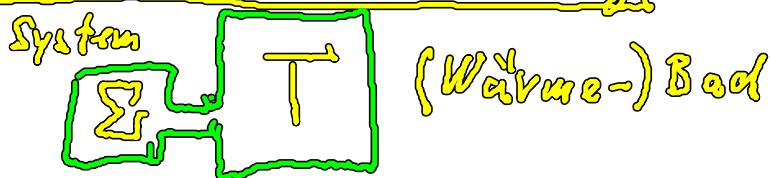


Fortsetzung: 2.5 Spezielle Verteilungen

Ausgangspunkt: Angabe von extensiven Variablen $\langle M^{\nu} \rangle$
+ Kontakt mit Umgebung (Reservoir),
↳ keine Änderung der zugeh. intensiven
Variablen λ_{ν} .

- (i) kanonische Verteilung
- (ii) Druck-Ensemble
- (iii) Magnetfeld-Ensemble
- (iv) Großkanonische Verteilung
- (v) Mikrokanonische Verteilung

(i) Kanonische Verteilung



$$\rho = \frac{1}{Z} e^{-\beta H} \quad Z = \text{tr}(e^{-\beta H}) = e^{-\varphi}, \quad \beta = \frac{1}{kT}$$

Entropie: $S(U) = -k \mathcal{I}(U) = k [\beta U - \varphi(\beta)]$

mit $\beta = \beta(U)$ wegen $U = \frac{\text{tr}(H e^{-\beta H})}{\text{tr}(e^{-\beta H})}$, $\frac{\partial \varphi}{\partial \beta} = -U$

$$dS = \frac{1}{T} dU \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T}$$

($\mathcal{I}(U)$ ist Legendre-Transform von $\varphi(\beta) \rightarrow S$. Üb.)

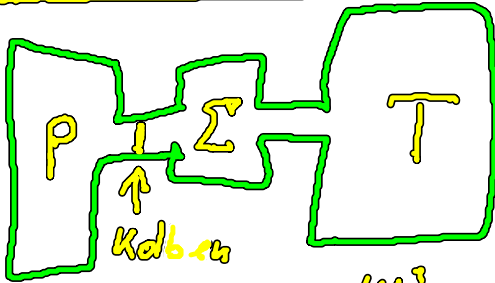
Energie: $U(S) = TS + kT \varphi(\beta)$

Legendre-Transform von $U(S)$ mit $dU = TdS$ ($\Rightarrow \frac{\partial U}{\partial S} = T$)

$\rightarrow \bar{F}(T) = U - TS = kT \varphi(\beta) = -kT \ln \underbrace{tr(e^{\beta H})}_{Z}$

(Helmholtz) Freie Energie

(ii) Druck-Ensemble



Wärmekontakt
+ mech. Arbeitskontakt

Druckreservoir Wärmebad

$\rho = e^{\varphi - \beta(H + pV)}$

$e^{-\varphi} = tr(e^{-\beta(H + pV)})$

Entropie: $S(U, V) = k [\rho(H + pV) - \varphi(T, p)]$

mit $\beta = \beta(U, V) = \frac{1}{kT}$, $p = p(U, V)$

$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \beta}\right)_{p = \text{const.}} = U$, $\left(\frac{\partial \varphi}{\partial (\frac{p}{kT})}\right)_{\beta} = V$

Gibbs'sche Fundamentalgleichung:

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

mit $\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T}$, $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{p}{T}$

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

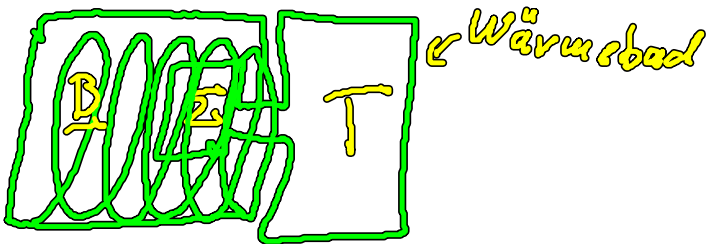
$dU(S, V) = T ds - p dV$

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

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

Gibbs'sche freie Energie $= -kT \ln \text{tr} \left[e^{-\beta(H+pV)} \right]$

(iii) Magnetfeld-Ensemble



Wärmeaustausch
+

Magnetisierungsarbeit

$\delta W = \underline{B} d\underline{M}$ (extern.)
↙ Magnetisierung
↘ magnet. Induktion (intensiv)

Magnetfeldreservoir

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

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

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

$e^{-\varphi} = \text{tr} \left[e^{-\beta(H - \underline{B} \cdot \underline{M})} \right]$

Entropie: $S(U, \underline{M}) = k[\rho(U - \underline{B} \cdot \underline{M}) - \gamma(\beta, \underline{B})]$

Gibbs'sche Fundamentalgleichung:

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

Energie: $U(S, \underline{M}) = TS + \underline{B} \cdot \underline{M} + kT \gamma(\beta, \underline{B})$ Komponenten $i=1,2,3$

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

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

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

Gibbs'sche freie Energie

(iv) Großkanonische Verteilung

Teilchenzahl-



Wärmeaustausch

+ Teilchenaustausch (chem. Reaktion)

reservoir

$$\langle H \rangle = U$$

$$\langle N^\alpha \rangle = \bar{N}^\alpha : \text{Teilchenzahl der Sorte } \alpha$$

$$\lambda_\alpha = -\frac{\mu_\alpha}{kT} \quad \mu_\alpha: \text{chem. Potenzial der Sorte } \alpha$$

$$S = \frac{1}{k} \ln \Xi = \frac{1}{k} \ln \left[\sum e^{-\beta(H - \mu_\alpha N^\alpha)} \right]$$

hängt parametrisch von V ab (fest) $= e^{-\Psi(T, \mu_\alpha; U)}$

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

Gibbs'sche Fundamentalgleichung (für $dV=0$)

$$dS = \frac{1}{T} dU - \frac{\mu_{\alpha}}{T} d\bar{N}^{\alpha} \quad \text{mit} \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{\bar{N}^{\alpha}, V} = \frac{1}{T}$$

Def. des chem. Potentials

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

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

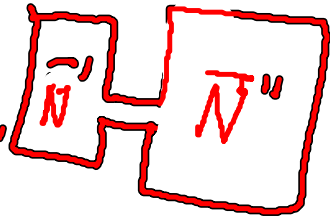
Vergleich mit phänomenologische Relation (Energiesatz)

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

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

NB: Vor Einstellung des Gleichgewichts

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



folgt aus $dS \geq 0$:

$$-(\mu' - \mu'') d\bar{N}' \geq 0 \quad (d\bar{N}'' = -d\bar{N}')$$

\Rightarrow Teilchenstrom von höherem zum tieferen chem. Potential

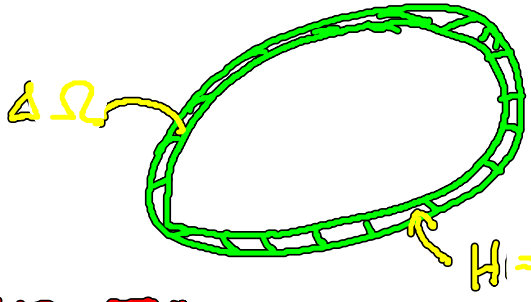
(V) Mikrokanonische Verteilung:

alle extensive Größen sind schief, d.h. keine Zufallsgrößen, sondern feste Parameter der Verteilung $S(\xi)$:

Volumen V , Teilchenzahl N ,

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

\uparrow
Messunsicherheit



dünne Energieschale im Phasenraum
 $H(\xi) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}$ (Kugelschale mit Dicke ΔU)

$$H = U - \Delta U$$

NB: Für $\Delta U \rightarrow 0$ (scharfe Energiefläche) ist die Normierung der Wahrscheinlichkeit $\left(\int_{\Delta\Omega} d\xi \rho(\xi) = 1 \right)$ nicht mit endlichem $\rho(\xi)$ zu erfüllen, da $\Delta\Omega \rightarrow 0$

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

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

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

$$\Delta\Omega \rightarrow 0 : \rho(\xi) = \frac{1}{\omega} \delta(U - H(\xi))$$

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

$$\Omega(U) = \int d\xi \underbrace{\Theta(U - H(\xi))}_{\substack{1 \text{ für } H(\xi) < U \\ 0 \text{ sonst}}} : \text{ von } \Delta\Omega \text{ eingesch. Phasenraumvolumen}$$

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

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

$$= -k \int_{\Delta\Omega} d\xi \frac{1}{\Delta\Omega} \ln \frac{1}{\Delta\Omega}$$

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

(in Übereinstimmung mit der allg. Formel: $S = k(\lambda \langle H \rangle - \varphi)$

$$\varrho = e^{\varphi} \stackrel{!}{=} \frac{1}{\Delta \Omega} \quad \text{für } \varrho \in \Delta \Omega$$

$$\Rightarrow \varphi = -\ln \Delta \Omega$$