

- Jetzt wechseln wir zum N-Teilchen-Phasenraum (≡ "Γ-Raum"). Dieser Raum ist 3N-dimensional (Koordinaten: $\bar{q}_1, \dots, \bar{q}_N, \bar{p}_1 \cdots \bar{p}_N$). Ein bestimmter Zustand unseres gesamten Gases entspricht nur einem einzigen Punkt im Γ-Raum.

  (Im μ-Raum hatten wir N Punkte in 6 Dimensionen, jetzt haben wir einen Punkt in 6N Dimensionen.)

- Nur zur Erinnerung: $N \sim 10^{23}$ und die Dynamik im Γ-Raum schließt die freie Bew. und die Stöße aller $\sim 10^{23}$ Teilchen ein. Eine explizite Kenntnis des relevanten Punktes im Γ-Raum und dessen Bewegung ist aussichtslos.

- Uns interessiert der "makroskopische Zustand" eines Systems mit sehr vielen Freiheitsgraden. (Wir denken weiter primär an unser Gas in einem Kasten, aber andere Systeme, z.B. Festkörper, sind auch so beschreibbar.) Wir verstehen unter diesem makroskopischen Zustand die Gesamtheit aller Mikrozustände (Punkte im Phasenraum), welche für uns (als einen in Präzision & Datenmenge eingeschränkten Beobachter) zu diesem makrosk. Zust. gehören.

- Unser Wissen über das System ist also aus mikrosk. Sicht unvollständig (viele Mikrozustände möglich) ⇒ Wahrscheinlichkeit.

M11 – Wahrscheinlichkeit

Begriffe: • Ergebnisraum (≡ Menge aller Elementarereignisse)

Bsp.: Sie werfen eine Münze 2x: $M = \{WW, WZ, ZW, ZZ\}$.

• Ereignis (≡ Untermenge des Ergebnisraums)

Bsp: 1) "2x das gleiche Resultat": $A = \{WW, ZZ\}$
2) "2x Wappen": $A = \{WW\}$
3) $A = \emptyset$ – "unmögliches Ereignis"

• Anschaulich sagt Wahrscheinlichkeit etwas über unsere Erwartung bzgl. des Ausgangs des Experiments (des Eintretens eines Ereignisses) aus. Etwas genauer könnte man die Wahrscheinlichkeit als "relative Häufigkeit eines Ereignisses bei vielfacher Wiederholung" (≡ "limiting frequency") definieren:

$$P(\{WW, ZZ\}) = \lim_{N\to\infty} \frac{\#\text{ der Ausgänge WW oder ZZ}}{\#\text{ der Doppel-Münzwürfe} \equiv N}$$

$\uparrow$ Zahl

• Def: Wahrscheinl. ist eine reelle Fkt. auf dem Ereignisraum (Raum aller A's)

$$P: A \mapsto P(A) \in \mathbb{R},$$

welche die Kolmogorov – Axiome erfüllt:

1) $P(A) \geq 0 \quad \forall A$
2) $P(M) = 1$
3) Seien $\{A_i, i \in I\}$ eine Teilmenge paarweise disjunkter Ereignisse (d.h. $A_i \cap A_j = \emptyset$ falls $i \neq j$). Dann gilt:

$$P\left(\bigcup_{i\in I} A_i\right) = \sum_{i\in I} P(A_i)$$

- Typische Aufgaben der Wahrscheinlichkeitsrechnung sind die Berechnung von P aufgrund der Axiome & gewisser Vorgaben, z.B. Symmetrie (z.B. W & Z gleichwahrscheinlich).

M11* – Maß

- Sei M eine nichtleere Menge. Eine Familie $\mathcal{A}$ von Untermengen von M heißt <u>σ-Algebra</u> falls

  1) $A \in \mathcal{A} \Rightarrow M \setminus A \in \mathcal{A}$

  2) Für jede Folge $\{A_i\}$ mit $i \in \mathbb{N}$, $A_i \in \mathcal{A}$ gilt $\bigcup_{i \in \mathbb{N}} A_i \in \mathcal{A}$

- $\mu : \mathcal{A} \mapsto [0, \infty]$ heißt <u>Maß</u> falls

  1) $\mu(\emptyset) = 0$

  2) $\mu\left(\bigcup_{i \in \mathbb{N}} A_i\right) = \sum_{i \in \mathbb{N}} \mu(A_i)$ (für jede Folge <u>disjunkter</u> Elemente A_i aus $\mathcal{A}$)

- Falls $\mu(M) = 1$ heißt das Tripel $(M, \mathcal{A}, \mu)$ ein Wahrscheinlichkeitsraum

(Der entscheidende neue Punkt ist, dass man <u>nicht beliebige</u> Teilmengen von M nehmen darf.)

M11*

- Im Fall kontinuierlicher M (z.B. $M = \mathbb{R}$) wird die Wahrscheinl. durch eine "Wahrscheinlichkeitsdichte" $p(x)$ angegeben:

$$P([x_1, x_2]) = \int_{x_1}^{x_2} dx\, p(x)$$

- Analog für $M = \Gamma = \mathbb{R}^{6N}$: $P(O) = \int_O d^{6N}\xi\, p(\xi)$; $\xi \in \mathbb{R}^{6N}$.

12.2 Das mikrokanonische Ensemble

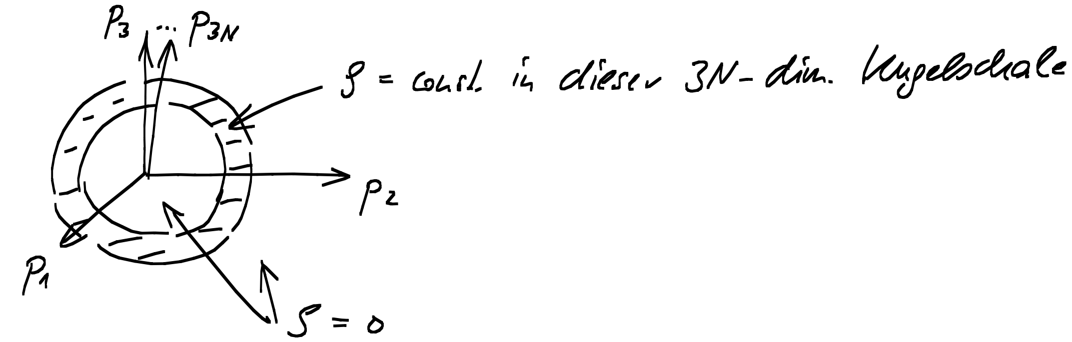
- Wir betrachten den Γ-Raum für unser Gas im Kasten. Das Gas ist völlig isoliert (die Wände reflektieren elastisch) $\Rightarrow$ $E = E_{ges} = \text{const.}$

- Wir nehmen an ("Gleichwahrscheinlichkeitsannahme"), dass, abgesehen von der Bedingung $E = \text{const.}$, jede Phasenraumzelle in Γ gleichwahrscheinlich ist. [Dazu ließe sich viel mehr sagen. Relevante Stichworte in der Literatur sind: Poincaré-Rekurrenztheorem; Quasi-Ergodenhypothese; Gleichheit von Zeit- & Ensemblemittel; ...]

- Für unser Gas heißt das $\rho = \rho(q_1 \cdots q_{3N}, p_1 \cdots p_{3N}) =$

$$= \rho(p_1 \cdots p_{3N}) = \text{const.} \times \delta\Big(E - \sum_{i=1}^{3N} p_i^2/2m\Big).$$

- Man kann dies auch etwas anschaulicher machen, in dem wir zunächst nur $H \in [E-\Delta E\,;\, E]$ fordern:



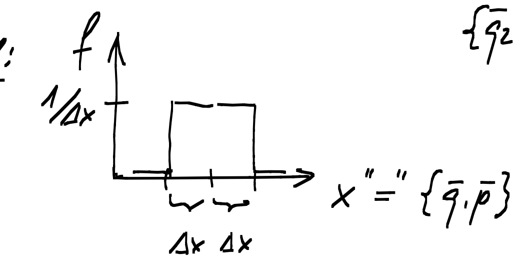
- Für hinreichend kleine ΔE ist dieses ρ (natürlich stets mit Normierung $\int_\Gamma d^{6N}\xi\, \rho(\xi) = V^N \int dp_1 \cdots dp_{3N}$ "$\rho_{\text{Kugelschale}}$"$(p_1 \cdots p_{3N}) = 1$) für alle praktischen Zwecke gut genug.

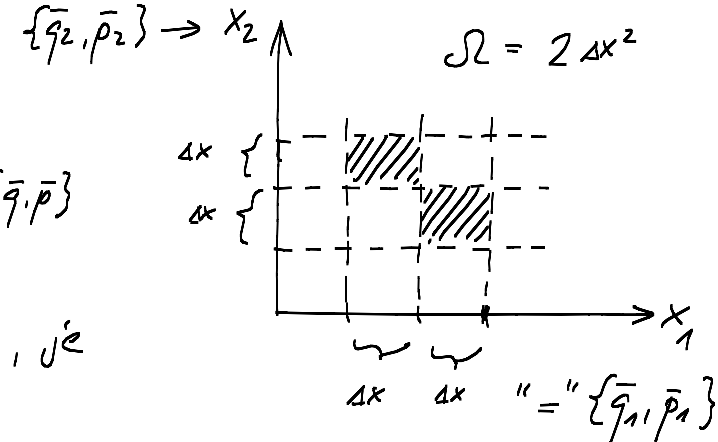
- Bevor wir mit diesem etwas ad-hoc eingeführten Ensemble weiterarbeiten, wollen wir prüfen, dass es mit was wir "wirklich wissen" (Boltzmann-Verteilung) konsistent ist.

12.3 Die Boltzmann-Verteilung als "wahrscheinlichste Verteilung".

- Entscheidende Tatsache: Einer Phasenraum-Verteilung $f(\bar{q},\bar{p})$ entspricht ein Volumen $\Omega[f]$ im Γ-Raum.

- Toy-model:





$\left(\int dx\, f = 2 \Rightarrow 2\right.$ Teilchen, je eins pro Δx-Zelle)

(Wichtig: Das obige, schraffierte Volumen ist größer mal mit Δx^2 naiv denken würde. Dies ist Ergebnis der fehlenden Information "welches Teilchen in welcher Zelle" in f.)

- Gas: Wir nummerieren die K Zellen ($K \gg 1$!) mit Volumen $\Delta q^3 \Delta p^3 = \omega$ im Phasenraum durch "i" ($i = 1 \cdots K$)

($f_i \cdot \omega = n_i$ - Zahl d. Teilchen im Zelle i).

$$\Rightarrow \Omega[f] = \omega^N \underbrace{\frac{N!}{n_1!\, n_2! \cdots n_K!}}$$

Zahl Möglichkeiten, N Teilchen auf K Zellen zu verteilen, dass Zelle i gerade n_i Teilchen enthält.

- Die Wahrscheinlichkeit von f ist jetzt:

$$P[f] = \int_\Gamma d^{3N}\xi \, \underbrace{\rho_f(\xi)} \sim \Omega[f]$$

$$\left.\begin{array}{l} = \text{const. in Vol. } \Omega[f] \\ = 0 \text{ sonst} \end{array}\right\} \text{"gleichwahrscheinl. annahme"}$$

- Wir wollen also $\Omega[f]$ (bzw. $\ln \Omega[f]$) maximieren. Also:

- Suche Maximum von

$$\ln \Omega = \ln N! - \sum_{i=1}^{k} \ln n_i! + \text{const.}$$

bezüglich $\{n_i\}$ unter Nebenbedingungen $\sum_i n_i = N$

$\sum_i E_i n_i = E$

$\uparrow$ Energie eines Teilchens in Zelle i

- Benutze $\ln n! \simeq n \cdot (\ln n - 1)$

(Stirling-Formel)

[Beweisidee: Schreiben Sie $\ln n!$ als Summe aus und fassen Sie diese als "Riemann-Summe" (mit $\Delta x = \Delta n = 1$) für ein passendes Integral auf.]

- Benutze Lagrange-Multiplikatoren α, β:

$$\delta_{\alpha, \beta, \{n_i\}} \left\{ -\sum_i n_i \cdot (\ln n_i - 1) - \alpha\left(\sum_i n_i - N\right) - \beta\left(\sum_i E_i n_i - E\right) \right\} = 0$$

- löse $\partial_\alpha(\cdot\cdot) = 0$; $\partial_\beta(\cdot\cdot) = 0$; $\underbrace{\partial_{n_i}(\cdot\cdot) = 0}$.

$\Downarrow$

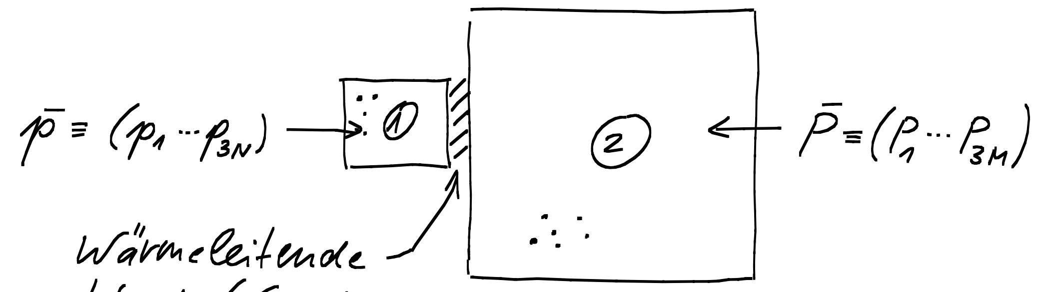
$$-\ln n_i - \alpha - \beta E_i = 0$$

$$\Rightarrow n_i = e^{-\alpha - \beta E_i} \quad \Rightarrow f_i = \text{const.} \cdot e^{-\beta E_i} \quad \checkmark$$

(Maxwell-Vert. ist die wahrscheinlichste, ... an der "gleichw. ann." scheint 'was dran zu sein!)

12.4 Das kanonische Ensemble

- Betrachte "System" und "GROSSES System" (Wärmebad bzw. Reservoir) im thermischen Kontakt



Wärmeleitende Wand (Energieaustausch möglich)

$M \gg N \gg 1$

- Gesamtenergie erhalten (Gesamtsystem durch mikrokanon. Ensemble beschrieben)
- Sei F Observable des Systems ("①"): $F = F(\bar{p})$

$$\Rightarrow \langle F \rangle = C \int d^{3N}\bar{p}\, d^{3M}\bar{P}\, F(\bar{p})\, \delta\big(E_{tot} - H_1(\bar{p}) - H_2(\bar{P})\big)$$

C: Normierungsfaktor (die im Moment unwichtigen Integrale über V_1, V_2 sind auch hier absorbiert)

$H_1(\bar{p})$: $\sum \frac{p_i^2}{2m}$ $\qquad$ $H_2(\bar{P})$: analog

- NR: Führe Integral über $\bar{P}$ aus (Def.: $E_1 \equiv H_1(\bar{p})$)

$$I = \int d^{3M}\bar{P}\, \underbrace{\delta\big(E_{tot} - E_1 - H_2(\bar{P})\big)}_{\text{bergt: } \bar{P}^2 = 2m(E_{tot} - E_1)} \sim \text{Oberfläche einer Sphäre in 3M-Dim. mit Radius } \sqrt{2m(E_{tot} - E_1)}$$

$$I \sim (\text{Radius})^{3M-1} \sim (\text{Radius})^{3M} \sim (E_{tot} - E_1)^{3M/2} \sim \left(1 - \frac{E_1}{E_{tot}}\right)^{3M/2}$$

$3M-1 \to 3M$: irrelevant, da M SEHR groß

uns interessiert nur die E_1-Abhängigkeit

$$\sim \exp\left[\frac{3M}{2}\ln\left(1-\frac{E_1}{E_{tot}}\right)\right] = \exp\left[\frac{3M}{2}\left(-\frac{E_1}{E_{tot}} - \frac{1}{2}\left(\frac{E_1}{E_{tot}}\right)^2 + \dots\right)\right]$$

- Jetzt betrachten wir den Grenzwert $M \to \infty$ & $E_{tot} \to \infty$, so dass $E_{tot}/M \to$ const. Anders gesagt: Wir betrachten ② als "Wärmebad" konstanter Temperatur T, wobei $\frac{1}{2}kT = \frac{E_{tot}}{3M}$ (vgl. Kap. 11).

$$\Rightarrow I \sim \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) \qquad \left(M\frac{E_1^2}{E_{tot}^2} \sim \frac{1}{M}\left(\frac{E_1}{kT}\right)^2 \xrightarrow[M\to\infty]{} 0\right)$$

- Das setzen wir in unsere letzte Formel für $\langle F\rangle$ ein und erhalten (gleich mit richtiger Normierung & mit Zulassung von "$\bar q$"):

$$\langle F\rangle \sim \int d^{3N}\bar p\, F(\bar p)\, e^{-H_1(\bar p)/kT}$$

- Jetzt lassen wir nichttriviale $\bar q$-Abhängigkeit zu und haben ganz allgemein (Wir haben nie wirklich benutzt dass ① ein Gas ist!):

$$\boxed{\langle F\rangle = \frac{1}{Z}\int d^{3N}\bar p \int_V d^{3N}\bar q\; F(\bar p,\bar q)\, e^{-H(\bar p,\bar q)/kT}}$$

(Mittelwert im kanon. Ensemble!)

wobei

$$\boxed{Z = Z(T,V) = \int d^{3N}\bar p\int_V d^{3N}\bar q\; e^{-H(\bar p,\bar q)/kT}}$$

("Zustandssumme").

- Die Physik ist eigentlich quantenmechanisch und der Phasenraum dadurch "diskretisiert". Es gibt also nur einen Zustand pro Zelle $h^{2f} = h^{3N}$ (h = "Plancksches Wirkungsquantum").

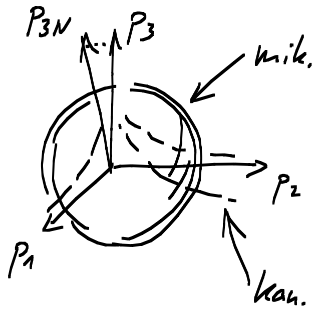
- Man schreibt also besser $d^{3N}\bar p\, d^{3N}\bar q \to \frac{d^{3N}\bar p\, d^{3N}\bar q}{h^{3N}}$ in obigen Formeln für $\langle F\rangle$ & Z.
  Z ist dann dimensionslos und der Name Zustandssumme macht mehr Sinn.

12.5 Vergleich von mikrokanon. & kanon. Ensemble

- Die Wahrscheinlichkeitsverteilungen auf Γ, parametrisiert durch $p_1 \cdots p_{3N}$, $q_1 \cdots q_{3N}$ sind:

$$\varrho_{mik} \sim \delta(E - H(\bar{p}, \bar{q}))$$

$$\varrho_{kan} \sim \exp(-H(\bar{p},\bar{q})/kT).$$



- Entgegen dem Anschein, sind diese Ensembles aus Sicht des betrachteten Systems äquivalent, solange letzteres hinreichend groß ist.

- Um dies zu sehen, schreiben wir $\int d^{3N}\bar{p}$ als $\sim \int |\bar{p}|^{3N-1} d|\bar{p}|$ $\sim \int E^{3N/2} dE$. Jetzt mit $e^{-H/kT}$-Faktor:

$$\int \varrho_{kan}\, d^{3N}\bar{p} \sim \int dE \underbrace{E^{3N/2} e^{-E/kT}}_{\equiv\, e^{-g(E)}}$$

- $g(E) \equiv \frac{E}{kT} - \frac{3N}{2} \ln E$ hat ein <u>extrem scharfes</u> Minimum bei $E_{max} = 3N \cdot \frac{kT}{2}$. $\Rightarrow$ $e^{-g(E)} \sim e^{-\alpha(E-E_{max})^2}$

  $\hookrightarrow$ Übungen. ist so gut $\delta(E_{max} - E)$.

$\Rightarrow$ Kan. Ens. entspricht mikr. Ensemble mit $E = E_{max} = 3N \frac{kT}{2}$.