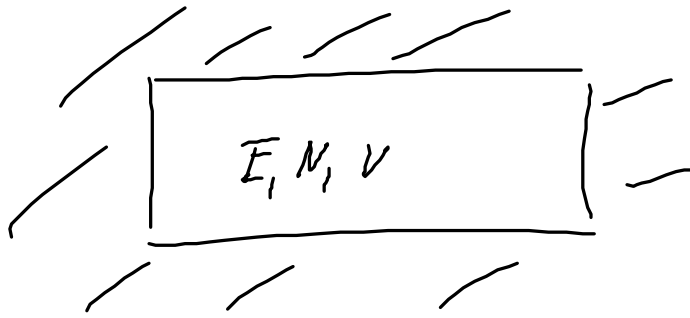


## mikrokanonische Ensemble



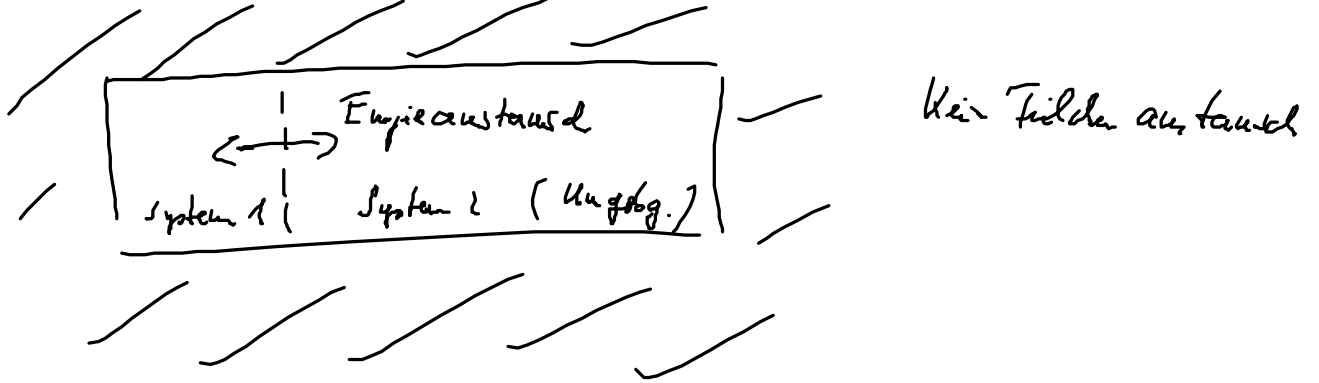
$$S_m = k \ln \Omega(E, N, V)$$



Zahl der Zustände bei festgehaltenen Energie, Teilchenzahl  
und Volumen  
(keine Schwerkraft)

Übergang zu halb offen System, bzw. offen System,  
weil sich damit leichter Rechnen läßt (Zustände  $\Omega$  zählen  
bei  $E, V, N = \text{konstant}$  ist sehr schwer)

halb offenes System



Mastergleichung f. Gesamtsystem weiterhin gültig,  
 anwenden auf die beiden Teilsysteme  $\rightarrow$

$$1.) \underbrace{\delta(\varepsilon_n - \varepsilon_m)}_{\substack{\text{Zustand fester Energie} \\ \text{stand in Rate}}} = \delta \left( \underbrace{\varepsilon_{n_1}^1 + \varepsilon_{n_2}^2}_{\varepsilon_n} - \underbrace{\varepsilon_{m_1}^1 + \varepsilon_{m_2}^2}_{\varepsilon_m} \right)$$

$$2.) \text{ hat auch 2 Verteilungen: } \rho_n^0 = \rho_{n_1}^0 \rho_{n_2}^0$$

$\uparrow$   
 Gleichgewichtswahrscheinlichkeit

dh. die beiden Systeme sind statistisch unabhängig  
 angenommen, nur wenn schwach WW über die Wand.

$n \rightarrow$  Energie  $\varepsilon_n$

$$p^0_{\mathcal{E}} = p^0_{\mathcal{E}_1} p^0_{\mathcal{E}_2}, \quad \mathcal{E} = \mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2$$

$$= p^0_{\mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2}$$

↳ Was erfüllt diese Gleichung?

Diese Gleichung wird durch den Exponentialansatz erfüllt:

$$p \propto e^{-\beta \mathcal{E}} \rightarrow \text{ist wieder sinnvoll bzgl. des Mastergleichg. unter der Bedingung d. } \bar{\mathcal{E}}\text{-Austauschs.}$$

$$p^k_{\mathcal{E}_n} = \frac{e^{-\beta \mathcal{E}_n}}{\sum_{\mathcal{E}_n} e^{-\beta \mathcal{E}_n}} \quad \beta = \frac{1}{kT}$$

Wahrscheinlichkeit System in Zustand  $n$  zu finden bzw. mit Energie  $\mathcal{E}_n$  zu finden.

Diese Wahrscheinlichkeitsverteilung  $p^k_{\mathcal{E}_n}$  nennt man die kanonische Wahrscheinlichkeitsverteilung, das zugehörige Ensemble (bei dem  $\bar{\mathcal{E}}$ -Austausch mit Umgebung) zugeordnet ist, nennt man kanonisch Ensemble.

Der GKS O ist:

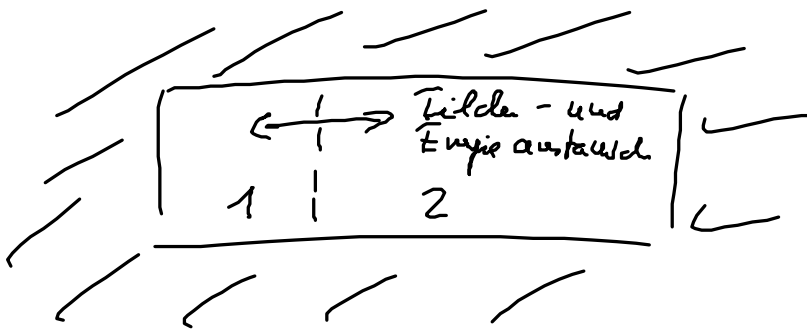
↑  
generalisiert

$$R_k = \frac{e^{-\beta H}}{\text{sp}(e^{-\beta H})}$$

kanonisch statistisches  
Operator

Das kanonisch Ensemble beschreibt ein System im "Wärmebad"  
(Umgebung) die die Temperatur  $T$  vorgibt.

offenes System



Argumentation:

$$\mathcal{E} \rightarrow \mathcal{E} - \mu N$$

→ ähnliche Argumente führen auf die großkanonische Verteilung

$$\rho_n = \frac{e^{-\beta(\mathcal{E}_n - \mu N_n)}}{\sum_n e^{-\beta(\mathcal{E}_n - \mu N_n)}}$$

$$(\mathcal{E}_n \leftrightarrow n)$$

Das großkanonisch Ensemble beschreibt ein System im  
"Wärme- u. Teilchenbad" (Umgebung) das die Temperatur  
und das chemische Potential vorgibt.  
(n-Teilchendichte)

$$\rho_{gk} = \frac{e^{-\beta(H - \mu N)}}{\text{sp}(e^{-\beta(H - \mu N)})}$$

großkanon. statistisch Operator

Bemerkung:

- Lsg. der Mastergleichg. ist Konsistent mit der GKSO.
- 3 Ensemble Kennengrößen  $\rightarrow f(N) \rightarrow \infty$ , d.h. mikroskop. System sind Beschreibungen identisch, sie sind sich die einfachsten Ensembles aus  $\rightarrow f$  klein Teilchenzahl kann das unterschiedliche Ergebnisse geben

## 2.6. Thermodynamische Potentiale

Ziel: Zustandsgleichg. zu berechnen innerhalb der verschiedenen Ensembles, typischerweise über Potentiale

### 2.6.1. Entropie als Potential

Wir wissen, wenn  $S = S(E, N, V)$  besitzt Potentialcharakter

kalorische Zustandsgl.:  $\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N, V}$ ;  $E = E(T, V, N)$

thermische Zustandsgl.:  $p = T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{N, E}$ ;  $p = p(T, V, N)$

chemische Zustandsgl.  $\mu = -T \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{V, E}$

wenn man  $S = S(N, V, E)$  bekannt kann die Zustandsgl. durch Ableitung bestimmen.

$$S = k \ln \Omega(E, N, V) \quad \text{mikrokanonisch Ensemble}$$

Die Entropie ist das thermodynamische Potential des mikrokanonischen Ensembles.

Umgekehrt  $E, N, V$  als Variablen, wie wird  $E$  z.B. im Exp. festgelegt und wie  $N$ ?

besser:  $E \rightarrow$  Temperatur  $T$  messen

$N \rightarrow$  chemisches Potential  $\mu$  messen

Idee: mit Legendretrafo  $E \rightarrow T$   
 $N \rightarrow \mu$

um Potentiale zu erzeugen, die günstiger sind.

## 2.6.2. Alternativen zur Entropie

$(E, N, V) \rightarrow$  Entropie: Potential  $\rightarrow$  mikrokan.  $E$

$(T, N, V) \rightarrow$  freie Energie  $F \rightarrow$  kanonisch  $E$

$(T, \mu, V) \rightarrow$  großkanonisch Potential  $J \rightarrow$  großkanon.  $E$ .

## 2.6.3. Potential $J$

großkanon. Ensemble  $\mathcal{G}_\nu = H, N, k_x = V$

$$S_{gk} = S_{gk}(N, E, V)$$

$$Z_{gk} = Z_{gk}(T, \mu, V)$$

Def:  $J = E - T S_{gk} - \mu N$

$\nearrow$   
neue Variable, Legendretrafo

$$S_{gk} = \frac{1}{T} E - \frac{\mu}{T} N + k_B Z_{gk}$$

einsetzen in  $J$ :  $J = -kT \ln Z_{gk}(\mu, T, V)$

$$J = J(T, V, \mu)$$

Potential wissen immer in die richtigen Variablen geschrieben werden!

Zustandsgleichung für  $J$  ableiten:

$$(1) dJ = \partial_T J dT + \partial_\mu J d\mu + \partial_V J dV$$

$$(2) dJ = dE - dTS - TdS - d\mu N - \mu dN$$

↑  
cl. Definition

$dS$  ist bekannt:  $dS = k(\beta dE - \mu \beta dN) - \beta \langle \partial_V H \rangle dV$   
aus Gibbs-Fundamentalrelation

+  $\beta \mu \langle \partial_V N \rangle dV$   
↓  
wird weglassen  
relativistisch TD.

einsetzen in  $dJ$  (2)

$$dJ = dE - dTS - Tk(-\beta_\mu dN + \beta(dE + pdV)) - d\mu N - \mu dN$$

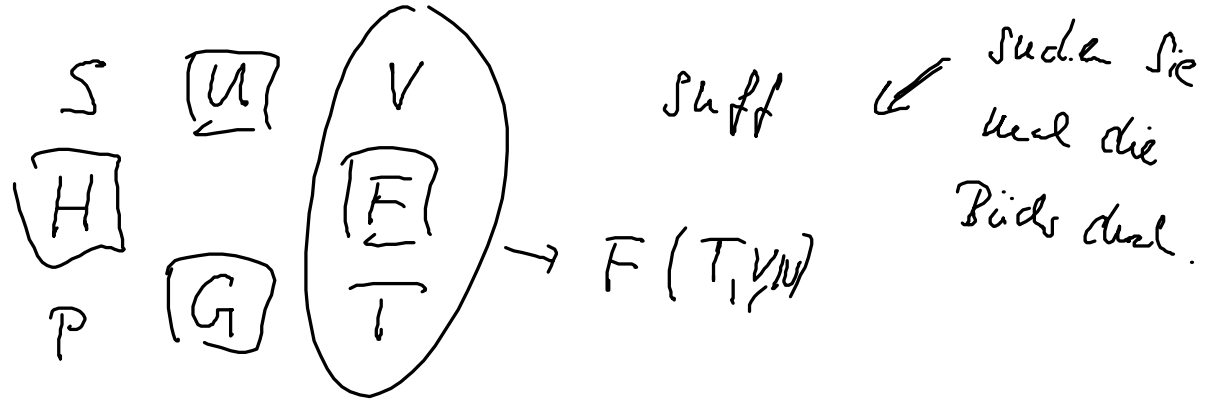
$$(2) dJ = -SdT - pdV - Nd\mu$$



durch Vergleich von (1) und (2) findet man die Zustandsgleichungen

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{\mu, V}, \quad P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, \mu}, \quad N = - \left( \frac{\partial F}{\partial \mu} \right)_{T, V}$$

thermisch Zütlge.
chemisch Zütlge.



kanonisch Zustgl.:

$$E = E(T, \mu, V) \text{ gesucht } \rightarrow$$

$$E = \text{sp} ( H R g_k ) = \frac{1}{Z g_k} \text{sp} ( -\partial_\beta e^{-\beta(H - \mu N)} + \mu N e^{-\beta(H - \mu N)} )$$

$$E = -\partial_\beta \ln Z g_k + \mu \frac{\langle N \rangle}{N}$$

2.6.4. Freie Energie als Potential

# Übungs aufgabe

$$F = E - TS$$

Es ergibt sich:

$$p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{N, T} \quad , \quad \mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V, T} \quad , \quad S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{N, V}$$

thermisch

chemisch

$$E = - \partial_{\beta} \ln Z_k$$

kanonisch

## Zusammenfassung zu Potentiale

Ensemble	mikrokanonisch	kanonisch	großkanonisch
Umgebung	geschlossenes $S_0$	$S_0$ im Wärmebad	$S_0$ im Wärmebad und Teilchenreservoir
Observable /	$h_\alpha = N, V, E$	$h_\alpha = V, N$	$h_\alpha = V$
Felds		$f_\nu = H$	$f_\nu = H, N$

Zustands-  
Summe

$$\Omega(E, V, N)$$

$$Z_k(T, V, N) = \sum_k e^{-\beta \epsilon_k}$$

$$Z_{gk}(T, V, \mu) = \sum_k e^{-\beta(\epsilon_k - \mu N_k)}$$

Potential

Entropie

freie Energie

großkanon. Potential

$$S = k \ln \Omega$$

$$F = -kT \ln Z_k$$

$$J = -kT \ln Z_{gk}$$

kanonisch  
Zstgl.

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}$$

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_k$$

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{gk}$$

$$E = E(T, V, N)$$

$$+ \mu N$$

thermische  
Zstgl.

$$p = T \frac{\partial S}{\partial V}$$

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V}$$

$$p = -\frac{\partial J}{\partial V}$$