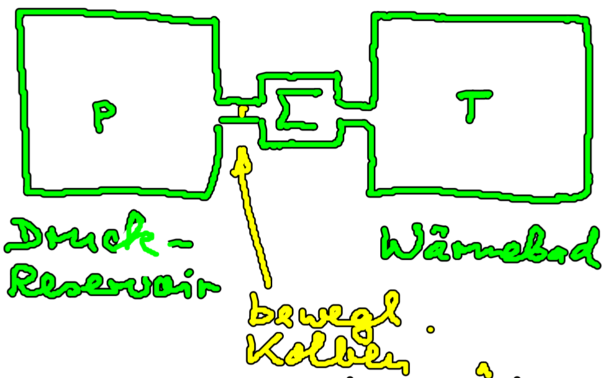
(ii) Druck-Ensemble



Wärmekontakt + mechan. Arbeitskontakt

$$\rho = e^{\Psi - \beta(H + p\hat{V})} \qquad e^{-\Psi} \equiv Z = \mathrm{tr}\left(e^{-\beta(H+p\hat{V})}\right)$$

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

mit $\beta = \beta(U,V) = \frac{1}{kT}$ $\qquad \left(\frac{\partial \Psi}{\partial \beta}\right)_p = U$

$p = p(U,V)$ $\qquad \left(\frac{\partial \Psi}{\partial\left(\frac{p}{kT}\right)}\right)_\beta = V$

Gibbs'sche Fundamentalgl.:

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

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

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

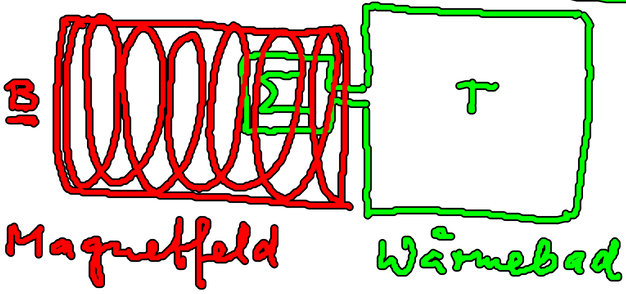
Legendre-Trafo bzgl. $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$ und $p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$

$$G(T,p) = U - TS + pV = kT\Psi(T,p)$$

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

Gibbs'sche freie Energie

(iii) Magnetfeld-Ensemble



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

$\underline{B}$ magn. Induktion

$\underline{M}$ Magnetisierung (extensiv)

$$\langle H \rangle = U$$

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

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

Gibbs'sche Fundamentalgl.:

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

$(i = 1,2,3)$

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

$$\downarrow$$

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

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

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

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

Gibbs'sche freie Energie

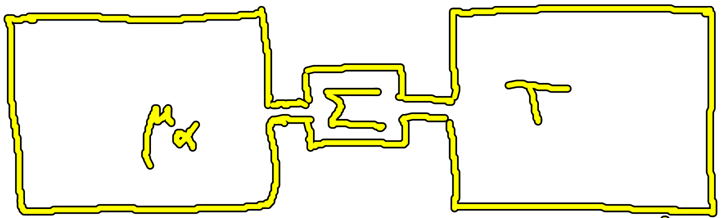
(iv) Großkanonische Verteilung

$$\langle H \rangle = U$$

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

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

μ_α chem. Pot. der Spezies α



Teilchenreservoir (chem. Bad)

Wärmebad

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

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

hängt parametrisch von V (fest) ab

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

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

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

Gibbs'sche Fundamentalgl. 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 μ_α

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

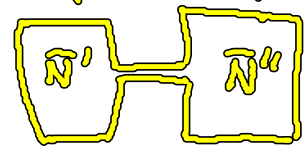
Vergleich mit der phänomenolog. Relation (Energiesatz):

$$U(S, V, \bar{N}^\alpha) = \underbrace{TS}_{\text{Wärme}} + \underbrace{\mu_\alpha \bar{N}^\alpha}_{\text{chem. En.}} \underbrace{- pV}_{\text{mech. En.}}$$ ergibt

$$\boxed{\psi(T, \mu_\alpha, V) = -\ln \Xi = -\frac{pV}{kT}} \iff \boxed{\Xi = e^{\frac{pV}{kT}}}$$

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

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



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

$$-(\mu' - \mu'')\underbrace{d\bar{N}'}_{<0} \geq 0$$

$\Longrightarrow$ Teilchenstrom vom höheren zum tieferen chem. Pot.

$dN' < 0$ $\quad (\mu') > (\mu'')$

(v) Mikrokanonische Verteilung

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

Phasenraum $\xi \in \Gamma$

$U - \Delta U \leq H(\xi) \leq U$

(Messunschärfe ΔU)

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

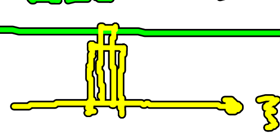
NB: $\Delta U \to 0$ (scharfe Energieschale)

ist $\int_{\Delta\Omega} d\xi\, \varrho(\xi) = 1$ nicht mit endl. $\varrho(\xi)$ zu erfüllen!

(da $\Delta\Omega \to 0$)

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

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



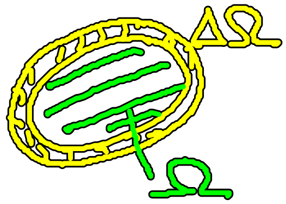
mit charakt. Fkt

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

$\Delta\Omega \to 0$:

$$\boxed{\rho(\xi) = \frac{1}{\omega}\,\delta(U - H(\xi))}$$

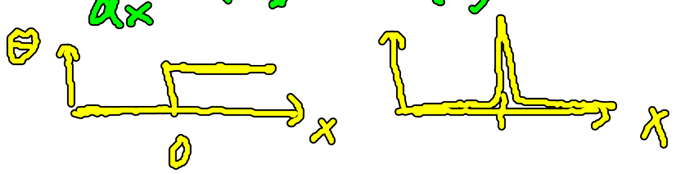
mit Normierung $\omega = \int d\xi\, \delta(U - H(\xi)) \overset{*}{=} \frac{d\Omega}{dU}$



$$\Omega(U) = \int d\xi\, \underbrace{\theta(U - H(\xi))}_{\substack{1 \text{ für } H(\xi) < U \\ 0 \text{ sonst}}}$$

von $\Delta\Omega$ eingeschlossenes Phasenraumvolumen

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



Entropie: $S = -k \int_{\Delta\Omega} d\xi\, \rho \ln \rho = -k \underbrace{\int_{\Delta\Omega} d\xi \frac{1}{\Delta\Omega}}_{1} \ln \frac{1}{\Delta\Omega}$

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

(in Übereinstimm. mit der allg. Formel

$S = k(\cancel{\lambda_i \langle H^i \rangle} - \psi)$

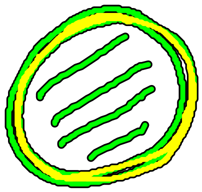
$\rho = e^{\psi} = \frac{1}{\Delta\Omega}$ für $\xi \in \Delta\Omega \Rightarrow \psi = -\ln \Delta\Omega$)

große Systeme: Dim $6N \sim 10^{23}$

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

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

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



$$\frac{\Delta\Omega}{\Omega} \sim 6N \frac{1}{U} \gg \frac{\Delta U}{U}$$

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

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