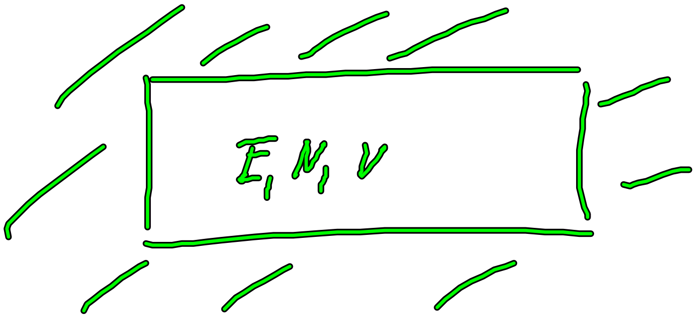
mikrokanonische Ensemble



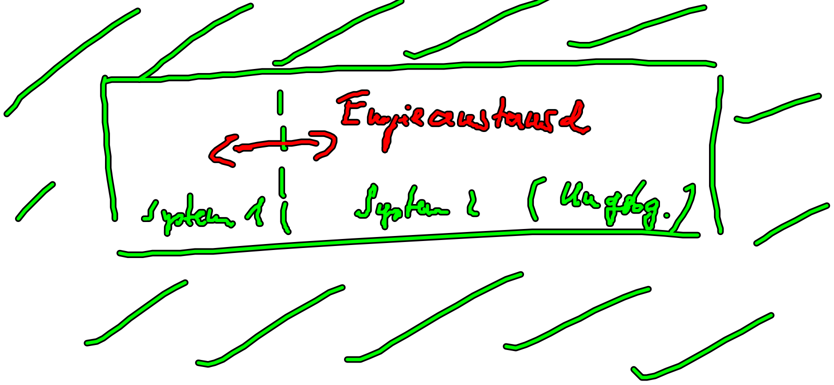
geschlossenes System

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

Zahl der Zustände bei festgehaltener Energie, Teilchenzahl und Volumen (keine Schwankung)

Übergang zu halboffen System, bzw. offene System, weil sich damit leichter Rechnen läßt (Zustände Ω zählen bei E, V, N = konstant ist sehr schwer)

halboffenes System



Kein Teilchenaustausch

Mastergleichung f. Gesamtsystem weiterhin gültig, anwenden auf die beiden Teilsysteme ⟶

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

2.) hat auch 2 Verteilungen: $\rho^0_n = \rho^0_{n_1}\,\rho^0_{n_2}$

$\uparrow$

Gleichgewichtswahrscheinlichkeit

d.h. die beiden Systeme sind statistisch unabhängig angenommen, nur wenn schwache WW über die Wand.

$n \to$ Energie ε_n

$$\overset{\circ}{\rho}_{E} = \overset{\circ}{\rho}_{E_1}\, \overset{\circ}{\rho}_{E_2}, \qquad E = E_1 + E_2$$

$$= \overset{\circ}{\rho}_{E_1 + E_2}$$

↳ Was erfüllt diese Gleichung?

Diese Gleichung wird durch den Exponentialansatz erfüllt:

$$\rho \propto e^{\alpha E}$$ → ist wieder sinnvoll bzg. der Mastergleichg. unter der Bedingg. d. E-Austauschs.

$$\rho^{K}_{E_n} = \frac{e^{-\beta E_n}}{\sum_{E_n} e^{-\beta E_n}} \qquad \beta = \frac{1}{kT}$$

↗ Wahrscheinlichkeit System in Zustand n zu finden bzw. mit Energie E_n zu finden.

Diese Wahrscheinlichkeitsverteilung $\rho^{K}_{E_n}$ nennt man die kanonische Wahrscheinlichkeitsverteilg., das zugehörige Ensemble (bei dem E-Austausch mit Umgebg. zugelassen ist), nennt man kanonisches Ensemble.

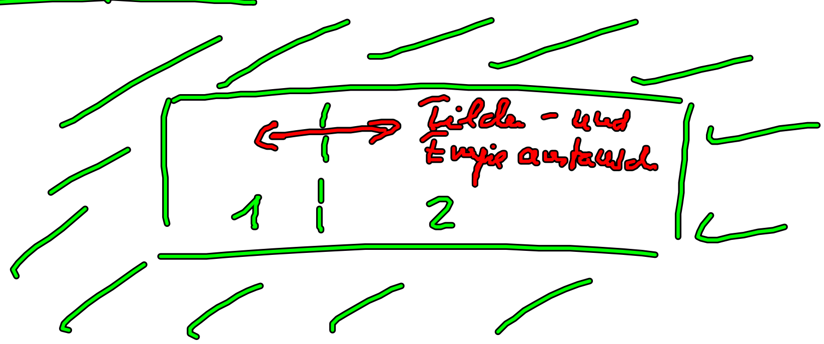
Der GKSO ist:

generalisiert

$$R_K = \frac{e^{-\beta H}}{Sp\left(e^{-\beta H}\right)}$$ kanonischer statistischer Operator

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

offenes System



Argumentation:

$E \to E - \mu N$

→ ähnliche Argumente führen auf die großkanonische Verteilung

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

$(E_n \leftrightarrow n)$

Das großkanonische Ensemble beschreibt ein System im „Wärme- u. Teilchenbad" (Umgebg.) das die Temperatur und das chemische Potential vorgibt.
(↔ Teilchendichte)

$$\rho_{gk} = \frac{e^{-\beta(H-\mu N)}}{Sp(e^{-\beta(H-\mu N)})}$$ großkanon. statistischer Operator

<u>Bemerkg.</u>:

- Lsg. der Mastergleichg. ist <u>konsistent</u> mit dem GKSO.
- 3 Ensemble kennengelernt → f. $\langle N \rangle \to \infty$, d.h. makroskop. System sind Beschreibungen identisch, sie such sich einfachste Ensemble aus

  → f. klein Teilchenzahlen kann das unterschiedliche Ergebnisse geben

2.6. Thermodynamische Potentiale

<u>Ziel</u>: 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 <u>Potential</u>charakter 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 $S = S(N,V,E)$ bestimmt kann die Zustandsgl. durch Ableitung bestimmen.

$S = k \ln \Omega(E,N,V)$ mikrokanonische Ensemble

Die Entropie ist das thermodynamische Potential des mikrokanonischen Ensembles.

ungünstig E, N, V als Variable, wie wird E z.B. im Exp festgelegt und wie N?

besser: $E \longrightarrow$ Temperatur T messen

$N \longrightarrow$ chemisches Potential μ messen

<u>Idee</u>: mit Legendretrafo $E \to T$

$N \to \mu$

neue Potentiale zu erzeugen, die günstiger sind.

2.6.2. Alternativen zur Entropie

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

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

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

2.6.3. Potential J

großkanon. Ensemble $\quad \xi_\nu = H, N \; , \; l_\kappa = V$

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

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

<u>Def</u>: $J = E - T S_{gk} - \mu N$

neue Variable, Legendretrafo

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

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

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

Potential müssen immer in den richtigen Variablen geschrieben werden?

Zustandsgleichungen für J ableiten:

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

$$(2) \quad dJ = dE - dT\,S - T\,dS - d\mu\,N - \mu\,dN$$

Def. Definition

dS ist bekannt: $dS = k(\underline{\beta dE} - \mu\beta dN) - \beta\langle\partial_V H\rangle dV + \beta\mu\langle\partial_V N\rangle dV$

aus Gibbs-Fundamentalrelation

einsetzen in dJ (2)

wird weggelassen relativistische TD.

$$dJ = dE - dT\,S - Tk\left(-\beta\mu\,dN + \beta(dE + p\,dV)\right) - d\mu\,N - \mu\,dN$$

$$(2) \quad dJ = -S\,dT - p\,dV - N\,d\mu$$

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

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

<u>thermische Zustgl.</u> <u>chemische Zustgl.</u>

S	U	V
H		F
p	G	T

$\rightarrow F(T,V,N)$

Stuff ← Suchen Sie mal die Bilder durch.

<u>kalorische Zustgl.</u>:

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

$$E = sp(H R_{gk}) = \frac{1}{Z_{gk}}\, sp\left(-\partial_\beta e^{-\beta(H-\mu N)} + \mu N e^{-\beta(H-\mu N)}\right)$$

$$\boxed{E = -\partial_\beta \ln Z_{gk} + \mu \underbrace{\langle N\rangle}_{=N}}$$

2.6.4. Freie Energie als Potential

Übungsaufgabe

$$F = E - TS$$

Es ergibt sich:

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

thermisch chemisch

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

kalorisch

Zusammenfassung zu Potentiale

Ensemble	mikrokanonisch	kanonisch	großkanonisch
Umgebung	geschlossenes S.	S. im Wärmebad	S. im Wärmebad und Teilchenreservoir
Observable / Felder	$h_\alpha = N, V, E$	$h_\alpha = V, N$ $\xi_\nu = H$	$h_\alpha = V$ $\xi_\nu = H, N$

Zustands-summe	$\Omega(E,V,N)$	$Z_k(T,V,N) = \sum_n e^{-\beta E_n}$	$Z_{gk}(T,V,\mu) = \sum_n e^{-\beta(E_n - \mu N_n)}$
Potential	Entropie $S = k \ln \Omega$	freie Energie $F = -kT \ln Z_k$	großkanon. Potential $J = -kT \ln Z_{gk}$
kalorische Zstgl.	$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}$ $E = E(T,V,N)$	$E = -\partial_\beta \ln Z_k$	$E = -\partial_\beta \ln Z_{gk} + \mu N$
thermische Zstgl.	$p = T \frac{\partial S}{\partial V}$	$p = -\frac{\partial F}{\partial V}$	$p = -\frac{\partial J}{\partial V}$