

I.3. Kanonisches Ensemble

Motivation: Häufig ist E kein fester Parameter, aber dafür die Temperatur T !

→ mikrokanon. Ensemble nicht mehr geeignet!

Exkurs in Thermodynamik

Um die Temperatur T als sogenannte "natürliche" Variable einzuführen → Legendre-Transformation

E → Helmholtz'sche Freie Energie

$$F = E - \frac{\partial E}{\partial S} \Big|_{V, N} \quad S = E - TS$$

natürliche Variable:
 T, V, N

Wie sieht man das?

totales Differential: $dF = dE - d(TS) = dE - TdS - SdT$

Setze 1. HS der Thermodynamik

$$dF = \underbrace{TdS - pdV + \mu dN}_{dE} - TdS - SdT$$

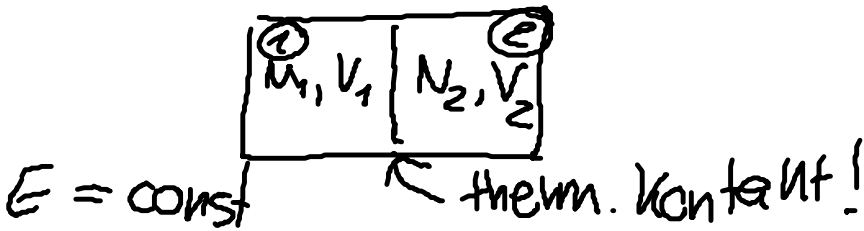
$$= -pdV + \mu dN - SdT$$

→ T, N, V sind die natürlichen Variablen von F

z.B.
→ $p = - \frac{\partial F}{\partial V} \Big|_{T, N}$

I.3.1. Herleitung des Kanon. Ensemble

Betrachte 2 Systeme mit festen Teilchenzahlen N_1, N_2 und festen Volumina V_1, V_2



$$T_1 = T_2$$

$$E \approx E_1 + E_2$$

mikrokan. Verteilung für Gesamtsystem

$$S_{\text{mik}}(\Gamma_1, \Gamma_2) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega(E, V, N)}, & \text{falls} \\ & E \leq H_1(\Gamma_1) \\ & + H_2(\Gamma_2) \leq E + \Delta E \end{cases}$$

0, sonst

$$\Omega(E, V, N) = \frac{1}{h^{3N_1} N_1! h^{3N_2} N_2!} \int_{E \leq H_1 + H_2 \leq E + \Delta E} d\Gamma_1 d\Gamma_2$$

Interessiere nun für System 1

→ reduzierte Verteilung

$$S(\Gamma_1) = \frac{1}{h^{3N_2} N_2!} \int_{E - H_1(\Gamma_1) \leq H_2(\Gamma_2) \leq E + \Delta E - H_1(\Gamma_1)} d\Gamma_2 S_{\text{mik}}(\Gamma_1, \Gamma_2)$$

$$g(\Gamma_1) = \frac{\Omega_2(E - H_1(\Gamma_1))}{\Omega(E, V, N)}$$

$$\text{mit } \Omega_2(E - H_1) = \begin{cases} \frac{1}{h^{3N_2} N_2!} \int d\Gamma_2 & E - H_1 \leq H_2 \leq E + \delta E - H_1 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

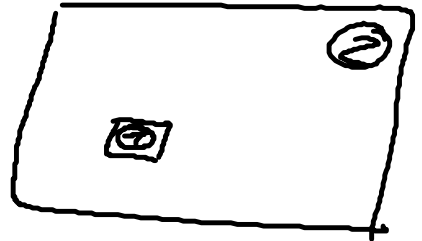
Nehme nun an:

System 2 ist viel größer als System 1

$$E = E_1 + E_2$$

$$\gg H_1(\Gamma_1)$$

für alle Mikrozustände
in System 1



Man kann im $\Omega_2(E - H_1(\Gamma_1))$ um $H_1 = 0$ entwickeln!
(bedeutet: Entwicklung von Ω_2 selbst nicht sinnvoll, da $\frac{\partial \Omega_2}{\partial E}$ nötig!)

$$\ln \Omega_2(E - H_1(\Gamma_1))$$

$$\approx \ln \Omega_2(E) - \left. \frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial E} \right|_{H_1=0} \cdot H_1(\Gamma_1)$$

$$+ \cancel{\sigma(H_1^2)}$$

$$\Rightarrow \ln \Omega_2(E - H_1) = \ln \Omega_2(E) - \left. \frac{\partial \ln \Omega_2(E)}{\partial E} \right|_{H_1=0} H_1(\Gamma_1)$$

beachte:

$$\Omega_2(E) \Big|_{H_1=0} = \frac{1}{h^{3N_2} N_2!} \int d\Gamma_2 \quad E \leq H_2 \leq E + \Delta E$$

$$\Rightarrow \ln \Omega_2(E) = \ln \Omega_2$$

$$\Rightarrow \left. \frac{\partial \ln \Omega_2(E)}{\partial E} \right|_{H_1=0} = \frac{1}{\Omega_2} \frac{\partial \Omega_2}{\partial E} = \frac{1}{\Omega_2} \frac{1}{k_B T} = \beta$$

wegen therm. Kontakt
der Subsysteme

$$\Rightarrow \ln \Omega_2(E - H_1(\Gamma_1))$$

$$= \ln \Omega_2(E) - \beta H_1(\Gamma_1)$$

$$\Rightarrow \textcircled{*} \Omega_2(E - H_1(\Gamma_1)) = \Omega_2(E) e^{-\beta H_1(\Gamma_1)}$$

einsetzen in Ausdruck für die reduzierte Verteilung

$$g(\Gamma_1) = \frac{\Omega_2(E - H_1(\Gamma_1))}{\Omega(E, V, N)}$$

$$\textcircled{*} = \frac{\Omega_2(E)}{\Omega(E, V, N)} e^{-\beta H_1(\Gamma_1)} = C_N e^{-\beta H_1(\Gamma_1)}$$

hängt nicht mehr
von Γ_1 ab!

Definition der Kanon
Verteilung:

$$S_k(\Gamma) = \frac{1}{Z_k} e^{-\beta H(\Gamma)}$$

$$\text{mit } Z_k = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\Gamma e^{-\beta H(\Gamma)}$$

$$= Z_k(T, V, N) \quad \text{Kanonische Zustandssumme}$$

allg. Formel für Mittelwerte

$$\langle A \rangle_k = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\Gamma A(\Gamma) S_k(\Gamma)$$

Beachte: Energie ist jetzt auch Schwankungsgröße!
(im Unterschied zur mikrokan. Ensemble)

I.3.2. Energiefluktuationen

$$\langle E \rangle_N = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\Gamma \frac{e^{-\beta H(\Gamma)}}{Z_N} H(\Gamma)$$

$$= -\frac{1}{Z_N} \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{h^{3N} N!} \int d\Gamma e^{-\beta H(\Gamma)} \right)$$

$$= -\frac{1}{Z_N} \frac{\partial}{\partial \beta} Z_N = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N$$

proportional zu
Freier Energie

Schwankungsquadrat:

$$(\Delta E)^2 := \langle (E - \langle E \rangle_N)^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle_N^2$$

$$= \frac{1}{Z_N} \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\Gamma e^{-\beta H(\Gamma)} (H(\Gamma))^2 - \left(\frac{1}{Z_N} \frac{\partial Z_N}{\partial \beta} \right)^2$$

$$(\Delta E)^2 = \frac{1}{Z_N} \frac{\partial^2 Z_N}{\partial \beta^2} - \left(\frac{1}{Z_N} \frac{\partial Z_N}{\partial \beta} \right)^2$$

$$= \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Z_N} \frac{\partial Z_N}{\partial \beta} \right) = -\frac{\partial \langle E \rangle_N}{\partial \beta}$$

$$= k_B T^2 \frac{\partial \langle E \rangle_N}{\partial T} \quad \text{benutzt } \beta = \frac{1}{k_B T}$$

allgemein (auch in
anderen Ensemble's)

$$\frac{\partial \beta}{\partial T} = -\frac{1}{k_B T^2}$$

Ableitung von Mittelwerten nach intensiven Parametern
(hier: T bzw. β) führt auf Schwankungen!

Zusammenhang zw. Schwankung von E
und der Thermodynamik.

$$\hookrightarrow \frac{\partial E}{\partial T} = C \quad \begin{array}{l} \text{Wärmekapazität} \\ \text{(thermodyn. Suszeptibilität)} \end{array}$$

$$\text{d.h. } \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = C$$

einsetzen: $(\Delta E)^2 = \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = k_B T^2 C$

Fluktuationen (Schwankung) \sim Suszeptibilität
"Fluctuation - Dissipation Theorem"

andere Beispiele:

$$(\Delta N)^2 \sim \chi_T \quad \begin{array}{l} \text{isotherme} \\ \text{Kompressibilität} \end{array}$$

im Systemen mit variierender Teilchenzahl

in Magneten:

$$(\Delta M)^2 \sim \chi_H$$

Magnetisierung

magnet. Suszeptibilität

$$\langle E \rangle \sim N$$

$$\Rightarrow C \sim N$$

$$C \sim \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T}$$

Weitere Folgerung:

$$\langle \Delta E \rangle^2 \sim C$$

Relative Schwankung

$$\frac{\sqrt{\langle \Delta E \rangle^2}}{\langle E \rangle} = \frac{\sqrt{k_B T C}}{\langle E \rangle} \sim \frac{\sqrt{N}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0$$

± 3.3. Helmholtz'sche Freie Energie

Thermodynamik: $F = E - TS$

Statist. Physik: $F = -k_B T \ln Z$

Wie paßt das zusammen?

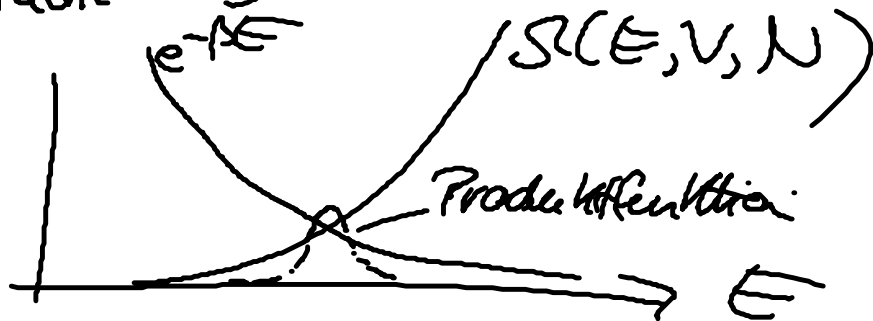
$$\begin{aligned}
 Z_N &= \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\Gamma e^{-\beta H(\Gamma)} \\
 &= \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\Gamma \int dE e^{-\beta E} \delta(E - H(\Gamma)) \\
 &= \int dE e^{-\beta E} \underbrace{\frac{1}{h^{3N} N!} \int d\Gamma \delta(E - H(\Gamma))}_{\Omega(E, V, N)}
 \end{aligned}$$

Zahl der Zustände mit Energie E

benutze: $\ln \Omega = k_B^{-1} S$

$$\Rightarrow Z_N = \int dE e^{-\beta E} e^{k_B^{-1} S(E, V, N)}$$

betrachte Integranden als Funktion von E



z.B. ideales Gas
 $\Omega \sim E^{\frac{3N}{2}}$

Produktfunktion schaut "gepeakt" bei einer Energie \bar{E}
 unter solche Bedingung darf man das Integral in Z_N
 ersetzen durch den Wert des Integranden am Maximum!
 "Sattelpunktintegration"

$$\Rightarrow z_k \approx e^{-\beta \bar{E}} \Omega(\bar{E}, V, N)$$

$$\textcircled{*} = e^{-\beta \bar{E}} e^{k_B^{-1} S(\bar{E}, V, N)}$$

\bar{E} : Position des schärferen Peaks

festgelegt durch $\frac{\partial}{\partial \bar{E}} (k_B^{-1} S + \beta \bar{E}) \Big|_{\bar{E}} \stackrel{!}{=} 0$

$$\Leftrightarrow k_B^{-1} \frac{\partial S}{\partial \bar{E}} \Big|_{\bar{E}} - \beta \stackrel{!}{=} 0$$

$$\Leftrightarrow \frac{\partial S}{\partial \bar{E}} \Big|_{\bar{E}} = \frac{1}{T}$$

Folgerung aus $\textcircled{*}$

$$\Rightarrow F = -k_B T \ln z_k$$

$$= \bar{E} - T S(\bar{E}, V, N)$$

gilt eigentlich nur im thermod. Limit, $N \rightarrow \infty$

siehe auch wie in der Thermodynamik

Wdh: $F = -k_B T \ln z_k$

Thermodyn: $F = E - TS$

$$Z_N = \int dE e^{-\beta E} e^{\frac{1}{k_B} S(E, V, N)}$$

ER
ideales Gas
 $\Omega \sim E^{\frac{3N}{2}}$

einfachste Näherung: $Z_N \approx e^{-\beta \bar{E}} e^{\frac{1}{k_B} S(\bar{E}, V, N)}$

Konstante?

entwickle dazu Exponent um $E = \bar{E}$

\bar{E} definiert durch $-\frac{1}{k_B} \left(\frac{\bar{E}}{T} - S(\bar{E}, V, N) \right) = \max$

$$-\frac{1}{k_B} \left(\frac{E}{T} - S \right) = -\frac{1}{k_B} \left(\frac{\bar{E}}{T} - S(\bar{E}, V, N) \right)$$

~~$$+ (E - \bar{E}) \frac{\partial}{\partial E} \left(-\frac{1}{k_B} \left(\frac{E}{T} - S \right) \right) \Big|_{E = \bar{E}}$$~~

$$+ \frac{1}{2} (E - \bar{E})^2 \frac{\partial^2}{\partial E^2} \left(-\frac{1}{k_B T} \left(\frac{E}{T} - S \right) \right) \Big|_{E = \bar{E}}$$

$$+ O((E - \bar{E})^3)$$

$$\approx -\frac{1}{k_B T} \left(\frac{\bar{E}}{T} - S(\bar{E}, V, N) \right) + \frac{1}{2} (E - \bar{E})^2 \frac{1}{k_B} \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \Big|_{E = \bar{E}}$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} = \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{1}{T} \right) = -\frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial E} = -\frac{1}{T^2} \frac{1}{C} \leftarrow \text{Wärmekapazität}$$

$$-\frac{1}{k_B T} \left(\frac{E}{T} - S \right) \approx -\frac{1}{k_B T} \left(\frac{\bar{E}}{T} - S(\bar{E}, V, N) \right)$$

$$-\frac{1}{2k_B T^2 C} (E - \bar{E})^2$$

einsetzen:

$$Z_1 \approx \int dE e^{-\frac{1}{k_B T} \left(\frac{\bar{E}}{T} - S(\bar{E}, V, N) \right) - \frac{1}{2k_B T^2 C} (E - \bar{E})^2}$$

$$= e^{-\frac{1}{k_B T} \left(\frac{\bar{E}}{T} - S(\bar{E}, V, N) \right)} \underbrace{\int dE e^{-\frac{1}{2k_B T^2 C} (E - \bar{E})^2}}_{\text{Gauß-Integral}}$$

ergibt $\sqrt{2\pi k_B T^2 C}$

Freie Energie:

$$F = -k_B T \ln Z_1 \approx \bar{E} - T S(\bar{E}, V, N) - k_B T \ln \sqrt{2\pi k_B T^2 C}$$

Thermodyn. Limes ($N \rightarrow \infty$)

$$E \sim N$$

$$S \sim N$$

$$C \sim N \quad \left(C = \frac{\partial E}{\partial T} \right)$$

$$\rightarrow \frac{F}{N} = \frac{\bar{E}}{N} - T \frac{S}{N} - \underbrace{\frac{k_B T \ln N}{N}}_{\text{verschwindet im Limes } N \rightarrow \infty} - \frac{k_B T \ln \left(\frac{E}{N} \right)}{N} \dots$$

Freie Energie des klassisch idealen Gases

$$H(\Gamma) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} \quad \text{Keine Kopplungen!}$$

Zustandssumme:

$$Z_N = \frac{1}{h^{3N} N!} \int dr_1 \dots \int dr_N \int dp_1 \dots \int dp_N e^{-\beta H}$$

$$= \frac{1}{h^{3N} N!} V^N \int dp_1 e^{-\frac{\beta p_1^2}{2m}} \int dp_2 e^{-\frac{\beta p_2^2}{2m}} \dots \int dp_N e^{-\frac{\beta p_N^2}{2m}}$$

Zustandssumme faktorisiert

$$= \frac{V^N}{h^{3N} N!} \left(\int dp e^{-\frac{p^2}{2m}} \right)^N$$

$$\int dp e^{-\frac{p^2}{2m}} = \int_{-\infty}^{\infty} dp_x e^{-\frac{p_x^2}{2m}} \int_{-\infty}^{\infty} dp_y e^{-\frac{p_y^2}{2m}} \int_{-\infty}^{\infty} dp_z e^{-\frac{p_z^2}{2m}}$$

$$= (\sqrt{2\pi m k_B T})^3$$

Führe ein : $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$

"thermische de-Broglie Wellenlänge"

$$\Rightarrow Z_k = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^N$$

Freie Energie:

$$F = -k_B T \ln Z_k = +k_B T \ln N! - k_B T N \ln V + N \ln \lambda^3 k_B T$$

Stirling: $\ln N! \approx N \ln N - N$

$$\Rightarrow F^{\text{ideal}} = N k_B T \left(\ln \frac{N}{\underline{V}} \lambda^3 - 1 \right)$$

Erweiterung! $dF = -SdT - pdV + \mu dN$

$$\Rightarrow \boxed{p = -\frac{\partial F}{\partial V}}$$

$$p^{\text{ideal}} = k_B T \frac{N}{V} \Leftrightarrow pV = N k_B T$$

$$\mu^{\text{ideal}} = \frac{\partial F}{\partial N} = k_B T \ln \frac{N}{\underline{V}} \lambda^3$$

d.h. μ wächst mit der Dichte

Weitere Anwendungen der kanon. Verteilung

Virial- und Gleichverteilungssatz

betrachte kanon. Mittelwert $\langle q_a \frac{\partial H}{\partial q_b} \rangle$

$$H(\Gamma) = H(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f)$$

$$\langle q_\alpha \overline{\frac{\partial H}{\partial q_\beta}} \rangle$$

$$= \frac{1}{h^f N! Z_U} \int d\Gamma e^{-\beta H(\Gamma)} q_\alpha \overline{\frac{\partial H}{\partial q_\beta}}$$

$$q_\alpha \left(-k_B T \frac{\partial}{\partial q_\beta} (e^{-\beta H}) \right)$$

$$= -\frac{k_B T}{h^f N! Z_U} \int d\Gamma q_\alpha \frac{\partial}{\partial q_\beta} e^{-\beta H}$$

partiell integrieren

$$= -\frac{k_B T}{h^f N! Z_U} \underbrace{[q_\alpha e^{-\beta H}]}_{\text{verschwindet, weil } e^{-\beta H} \text{ für } p_\alpha \rightarrow \pm\infty, q_\alpha \rightarrow \pm\infty \text{ verschwindet}} + \frac{k_B T}{h^f N! Z_U} \int d\Gamma \underbrace{\frac{\partial q_\alpha}{\partial q_\beta}}_{\delta_{\alpha\beta}} e^{-\beta H}$$

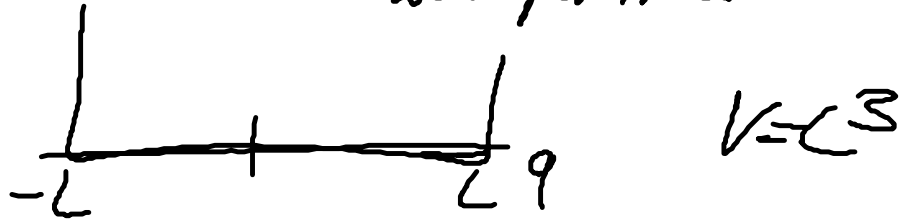
$$e^{-\beta H} \rightarrow 0 \text{ für } p_k \rightarrow \pm\infty$$

$$q_\alpha \rightarrow \pm\infty$$

Man ^{z.B.} für Oszillatoren $H \sim p^2 + q^2$

allgemeine:

H enthält Term, der die q einstrahlt
"Wandpotential"



$$H(\Gamma) = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{ij} u(r_{ij}) + V(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_N)$$

Wandpotential

$$\left\langle q_\alpha \frac{\partial H}{\partial q_\beta} \right\rangle$$

$$= \frac{k_B T}{h^f N! Z_N} \int d\Gamma \delta_{\alpha\beta} e^{-\beta H}$$

$$= \frac{k_B T}{h^f N! Z_N} \delta_{\alpha\beta} Z_N \cdot h^f N! = \delta_{\alpha\beta} k_B T$$

speziell: $\alpha=\beta$ $\left\langle q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} \right\rangle = k_B T$

Klass. Virialsatz

analog:

$$\left\langle p_\alpha \frac{\partial H}{\partial p_\beta} \right\rangle = \delta_{\alpha\beta} k_B T$$

betrachte jetzt System

$$H(\Gamma) = H_{\text{kin}} + V(q_1, \dots, q_f)$$

$$H_{\text{kin}} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta=1}^f p_\alpha p_\beta \underbrace{a_{\alpha\beta}}_{a_{\beta\alpha}} \quad \text{allgemeine quadrat. Form}$$

$$\begin{aligned} \sum_{\gamma=1}^f p_\gamma \frac{\partial H}{\partial p_\gamma} &= \sum_{\gamma=1}^f p_\gamma \left(\frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \underbrace{\frac{\partial p_\alpha}{\partial p_\gamma}}_{\delta_{\alpha\gamma}} p_\beta a_{\alpha\beta} + p_\gamma \underbrace{\frac{\partial p_\beta}{\partial p_\gamma}}_{\delta_{\beta\gamma}} a_{\alpha\beta} \right) \\ &= \sum_{\gamma=1}^f p_\gamma \sum_{\alpha} p_\alpha a_{\alpha\gamma} \\ &= 2 H_{\text{kin}} \xrightarrow{\text{Virialatz}} \langle H_{\text{kin}} \rangle = \frac{f}{2} k_B T \end{aligned}$$

d.h. die mittlere kinetische Energie pro Freiheitsgrad

$$\text{ist } \frac{k_B T}{2} \quad \parallel$$

"Äquipartitionstheorem"

Konsistent mit idealen Gas:

$$H(\Gamma) = H^{\text{kin}} \quad ; \quad \underline{\underline{\hspace{2cm}}}$$

$$\langle E \rangle = \langle H^{\text{kin}} \rangle = \frac{3N}{2} k_B T \quad *$$

* wird auch benutzt zur Definition einer Temperatur z.B. in Computersimulationen

speziell für Systeme mit

$$V(q_1, \dots, q_f) \\ = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} q_\alpha q_\beta b_{\alpha\beta}$$

harmon. Oszillatoren
Gitterschwingungen (Phononen)

es folgt analog:

$$\langle V \rangle = \frac{f}{2} k_B T$$

mittlere potentielle
Energie pro Freiheitsgrad
ist $\frac{k_B T}{2}$

"harmonische Festkörper"

$$\langle E \rangle = \langle H \rangle = \langle H^{\text{kin}} \rangle + \langle V \rangle = 3N k_B T$$

$$(f=3N)$$

→ Wärmekapazität im Kanon.
Fest Körper.

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = 3Nk_B$$

„Dulong-Petit“

C ist danach temperatur unabhängig!

In der ~~Real~~ Realität falsch

- sehr hohe T: anharmon. Effekte
→ Voraussetzung nicht erfüllt
- sehr tiefe T: elektron. Anteil (Fermionen)
 $C \rightarrow 0$ für $T \rightarrow 0$!

b) Maxwell (siehe Geschwindigkeits-
verteilung)

betrachte wieder System
mit $H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + V(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_N)$

Verteilung für den Impuls eines Teilchens (z.B. $i=1$)

$$f(p) = \langle \delta(p - p_1) \rangle_N$$

$$= \frac{1}{h^{3N} N!} \frac{1}{Z_N} \int dp_1 \dots \int dp_N \int dr_1 \dots \int dr_N \delta(p - p_1) e^{-\beta H}$$

$$= e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} \int dp_2 \dots \int dp_N \int dr_1 \dots \int dr_N e^{-\beta \left(\sum_{i=2}^N \frac{p_i^2}{2m} + V \right)}$$

$$\frac{\int dp_1 e^{-\frac{\beta p_1^2}{2m}} \int dp_2 \dots \int dp_N \int dr_1 \dots \int dr_N e^{-\beta \left(\sum_{i=2}^N \frac{p_i^2}{2m} + V \right)}}{\int dp_1 e^{-\frac{\beta p_1^2}{2m}} \int dp_2 \dots \int dp_N \int dr_1 \dots \int dr_N e^{-\beta \left(\sum_{i=2}^N \frac{p_i^2}{2m} + V \right)}}$$

$$\Rightarrow f(p) = \frac{e^{-\frac{\beta p^2}{2m}}}{\int dp_1 e^{-\frac{\beta p_1^2}{2m}}}$$

$$\int dp_1 e^{-\frac{\beta p_1^2}{2m}} \leftarrow \text{Gaußintegral}$$

$$= \text{const} (2\pi m k_B T)^{3/2}$$

$$f(p) = (2\pi m k_B T)^{-3/2} e^{-\frac{\beta p^2}{2m}}$$

Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung $p = m \underline{v}$

$$\langle p^2 \rangle \sim k_B T$$

$$\left(\int dp p^2 f(p) \right)$$

c) Barometrische Höhenformel

Tälchen im Schwerkfeld

(entkoppelt) $H = \sum_{i=1}^N \frac{f_i^2}{2m} + mg \sum_{i=1}^N z_i$

Verteilung für die Höhe z eines Teilchens

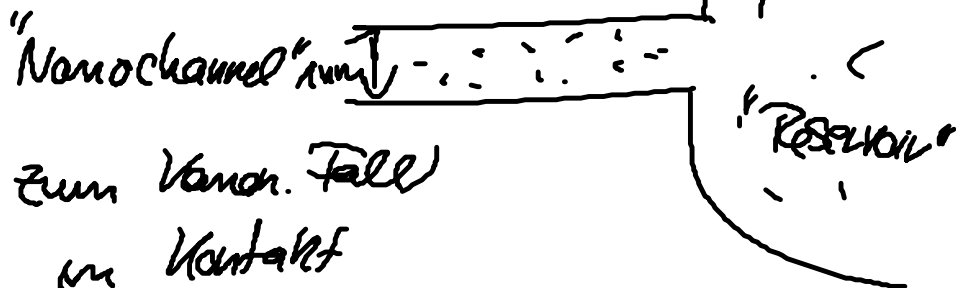
$$f(z) = (\beta mg) e^{-\beta mg z}$$

(Herleitung analog zu b1)

I.4. Großkanonisches Ensemble

→ Behandlung von System
bei konstanter Temperatur, Volumen,
aber variabler Teilchenzahl!

z.B. Zellen
Mikrokanal



Herleitung: (analog zum konv. Fall)

betrachte 2 System in Kontakt

Wand läßt sowohl Wärme als auch Teilchen durch!



$$T_1 = T_2 = T$$

$$\mu_1 = \mu_2 = \mu$$

Falls nun System 2 \gg System 1

\Rightarrow großkanonische Verteilung der
Teilchen in System 1

$$p_{GK}(\Gamma) = \frac{1}{Z_{GK}} e^{-\beta(H(\Gamma) - \mu N)}$$

mit $\beta = \frac{1}{k_B T}$, μ inverse Temperatur
und chemische Potential
des "Reservoirs"

$$Z_{GK} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\Gamma e^{-\beta(H(\Gamma) - \mu N)} \quad \text{großkanon. Zustandssumme}$$

großkanon. Potential $\mathcal{J} = -k_B T \ln Z_{GK}$