

Subsysteme & Schwankungen

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

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

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

$M$  Subsysteme:  $g(\vec{r}) = N! \prod_{k=1}^M g_k(\vec{r}_k) \frac{d\vec{r}_k}{h^{3N_k} N_k!} \therefore N = N_1 + N_2 + \dots + N_M$

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

Mittelwerte: Betrachte physikalische Observable  $f_i = f_i(\vec{r}_i)$  und  $y_j = y_j(\vec{r}_j)$  im  $i, j$ -Subsystem ( $i \neq j$ )  $\Rightarrow f_i + y_j = f_i + y_j$  &  $f_i y_j = f_i y_j$  aus Unabhängigkeit.

Beweis:  $\overline{f_i y_j} = \int f_i(\vec{r}_i) y_j(\vec{r}_j) g(\vec{r}) \frac{d\vec{r}}{h^{3N} N!}$

$$= \int f_i(\vec{r}_i) g_1(\vec{r}_i) \frac{d\vec{r}_i}{h^{3N_1} N_1!} \times \int y_j(\vec{r}_j) g_2(\vec{r}_j) \frac{d\vec{r}_j}{h^{3N_2} N_2!} \times \prod_{k \neq i, j} \int g_k(\vec{r}_k) \frac{d\vec{r}_k}{h^{3N_k} N_k!} = \overline{f_i} \overline{y_j}$$

Sei  $f$  additiv (z. Bsp. Teilchenzahl) und unser System zusammengesetzt aus  $M$  Makroskopen identischer Subsysteme: Gesamtwert  $f = \sum_i f_i$

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

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

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

$$\frac{f}{\sqrt{(\Delta f)^2}} = \frac{f}{\sqrt{\sum_{i \neq j} (f_i - f_j)^2 + \sum_{i \neq j} (f_i - f_j)(f_j - f_i) + \sum_{i \neq j} (f_i - f_j)^2}} = \frac{f}{\sqrt{M(\Delta f_{sub})^2}}$$

Für genügend große Subsysteme ist Fehler vernachlässigbar, und die Messung einer Subsystem liefert ein hinreichend gutes Ergebnis der Größe  $f$ . Jeder Subsystem verhält sich wie ein System des Ensemble: "Selbstmittelung."

Additivität der Entropie:

$$Z_{w.k.m} = \int \delta(H(\vec{T}) - E) \frac{d\vec{T}}{h^{3N} N!} = \frac{1}{M} \int \delta(H(\vec{T}_1) - E_1) \frac{d\vec{T}_1}{h^{3N_1} N_1!} = \frac{1}{M} \prod_{i=1}^M Z_{w.k.m}^{(i)}$$

$$\Rightarrow S = k_B \log Z_{w.k.m} = \sum_{i=1}^M k_B \log Z_{w.k.m}^{(i)} = \sum_{i=1}^M S^{(i)}$$

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

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

$$\Rightarrow Z_{w.k.m} = \int \delta(H - E) = \sum_{n_1, \dots, n_M} \langle n_1 | \delta(H - E) | n_1 \rangle \dots \langle n_M | \delta(H - E) | n_M \rangle = \prod_{i=1}^M Z_{w.k.m}^{(i)}$$

Thermodynamische Gleichgewicht:

Ein abgeschlossenes System in Wirklichkeit. Ensemble ist immer ein Gleichgewichtszustand. Ein

nicht abgeschlossenes System kann stattdessen sein, auch wenn es nicht im Glgw. ist (Bsp.:

konstantes  $\beta$ - und Abfluss von Teilchen oder Wärme...). Kriterium, wann ein System in

Gleichgewicht ist? Wir wissen, dass im abgeschlossenen-ergodischen System im Glgw. die

Wahrscheinlichkeit Verteilung konstant sein muss. Für Gleichverteilung ist aber die

Entropie maximal: Des Makrozustand abgeschlossener Systeme eines Ensembles ist genau

davon 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 in Glgw.  $\Rightarrow$  beide Teilsysteme miteinander in 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  $S_I = S_I(E_I, V_I, N_I)$  &  $S_{II} = S_{II}(E_{II}, V_{II}, N_{II})$ .

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

Entropie  $S$  muss maximal sein, da Glgw. Deshalb muss  $S$  auch hzgl.  $E_I, V_I, N_I$ ,  $E_{II}$ ,  $V_{II}$ ,  $N_{II}$  sein:

$$\frac{\partial S}{\partial E_I} = \frac{\partial S}{\partial E_{II}} = \frac{\partial S}{\partial V_I} = \frac{\partial S}{\partial V_{II}} = 0$$

$\Rightarrow \frac{\partial S}{\partial E_I} = \frac{\partial S}{\partial E_{II}} + \frac{\partial S}{\partial E_I} = \frac{\partial S}{\partial E_I} + \frac{\partial S}{\partial E_{II}} + \frac{\partial S}{\partial E_I} = 0$   
 $\frac{\partial S}{\partial E_I} = \frac{\partial S}{\partial E_{II}} = 0 \Rightarrow \frac{\partial S}{\partial E_I} = \frac{\partial S}{\partial E_{II}}$

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

Genauso  $\frac{\partial S}{\partial V_I} = \frac{\partial S}{\partial V_{II}} \Rightarrow \frac{1}{P} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E, N} \Rightarrow P_I = P_{II}$ . Druck

$\frac{\partial S}{\partial E_I} = \frac{\partial S}{\partial E_{II}} \Rightarrow \frac{1}{\mu} = \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E, V} \Rightarrow \mu_I = \mu_{II}$ . chem. Potential

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

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

Offen System und manipuliertes. Der neue Zustand stellt wieder ein abgeschlossenes

System  $E', V', N'$  dar. Die Möglichkeiten der Manipulation:  $\delta N, \delta A, \delta Q$ . Mit

stellen wir kleine Änderungen vor, die aber i.d.R. vom Prozess abhängen können. Mit

dem stellen wir exakte Differenzial dar. Der Unterschied am inneren Energie am Anfangs-

8 Endglgw.-zustand wird damit:  $dE = \delta Q + \delta A + \mu \delta N$ .

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

$\delta Q$ : Änderung der Umrundung des Systems

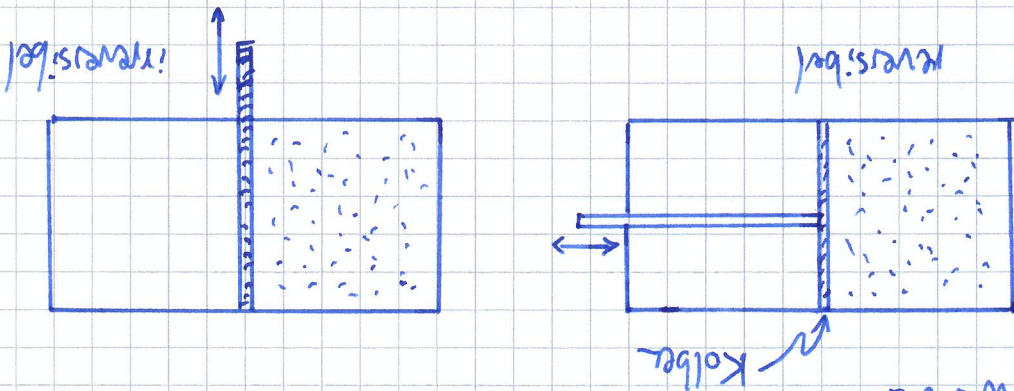
$\delta A$ : mechan. Arbeit, die am System verrichtet wird.

Vergle: der wir Anfangs- & Endzustand miteinander, dann sind die Änderungen des Zustandsvariable 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 differential 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 nutzbar 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 Ggw.-Zustände sein sollen.

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

