7. Gleichgewicht, Ensembles und thermodynamische Potentiale

ab jetzt: stationäre Probleme, d.h. keine zeitabhängigen Felder

Sprechweise: Gleichgewichtsensembles

7.1. Gleichgewichtsbegriff

a) überlassen nach Abschalten v. zeitabhängigen externen Feldern das System sich selbst und warten ...

b) warten bis Zeitabhängigkeit der Observablen verschwindet:

$$\partial_t \langle G_\nu \rangle = 0$$

a + b $\Longrightarrow$ Definition d. Gleichgewichts

aus Def. folgt:

$$\partial_t \, sp(\rho \, G_\nu) = 0$$

im Schrödingerbild ist $\rho = \rho(t) \rightarrow \dot{\rho}(t) = 0$

$\downarrow$ nach der von Neumanngleichung: $i\hbar \dot{\rho} = [H, \rho] \overset{!}{=} 0$

$\downarrow$ H, ρ haben ein gemeinsames Eigenfunktionssystem ebenso wenn wir $[H, N] = 0$

$$\Rightarrow \quad R_{gk} = \frac{e^{-\beta(H-\mu N)}}{Z_{gk}}$$ ist also ein Gleichgewichtsoperator

7.2. Von Mastergleichungen zum Gleichgewicht

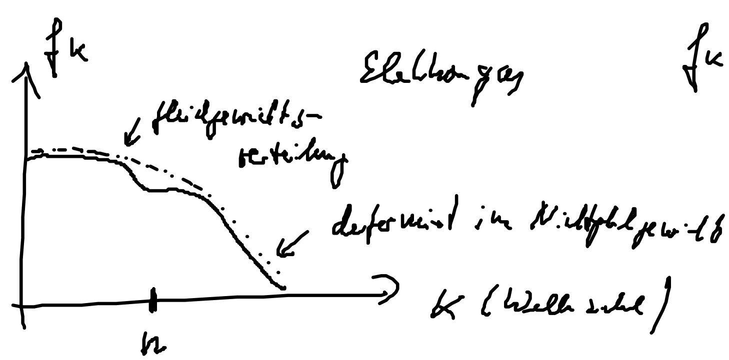
suche nach stationärer Lösung d. Dichtematrixgleichung bzw. mehr speziell der Mastergleichung f. $\rho_{nn}(t)$.

$$\dot{\rho}_{nn}(t) = -\sum_m W_{m\to n}\left(\rho_{nn}(t) - \rho_{mm}(t)\right)$$

stationäre Lsg. beschreiben das Gleichgewicht

$$\rho_{nn}(t) \longrightarrow \rho_n^0 = \text{konstant}$$

Metall:



Elektronengas

f_k: wieviel Elektronen befinden sich in einem Wellenzahlzustand

Übergang zwischen beiden Funktionen wird durch Mastergleichung beschrieben, am Ende ρ_n^0 = konstant

Gleichgewichtslösung ρ_n^0 durch $\dot{\rho}_{nn} = 0$ definiert

$$\rightarrow \quad \sum_m W_{m\to n} \left(\rho_n^0 - \rho_m^0\right) = 0$$

beachte: $W_{m\to n} \propto \delta(\varepsilon_n - \varepsilon_m)$

d.h. Umverteilung sind immer energieerhaltend

7.3. Möglichkeiten f. Gleichgewichtsensembles

a) Mikrokanonische Ensemble: geschlossenes System

Ansatz f. ρ_n^0 = konstant d.h. unabhängig v. m/n

$$\sum_n \rho_n^0 = 1 \quad \text{(Wahrscheinlichkeit)}$$

- löst sofort die Mastergleichung
- Normierung erfordert, daß $\rho_n^0 = \frac{1}{\Omega}$,

mit Ω als Zahl der Zustände

$$\left(\sum_{n=1}^{\Omega} \rho_n^0 = \sum_{n=1}^{\Omega} \frac{1}{\Omega} = 1 \right)$$

Folgerung: Die Lösung $\rho_n^0 = \frac{1}{\Omega}$ beschreibt ein geschlossenes System (feste Energie $\varepsilon_n = \varepsilon_m$ und Teilchenzahl) und heißt mikrokanonisch Ensemble.

geschlossenen System heißt: E, V, N ist festgehalten

Ω ist also die Zustandszahl mit $\Omega\,(E, V, N)$

dh. man zählt die Zustände ab bei verschiedenen E, V, N

und tabelliert diese

$\longrightarrow \quad \Omega = \Omega\,(E, V, N)$

wissen: $\quad S = S\,(E, V N)$ dh. Ω ist in den richtigen Variablen um Entropie zu berechnen

$$S_m \equiv -k\, sp\,(\rho \ln \rho) = -k \sum_n \rho_n^0 \ln \rho_n^0$$

mikrokanonisch $\quad$ mit $\rho_n^0 = \dfrac{1}{\Omega} = \dfrac{1}{\Omega\,(E, N, V)}$

$$= -k \sum_{n=1}^{\Omega} \frac{1}{\Omega} \ln \frac{1}{\Omega} = -k \frac{\Omega}{\Omega} \ln \frac{1}{\Omega} = k \ln \Omega$$

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

damit können alle Zustandsgleichungen berechnet werden:

$$T^{-1} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,V} = k\left(\frac{\partial \ln \Omega(E,V,N)}{\partial E}\right)_{N,V} \to E = E(T,V,N)$$

kalorische Zustandsgleichung.

$E = \frac{3}{2} N k T$ (ideales Gas)

$$p = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N} = kT\left(\frac{\partial \ln \Omega(E,V,N)}{\partial V}\right) \to p = p(T,V,N)$$

thermische Zustandsgl.

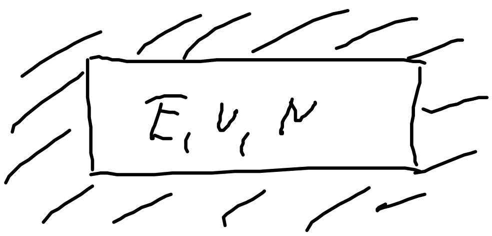
$p = \frac{N}{V} k T$ (ideales Gas)

$$\mu = -T\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{V,E} = -kT\left(\frac{\partial \ln \Omega(E,V,N)}{\partial N}\right) \to \mu = \mu(T,V,N)$$

chemische Zustandsgl.

$\mu = kT \ln\left(\frac{N}{V}\lambda_{th}^3(T)\right)$ (ideal Gas)

<u>insgesamt:</u> mikrokanonisches Ensemble



geschlossen

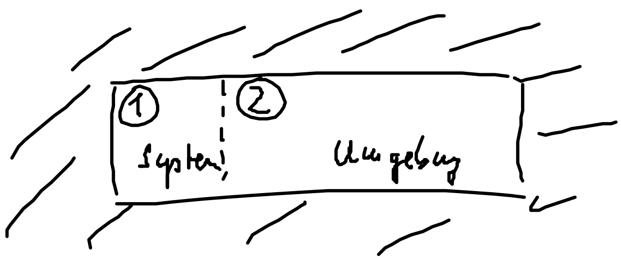
$S_m = k \ln \Omega(E,N,V)$

alle Zustände die dieselbe Energie haben sind gleichwahrscheinlich

da Energiemessung bzw. Zustandszählung bei konstanter Energie/Teilchenzahl einen erhöhten Aufwand darstellen, werden günstigere Ensembles gesucht $E \to T$, $N \to \mu$ (kanonisch, großkanonisch)

b) kanonisches Ensemble: halb offenes System

unterteile mikrokanonisch in 2 Teilsysteme



suche wieder Lösungen Mastergleichung

unter Nebenbedingung $E_n - E_m = 0$

jetzt: $E_n = E_{n_1} + E_{n_2}$ setzt sich aus den Teilsystemen zusammen

$$E_m = E_{m_1} + E_{m_2}$$

(i) E-Erhaltung in der Rate der Mastergleichung:

$$\delta(E_n - E_m) = \delta(E_{n_1} + E_{n_2} - (E_{m_1} + E_{m_2}))$$

(ii) existieren auch 2 Verteilungen mit unabhängigen Wahrscheinlichkeiten:

$$\rho_n^0 \approx \rho_{n_1}^0 \rho_{n_2}^0 \quad \text{(schwache WW über Wand)}$$

aus i+ii folgt unter Umschreibung $n \to E$

$E_n \to \varepsilon$

$$\left.\begin{array}{ll} (i) & \varepsilon_1 + \varepsilon_2 = \varepsilon \\ (ii) & \rho^0_{\varepsilon} = \rho^0_{\varepsilon_1}\, \rho^0_{\varepsilon_2} \end{array}\right\}$$

wie kann man (i) und (ii) gemeinsam erfüllen?

$\rightarrow \rho \sim e^{\alpha \varepsilon}$ erfüllt sofort diese Bedingg.:

$$\rho_{\varepsilon_1+\varepsilon_2} \sim e^{\alpha(\varepsilon_1+\varepsilon_2)} = e^{\alpha \varepsilon_1} \cdot e^{\alpha \varepsilon_2}$$

Damit ergibt sich folgende Interpretation:

Wir wählen f. das kanonische Ensemble der GKSO:

$$R_k = \frac{e^{-\beta H}}{Sp(e^{-\beta H})} \qquad \beta = \frac{1}{kT}$$

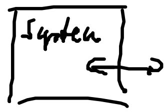
$\uparrow$ kanonisch

Dieses erfüllt sofort die kanonische Wahrscheinlichkeitsverteilung:

$$\rho^k_{\varepsilon(n)} = \frac{e^{-\beta \varepsilon_{(n)}}}{\sum\limits_{\varepsilon_{(n)}} e^{-\beta \varepsilon_{(n)}}}$$

ρ^k_ε bzw ρ^k_n ist die Wahrscheinlichkeit System im Zustand n bzw bei Energie ε zu finden.

Da $G_r = H$ kann die Energie schwanken (halboffenes System) insgesamt:



Lagrangemultiplikator T^{-1}

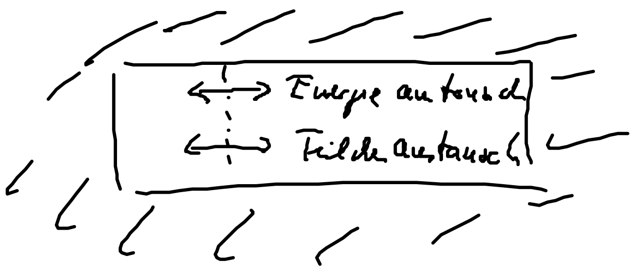
$\exists$ Energieaustausch

(halboffenes System)

Sprechweise: System im Wärmebad der Temperatur T.

c) makrokanonisches Ensemble: offenes System

Idee analog kanonisch, aber mit Teilchenaustausch



ohne detaillierte Ableitung:

$$R_{gk} = \frac{e^{-\beta(H-\mu N)}}{Sp\left(e^{-\beta(H-\mu N)}\right)}$$

mit großkanon. Verteilung: $\rho^{gk}_{E_n} = \dfrac{e^{-\beta(E_n-\mu N_n)}}{\sum_n e^{-\beta(E_n-\mu N_n)}}$

großkanonisch

Das großkanonische Ensemble beschreibt ein System im Wärmebad u. Teilchenreservoir (T, μ).

d) Problems: - bisher noch keine Angabe bei kanonisch / gk
wie man Zustandsgleichungen berechnet
bzgl. Kapitel 7.4. $S(E, V, N)$ muß modifiziert werden
$\nearrow$ T, $\nearrow$ μ um T, μ ins Spiel zu bringen

- f. jedes Ensemble $\exists$ 1 thermodynamisches Potential
mikrokanonische: $S(E, V, N)$

- wann nimmt man welches Ensemble
und führen die immer zum selben Ergebnis?
$\longrightarrow$ f. $\langle N \rangle \to \infty$, $V \to \infty$, $\frac{\langle N \rangle}{V} = $ konstant
(thermodynamischer Limes)
führen die Ensembles zum selben Ergebnis

$\longrightarrow$ man nimmt immer das Ensemble
welches das größte Vergnügen bringt

$\longrightarrow$ bei kleinem $\langle N \rangle$ ist Vorsicht geboten
(unterschiedliche Ergebnisse)

7.4. Thermodynamische Potentiale

Ziel: Berechnung Zustandsgleichungen aus verschiedenen Ensembles

7.4.1 Mikrokanonisch

Entropie als Potential : Formeln siehe oben

$$\Omega(E,N,V) \rightarrow S(E,N,V) \rightarrow p, T, \mu$$

$\uparrow$ durch partielle Ableitg.

$\longrightarrow$ Entropie ist das thermodynamische Potential des mikrokanonischen Ensembles.

f. andere Ensembles : $E \rightarrow T$ durch Legendretransformation
$N \rightarrow \mu$

7.4.2. Alternativen zu Entropie

freie Energie $F = F(T, N, V)$

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

a) großkanonisches Potential

$$Z_{gk} = sp\left(e^{-\beta(H - \mu N)}\right) = Z_{gk}(T, \mu, V)$$

Def. : $J = E - T S_{gk} - \mu N$ $\qquad N = \langle N \rangle$

wissen : $S_{gk} = \frac{1}{T} E - \frac{\mu}{T} N + k \ln Z_{gk}$ $\qquad$ (3. VL ?)

S_{gk} einsetzen in Def. von J

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

Potentiale immer in richtigen Variablen schreiben!

(i) und (ii) miteinander vergleichen:

(i) $$dJ = \left(\frac{\partial}{\partial T} J\right)_{\mu, V} dT + \left(\frac{\partial}{\partial \mu} J\right)_{T, V} d\mu + \left(\frac{\partial}{\partial V} J\right)_{\mu, T} dV$$

folgt aus funktionaler Abhängigkeit v. $J = J(T, \mu, V)$

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

folgt aus d. Definition v. J (oben)

weiter mit (ii)

$$dS = k(\beta dE - \mu \beta dN) - \beta \langle \partial_V H \rangle dV + \beta\mu \langle \partial_V N \rangle dV$$

aus der Gibbs Fundamentalrelation

$$dS = k \sum_\nu \lambda_\nu\, d\langle g_\nu \rangle - \sum_\alpha \langle \partial_{h_\alpha} g_\nu \rangle dh_\alpha$$

einsetzen in dJ oben, mit Druckdefinition

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

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

Vergleich v. (i) und (ii) gibt:

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

<u>thermisch Zstgl.</u> <u>chemisch Zstgl.</u>

<u>kalorische Zustandsgl:</u>

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

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

b) Freie Energie

<u>Def</u>: $F = E - TS$

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

$$E = -\partial_\beta \ln Z_{gk}$$ ÜA

7.5. Zusammenfassung

Ensemble	mikrokanonisch	kanonisch	großkanonisch
Umgebung	geschlossen	Wärmebad	Wärmebad + Teilchenreservoir
Observable Felder	$h_\alpha = N, V, E$	$h_\alpha = V, N$ $g_\nu = H$	$h_\alpha = V$ $g_\nu = H, N$
Zustandssumme	$\Omega = \Omega(E, V, N)$	$Z_k = \sum_n e^{-\beta E_n}$	$Z_{gk} = \sum_n e^{-\beta(E_n - \mu N_n)}$
Potential	$S = k \ln \Omega$	$F = -kT \ln Z_k$	$J = -kT \ln Z_{gk}$
kalorische Z	$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}$	$E = -\partial_\beta \ln Z_k$	$E = -\partial_\beta \ln Z_{gk} - \mu N$
thermische Z	$p = T \frac{\partial S}{\partial V}$	$p = -\frac{\partial F}{\partial V}$	$p = -\frac{\partial J}{\partial V}$
chemische Z	$\mu = -T \frac{\partial S}{\partial N}$	$\mu = \frac{\partial F}{\partial N}$	$N = -\frac{\partial J}{\partial \mu}$
Variable	E, N, V	T, N, V	T, μ, V