

2.6.2. Von den Rategleichungen zum Fließgleichgewicht

Betrachten Mastergleichung:

$$\dot{\rho}_n = \sum_m W_{m \rightarrow n} (\rho_m - \rho_n)$$

Lösungen im Fließgleichgewicht dürfen nicht von Zeit t abhängen, also $\frac{\partial}{\partial t} \rho_n = 0$

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

also:

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

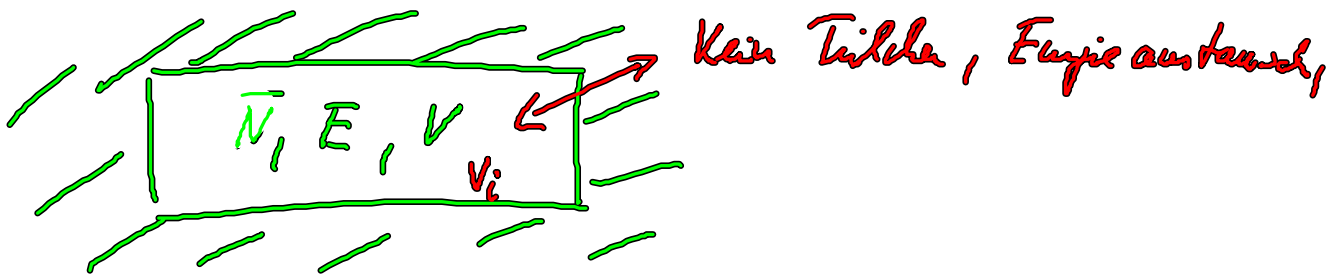
Besonderheit in Rate: $W \sim \delta(\varepsilon - \varepsilon')$

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



Lösung für dieses System im fließgewicht ist:

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

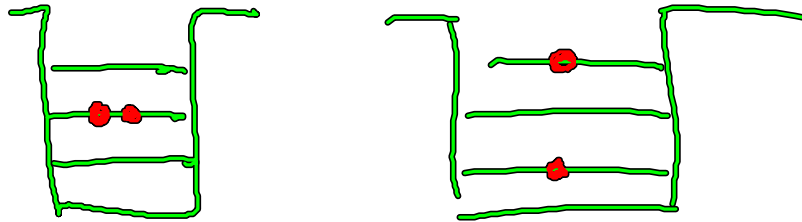
korrekt!

m - mikro-
kanonisch

$$\sum_n p_n^0 = 1$$

\uparrow
alle mögl. Zustände

Alle Zustände sind gleichwahrscheinlich
 realisiert in abgeschlossenem 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: $S_m = -k \sum p \ln p$

p / H habe
 dieselbe Eigenzustände

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

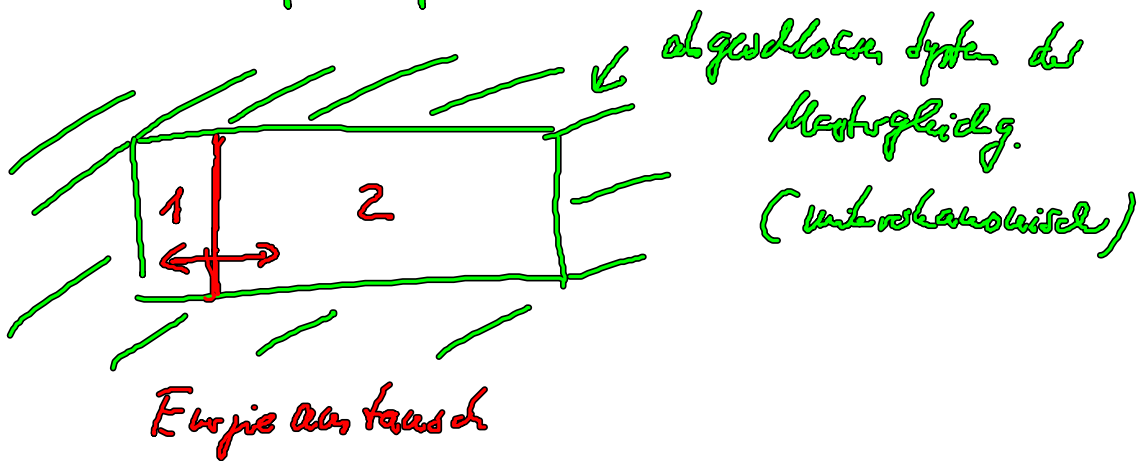
$$= -k \sum_u p_u^m \ln p_u^m$$

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

$$S_m = k \Omega \frac{1}{\Omega} \ln \Omega = k \ln \Omega$$

Zustände zählen ist schwierig, da es relativ schwer ist, genau mit anderen Ensemble:

- beschreibt halb offenes System



in der Makrogleichg. um β führt die Spezialisierung
erfolgen:

$$\delta(\mathcal{E} - \mathcal{E}') = \delta(\mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2 - \mathcal{E}'_1 - \mathcal{E}'_2)$$

\uparrow Gesamtsystem \uparrow Teilsystem

$$\rho_{\mathcal{E}}^0 = \rho_{\mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2}^0 \approx \rho_{\mathcal{E}_1}^0 \rho_{\mathcal{E}_2}^0$$

\uparrow

Geometrie

Schwach

Wechselwirkung,

dh. statistische

Unabhängigkeit

Verteilungen mit $P_{\epsilon_1 + \epsilon_2} = P_{\epsilon_1} P_{\epsilon_2}$ erfüllen die

Mastergleichungen f. halbopen System (E-Austausch)

Lösung ist:

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

gefunden ist damit die fließgleichgewichtsverteilung

f. des System 1 (Indes)

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

k für "kanonisch"

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

statistischer Operator

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

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

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

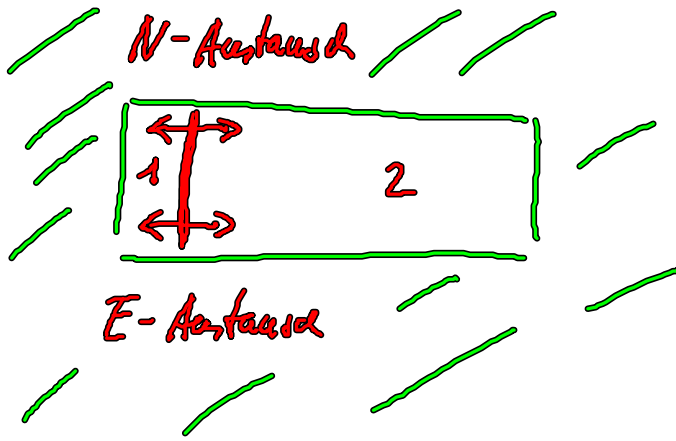
Das halb offene System mit E-Austausch mit einer als Umgebung betrachteten System (2) wird durch das kanonische Ensemble beschrieben.

Das uns 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 GKS-Formulierungen.

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



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

$$E = E_1 + E_2$$

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

analoge Vorgehen wie beim kanonischen Ensemble

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

E-Erhaltungsgesetz

$$E = \sum_i N_i \epsilon_i$$

i ← Besetzungszahlen

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

gk = "großkanonische Ensemble"

Kennwert auch für die großkanonisch statist. Operator:

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

2 Bemerkungen:

a) Die Lösung der Mastergleichung im stationären
Freifall (Gleichgewicht) führt zu 3 Typen

Ensembles: abgeschlossene, halb-offen, offen System.

↳ mikrokanonisch kanonisch großkanonisch

die statist. Operatoren sind auch über den
GKSD bekannt.

b) die Ergebnisse für die Zustandsgleichungen des

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 an
einfachste zu beschreib. Ensemble wählen.

2.7. Thermodynamische Potentiale

Erinnerung: folgende Parametergleichung:

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

↑
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_{α}

2.7.1. Entropie als Potential

Wenn man die Entropie berechnen kann

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

↑
Gibbs'sche Fundamentalgleichung.

Da man die Entropie berechnen 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:

kolonische Zustandsgleichung:
 $E = E(T, V, N)$

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

Druckdefinition, oder:

thermische Zustandsgleichung:
 $p = p(T, V, N)$

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

Def. chem. Potentials, oder:

chemische Zustandsgleichung:
 $\mu = \mu(T, V, N)$

immer: S unß ist die natürliche („natürliche“)

Variablen ausgedrückt werden die durch die

folgende Induktionsbildung bestimmt werden

$$(V, N, E)$$

S ist nur ein von vielen thermodynamische Potentials,

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} scheint am besten $\xrightarrow[\text{besser}]{\text{vielleicht}}$ Teilchendichte / chemisches Potential μ

Idee: Begreifen thermodynamischer Potentiale als die Entropie zu fördern - Bsp: - freie Energie F
- großkanonisches Potential J

Vergleich:

Ensemble	zugehöriges Potential
mikrokanonisch	Entropie (\bar{N}, V, E)
kanonisch	freie Energie (\bar{N}, V, T)
großkanonisch	großkanonisches Potential (μ, V, T)

⏟
wird noch präzisiert werden