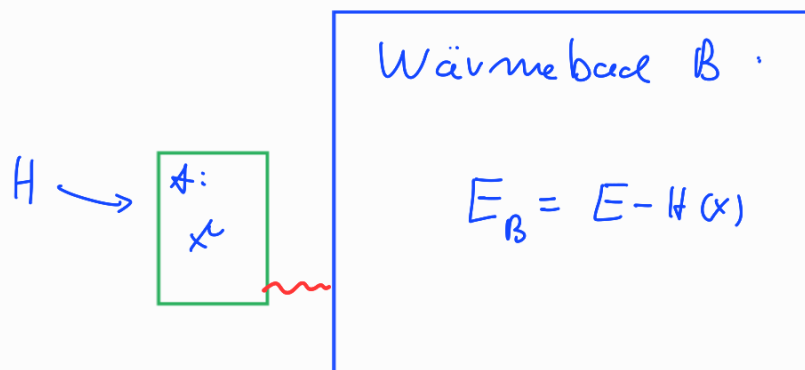


Wiederholung:

Thermodyn. Gleichgew. der Temperatur T:



$$\frac{\partial S_B(E)}{\partial E} \stackrel{!}{=} \underline{\underline{\frac{1}{T}}},$$

$$\begin{aligned} S_B(E_B) &= S_B(E - H(x)) \\ &= S_B(E) - \underline{\underline{\frac{1}{T}}} H(x). \end{aligned}$$

2 kanonische Verteilung:

(a)

Wahrscheinlichkeit:

$$p_T(x) = \frac{1}{Z(T)} e^{-H(x)/kT}$$

kan. Zustandssumme:

$$Z(T) = \int_{\Gamma} dx e^{-H(x)/kT}$$

kan. Erwartungswert:

$$\langle A \rangle_T = \frac{1}{Z(T)} \int_{\Gamma} dx A(x) e^{-H(x)/kT}$$

(b)

$$p_i = \frac{1}{Z(T)} e^{-E_i/kT}$$

$$Z(T) = \sum_i e^{-E_i/kT}$$

$$\langle A \rangle_T = \frac{1}{Z(T)} \sum_i \langle A \rangle_{|\varphi_i\rangle} e^{-E_i/kT}$$

Bsp.: 1) Spin im Magnetfeld $B \hat{z}$

$$|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle, \quad E_{\uparrow} = \frac{\mu_0 B}{2}, \quad E_{\downarrow} = -\frac{\mu_0 B}{2}$$

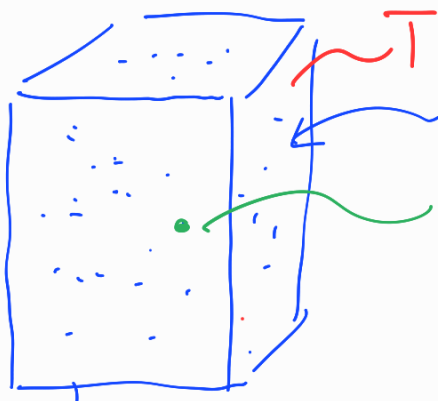
Magnetisierung m : $m_{\uparrow} = +1, \quad m_{\downarrow} = -1$

$$Z(T) = e^{-E_{\uparrow}/kT} + e^{-E_{\downarrow}/kT} = 2 \cosh\left(\frac{\mu_0 B}{2kT}\right)$$

$$\begin{aligned} \rightarrow \langle m \rangle_T &= \frac{1}{Z(T)} (m_{\uparrow} e^{-E_{\uparrow}/kT} + m_{\downarrow} e^{-E_{\downarrow}/kT}) \\ &= \frac{1}{Z(T)} \left(+ e^{-\mu_0 B/2kT} - e^{+\mu_0 B/2kT} \right) \\ &= -\tanh\left(\frac{\mu_0 B}{2kT}\right) \quad \checkmark \end{aligned}$$

2) Ideales Gas bei Temperatur T :

mittlere Energie eines Teilchens?



Würfelbox = $N-1$ Teilchen!

System = 1 Teilchen

$$x = (\vec{\pi}, \vec{p}) \in G \times \mathbb{R}^3$$

$$G \subset \mathbb{R}^3, \quad \int_G d^3x \, 1 = V$$

$$H(x) = |\vec{p}|^2 / 2m$$

mittlere Energie des Teilchens:

$$\overline{E^{(1)}} = \langle H \rangle_T = \frac{1}{Z(T)} \int_{\mathbb{R}^3} dx H(x) e^{-H(x)/kT}$$

$$H(x) = \frac{|\vec{p}|^2}{2m}$$
$$x = (\vec{r}, \vec{p})$$

allgemeine Beziehung

(verwende $\beta = 1/kT$ statt kT)

Energieerwartungswert:

$$\langle E \rangle_\beta \equiv \langle H \rangle_\beta = \frac{1}{Z(\beta)} \int_{\mathbb{T}} dx \underline{H(x)} e^{-\beta \underline{H(x)}}$$

$$= - \frac{1}{Z(\beta)} \frac{d}{d\beta} \underbrace{\int_{\mathbb{T}} dx e^{-\beta H(x)}}_{= Z(\beta)}$$

$$= - \frac{1}{Z(\beta)} \frac{d}{d\beta} Z(\beta)$$

$$\rightarrow \boxed{\langle E \rangle_\beta = - \frac{d}{d\beta} \ln Z(\beta)} \quad (*)$$

✓ vgl.:

mikrokanonisch: $\beta = \frac{\partial}{\partial E} \ln Z(E)$

kanonisch: $\langle E \rangle_\beta = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(\beta)$ $\perp$

hier:

$$Z(\beta) = \int_G d^3\vec{r} \int_{\mathbb{R}^3} d^3\vec{p} \overset{V}{\sim} e^{-\beta |\vec{p}|^2 / 2m}$$

$$= V \int_{\mathbb{R}} dp_1 \int_{\mathbb{R}} dp_2 \int_{\mathbb{R}} dp_3 e^{-\beta (p_1^2 + p_2^2 + p_3^2) / 2m}$$

$$= V \int_{\mathbb{R}} dp_1 e^{-\beta p_1^2 / 2m} \int_{\mathbb{R}} dp_2 e^{-\beta p_2^2 / 2m} \int_{\mathbb{R}} dp_3 e^{-\beta p_3^2 / 2m}$$

$$= V \left(\int_{\mathbb{R}} dp e^{-\beta p^2 / 2m} \right)^3$$

$$= V \left(\sqrt{\frac{\pi 2m}{\beta}} \right)^3 = \kappa V \beta^{-3/2} = Z(\beta)$$

$$\overset{(*)}{\curvearrowright} \langle E \rangle_\beta = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln(\kappa V \beta^{-3/2}) = \frac{3}{2} \frac{1}{\beta}$$

$$\beta = \frac{1}{kT} \quad \langle E \rangle_T = \frac{3}{2} kT \quad \checkmark$$

3. Beispiel : Harmonische Oszillator, Freq. ω
mittlere Energie bei Temperatur T ?

$$\Rightarrow \langle E \rangle_T = \frac{\hbar \omega}{e^{\hbar \omega / kT} - 1} = \langle n \rangle_T \hbar \omega$$

(vgl. Übungsaufgabe)

↑ Klausur: — Formelsammlung:

25. 7.

9-12 Uhr

HSF

1 DIN A Blatt, beidseitig

beschrieben, handschriftl.

(auch mit Tablet ↗)

— kein Taschenrechner

Vorbereitung: — Übungsaufgaben!

+ Vortsg

— Übungen am letzten Freitag
im Seminar: Fragen!

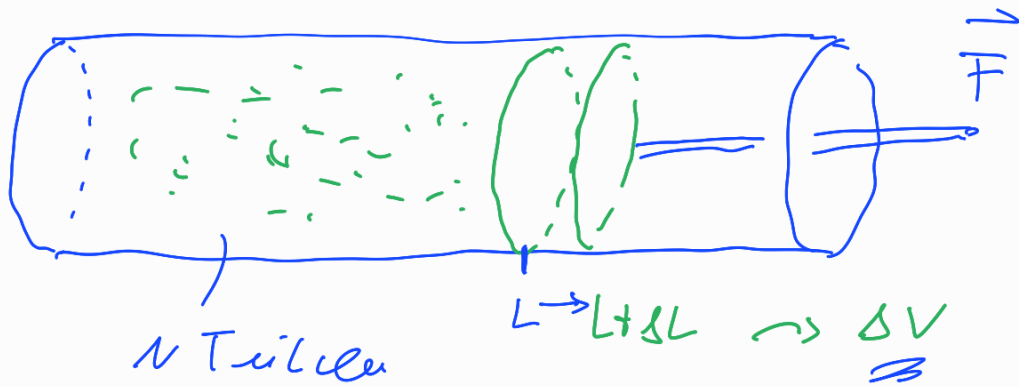
19. 7.

Entropie als thermodynamisches Potential

Frage: Wie reagiert ein makroskopisches System (im f.d. Gleichgewicht) auf Veränderungen makroskopischer Parameter?

→ Thermodynamik

Bsp: (a) Gas im Kolben:



N Teilchen

Volumen V

Temperatur T

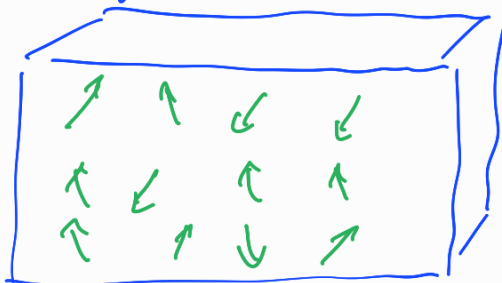
Druck p

→ $\Delta T = ?$

$\Delta p = ?$

$\Delta W = F \Delta L = ?$

(b) Magnet im B-Feld:



$\Delta B > 0$

→ $\Delta T = ?$

$\Delta U = ?$

$$\frac{M}{N} = - \text{fench} \left(\frac{\mu_B B}{2 k T} \right)$$

→ • Definition der Wärme in der Stat.

Physik

• Definition der Entropie in der Thermody-
namik

→ Hauptsätze der Thermodynamik

makroskopischer Parameter α

(α : Volumen, Magnetfeld....)

$\hat{=}$ Parameter der Hamiltonfunktion

d.h. $x \in \Gamma : \quad \underline{H}(x, \alpha)$

→ α -abhängige mikro. Zustandssumme

$\underline{Z}(E, \underline{\alpha}) \rightarrow \alpha$ -abhäng. Entropie

$$S(\underline{E}, \underline{\alpha}) = k \ln \underline{Z}(\underline{E}, \underline{\alpha})$$

bereits bekannt:

$$\frac{\partial S(E, \alpha)}{\partial E} = \frac{1}{T}$$

wir zeigen:

$$\frac{\partial S(E, \alpha)}{\partial \alpha} = -\frac{1}{T} \left\langle \frac{\partial H}{\partial \alpha} \right\rangle_E$$

→ bequeme Bestimmung
von $\left\langle \frac{\partial H}{\partial \alpha} \right\rangle_E$ mittels
partieller Abl. von $S(E, \alpha)$
nach α !

Annahme: System makroskopisch!

→ für alle $x \in \Omega(E)$ ist $A(x) = \langle A \rangle_E$

(bis auf vernachlässigbar
wenige Ausnahmen)

insbesondere: $x \in \Omega(E)$: $\frac{\partial H(x, \alpha)}{\partial x} = \left\langle \frac{\partial H}{\partial x} \right\rangle_{E, \alpha}$!

α -abh. Zustandssumme:

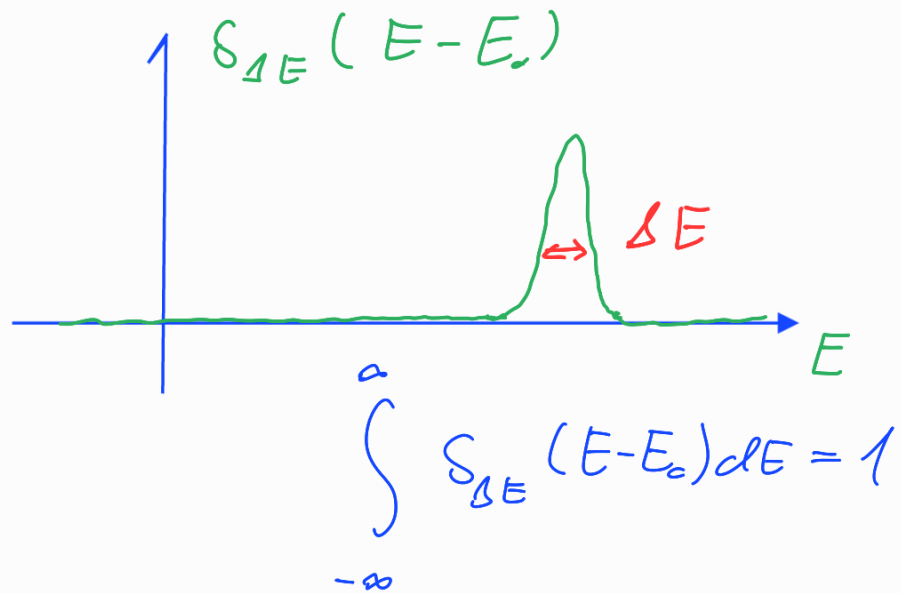
$$Z(E, \alpha) = \int dx \, 1$$

$$\Omega_{\Delta E}(E, \alpha) = \left\{ x \in \Gamma \mid E - E_{\Delta} \leq H(x, \alpha) \leq E \right\}$$

$$Z(E, \alpha) = \int dx \, 1$$

$$\Omega_{\Delta E}(E, \alpha) = \left\{ x \in \Gamma \mid E - \Delta E \leq \underline{H(x, \alpha)} \leq E \right\}$$

$$Z(E, \alpha) \stackrel{!}{=} \int_{\Gamma} dx \, \int_{\Delta E} \delta(H(x, \alpha) - E)$$



$$\frac{1}{k} \frac{\partial S(E, \alpha)}{\partial \alpha} = \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln Z(E, \alpha)$$

$$= \frac{1}{Z(E, \alpha)} \frac{\partial}{\partial \alpha} \int_{\Gamma} dx \, \delta_{\Delta E}(H(x, \alpha) - E)$$

$$= \frac{1}{Z(E, \alpha)} \int_{\Gamma} dx \, \underbrace{\frac{\partial}{\partial \alpha} \delta_{\Delta E}(H(x, \alpha) - E)}_{\frac{\partial H(x, \alpha)}{\partial \alpha} \left(- \frac{\partial}{\partial E} \delta_{\Delta E}(H(x, \alpha) - E) \right)}$$

$$\frac{1}{k} \frac{\partial S(E, \alpha)}{\partial \alpha} = - \frac{1}{Z(E, \alpha)} \frac{\partial}{\partial E} \int d\alpha \underbrace{\frac{\partial H(\alpha, \alpha)}{\partial \alpha}}_{L \approx \left\langle \frac{\partial H}{\partial \alpha} \right\rangle_{E, \alpha}} \int dE (H(\alpha, \alpha) - E)$$

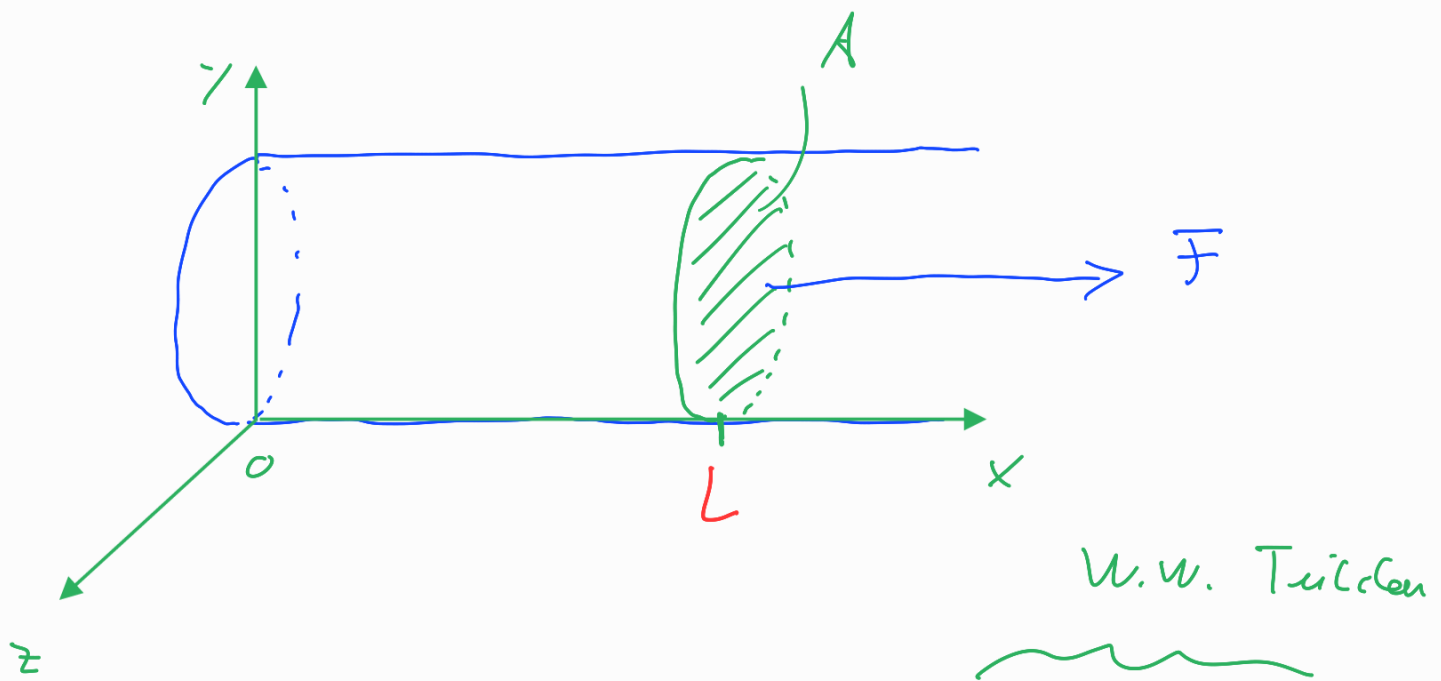

$$= - \underbrace{\left\langle \frac{\partial H}{\partial \alpha} \right\rangle_{E, \alpha}}_{\text{}} \underbrace{\frac{1}{Z(E, \alpha)} \frac{\partial}{\partial E} Z(E, \alpha)}_{\text{}}$$

$$\frac{\partial}{\partial E} \ln Z(E, \alpha) = \frac{1}{kT}$$

d.h. $\frac{\partial S(E, \alpha)}{\partial \alpha} = - \frac{1}{T} \left\langle \frac{\partial H}{\partial \alpha} \right\rangle_{E, \alpha}$

Anwendung:

Druck eines Gases in d.d. Gleichgewicht:



$$H(x, L) = \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{|\vec{\pi}_i|^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N U(\vec{r}_j - \vec{r}_i) \right. \\ \left. + \underbrace{U_S(x_i - L)}_{\text{w.w. Stempel}} + \underbrace{U_B(\vec{r}_i)}_{\text{w.w. mit Behälter}} \right\}$$

$\uparrow$
 N -Teilchenzahl.

$$\Rightarrow \frac{\partial H(x, L)}{\partial L} = \sum_{i=1}^N \underbrace{U'_S(x_i - L)}_{\text{"}} = \sum_{i=1}^N \vec{F}_i$$

$\ominus \vec{F}_i$: Kraft

(x-Komp.) des Stempels
auf i-tes Teilchen

mode Newton III:

$$\frac{\partial H(x, L)}{\partial L} = -\overline{F}$$

↑

Kraft auf Stempel
durch Trichter im Gas!

Druck

↓

$$p \equiv \frac{\overline{F}}{A} = - \frac{1}{A} \frac{\partial H(x, L)}{\partial L} = - \frac{\partial H(x, V)}{\partial V}$$

$$V = AL$$

mit allg. Beziehung

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

$$\frac{\partial S(E, V)}{\partial V} = \frac{p}{T}$$