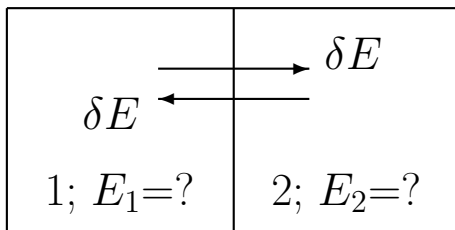


Kapitel 5

Kanonisches Ensemble

5.1 Herleitung

Abgesehen von der Legendre-Transformation $S(E, V, N) \rightarrow F(T, V, N)$ besteht noch eine weitere Möglichkeit, die freie Energie zu berechnen, und zwar wiederum mittels statistischer Techniken. Hierzu betrachte man ein Gesamtsystem aus zwei Teilsystemen, die miteinander im thermischen Gleichgewicht (d.h. gleiche Temperatur) stehen mögen (vgl. Kap. 16):



Teilsystem 2 sei groß gegenüber Teilsystem 1; es sei so groß, dass es selbst bei massivem Energieaustausch mit System 1 seine Temperatur T nicht ändere ("Wärmebad"); diese Temperatur sei gegeben. Vorgegeben sei ferner die Gesamtenergie $E = E_1 + E_2$; hingegen ist die Aufteilung der Energie auf E_1 und E_2 unbekannt.

Im thermodynamischen Gleichgewicht hat jeder Zustand, der die Gesamtenergie E im Gesamtsystem realisiert, die gleiche Wahrscheinlichkeit ρ_0 . Solch ein Zustand setzt sich aus einem Zustand j im Teilsystem 1 und einem Zustand k im Teilsystem 2 zusammen; hiervon möge es $n_1(E_1)$ bei Energie E_1 in Teilsystem 1 und es $n_2(E_2 = E - E_1)$ bei Energie $E_2 = E - E_1$ in Teilsystem 2 geben. Gesucht ist nun die Wahrscheinlichkeit ρ_j , dass im Teilsystem 1 der Zustand j (bei Energie E_1) realisiert wird; wegen

$\rho_j \cdot 1/n_2(E_2 = E - E_1) = \rho_0$ folgt offenbar

$$\rho_j = \rho_0 \cdot n_2(E - E_1) = \rho_0 \cdot e^{S_2(E-E_1)/k_B} \quad (5.1)$$

Bis hierhin ging nur die Maximierung der Entropie ein (d.h. gleiche Wahrscheinlichkeit für alle Zustände, die im Gesamtsystem die Gesamtenergie E realisieren). Entscheidend ist nun folgende Überlegung: Da das System 2 extrem groß ist, ist jedes mögliche E_1 klein gegen E , und somit gilt (mittels Taylorentwicklung) $S_2(E - E_1) \approx S_2(E) - S_2'(E)E_1 = S_2(E) - E_1/T$. Daraus folgt sofort

$$\rho_j = \rho_0 \cdot e^{S_2(E)/k_B - E_1/(k_B T)} = C \cdot e^{-E_1/(k_B T)} \quad (5.2)$$

Bis auf einen konstanten Vorfaktor ist die Wahrscheinlichkeit, dass im Teilsystem 1 ein Zustand j angenommen wird, durch die zugehörige Energie E_1 im Teilsystem festgelegt. Da die Wahrscheinlichkeitsverteilung insgesamt normiert sein soll, gilt schließlich

$$\rho_j = \frac{1}{Z} e^{-E_j/(k_B T)} \quad (5.3)$$

(**Boltzmann-Verteilung**) als Wahrscheinlichkeit, dass das Teilsystem im Zustand j vorliegt, wobei E_j die Energie des Zustands ist; anders als im mikrokanonischen Ensemble ist diese Energie jetzt vollkommen frei. Die **Zustandssumme** Z , die zunächst nur als Normierungsfaktor eingeführt wird, bestimmt sich zu

$$Z = \sum_j e^{-E_j/(k_B T)} \quad \left(\equiv \sum_j e^{-\beta E_j} \right) \quad (5.4)$$

(Zustandssumme im kanonischen Ensemble); sie hängt letztlich von T ab sowie (beim Gas) von V und N : $Z(T, V, N)$. Die Schreibweise mit $\beta := 1/(k_B T)$ stellt eine gebräuchliche Abkürzung dar.

Von entscheidender Bedeutung ist die Tatsache, dass das zweite Teilsystem in die Behandlung gar nicht eingeht, sondern lediglich als Wärmebad die Umgebungstemperatur vorgibt. Somit lassen sich die Zustandssumme und die Wahrscheinlichkeitsverteilung lediglich aus der Kenntnis über das betrachtete Teilsystem bestimmen. Im folgenden wird das Teilsystem 2 gar nicht mehr betrachtet, und das Teilsystem 1 wird lediglich als "System" bezeichnet; E , V , etc. beziehen sich nur noch auf dieses (Teil)system.

Ferner sei angemerkt, dass durch diese Betrachtungen das Verhalten von kleinen Systemen ebenso untersucht werden kann wie das

Verhalten großer Systeme. Im Extremfall beschreibt die kanonische Zustandssumme sogar die (thermodynamische) Physik eines einzelnen Teilchens, sofern es im Kontakt zu einem Wärmereservoir steht.

Aus der Wahrscheinlichkeitsverteilung heraus lassen sich viele Größen direkt bestimmen, etwa der Erwartungswert (Mittelwert) der Energie zu

$$\langle E \rangle = \frac{1}{Z} \sum_j E_j e^{-E_j/(k_B T)} \quad . \quad (5.5)$$

Es lässt sich leicht zeigen, dass dies ebenfalls durch

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln(Z(\beta)) \quad (5.6)$$

mit $\beta := 1/(k_B T)$ gegeben ist.

Aus der Zustandssumme bzw. der Wahrscheinlichkeitsverteilung bestimmt sich die Entropie zu

$$\begin{aligned} S &= -k_B \sum_j \frac{e^{-E_j/(k_B T)}}{Z} \ln \left[e^{-E_j/(k_B T)} / Z \right] \\ &= -\frac{k_B}{Z} \sum_j e^{-E_j/(k_B T)} \left[-\frac{E_j}{k_B T} - \ln(Z) \right] \\ &= \frac{1}{T} \langle E \rangle + k_B \ln(Z) \end{aligned} \quad (5.7)$$

Gemäß der oben angegebenen Legendre-Transformation bekommt man aus S und aus der in Gl. (5.5) bestimmten Energie die freie Energie als

$$F = \langle E \rangle - T \cdot S = \langle E \rangle - \langle E \rangle - k_B T \ln(Z) = -k_B T \ln(Z) \quad (5.8)$$

und aus F die gesamte Thermodynamik. Daraus leitet sich folgende Vorgehensweise ab:

- Gegeben sei ein System (egal ob klein oder groß, egal ob klassisch oder quantenmechanisch) im Kontakt zu einem Wärmebad, durch das die Temperatur vorgegeben ist.
- Man bestimme sämtliche Zustände, die das System einnehmen kann, und bestimme die entsprechenden Energien E_j .

- Man bestimme die Zustandssumme $Z(T)$; je nach System hängt Z natürlich i.a. noch von weiteren Umgebungsvariablen ab, etwa V und N bei einem Gas.
- Man bestimme die freie Energie $F = -k_B T \ln(Z)$.
- Aus den Ableitungen von F folgen die Zustandsgleichungen und aus den zweiten Ableitungen ggf. weitere Materialeigenschaften.

Die Thermodynamik, die sich hieraus ergibt, ist oft die gleiche wie die Thermodynamik im mikrokanonischen Ensemble, bis auf den Unterschied, dass hier T festliegt und E als Erwartungswert statistischen Schwankungen unterliegt, während das im mikrokanonischen Ensemble umgekehrt ist. Diese Schwankungen spielen aber zumindest bei großen System keine Rolle, da z.B. die Schwankung von E mit \sqrt{N} skaliert, der Erwartungswert hingegen mit N , d.h. letztlich gilt $\Delta E / \langle E \rangle \sim 1/\sqrt{N}$, was meistens unmessbar klein ist: im thermodynamischen Gleichgewicht mit dem Wärmebad sind die Fluktuationen (d.h. der permanente Wärmeaustausch durch die Wand zwischen Teilsystem 1 und 2) um Größenordnungen geringer als die Energien selber.

Für kleine Systeme ist der Unterschied u.U. gewaltig: man betrachte etwa ein einzelnes Gasteilchen aus einem Gassystem. Beschreibt man es im kanonischen Ensemble, so würde man die Temperatur des Gases als Umgebungsparameter voraussetzen und dann die Zustandssumme des Gasteilchens bestimmen; daraus ergibt sich die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung (siehe später). Sie ist durch eine mittlere (kinetische) Energie des Teilchens gekennzeichnet, die Schwankungen unterliegt. In der Realität werden diese Schwankungen durch Stöße mit anderen Gasteilchen realisiert, durch die das betrachtete Gasteilchen beschleunigt und abgebremst wird. Im mikrokanonischen Ensemble wäre hingegen die Energie des Gasteilchens als konstant vorgegeben; dies ist offenbar eine ganz andere Situation. Letztlich widerspricht in diesem Falle die Vorgabe einer Energie dem Prinzip der maximalen Entropie, denn dieses verlangt, dass alle Zustände des Gesamtsystems gleiche Wahrscheinlichkeit haben sollen — das ist mit der Festlegung der Energie eines einzelnen Teilchens nicht vereinbar. Das bedeutet keineswegs, dass das mikrokanonische Ensemble ein ungültiges Konzept darstellt — man muss es allerdings auf das relevante System anwenden, und das ist

hier nicht das einzelne Teilchen, sondern das Gesamtsystem.

Somit also:

- Kanonisches Ensemble: anwendbar, wenn das betrachtete System im thermischen Gleichgewicht mit einem Wärmebad steht.
- Mikrokanonisches Ensemble: Wenn das betrachtete System keine Energie mit seiner Umgebung austauscht, oder zumindest: wenn der Wärmeaustausch mit der Umgebung klein ist gegenüber der Energie im betrachteten System (z.B. eine makroskopische Gasmenge in einem Behälter).
- Bei großen Systemen: äquivalente Resultate.

5.2 Beispiel: Maxwell-Verteilung

Man betrachte ein einatomares Gas in einem Volumen V . Für jedes einzelne Teilchen lautet die Hamilton-Funktion $H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = p^2/(2m) + V_{pot}(\mathbf{r})$ mit $V_{pot}(\mathbf{r}) = 0$ innerhalb des Volumens und ∞ außerhalb. Man betrachte nun ein einzelnes Teilchen, bringe es in Kontakt mit dem Wärmebad (=alle anderen Teilchen) und bestimme für dieses Teilchen die kanonische Zustandssumme (mit der Abkürzung $\beta \equiv \frac{1}{k_B T}$):

$$\begin{aligned}
 Z_1 &= \frac{1}{h^3} \int d^3r d^3p \exp \left[-\frac{H(\mathbf{r}, \mathbf{p})}{k_B T} \right] \equiv \frac{1}{h^3} \int d^3r d^3p \exp [-\beta H(\mathbf{r}, \mathbf{p})] \\
 &= \frac{V}{h^3} \int d^3p \exp \left[-\frac{p^2}{2mk_B T} \right] \equiv \frac{V}{h^3} \int d^3p \exp \left[-\beta \frac{p^2}{2m} \right] \\
 &= \frac{V}{h^3} [2\pi m k_B T]^{3/2} \equiv \frac{V}{h^3} \left[\frac{2\pi m}{\beta} \right]^{3/2} .
 \end{aligned} \tag{5.9}$$

Hieraus ergibt sich die Wahrscheinlichkeit, dass das Teilchen den Zustand (\mathbf{r}, \mathbf{p}) einnimmt, zu

$$\begin{aligned}
 \rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}) &= \frac{1}{h^3 Z_1} \exp \left[-\frac{H(\mathbf{r}, \mathbf{p})}{k_B T} \right] \\
 &= \frac{\Theta(\mathbf{r} \in V)}{V} \frac{1}{[2\pi m k_B T]^{3/2}} \exp \left[-\frac{p^2}{2mk_B T} \right]
 \end{aligned} \tag{5.10}$$

$$\text{bzw. } \tilde{\rho}(\mathbf{v}) = \frac{m^{3/2}}{[2\pi k_B T]^{3/2}} \exp \left[-\frac{mv^2}{2k_B T} \right] \tag{5.11}$$

mit $\Theta(\mathbf{r} \in V)=1$ für $\mathbf{r} \in V$, $=0$ sonst.

Durch Integration über (z.B.) v_y und v_z erhält man die Wahrscheinlichkeitsverteilung für v_x :

$$\rho_x(v_x) = \int dv_y dv_z \tilde{\rho}(\mathbf{v}) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left[-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right] \quad (5.12)$$

Ferner lässt sich auch eine Wahrscheinlichkeitsverteilung $\tilde{\rho}(|\mathbf{v}|)$ bzgl. des **Betrages** der Geschwindigkeit angeben:

$$\tilde{\rho}(v = |\mathbf{v}|) = 4\pi v^2 \tilde{\rho}(\mathbf{v}) = 4\pi v^2 \frac{m^{3/2}}{[2\pi k_B T]^{3/2}} \exp\left[-\frac{mv^2}{2k_B T}\right] \quad (5.13)$$

(zu verwenden für Mittelungen der Form $\langle f(v) \rangle = \int_0^\infty f(v) \tilde{\rho}(v) dv$).

Man überprüft leicht, dass die Wahrscheinlichkeitsverteilungen normiert sind, z.B. $\int d^3r d^3p \rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = 1$. Gl. (5.11) bzw. (5.13) stellt die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung dar. Aus ihr berechnet sich z.B. die mittlere Geschwindigkeit eines Gasmoleküls zu $\sqrt{8k_B T/(\pi m)}$; für Luft (N_2) bei Raumtemperatur ergeben sich beeindruckende Werte von 500 m/s. Ferner ermittelt man aus Gl. (5.9) die mittlere Energie (\equiv mittlere kinetische Energie) zu

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 \Big|_{\beta=1/k_B T} = \frac{3}{2} k_B T \quad . \quad (5.14)$$

Bei der Herleitung der obigen Beziehungen stellt der Faktor h in jeder der drei Raumrichtungen den Versuch dar, eine Anknüpfung an die Quantenmechanik zu finden, indem man den Phasenraum bezüglich jedes (r_j, p_j) -Paares in "Kästchen" des Volumens h einteilt. Auf diese Weise bekommt man für hohe Temperaturen in der klassischen und der quantenmechanischen Betrachtungsweise das gleiche Ergebnis für Z_1 .

Da die Hamilton-Funktion in den einzelnen Teilchen additiv ist, ist die Zustandssumme multiplikativ, und somit gilt für das Gesamtsystem aus N (unterscheidbaren) Teilchen:

$$Z_N = Z_1^N = \frac{V^N}{h^{3N}} [2\pi m k_B T]^{3N/2} \quad .$$

Hierbei wurde lediglich der Faktor $1/N!$ außer Acht gelassen, der die Ununterscheidbarkeit der Teilchen beschreibt (vgl. Kap. 15) — dieser Faktor kommt noch hinzu:

$$Z_N = \frac{1}{N!} Z_1^N = \frac{V^N}{N! h^{3N}} [2\pi m k_B T]^{3N/2} \approx \frac{V^N}{N^N h^{3N}} e^N [2\pi m k_B T]^{3N/2} \quad (5.15)$$

(unter Verwendung der Stirling-Formel für $N!$).

Hieraus ergibt sich die Energie der N Teilchen zu

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N \Big|_{\beta=1/k_B T} = \frac{3}{2} N k_B T, \quad (5.16)$$

ferner die freie Energie zu

$$F(T, V, N) = -k_B T \ln Z_N = -k_B T \ln \left[\frac{V^N}{N^N h^{3N}} e^N [2\pi m k_B T]^{3N/2} \right]. \quad (5.17)$$

Daraus bekommt man die Entropie zu

$$\begin{aligned} S(T, V, N) &= -\frac{\partial}{\partial T} F(T, V, N) \\ &= k_B \ln \left[\frac{V^N}{N^N h^{3N}} e^N [2\pi m k_B T]^{3N/2} \right] + \frac{3N}{2} k_B \\ &= k_B \ln \left[\frac{V^N}{N^N h^{3N}} e^{5N/2} [2\pi m k_B T]^{3N/2} \right] \end{aligned} \quad (5.18)$$

in Einklang mit den Ergebnissen aus Kap. 15. Ferner ergibt sich der Druck zu

$$p(T, V, N) = -\frac{\partial}{\partial V} F(T, V, N) = \frac{N k_B T}{V}, \quad (5.19)$$

d.h. im Rahmen der kanonischen Gesamtheit ergeben sich (natürlich) die gleichen Zustandsgleichungen wie im Rahmen der mikrokanonischen Gesamtheit.