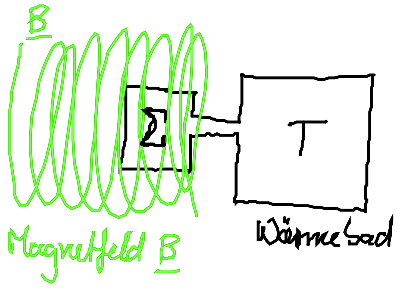
2.5 Spezielle Verteilungen (Fortsetzung)

(ii) Magnetfeld - Ensemble



Wärmeaustausch
+
Magnetisierungsarbeit
$\delta W = \underline{B}\, d\underline{M}$

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

$\langle \hat{\underline{M}} \rangle = \underline{M}$, $\lambda_2 = -\frac{\underline{B}}{kT}$

$\underline{B}$ magnetische Induktion
$\underline{M}$ Magnetisierung

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

Gibbs'sche Fundamentalrelation

$$dS = \frac{1}{T}\, dU - \frac{\underline{B}\, d\underline{M}}{T}$$

mit $\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{\underline{M}} = \frac{1}{T}$

$\left(\frac{\partial S}{\partial M_i}\right)_U = -\frac{B_i}{T}$

$\Downarrow$

$$\underbrace{S(U,\underline{M})}_{\text{ext.}} = k\left[\beta(U - \underline{B}\,\underline{M}) - \underbrace{\Psi(\beta,\underline{B})}_{\text{int.}}\right]$$

$\downarrow$

Energie : $U(S, \underline{M}) = TS + \underline{B}\,\underline{M} + kT\,\psi(\beta, \underline{B})$

(Umkehrfkt.)

$\downarrow$

Legendre Trafo

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

neu ↗ ↑ alt

$$\Rightarrow \boxed{G(T, \underline{B}) = U - TS - \underline{B}\,\underline{M} = kT\,\psi(\beta, \underline{B})}$$

Gibbs'sche freie Energie

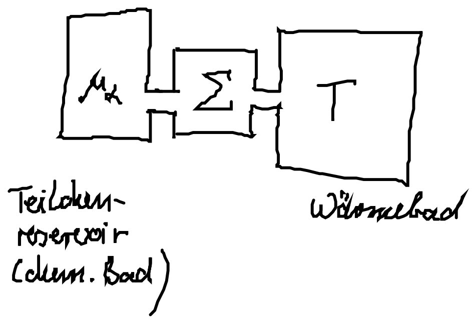
[hängt von int. Größen ab]

(iv) Großkanonische Verteilung

$\langle H \rangle = U$

$\langle N^\alpha \rangle = \bar{N}^\alpha$ Teilchenzahl der Sorten α $(\alpha = 1 \ldots s)$

$\lambda_\alpha = -\frac{\mu_\alpha}{kT}$ μ_α chem. Potenzial der Sorte α



Wärmeaustausch + Teilchenaustausch

$$\rho = Z^{-1} e^{-\beta(H - \mu_\alpha N^\alpha)}$$

hängt parametrisch von V (fest) ab

mit $Z = \mathrm{tr}\left(e^{-\beta(H-\mu_\alpha N^\alpha)}\right) = \Xi$

$$= e^{-\psi(\underbrace{T,\mu_\alpha}_{\text{intensive Größen}};V)}$$

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

$\downarrow$ Umkehrfkt.

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

$\downarrow$ Legendre Trafo

$$\boxed{\phi(T,V,\mu^\alpha) = U - TS - \mu_\alpha N^\alpha = kT\,\psi(T,\mu_\alpha,V)}$$

Großkanonische Potenzial

Definition des chem. Potenzials $\left(\frac{\partial S}{\partial N^\alpha}\right)_{U,V} = -\frac{\mu_\alpha}{T}$

(aus Gibbs'schen Fundamentalrel.)

$$dS = \frac{1}{T}dU - \frac{\mu_\alpha}{T}d\bar{N}^\alpha \quad (*)$$

Teilchenaustausch

Vor Einstellung des GG $\mu' \neq \mu''$

- für konstantes U, V und $d\bar{N} = d\bar{N}' + d\bar{N}'' = 0$ $\quad (d\bar{N}' < 0)$

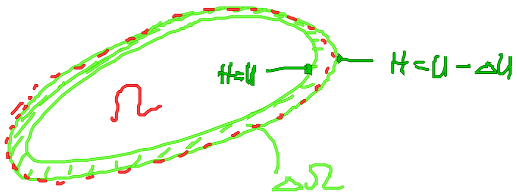
folgt aus $dS \geq 0$ und $(*)$; $\underbrace{-(\mu' - \mu'')\,d\bar{N}'}_{dS} \geq 0$

$\Rightarrow$ Teilchenstrom vom höheren (μ^1) zum tieferen (μ^2) chem. Potenzial!

(v) Mikrokanonische Verteilung

alle ext. Größen sind scharf, d.h. keine Zufallsgrößen sondern feste Parameter

$\rho(\xi)$?   Feste Parameter: Volumen V
Teilchenzahl N
innere Energie $U - \Delta U \leq H(\xi) \leq U$



• dünne Energieschale im Phasenraum

$$H = \sum_{i=1}^{m} \frac{p_i^2}{2m}$$

NB: Für $\Delta U \to 0$ (scharfe Energieschale) ist die Normierung der Wahrscheinlichkeit $\int_{\Delta\Omega} d\xi\, \rho(\xi) = 1$ nicht mit endlichem $\rho(\xi)$ zu erfüllen.

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

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

charakt. Funktion

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

wobei $\omega = \int d\xi\, \delta(U - H(\xi))$ die Normierung garantiert

$\Downarrow$

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

$$\Omega(U)=\int d\xi\,\underbrace{\Theta(U-H(\xi))}_{\substack{1 \text{ für } H(\xi)<U \\ 0 \text{ sonst}}}$$ von $\Delta\Omega$ eingeschlossenes Volumen

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

$$\overset{(1)}{=}-k\underbrace{\int_{\Delta\Omega}d\xi\,\frac{1}{\Delta\Omega}}_{1}\ln\frac{1}{\Delta\Omega}=\boxed{k\ln\Delta\Omega=S}$$

(in Übereinstimmung mit allgemeiner Formel $S=k(\cancel{\lambda_\nu\langle M^\nu\rangle}-\Psi)$

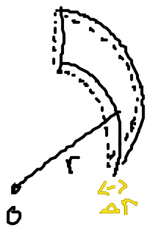
$\rho=e^{\Psi}=\frac{1}{\Delta\Omega}$ für $\xi\in\Delta\Omega$ $\Rightarrow$ $\Psi=-\ln\Delta\Omega$)

Große Systeme: Dim. des Phasenraums $6N\sim10^{23}$

Phasenraumvolumen $\Omega\sim r^{6N}\sim U^{6N}$

r = Länge im Γ-Raum

$U\,\hat{=}\,1$ Dim. im Γ-Raum



kleine Änderung $$\Delta\Omega\approx\frac{\partial\Omega}{\partial r}\Delta r\approx 6N\,r^{6N-1}\cdot\Delta r$$

$$\approx\frac{\partial\Omega}{\partial U}\Delta U\approx 6N\,\underbrace{U^{6N-1}}_{\frac{\Omega}{U}}\Delta U$$

$$\Delta\Omega\approx 6N\cdot\frac{\Omega}{U}\cdot\Delta U$$

Also $$\frac{\Delta\Omega}{\Omega}\gg\frac{\Delta U}{U}$$

d.h. große Änderung von Ω selbst bei kleiner Änderung von U!

d.h. in hochdim. Räumen ist das Volumen praktisch an der Oberfläche einer Kugel lokalisiert!

$$\Rightarrow \boxed{S = k \ln \Delta\Omega \approx k \ln \Omega}$$

Def. der Temperatur

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{\partial S}{\partial \Omega} \underbrace{\frac{d\Omega}{dU}}_{\omega} = \frac{k}{\Omega} \cdot \omega = \frac{1}{T}$$

$$= \frac{k}{\Omega} \cdot \frac{6N\Omega}{U} = \frac{6Nk}{U} = \frac{1}{T}$$

$$\left[\begin{array}{c} 6NkT = U \\ \text{kalorische Zustandsgleichung} \end{array}\right]$$

2.6. Thermodynamischer Limes

Grenzfall eines unendlich großen Systems

(Der Grenzfall $\alpha \to \infty$ muss so durchgeführt werden dass alle extensiven Größen (Makroobservablen) $\langle M^\nu \rangle \to \alpha \langle M^\nu \rangle$ die gleiche Dilatation erfahren.)

<u>Voraussetzung:</u> Homogenes Makrosystem mit $z := (\langle M^1 \rangle \ldots \langle M^m \rangle)$ und $S(z)$ sind extensiv: $S(\alpha z) = \alpha S(z)$

homogene Fkt. in allen Variablen vom Grad 1

Bsp.: einfaches System mit $z_i = (U, N, V)$

$$S(\alpha U, \alpha N, \alpha V) = \alpha S(U, N, V)$$

$$\frac{\partial}{\partial \alpha} \Rightarrow \frac{\partial S}{\partial \alpha U} U + \frac{\partial S}{\partial \alpha V} V + \frac{\partial S}{\partial \alpha N} N = S$$

$\rightarrow$ für $\alpha = 1$

$$\frac{U}{T} + \frac{pV}{T} - \frac{N\mu}{T} = S$$

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

Eulersatz

$$\Rightarrow \boxed{U = TS - pV + \mu N}$$

$$dU = TdS + SdT - pdV - Vdp + \mu dN + Nd\mu$$

Gibbs-Duhem Relation oder Homogenitätsrelation

Zusammen mit Gibbs'sche Fundamentalrelation

$$dU = TdS - pdV + \mu dN$$

$$\Rightarrow \boxed{SdT - Vdp + Nd\mu = 0}$$

$\hookrightarrow$ nur 2 der 3 intensiven Variablen sind voneinander unabhängig!

($\rightarrow$ mind. eine extensive Größe als nat. Variable vorhanden)