

Subsysteme & Schwankungen.

Ergodisches System: $g(\vec{\Gamma})$ bzw. $\hat{g}$ sind stationär, Mittelwerte über das Ensemble oder ein einzelnes System mit $t_M \rightarrow \infty$ sind gleichwertig. Betrachte ein stationäres, ergodisches mikroskanon. Vielteilchensystem, das hinreichend gross ist (N Teilchen). Spalte das System in M Subsysteme so auf, dass die Gesamtenergie des Subsystems $\ll$ Wechselwirkungsenergie mit Rest: z. Bsp. ist Volumen $\sim N$, während eine Schicht Δr der Oberfläche wie $\Delta r N^{2/3}$ skaliert. Δr genügend klein $\Rightarrow$ quasi abgeschlossenes System.

$\Rightarrow$ Zwei Subsysteme sind statistisch quasi unabhängig $\Rightarrow$ für $\vec{\Gamma} = (\vec{\Gamma}_1, \vec{\Gamma}_2)$, aufgespalten in die zwei Teilsysteme folgt dann für Aufenthaltswahrsch. um Punkt $\vec{\Gamma}$ in Volumenelement $d\Gamma, d\Gamma_2$: $dp(\vec{\Gamma}) = dp_1(\vec{\Gamma}_1) dp_2(\vec{\Gamma}_2)$

$$\Rightarrow g(\vec{\Gamma}) \frac{d\Gamma}{h^{3N} N!} = g_1(\vec{\Gamma}_1) \frac{d\Gamma_1}{h^{3N_1} N_1!} g_2(\vec{\Gamma}_2) \frac{d\Gamma_2}{h^{3N_2} N_2!} \sim g(\vec{\Gamma}) = \frac{N!}{N_1! N_2!} g_1(\vec{\Gamma}_1) g_2(\vec{\Gamma}_2)$$

$$M \text{ Subsysteme: } g(\vec{\Gamma}) = N! \prod_{k=1}^M \frac{g_k(\vec{\Gamma}_k)}{N_k!} \quad \therefore N = N_1 + N_2 + \dots + N_M.$$

$$\text{Norm: } \int g_k(\vec{\Gamma}_k) \frac{d\Gamma_k}{h^{3N_k} N_k!} = 1.$$

Mittelwerte: Betrachte physikalische Observablen $f_i = f_i(\vec{\Gamma}_i)$ und $h_j = h_j(\vec{\Gamma}_j)$ im $i./j.$ Subsystem ($i \neq j$) $\Rightarrow \overline{f_i + h_j} = \overline{f_i} + \overline{h_j}$ & $\overline{f_i h_j} = \overline{f_i} \overline{h_j}$ aus Unabhängigkeit.

$$\begin{aligned} \text{Denn: } \overline{f_i h_j} &= \int f(\vec{\Gamma}_i) h(\vec{\Gamma}_j) g(\vec{\Gamma}) \frac{d\Gamma}{h^{3N} N!} \\ &= \int f(\vec{\Gamma}_i) g_1(\vec{\Gamma}_i) \frac{d\Gamma_i}{h^{3N_i} N_i!} \times \int h(\vec{\Gamma}_j) g_j(\vec{\Gamma}_j) \frac{d\Gamma_j}{h^{3N_j} N_j!} \times \prod_{k \neq i,j} \int g_k(\vec{\Gamma}_k) \frac{d\Gamma_k}{h^{3N_k} N_k!} \\ &= \overline{f_i} \overline{h_j} \end{aligned}$$

Sei f additiv (z. Bsp. Teilchenzahl) und unser System zusammengesetzt aus M makroskopisch identischen Subsystemen: Gesamtwert $f = \sum_i^M f_i$

$$\Rightarrow \text{Mittelwert } \bar{f} = \sum_i^M \bar{f}_i = M \bar{f}_{\text{sub.}}$$

$$\text{Mittlere quadrat. Schwankung: } \overline{(\Delta f)^2} = \overline{(f - \bar{f})^2} = \overline{\sum_i^M (f_i - \bar{f}_i) \sum_j^M (f_j - \bar{f}_j)}$$

$$\begin{aligned}\overline{(\Delta f)^2} &= \sum_i^M (f_i - \bar{f})^2 + \sum_{i \neq j}^M (f_i - \bar{f})(f_j - \bar{f}) \\ &= \sum_i \overline{(\Delta f_i)^2} + \sum_{i \neq j} (\bar{f}_i - \bar{f})(\bar{f}_j - \bar{f}) = M \overline{(\Delta f_{\text{sub}})^2}.\end{aligned}$$

Genauigkeit einer Messung von f : $\frac{\sqrt{\overline{(\Delta f)^2}}}{\bar{f}} = \frac{\sqrt{M \overline{(\Delta f_{\text{sub}})^2}}}{M \bar{f}_{\text{sub}}} \approx M^{-1/2}$

Für genügend grosse Subsysteme ist Fehler vernachlässigbar, und die Messung eines Subsystems liefert ein hinreichend gutes Ergebnis der Grösse f . Jeder Subsystem verhält sich wie ein System des Ensembles: "Selbstmittelung."

Additivität der Entropie:

$$Z_{\text{mikro}} = \int \delta(H(\vec{P}) - E) \frac{d\vec{P}}{h^{3N} N!} = \prod_i^M \int \delta(H_i(\vec{P}_i) - E_i) \frac{d\vec{P}_i}{h^{3N_i} N_i!} = \prod_i^M Z_{\text{mikro}}^{(i)}$$

$$\Rightarrow S = k_B \log Z_{\text{mikro}} = \sum_i^M k_B \log Z_{\text{mikro}}^{(i)} = \sum_i^M S^{(i)}$$

QM Fall: betrachte Fall unterscheidbarer Teilchen (geht auch allgemein):

$$|n\rangle = |n_1\rangle \otimes |n_2\rangle \otimes \dots \otimes |n_M\rangle$$

$$\begin{aligned}\Rightarrow Z_{\text{mikro}} &= \text{tr} \delta(\hat{H} - E) = \sum_n \langle n | \delta(\hat{H} - E) | n \rangle = \sum_{n_1, \dots, n_M} \left(\langle n_M | \dots \langle n_1 | \right) \prod_i^M \delta(\hat{H}_i - E_i) | n_1 \rangle \dots | n_M \rangle \\ &= \prod_i^M \sum_{n_i} \langle n_i | \delta(\hat{H}_i - E_i) | n_i \rangle = \prod_i^M Z_{\text{mikro}}^{(i)}.\end{aligned}$$

Thermodynamische Gleichgewicht.

Ein abgeschlossenes System im mikroskop. Ensemble ist immer ein Gleichgewichtszustand. Ein nichtabgeschlossenes System kann stationär sein, auch wenn es nicht im Glgw. ist (Bsp.: konstanter Zu- und Abfluss von Teilchen oder Wärme...). Kriterium, wann ein System im Gleichgewicht ist? Wir wissen, dass im abgeschlossenen ergodischen System im Glgw. die Wahrscheinlichkeitsverteilung g konstant sein muss. Für Gleichverteilung ist aber die Entropie maximal: Der Makrozustand abgeschlossener Systeme eines Ensembles ist genau dann ein thermodynamischer Gleichgewichtszustand, wenn die Entropie ihren maximalen Wert annimmt.

Thermodynamische Gleichgewichtsbedingungen.

Betrachte zwei abgeschlossene Teilsysteme, jedes in Glgw., und bringe diese in Kontakt. Sind die beiden Systeme wiederum im Glgw. $\Rightarrow$ beide Teilsysteme miteinander im Glgw.

$\Rightarrow$ Gesamtenergie $E = E_I + E_{II} = \text{const.}$

Weiter gilt $V = V_I + V_{II}$, $N = N_I + N_{II}$. & mit Unabh.: $S = S_I + S_{II}$.

Wir haben $S_I = S_I(E_I, V_I, N_I)$ & $S_{II} = S_{II}(E_{II}, V_{II}, N_{II})$.

$$\Rightarrow S = S(E_I, V_I, N_I, E_{II}, V_{II}, N_{II}) = S(E_I, V_I, N_I, E - E_I, V - V_I, N - N_I) \\ = S(E, V, N, E_I, V_I, N_I).$$

Entropie S muss maximal sein, da Glgw. Deshalb muss S auch bzgl. E_I, V_I, N_I max sein:

$$\frac{\partial S}{\partial E_I} = \frac{\partial S}{\partial V_I} = \frac{\partial S}{\partial N_I} = 0$$

$$E_{II} = E - E_I \text{ \& } E = \text{const}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial S}{\partial E_I} = \frac{\partial S_I}{\partial E_I} + \frac{\partial S_{II}}{\partial E_I} = \frac{\partial S_I}{\partial E_I} + \frac{\partial S_{II}}{\partial E_{II}} \frac{\partial E_{II}}{\partial E_I} \stackrel{!}{=} \frac{\partial S_I}{\partial E_I} - \frac{\partial S_{II}}{\partial E_{II}} = 0 \Rightarrow \frac{\partial S_I}{\partial E_I} = \frac{\partial S_{II}}{\partial E_{II}}$$

Definieren wir die Temp. T durch $\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N} \Rightarrow \underline{T_I = T_{II}}$.

Genauso $\frac{\partial S_I}{\partial V_I} = \frac{\partial S_{II}}{\partial V_{II}} \Rightarrow \frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E, N} \sim \underline{p_I = p_{II}}$. Druck

$\frac{\partial S_I}{\partial N_I} = \frac{\partial S_{II}}{\partial N_{II}} \Rightarrow \frac{\mu}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E, V} \sim \underline{\mu_I = \mu_{II}}$. chem. Potential

Zwei Teilsysteme sind im thermodyn. Glgw., wenn sie in Temperatur, Druck, & chem. Pot. übereinstimmen.

Thermodynamischer Prozess: Starte mit Glgw.-zustand mit Zustandsvariablen E, V, N .

Öffne System und manipuliere es. Der neue Zustand stelle wieder ein abgeschlossenes System E', V', N' dar. Drei Möglichkeiten der Manipulation: $\delta N, \delta A, \delta Q$. Mit δ stellen wir ^{unre}kleine Änderungen vor, die aber i. allg. vom Prozess abhängen können. Mit d stellen wir exakte Differentiale dar. Der Unterschied an innerer Energie zw. Anfangs- & Endglgw.-zustand wird damit: $dE = \delta Q + \delta A + \mu \delta N$.

$\mu \delta N$: Änderung der Teilchenzahl mal chemisches Potential

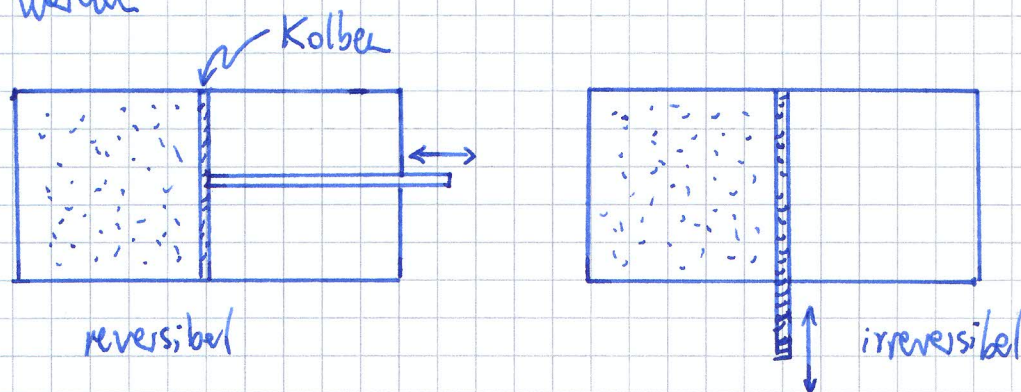
δQ : Änderung der Unordnung des Systems

δA : mechan. Arbeit, die an System verrichtet wird.

Vergleichen wir Anfangs- & Endzustand miteinander, dann sind die Änderungen der Zustandsvariablen vollständige Differenziale: $dE, dV, dN \dots$

Prozessführung: quasistatisch: kleine Änderungen werden so vorgenommen, dass sich das System immer im Gleichgewicht befindet
reversibel: der Vorgang kann differentiell und makroskopisch umgekehrt werden

Bsp.:



Typische Phänomene von Irreversibilität sind Reibung / Dissipation, so dass ein Teil der mechan. Arbeit, die im System gespeichert ist, im Prozess in andere, nicht mehr als mechan. Arbeit nutzbare, Energieformen (Wärme) umgewandelt wird.

Infinitesimale Zustandsänderungen: alle endlichen Änderungen können als Abfolge infinitesimaler Änderungen betrachtet werden: $E, V, N \rightarrow E+dE, V+dV, N+dN$ wobei E, V, N und $E+dE, V+dV, N+dN$ zwei Glgw.-Zustände sein sollen.

Bem.: Für jede beliebige Änderung von E, V, N nach $E+dE, V+dV, N+dN$ lässt sich ein quasistatischer Ersatzprozess finden, in dem das System immer im Glgw. ist:

