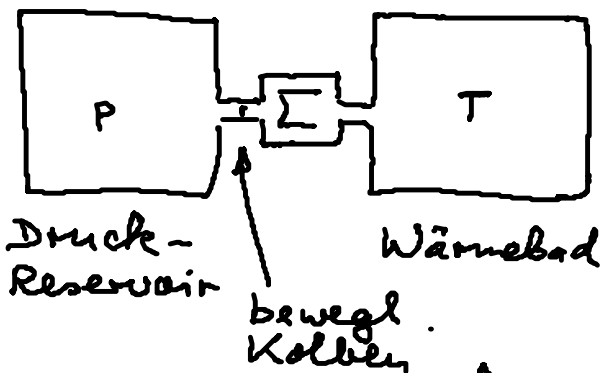


(ii) Druck-Ensemble



Wärmekontakt  
+  
mechan. Arbeitskontakt

$$\rho = e^{-\beta(H + p\hat{V})} \quad e^{-\beta(H + p\hat{V})} \equiv Z = \text{tr}(e^{-\beta(H + p\hat{V})})$$

Entropie  $S(U, V) = k [\beta(U + pV) - \ln Z(T, p)]$

mit  $\beta = \beta(U, V) = \frac{1}{kT}$   $\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right)_p = U$   
 $p = p(U, V)$

$$\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial (p/kT)}\right)_\beta = V$$

Gibbs'sche Fundamentalggl.:

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

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

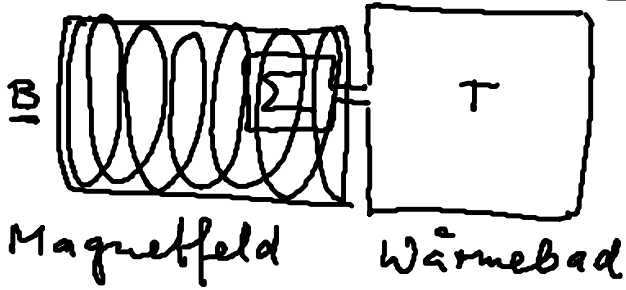
$$dU(S, V) = T dS - p dV$$

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

$$G(T, p) = U - TS + pV = kT \ln Z(T, p) \\ = -kT \ln \text{tr}(e^{-\beta(H + pV)})$$

Gibbs'sche freie Energie

(iii) Magnetfeld-Ensemble



Wärmeaustausch  
+  
Magnetisierungsarbeit  
 $\delta W = \underline{B} d\underline{M}$

$$\langle H \rangle = U$$

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

$\underline{B}$  magn. Induktion  
 $\underline{M}$  Magnetisierung  
(extensiv)

$$\varrho = e^{-\beta(H - \underline{B} \cdot \underline{\hat{M}})}$$

$$e^{-\varphi} = \text{tr}(e^{-\beta(H - \underline{B} \cdot \underline{\hat{M}})})$$

Gibbs'sche Fundamentalgl.:

$$dS = \frac{1}{T} dU - \frac{\underline{B} \cdot d\underline{M}}{T}$$

mit  $\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{\underline{M}} = \frac{1}{T}$ ,  $\left(\frac{\partial S}{\partial M_i}\right)_U = -\frac{B_i}{T}$   
( $i=1,2,3$ )

$$S(U, \underline{M}) = k [\beta(U - \underline{B} \cdot \underline{M}) - \varphi(\beta, \underline{B})]$$



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

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

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

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

Gibbs'sche freie Energie

(iv) Großkanonische Verteilung

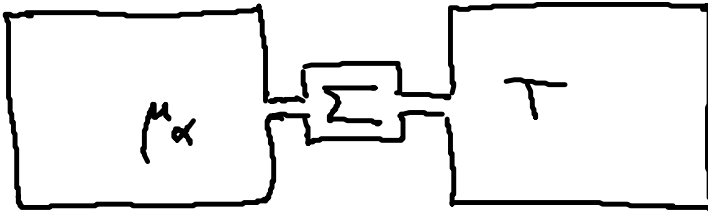
$$\langle H \rangle = U$$

$$\langle N^\alpha \rangle = \bar{N}^\alpha$$

Teilchenzahlen der Sorten  $\alpha$

$$\lambda_\alpha = -\frac{\mu_\alpha}{kT}$$

$\mu_\alpha$  chem. Pot. der Spezies  $\alpha$



Wärmeaustausch  
+  
Teilchenaustausch  
(z.B. chem. Reaktion)

Teilchenreservoir  
(chem. Bad)

Wärmebad

$$\mathcal{Z} = \Xi^{-1} e^{-\beta(H - \mu_\alpha N^\alpha)}$$

hängt parametrisch  
von  $V$  (fest) ab

mit  $\Xi = \text{tr} (e^{-\beta(H - \mu_\alpha N^\alpha)}) = e^{-\psi(T, \mu_\alpha; V)}$

$$S(U, V, \bar{N}^\alpha) = k [\beta(U - \mu_\alpha \bar{N}^\alpha) - \psi(T, \mu_\alpha; V)]$$

$$dS = \frac{1}{T} dU - \frac{\mu_\alpha}{T} d\bar{N}^\alpha$$

Gibbs'sche Fundamentdgl.  
für  $dV = 0$

mit  $\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{\bar{N}^\alpha, V} = \frac{1}{T}$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \bar{N}^\alpha}\right)_{U, V} = -\frac{\mu_\alpha}{T}$$

Def. des chem. Potenzial  $\mu_\alpha$

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

Vergleich mit der phänomenolog. Relation (Energiesatz):

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

Wärme    chem. En.    mech. En.

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

$$\Xi = e^{\frac{pV}{kT}}$$

Vor Einstellung des Gleichgewichts:  $\mu' \neq \mu''$

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



folgt wegen  $dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN \geq 0$

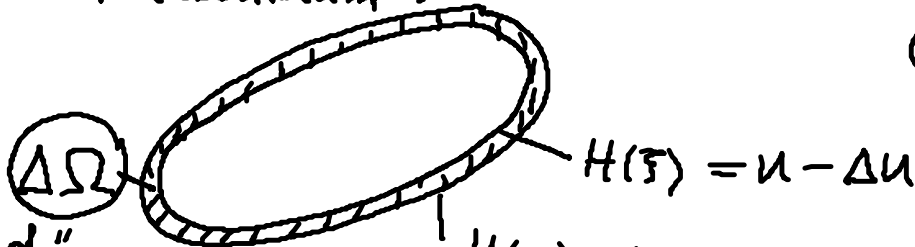
$\Rightarrow$  Teilchenstrom vom höheren zum tieferen chem. Pot.  
 $dN' < 0$   $(\mu') > (\mu'')$

### (v) Mikrokanonische Verteilung

alle extensiven Größen sind scharf, d.h. keine Zufallsgrößen, sondern feste Parameter der Verteilung  $g(\Gamma) : V, N, U$

Phasenraum  $\Gamma \in \Gamma$

$U - \Delta U \leq H(\Gamma) \leq U$   
 (Messumkehr  $\Delta U$ )



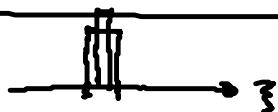
dünne Energieschale  $H(\Gamma) = U$   
 in  $\Gamma$ , z.B.  $H(\Gamma) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}$  (Kugelschale)

NB:  $\Delta U \rightarrow 0$  (scharfe Energieschale)

ist  $\int_{\Delta\Omega} d\Gamma g(\Gamma) = 1$  nicht mit endl.  $g(\Gamma)$  zu erfüllen!  
 (da  $\Delta\Omega \rightarrow 0$ )

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

$$g(\Gamma) = \frac{1}{\Delta\Omega} \chi_{\Delta\Omega}(\Gamma)$$

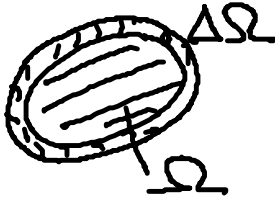


mit charakt.  $\chi_{\Delta\Omega}$   
 $\chi_{\Delta\Omega} = \begin{cases} 1 & \text{für } \Gamma \in \Delta\Omega \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$

$$\Delta\Omega \rightarrow 0:$$

$$g(\Gamma) = \frac{1}{\omega} \delta(U - H(\Gamma))$$

mit Normierung  $\omega = \int d\Gamma \delta(U - H(\Gamma)) \stackrel{*}{=} \frac{d\Omega}{dU}$

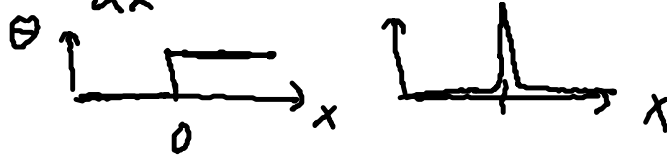


$$\Omega(U) = \int d\Gamma \theta(U - H(\Gamma))$$

von  $\Delta\Omega$   
eingeschlossenes  
Phasenraumvolumen

1 für  $H(\Gamma) < U$   
0 sonst

\* wegen  $\frac{d}{dx} \theta(x) = \delta(x)$



Entropie :  $S = -k \int_{\Delta\Omega} d\Gamma g \ln g = -k \int_{\Delta\Omega} d\Gamma \underbrace{\frac{1}{\Delta\Omega}}_1 \ln \frac{1}{\Delta\Omega}$

$$S = k \ln \Delta\Omega$$

(ü. übereinstimm. mit der allg. Formel

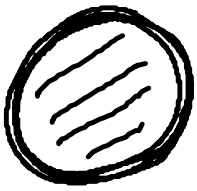
$$S = k (\lambda_p \langle \ln \lambda_p \rangle - \eta)$$

$$g = e^\eta = \frac{1}{\Delta\Omega} \text{ für } \Gamma \in \Delta\Omega \Rightarrow \eta = -\ln \Delta\Omega$$

große Systeme :  $\text{Dim } 6N \sim 10^{23}$

Phasenraumvol.  $\Omega \sim r^{6N} \sim U^{6N}$

kleine Änd.  $\Delta\Omega \sim \frac{\partial \Omega}{\partial U} \Delta U \sim \frac{\partial \Omega}{\partial U} \Delta U$



$$\sim 6N \cdot u^{6N-1}$$

$$\frac{\Delta \Omega}{\Omega} \sim 6N \frac{1}{u}$$

$$\gg \frac{\Delta u}{u}$$

in hochdim. Räumen ist  
das Vol. prakt. an der Oberfl. einer Kugel lokalisiert

$$\Rightarrow \boxed{S = k \ln \underline{\Delta \Omega} \approx k \ln \underline{\Omega}} \quad \Omega(u, v)$$