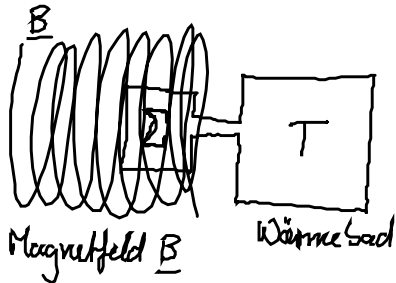


## 2.5 spezielle Verteilungen (Fortsetzung)

(ii) Magnetfeld - Ensemble



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

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

$$\langle \hat{M} \rangle = \underline{M}, \quad \lambda_2 = -\frac{\underline{B}}{kT}$$

$\underline{B}$  magnetische Induktion  
 $\underline{M}$  Magnetisierung

$$\mathcal{Z} = e^{-\beta(U - \underline{B} \underline{M})}$$

Gibbs'sche Fundamentalrelation

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

$$\text{mit } \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{\underline{M}} = \frac{1}{T}$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial M_i} \right)_U = -\frac{B_i}{T}$$

↓

$$S(U, \underline{M}) = k \left[ \underbrace{\beta(U - \underline{B} \underline{M})}_{\text{ext.}} - \underbrace{\psi(\beta, \underline{B})}_{\text{int.}} \right]$$

↓  
 Exergie :  $U(S, M) = TS + \underline{B}M + kT \varphi(\beta, \underline{B})$   
 (Umkehrfkt.)

↓  
 Legendre Trafo  
 bzgl.  $T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{M, \underline{B}}$  und  $B_i = \left( \frac{\partial U}{\partial M_i} \right)_S$   
 $\uparrow$   $\uparrow$   
 $\mu_{ex}$   $dt$

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

Gibbs'sche freie Energie

[hängt von int. Größen ab]

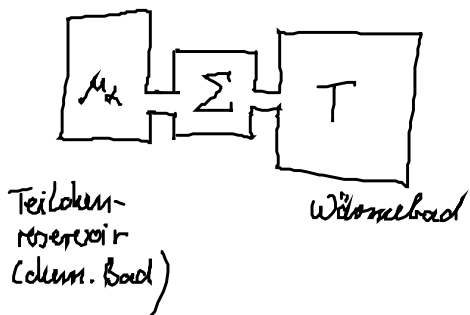
(iv) Großkanonische Verteilung

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

Teilchenzahl der Sorten  $\alpha$  ( $\alpha = 1 \dots s$ )

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

$\mu_\alpha$  chem. Potenzial der Sorte  $\alpha$



Wärmeaustausch  
 +  
 Teilchenaustausch

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

hängt parametrisch von  $V$  (fest) ab

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

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

↓  
Umkehrfkt.

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

↓ Legendre Trafo

$$\phi(T, V, \mu^\alpha) = U - TS - \mu_\alpha N^\alpha = kT \psi(T, \mu_\alpha, V)$$

GroÙkanonische Potenzial

Definition des chem. Potenzials

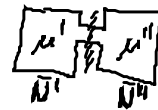
$$\left( \frac{\partial S}{\partial N^\alpha} \right)_{U, V} = - \frac{\mu_\alpha}{T}$$

(aus Gibbs'schem  
Fundamentallrel.)

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

Teilchenaustausch

Vor Einstellung des GG  $\mu' \neq \mu''$



• für konstantes  $U, V$  und  $d\bar{N} = d\bar{N}' + d\bar{N}'' = 0$  ( $d\bar{N}' < 0$ )

folgt aus  $dS \geq 0$  und ⊗ ;  $\underbrace{-(\mu' - \mu'') d\bar{N}'}_{dS} \geq 0$

$\Rightarrow$  Teilchenstrom vom höheren zum tieferen chem. Potenzial!  
 $(\mu^1)$   $(\mu^2)$

(v) Mikrokanonische Verteilung

alle ext. Größen sind scharf, d.h. keine Zufallsgrößen sondern feste Parameter

$S(\xi)$ ?

Feste Parameter: Volumen  $V$

Teilchenzahl  $N$

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



• dünne Energieschale im Phasenraum

$$H = \sum_{i=1}^m \frac{p_i^2}{2m}$$

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

Normierung der Wahrscheinlichkeit  $\int_{\Delta \Omega} d\xi S(\xi) = 1$   
 nicht mit endlichem  $S(\xi)$  zu erfüllen.

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

$$\textcircled{1} \quad S(\xi) = \frac{1}{\Delta \Omega} \chi_{\Delta \Omega}(\xi) \quad \text{mit} \quad \chi_{\Delta \Omega} = \begin{cases} 1 & \text{für } \xi \in \Delta \Omega \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Charakt. Funktion

$\Delta \Omega \rightarrow 0$ :

$$S(\xi) = \frac{1}{\omega} \delta(U - H(\xi))$$

wobei  $\omega = \int d\xi \delta(U - H(\xi))$  die Normierung garantiert  
 $\downarrow$

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

$$\Omega(u) = \int d\xi \underbrace{\Theta(u - H(\xi))}_{\substack{1 \text{ für } H(\xi) < u \\ 0 \text{ sonst}}} \quad \text{von } \Delta\Omega \text{ eingeschlossenes Volumen}$$

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

$$\stackrel{\text{①}}{\approx} -k \int_{\Delta\Omega} d\xi \underbrace{\frac{1}{\Delta\Omega}}_1 \ln \frac{1}{\Delta\Omega} = \boxed{k \ln \Delta\Omega = S}$$

(in Übereinstimmung mit allgemeiner Formel  $S = k(\lambda_V (N^V) - \psi)$   
 $g = e^\psi = \frac{1}{\Delta\Omega}$  für  $\xi \in \Delta\Omega \Rightarrow \psi = -\ln \Delta\Omega$ )

Große Systeme: Dim. des Phasenraums  $6N \sim 10^{23}$

Phasenraumvolumen  $\Omega \sim r^{6N} \sim U^{6N}$



relative Änderung

$$\begin{aligned} \Delta\Omega &\approx \frac{\partial\Omega}{\partial r} \Delta r \approx 6N r^{6N-1} \cdot \Delta r \\ &\approx \frac{\partial\Omega}{\partial U} \Delta U \approx 6N \underbrace{U^{6N-1}}_{\frac{\Omega}{U}} \Delta U \end{aligned}$$

$$\Delta\Omega \approx 6N \cdot \frac{\Omega}{U} \cdot \Delta U$$

Also  $\frac{\partial\Omega}{\Omega} \approx \frac{\Delta U}{U}$

$r =$  Länge im  $\Gamma$ -Raum  
 $U \hat{=} 10$  Dim. im  $\Gamma^*$ -Raum

d.h. große "Änderung" von  $\Omega$  selbst bei kleiner "Änderung" von  $U$ !

d.h. in hochdim. Räumen ist das Volumen praktisch nur der Oberfläche einer Kugel lokalisiert!

$$\Rightarrow \boxed{S = k \ln \Omega \approx \frac{1}{2} \ln \Omega}$$

Def. der Temperatur

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial U} &= \frac{\partial S}{\partial \Omega} \underbrace{\frac{d\Omega}{dU}}_{\omega} = \frac{k}{\Omega} \cdot \omega = \frac{1}{T} \\ &= \frac{k}{\Omega} \cdot \frac{6N\Omega}{U} = \frac{6Nk}{U} = \frac{1}{T} \end{aligned}$$

$$\left[ \begin{array}{l} 6NkT = U \\ \text{statistische Zustandsgleichung} \end{array} \right]$$

## 2.6. Thermodynamischer Limes

Grenzfall eines unendlich großen Systems

(Der Grenzfall  $\alpha \rightarrow \infty$  muss so durchgeführt werden dass alle extensiven Größen (Makroobservablen)  $\langle M^v \rangle \rightarrow \alpha \langle M^v \rangle$  die gleiche Skalierung erfahren.)

Voraussetzung: Homogenes Makrosystem mit  $z := (\langle M^1 \rangle, \dots, \langle M^m \rangle)$  und  $S(z)$  sind extensiv:  $S(\alpha z) = \alpha S(z)$

↑  
homogene Fkt. in allen Variablen vom Grad 1

ⓑsp. einfaches System mit  $z_i = (u, N, V)$

$$S(\alpha U, \alpha N, \alpha V) = \alpha S(U, N, V)$$

$$\frac{\partial}{\partial \alpha} \Rightarrow \frac{\partial S}{\partial \alpha U} U + \frac{\partial S}{\partial \alpha V} V + \frac{\partial S}{\partial \alpha N} N = S$$

→ für  $\alpha=1$

$$\frac{U}{T} + \frac{pV}{T} - \frac{N\mu}{T} = S$$

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

Erpressatz

$$\Rightarrow \boxed{U = TS - pV + \mu N}$$

$$dU = TdS + SdT - pdV - Vdp + \mu dN + Nd\mu$$

Gibbs-Duhem

Relation

oder

Homogenitätsrelation

Zusammen mit Gibbs'sche Fundamentalrelation

$$dU = TdS - pdV + \mu dN$$

$$\Rightarrow \boxed{SdT - Vdp + Nd\mu = 0}$$

↳ nur 2 der 3 intensiven  
Variablen sind voneinander  
unabhängig!

( → mind. eine extensive Größe als nat.  
Variable vorhanden )