

2.6.2. Von den Rategleichungen zum Gleichgewicht

Betrachten Mastergleichung:

$$\partial_t \rho_n = \sum_m W_{m \rightarrow n} (\rho_m - \rho_n)$$

Lösungen im Gleichgewicht dürfen nicht von Zeit t abhängen, also $\partial_t \rho_n = 0$

$\rho_n \rightarrow \rho_n^0$, nicht abhängig von t .

also:

$$\begin{aligned} 0 &= \sum_m W_{m \rightarrow n} (\rho_m^0 - \rho_n^0); \text{ Übergang zu Zustandsdichte} \\ &= \int d\varepsilon' D(\varepsilon') W(\varepsilon, \varepsilon') (\rho_{\varepsilon'}^0 - \rho_{\varepsilon}^0) \end{aligned}$$

Besonderheit in Rate: $W \sim \delta(\varepsilon - \varepsilon')$

dh: Wechselwirkungen die die Besetzungswahrscheinlichkeiten ändern finden bei konstanter Energie statt:

$$|\varepsilon\rangle \xrightarrow{\text{stoß}} |\varepsilon'\rangle, \quad \varepsilon = \varepsilon'$$

nutzen, um fließgewichtslosungen zu finden:

- abgeschlossenes System mit isolierter Wechselwirkung
wenn $V \equiv V_i + \cancel{V_e}$ (externe Felder = 0 \rightarrow
abgeschlossenes System)



Lösung für dieses System im Gleichgewicht ist:

$$p_u^0 = \text{konstant} = \frac{1}{\text{Zahl mögl. Zustände } \Omega} \equiv \int_u^m$$

normiert!

„micro-
kanonisch“

$$\sum_u p_u^0 = 1$$

\uparrow
alle mögl. Zustände

Alle Zustände sind gleichwahrscheinlich
 realisiert im abgeschlossenen System, wenn
 $E, N, V = \text{festgehalten werden:}$



Bsp. für 2 gleichwahrscheinliche
 Zustände
 N, E, V
 = fest

Diese Ensemble wird mikrokanonisch genannt.

Anzahl der mögl. Zustände $\Omega: 1, 2 \dots \Omega$

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

Entropie: $S_m = -k \text{ sp}(\rho \ln \rho)$

ρ / H habe dieselben Eigenzustände

$$= -k \sum_u \langle u | \rho \ln \rho | u \rangle$$

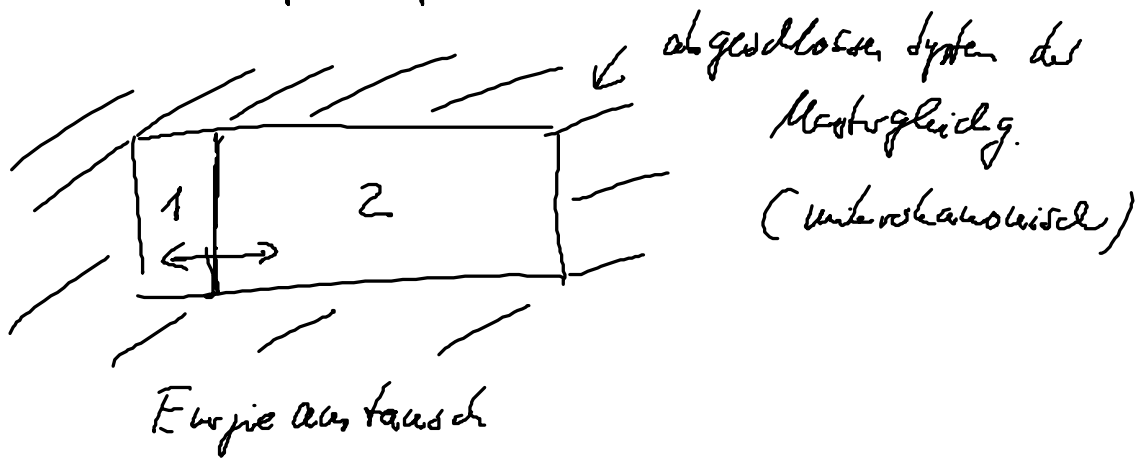
$$= -k \sum_u \rho_u^m \ln \rho_u^m$$

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

$$S_m = k \Omega \stackrel{1}{\sim} k \ln \Omega = k \ln \Omega$$

Zustände zählen ist schwierig, das geht recht gut man geht mit anderen Ensembles:

- beschreibt halb offenes System



in der Makrogleichg. um β geht eine Spezialisierung erfolgen:

$$\delta(\Sigma - \Sigma') = \delta(\epsilon_1 + \epsilon_2 - \epsilon_1' - \epsilon_2')$$

\uparrow Gesamtsystem \uparrow Teilsysteme

$$\int_{\epsilon}^{\circ} = \int_{\epsilon_1 + \epsilon_2}^{\circ} \approx \int_{\epsilon_1}^{\circ} \int_{\epsilon_2}^{\circ}$$

\uparrow

Gesamtenergie

Schwache

Wechselwirkung,

dh. statistische

Unabhängigkeit

Verteilungen mit $P_{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}^0 = P_{\varepsilon_1}^0 P_{\varepsilon_2}^0$ erfüllen die

Mastergleichung für halb offenes System (E-Austausch)

Lösung ist:

$$P_{\varepsilon_i} = \frac{e^{-\beta \varepsilon_i}}{\sum_{\varepsilon_i} e^{-\beta \varepsilon_i}}$$

gefunden ist damit die fluchtgerichtete Verteilung

f. das System 1 (Index)

$$P_{\varepsilon}^k = \frac{e^{-\beta \varepsilon}}{\sum_{\varepsilon} e^{-\beta \varepsilon}}$$

k für "kanonisch"

$\beta = \frac{1}{kT}$, weil man den zugehörige kanonisch

statistische Operator

$$P_k = \frac{e^{-\beta H}}{Z_k} \quad \left(\rho_k \sim \langle k | e^{-\beta H} | k \rangle \right)$$

$$= e^{-\beta \epsilon_k}$$

dieser Ensemble zuordnen kann. $\rho_\epsilon \sim e^{-\beta \epsilon}$

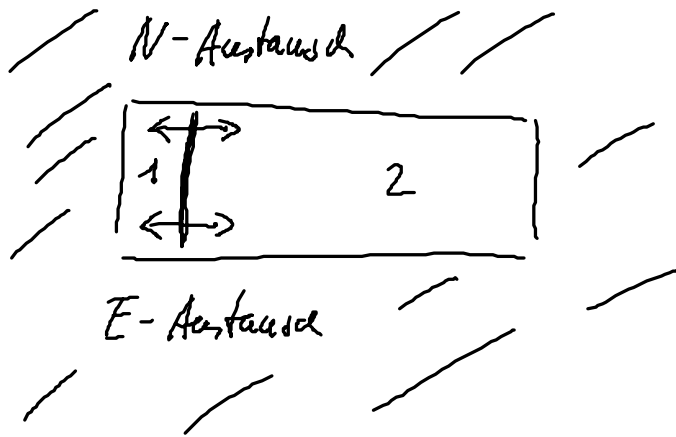
Das halboffene System mit E -Austausch mit einem als Umgebung betrachteten System (2) wird durch das kanonische Ensemble beschrieben.

Das nun interessierende System (1) hat die Temperatur T , aufgeprägt durch System (2) „Wärmebad“.

Daran ergibt sich eine andere Wahrscheinlichkeitsverteilung $\rho_\epsilon^k, \rho_k^k$, höhere energetische Verteilungen sind weniger wahrscheinlich als niedriger energetische Verteilungen.

Ist konsistent mit den GKS0-Formulierungen.

- offenes System: gibt es Teilchen- und Energieaustausch mgl.



$$\bar{N} = \bar{N}_1 + \bar{N}_2$$

$$E = E_1 + E_2$$

Verteilung $\rho(\epsilon_1 + \epsilon_2, N_1 + N_2) \rightarrow \rho(\epsilon_1, N_1) \rho(\epsilon_2, N_2)$

analoges Vorgehen wie beim kanonischen Ensemble

$$\rho_{gk} = \frac{e^{-\beta(E - \mu \bar{N})}}{\sum_{\bar{N}} e^{-\beta(E - \mu \bar{N})}}$$

Eintildenergie

$$E = \sum_i N_i \epsilon_i$$

i Besetzungszahlen

$$\bar{N} = \sum_i N_i$$

$gk =$ „großkanonisches Ensemble“

Kennwert für die großkanonisch stat. Operater:

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

2 Bemerkungen:

a) Die Lösung der Mastergleichung im stationären Grenzfall (Gleichgewicht) führt zu 3 typischen

Ensembles: abgeschlossen, kanonisch, offen System.
mikrokanonisch kanonisch großkanonisch

die statist. Operatoren sind auch bereits durch den GkSO bekannt.

b) die Ergebnisse für die Zustandsgleichungen der

3 Ensembles sind identisch, solange man ein makroskopisch System in thermodynamisch

Limes ansieht: $N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$, $\frac{N}{V} = \text{endlich}$
Teilchendichte n

Im thermodynamisch Limes kann man das am einfachsten zu beschreib. Ensemble nehmen.

2.7. Thermodynamische Potentiale

Erinnerung: fibische Fundamentalggleichung:

$$dS = k \sum_{\nu} \lambda_{\nu} (d\langle g_{\nu} \rangle + \mu_{\nu, \alpha} dh_{\nu, \alpha})$$

↑
beliebiges Ensemble

$$\rightarrow S_{gk} = S_{gk}(\bar{N}, E, V)$$

$$\rightarrow S_k = S_k(E, V, \bar{N})$$

↑ ↑
 $\langle g_{\nu} \rangle$ $h_{\nu, \alpha}$

2.7.1. Entropie als Potential

wenn man die Entropie betrachtet hat

$$\left(\rho_{\alpha}^{gk} \rightarrow S_{gk} \xrightarrow{\text{Zustandsgl.}} \right)$$

↑
Gibbsche Fundamentalgldg.

Da man die Entropie nicht kann, wenn Zustandsgleichungen durch partielle Differentiation ausrechnen kann, nennt man die Entropie ein thermodynamisches Potential:

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

Temperaturdefinition, oder:

kanonische Zustandsgleichung:

$$E = E(T, V, N)$$

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

Druckdefinition, oder:

thermische Zustandsgleichung:

$$p = p(T, V, N)$$

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

Ref. chem. Potentials, oder

chemische Zustandsgleichung:

$$\mu = \mu(T, V, N)$$

immer: S muß in der richtigen („natürlichen“) Variablen ausgedrückt werden die durch die

fibbse Indamantalgleichung bestimmt werden

(V, N, E)

(V, N, E)

S ist nur eines von vielen thermodynamische Potentialen,

die andere Potentiale werden eingeführt, um die

Variablen in Exp. besser messen zu können:

E schlecht messbar $\xrightarrow[\text{besser}]{\text{vielleicht}}$ Temperaturmessung T

\bar{N} schlecht kopiert $\xrightarrow[\text{besser}]{\text{vielleicht}}$ Teilchendichte / chemische Potentiale μ

Idee: Bessere thermodynamische Potentiale als die Entropie zu finden - Bsp: - freie Energie F
- großkanonisch Potential J

<u>Vorgriff</u> :	Ensemble	Zugehöriges Potential
	mikrokanonisch	Entropie (\bar{N}, V, E)
	kanonisch	freie Energie (\bar{N}, V, T)
	großkanonisch	großkanonisch Potential (μ, V, T)

μ muss noch präzisiert werden