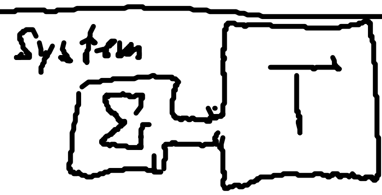
Fortsetzung: 2.5 Spezielle Verteilungen

Ausgangspunkt: Angabe von extensiven Variablen $\langle M^\nu \rangle$
+ Kontakt mit Umgebung (Reservoir),
$\hookrightarrow$ keine Änderung der zugeh. intensiven Variablen λ_ν.

(i) kanonische Verteilung
(ii) Druck-Ensemble
(iii) Magnetfeld-Ensemble
(iv) Großkanonische Verteilung
(v) Mikrokanonische Verteilung

(i) Kanonische Verteilung



(Wärme-) Bad

$$\boxed{\rho = Z^{-1} e^{-\beta H}} \qquad Z = \mathrm{tr}(e^{-\beta H}) = e^{-\Psi}, \; \beta = \frac{1}{kT}$$

Entropie: $S(U) = -k\, I(U) = k\left[\beta U - \Psi(\beta)\right]$

mit $\beta = \beta(U)$ wegen $U = \dfrac{\mathrm{tr}(H e^{-\beta H})}{\mathrm{tr}(e^{-\beta H})}$, $\dfrac{\partial \Psi}{\partial \beta} = U$

$$\boxed{dS = \frac{1}{T}\, dU} \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T}$$

($I(U)$ ist Legendre-Trafo von $\Psi(\beta) \to$ s. Üb.)

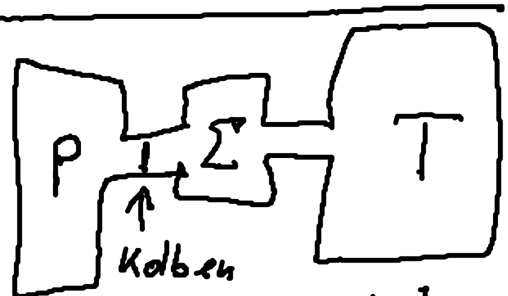
Energie: $U(S) = TS + kT\,\Phi(\beta)$

Legendre-Trafo von $U(S)$ mit $dU = T\,dS$ $\left(\Rightarrow \frac{\partial U}{\partial S} = T\right)$

$$\boxed{F(T) = U - TS = kT\,\Phi(\beta)} = -kT \ln \underbrace{\mathrm{tr}\left(e^{-\beta H}\right)}_{Z}$$

(Helmholtzsche) <u>Freie Energie</u>

(ii) Druck-Ensemble



Wärmekontakt + mech. Arbeitskontakt

Wärmebad

Druckreservoir

$$\boxed{\rho = e^{\Phi - \beta(H + pV)}} \qquad e^{-\Phi} = \mathrm{tr}\left(e^{-\beta(H+pV)}\right)$$

Entropie: $S(U,V) = k\left[\beta(H + pV) - \Phi(T,p)\right]$

mit $\beta = \beta(U,V) = \frac{1}{kT}$, $p = p(U,V)$

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \beta}\right)_p = U \quad (p = \text{const.}), \qquad \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \left(\frac{p}{kT}\right)}\right)_\beta = V$$

Gibbs'sche Fundamentalgleichung:

$$\boxed{dS = \frac{1}{T}\,dU + \frac{p}{T}\,dV}$$

mit $\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T}$, $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{p}{T}$

Energie: $U(S,V) = TS - pV + kT\,\phi(T,p)$

$$dU(S,V) = T\,dS - p\,dV$$

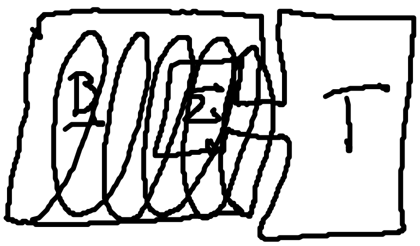
Legendre-Trafo bzgl. $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$ und $p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$

$$\boxed{G(T,p) = U - TS + pV = kT\,\phi(T,p)}$$

$$= -kT \ln \mathrm{tr}\left[e^{-\beta(H+pV)}\right]$$

Gibbs'sche freie Energie

(iii) Magnetfeld-Ensemble



Wärmebad

Wärmeaustausch

+

Magnetisierungsarbeit

$$\delta W = \underline{B}\, d\underline{M}$$

magnet. Induktion (intensiv)

Magnetisierung (extens.)

Magnetfeldreservoir

$$\langle \hat{H} \rangle = U$$

$$\langle \underline{\hat{M}} \rangle = \underline{M}\,, \quad \underline{\lambda} = \frac{-\underline{B}}{kT}$$

$$\boxed{\rho = e^{\phi - \beta(H - \underline{B}\cdot\underline{M})}} \qquad e^{-\phi} = \mathrm{tr}\left[e^{-\beta(H - \underline{B}\cdot\underline{\hat{M}})}\right]$$

Entropie: $S(U,\underline{M}) = k\left[\beta(U-\underline{B}\cdot\underline{M}) - \Phi(\beta,\underline{B})\right]$

Gibbs'sche Fundamentalgleichung:

$$\boxed{dS = \frac{1}{T}\,dU - \frac{\underline{B}\cdot d\underline{M}}{T}} \quad \text{mit} \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{\underline{M}} = \frac{1}{T}, \ \left(\frac{\partial S}{\partial M_i}\right)_{U} = -\frac{B_i}{T}$$

Komponenten $i=1,2,3$

Energie: $U(S,\underline{M}) = TS + \underline{B}\cdot\underline{M} + kT\,\Phi(\beta,\underline{B})$

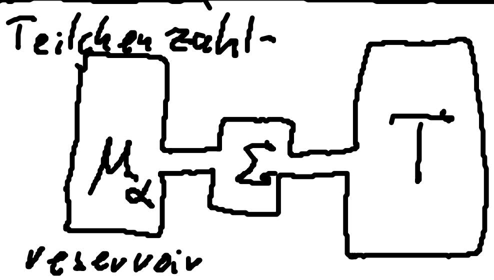
$$dU = \underbrace{T\,dS}_{\delta Q} + \underbrace{\underline{B}\cdot d\underline{M}}_{\delta W}$$

Legendre-Trafo: bzgl. $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{\underline{M}}$ und $B_i = \left(\frac{\partial U}{\partial M_i}\right)_S$

$$\boxed{G(T,\underline{B}) = U - TS - \underline{B}\cdot\underline{M} = kT\,\Phi(\beta,\underline{B})}$$

Gibbs'sche freie Energie

(iv) Großkanonische Verteilung



Wärmeaustausch

+ Teilchenaustausch (chem. Reaktion)

$\langle H\rangle = U$

$\langle N^\alpha\rangle = \bar{N}^\alpha$: Teilchenzahl der Sorten α

$\lambda_\alpha = -\frac{\mu_\alpha}{kT}$ $\quad$ μ_α: chem. Potenzial der Sorte α

$$\boxed{\rho = \Xi^{-1}\, e^{-\beta(H-\mu_\alpha N^\alpha)}} \quad \text{mit } \Xi = \mathrm{tr}\left[e^{-\beta(H-\mu_\alpha N^\alpha)}\right] = e^{-\Phi(T,\mu_\alpha;V)}$$

hängt parametrisch von V ab (fest)

Entropie: $S(U,V,\bar N^\alpha) = k\left[\beta(U-\mu_\alpha \bar N^\alpha) - \psi(T,\mu_\alpha;V)\right]$

Gibbs'sche Fundamentalgleichung (für $dV=0$)

$$\boxed{dS = \frac{1}{T}\,dU - \frac{\mu_\alpha}{T}\,d\bar N^\alpha} \quad \text{mit} \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{\bar N^\alpha, V} = \frac{1}{T}$$

Def. des chem. Potenzials $\Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial \bar N^\alpha}\right)_{U,V} = -\frac{\mu_\alpha}{T}$

Energie: $U(S,V,\bar N^\alpha) = TS + \mu_\alpha \bar N^\alpha \boxed{+kT\,\psi(T,\mu_\alpha;V)}$

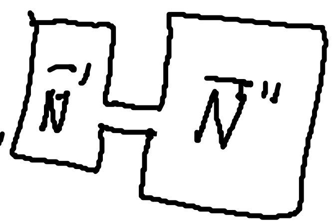
Vergleich mit phänomenologische Relation (Energiesatz)

$$U(S,V,\bar N^\alpha) = TS + \mu_\alpha \bar N^\alpha \boxed{-pV}$$

$$\Rightarrow \psi(T,\mu_\alpha;V) = -\ln \Xi = -\frac{pV}{kT}$$

NB: Vor Einstellung des Gleichgewichts

Für konstantes U, V und $\underbrace{d\bar N = d\bar N' + d\bar N''}_{=0}$



folgt aus $dS \geq 0$:

$$-(\mu' - \mu'')\,d\bar N' \geq 0 \qquad (d\bar N'' = -d\bar N')$$

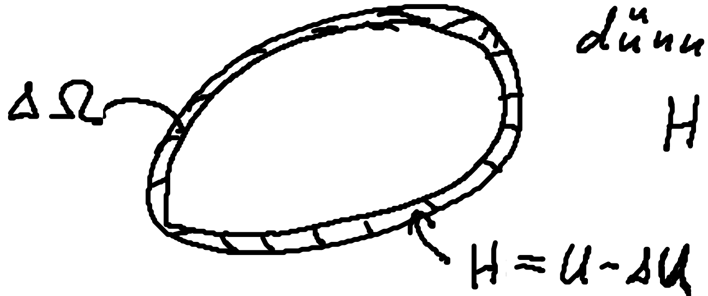
$\Rightarrow$ Teilchenstrom von höherem zum tieferen chem. Potenzial

(v) Mikrokanonische Verteilung:

alle extensiven Größen sind scharf, d.h. keine Zufallsgrößen, sondern feste Parameter der Verteilung $\rho(\xi)$:

Volumen V, Teilchenzahl N,

innere Energie $\underset{\substack{\uparrow \\ \text{Messunschärfe}}}{U - \Delta U} \leq H(\xi) \leq U$



dünne Energieschale im Phasenraum

$$H(\xi) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}$$ (Kugelschale mit Dicke ΔU)

NB: Für $\Delta U \to 0$ (scharfe Energiefläche) ist die Normierung der Wahrscheinlichkeit $\left(\int_{\Delta\Omega} d\xi\, \rho(\xi) = 1\right)$ nicht mit endlichem $\rho(\xi)$ zu erfüllen, da $\Delta\Omega \to 0$

Vorurteilsfreie Schätzung $\Rightarrow$ Gleichverteilung auf der Energieschale $\Delta\Omega$

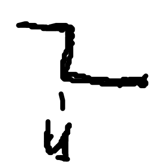
$$\boxed{\rho(\xi) = \frac{1}{\Delta\Omega}\chi_{\Delta\Omega}(\xi)}$$

mit $\chi_{\Delta\Omega} = \begin{cases} 1 & \text{für } \xi \in \Delta\Omega \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$

$$\Delta\Omega \to 0 : \rho(\xi) = \frac{1}{\omega}\delta(U - H(\xi))$$

mit Normierung $\omega = \int d\xi\, \delta(U - H(\xi)) = \frac{d\Omega}{dU}$

$$\Omega(U) = \int d\xi\, \underbrace{\Theta(U - H(\xi))}_{\substack{1 \text{ für } H(\xi) < U \\ 0 \text{ sonst}}}$$: von $\Delta\Omega$ eingeschl. Phasenraumvolumen



$$\left(\frac{d\Theta(x)}{dx} = \delta(x)\right)$$

Entropie: $S = -k \int_{\Delta\Omega} d\xi\, \rho \ln \rho$

$$= -k \int_{\Delta\Omega} d\xi\, \frac{1}{\Delta\Omega} \ln \frac{1}{\Delta\Omega}$$

$$\boxed{S = k \ln \Delta\Omega}$$

(in Übereinstimmung mit der allg. Formel: $S = k\left(\lambda_\nu \langle H^\nu \rangle - \psi\right)$

$$\rho = e^{\psi} \overset{!}{=} \frac{1}{\Delta\Omega} \quad \text{für } \xi \in \Delta\Omega$$

$$\Rightarrow \psi = -\ln \Delta\Omega \;)$$