

## 7. Gleichgewicht, Ensembles und thermodynamische Potentiale

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

Spredweite: Gleichgewichtseinstabes

### 7.1. Gleichgewichtsbegriff

a) überlesen nach Abschalt v. zeitabhängigen externen Feldern  
das System sich selbst und warte ...

b) warte bis Zeitabhängigkeit der Observablen verschwindet:

$$\partial_t \langle G_v \rangle = 0$$

. a+b  $\Rightarrow$  Definition d. Gleichgewichts

aus Def. folgt:

$$\partial_t \text{sp}(\rho G_v) = 0$$

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

$\downarrow$  weil das von Liouville-Gleichung:  $i\hbar \dot{\rho} = [\mathcal{H}, \rho] \stackrel{!}{=} 0$

$\downarrow$   $\mathcal{H}, \rho$  haben ein gemeinsames Eigenfunktionsystem

Mass wenn wir  $[H, N] = 0$

↓  $\hat{p}_{jk} = \frac{e^{-\beta(H - \mu N)}}{Z_{jk}}$  ist also ein fließgleichoperator

## 7.2. Von Mastergleichungen zum fließgleich

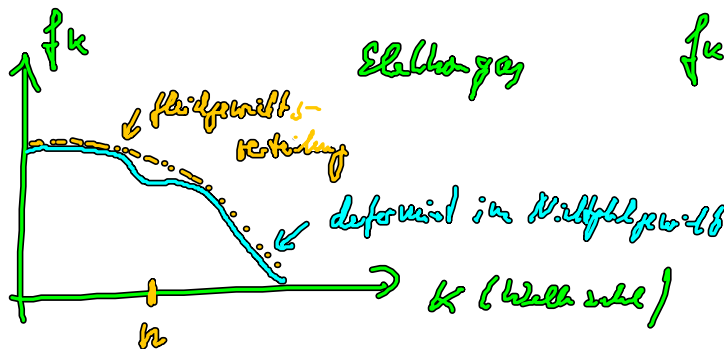
suche nach stationären Lösung d. Diff. Mastergleichungen bzw. nach speziell der Mastergleichung  $\dot{\rho}_{jk}(t)$ .

$$\dot{\rho}_{jk}(t) = - \sum_m W_{m \rightarrow n} (\rho_{jk}^{(t+)} - \rho_{jk}^{(t)}) /$$

stationäre Lsg. beschreiben das fließgleich

$$\rho_{jk}(t) \rightarrow \rho_{jk}^0 = \text{konstant}$$

Metall:



$f_k$ : wieviel Elektronen befindet sich in einem Wellenlängenbereich

Übergang zwischen beiden Funktionen wird durch Mastergleichung beschrieben, am Ende  $\rho_{jk}^0 = \text{konstant}$

fließgleichmäßige Lösung,  $\rho_{jk}^0$  durch  $\dot{\rho}_{jk} = 0$  definiert

$$\rightarrow \sum_n W_{m \rightarrow n} (p_n^0 - p_m^0) = 0$$

beachte:  $W_{m \rightarrow n} \propto \delta(\epsilon_n - \epsilon_m)$

dh. Umverteilung sind immer energieerhaltend

### 7.3. Möglichkeiten f. flüchtigkeitsensemble

a) mikrokanonische Ensemble: geschlossenes System

Auswahl f.  $p_n^0 = \text{konstant}$  dh. unabhängig v.  $n$  /  $\Omega$

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

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

mit  $\Omega$  als Zahl der Zustände

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

Folgerung: Die Lösung  $p_n^0 = \frac{1}{\Omega}$  beschreibt ein geschlossenes System (feste Energie  $\epsilon_n = \epsilon_m$  und Teilchenzahl) und heißt mikrokanonische Ensemble.

geschlossenes System heißt:  $E, V, N$  ist festgehalten

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

d.h. man zählt die Zustände ab bei vorgegebenem  $E, V, N$   
und tabelliert diese

$$\rightarrow \Omega = \Omega(E, V, N)$$

wissen:  $S = S(E, V, N)$  d.h.  $\Omega$  ist in der richtigen Variable  
um Entropie zu berechnen

$$S_m \equiv -k \operatorname{sp}(\rho \ln \rho) = -k \sum_u p_u^0 \ln p_u^0$$

↑  
mikrokanonisch

$$\text{mit } p_u^0 = \frac{1}{\Omega} = \frac{1}{\Omega(E, V, N)}$$

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

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

damit können alle Zustände gleichwertig behandelt werden:

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

kanonisch Zustandsgleichg.  
 $E = \frac{3}{2} N k T$  (ideales.)

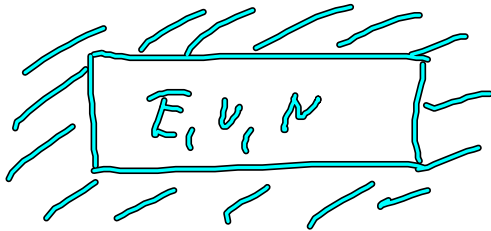
$$P = T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E, N} = k T \left( \frac{\partial \ln \Omega(E, V, N)}{\partial V} \right)_{E, N} \rightarrow P = P(T, V, N)$$

flüssigkeit Zustandsgl.  
 $P = \frac{N}{V} k T$  (ideales.)

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

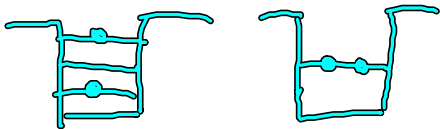
chemisch Zustandsgl.  
 $\mu = k T \ln \left( \frac{N}{V} \lambda_{th}^3 \pi \right)$   
 (ideales gas)

insgesamt: mikrokanonisch es Ensemble



geschlossen

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



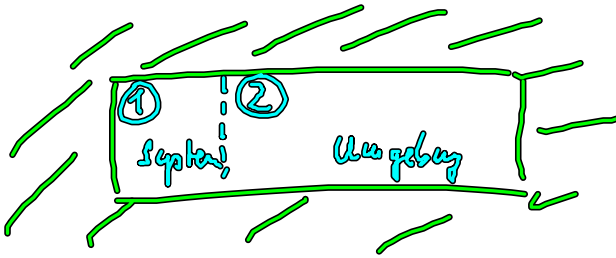
alle Zustände die die selbe Energie haben  
sind gleichwahrscheinlich

da Energie  $E$  bzw. Zustandsgröße bei konstanter Energie Teilchenzahl  
einen erhöhten Aufwand darstellen, werden gültigen Ensembles

gewählt  $E \rightarrow T$ ,  $N \rightarrow \mu$  (kanonisch, großkanonisch)

## b) kanonische Ensemble: halb-offenes System

Unterteile mikrokanonisch in 2 Teilsysteme



Suche wieder Lösungen Mastergleichung

unter Nebenbedingung  $E_u - E_s = 0$

feld:  $E_u = E_{u_1} + E_{u_2}$  setzt sich aus den Teilsystemen zusammen

$$E_u = E_{u_1} + E_{u_2}$$

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

$$\delta(E_u - E_s) = \delta(E_{u_1} + E_{u_2} - (E_{u_1} + E_{u_2}))$$

(ii) existieren auch 2 Verteilungen mit unabhängige Wahrscheinlichkeiten:

$$p_u^0 \approx p_{u_1}^0 p_{u_2}^0 \quad (\text{Schwache WW über Wand})$$

aus  $i + i_1$  folgt unter Umschreibung  $n \rightarrow E$   
 $E_u \rightarrow E$

$$\begin{array}{l}
 \text{(i)} \quad \begin{matrix} \epsilon_1 + \epsilon_2 = \epsilon \\ \dots \dots \dots \end{matrix} \\
 \text{(ii)} \quad \begin{matrix} p_{\epsilon}^0 = p_{\epsilon_1}^0 p_{\epsilon_2}^0 \\ \dots \dots \dots \end{matrix}
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{(i)} \\ \text{(ii)} \end{array}} \right\} \begin{array}{l} \text{wie kann man (i) und (ii)} \\ \text{gemeinsam erfüllen?} \\ \rightarrow p \sim e^{\alpha \epsilon} \text{ erfüllt sofort diese Bedingg.:} \end{array}$$

$$p_{\epsilon_1 + \epsilon_2} \sim e^{\alpha(\epsilon_1 + \epsilon_2)} = e^{\alpha \epsilon_1} \cdot e^{\alpha \epsilon_2}$$

Damit ergibt sich folgende Interpretation:

Wir wählen f. die kanonisch Enthalpie der GkSO:

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

↑  
kanonisch

Dieses erfüllt sofort die kanonisch Wahrscheinlichkeitsverteilung:

$$p_{\epsilon_{(n)}}^k = \frac{e^{-\beta \epsilon_{(n)}}}{\sum_{\epsilon_{(n)}} e^{-\beta \epsilon_{(n)}}}$$

$p_{\epsilon}^k$  bzw.  $p_n^k$  ist die Wahrscheinlichkeit System im Zustand  $\epsilon$

bzw. bei Energie  $\epsilon$  zu finden.

Da  $G_V = H$  kann die Energie schwanken (halboffenes System)

insgesamt:



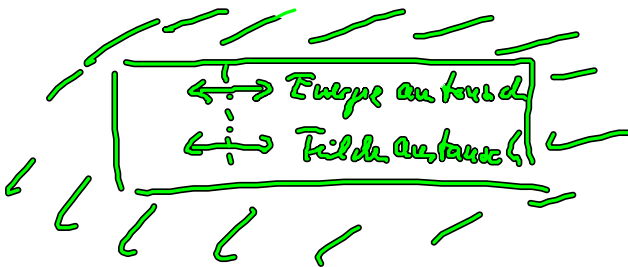
↕ Energieaustausch

( halboffenes System )

Sprechweise: System im Wärmebad der Temperatur  $T$ .

c) mikrokanonische Ensemble: offenes System

Idem analog. kanonisch, aber mit Teilchenaustausch



ohne detaillierte Ableitung:

$$R_{gk} = \frac{e^{-\beta(H - \mu N)}}{\text{sp}(e^{-\beta(H - \mu N)})}$$

↑  
großkanonisch

mit großkanon. Verteilung:  $\rho_{\epsilon_k}^{gk} = \frac{e^{-\beta(\epsilon_k - \mu N_k)}}{\sum_k e^{-\beta(\epsilon_k - \mu N_k)}}$

Das großkanonische Ensemble beschreibt ein System im Wärmebad u. Teilchenreservoir  $(T, \mu)$ .



d) Probleme: - bisher noch keine Angabe bei Kanon / gk  
wie man Zustand gleich berechnet  
log. Kapitel 7.4.  $S(E, V, N)$  muß modifiziert werden  
um  $T, \mu$  ins Spiel zu bringen

- f. jed. Ensemble  $\exists$  thermodynamisches Potential  
Mikrokanon:  $S(E, V, N)$

- wann nimmt man welche Ensemble  
und führen die immer zum selben Ergebnis?

→ f.  $\langle N \rangle \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty, \langle \frac{N}{V} \rangle = \text{konstant}$   
(thermodynamischer Limes)

führen die Ensembles zum selben Ergebnis

→ man nimmt immer da Ensemble  
welches die größte Ungenauigkeit bringt

→ bei kleinen  $\langle N \rangle$  ist Vorteil gegeben  
(unterschiedliche Ergebnisse)

## 7.4. Thermodynamisch Potentiale

Ziel: Herleitung Zustandsgleichungen aus verschiedenen Ensembles

### 7.4.1 Mikrokanon

Entropie als Potential: Formel siehe oben

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

↑  
durch partielle Ableitg.

→ Entropie ist das thermodynamische Potential der mikrokanonischen Ensemble.

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

### 7.4.2. Alternativen zu Entropie

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

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

#### a) großkanonisches Potential

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

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

Wicht.:  $S_{gk} = \frac{1}{T} E - \frac{\mu}{T} N + k_B Z_{gk}$  (3. VL?)

$S_{gk}$  einsetzen in Def. von  $J$

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

Potenfalls immer in richtige Variable schreiben!

(i) und (ii) miteinander vergleichen:

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

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

$$(ii) \quad dJ = dE - dTS - Tds - d\mu N - \mu dN$$

folgt aus der Definition v.  $J$  (oben)

gleich mit (i)

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

aus der Gibbs Fundamentalequation

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

einsetzen in  $dJ$  oben, mit Druckdefinition

$$dJ = dE - dTS - T k (-\beta \mu dN + \beta (dE + p dV)) \\ - d\mu N - \mu dN$$

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

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

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

Kerniel zstge.
chemisch zstge.

kanonische Zustandsgl.:

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

$$E = -\partial_p \ln Z_{gk} + \mu \langle N \rangle$$

b) Freie Energie

Def.  $F = E - TS$

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

$$E = -\partial_p \ln Z_{gk} \quad \text{üA}$$

# 7.5. Zusammenfassung

Ensemble	mikrokanonisch	kanonisch	großkanonisch
Umgebung	gechlossen	Wärmerbad	Wärmerbad + Teilchenreservoir
Observable Felder	$h_x = N, V, E$	$h_x = V, N$ $g_D = H$	$h_x = V$ $g_D = H, N$
Zustands-Summe	$\Omega = \Omega(E, V, N)$	$z = \sum_k e^{-\beta \epsilon_k}$	$z_{gk} = \sum_k e^{-\beta(\epsilon_k - \mu n_k)}$
potenziell	$S = k \ln \Omega$	$F = -kT \ln z_k$	$J = -kT \ln z_{gk}$
kanonisch $\xi$	$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}$	$\bar{E} = -\partial_{\beta} \ln z_k$	$\bar{E} = -\partial_{\beta} \ln z_{gk} - \mu N$
Konstant $\xi$	$p = T \frac{\partial S}{\partial V}$	$p = -\frac{\partial F}{\partial V}$	$p = -\frac{\partial J}{\partial V}$
chemisch $\xi$	$\mu = -T \frac{\partial S}{\partial N}$	$\mu = -\frac{\partial F}{\partial N}$	$N = -\frac{\partial J}{\partial \mu}$
Variable	$E, N, V$	$T, N, V$	$T, \mu, V$