I.4. Großkanonisches Ensemble

$\Rightarrow$ Systeme bei konstanten T, V, μ

$\Rightarrow$ Teilchenzahl ist nicht konstant, sondern fluktuiert!

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

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

$$J = -k_B T \ln Z_{GK}$$ "Großkanonische Potential"

$$\langle A \rangle_{GK} = \frac{1}{Z_{GK}} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\Gamma\, A(\Gamma)\, e^{-\beta(H(\Gamma)-\mu N)}$$

I.4.1. Mittelwerte und Fluktuationen der Teilchenzahl

$$\langle N \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\Gamma\, N\, e^{-\beta(H(\Gamma)-\mu N)} Z_{GK}^{-1}$$

$$= \frac{1}{Z_{GK}} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N} N!} k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \int d\Gamma\, e^{-\beta(H(\Gamma)-\mu N)}$$

$$= k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z_{GK} = -\frac{\partial J}{\partial \mu}\Big|_{T,V}$$

(analog zur Beziehung $\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z_K}{\partial \beta}$ kanon. Verteilung)

$$(\Delta N)^2 = \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2$$

$$= \frac{1}{Z_{GK}} \sum_N \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\Gamma\, N^2 e^{-\beta(H-\mu N)} - \langle N \rangle^2$$

$$(\Delta N)^2 = \frac{1}{Z_{GK}} (k_B T)^2 \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\Gamma\, e^{-\beta(H-\mu N)}$$

$$- \langle N \rangle^2$$

$$= (k_B T)^2 \left(\frac{1}{Z_{GK}} \frac{\partial^2 Z_{GK}}{\partial \mu^2} - \left(\frac{1}{Z_{GK}} \frac{\partial Z_{GK}}{\partial \mu} \right)^2 \right)$$

$$(\Delta N)^2 = (k_B T)^2 \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \ln Z_{GK} = k_B T \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu}$$

(analog $(\Delta E)^2 = -\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta}$ im kanon. Fall!)

betrachte wieder die relative Schwankung:

$$\frac{\Delta N}{\langle N \rangle} \sim \frac{\sqrt{\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu}}}{\langle N \rangle} \underset{\mu \text{ ist intensiver Parameter}}{\sim} \frac{\sqrt{\langle N \rangle}}{\langle N \rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{\langle N \rangle}}$$

verschwindet im thermodynamischen Limes

$(\Delta N)^2$ ist verknüpft mit einer thermodyn. Suszeptibilität:

(analog zu $(\Delta E)^2 \sim C$)

es gilt:

$$\frac{(\Delta N)^2}{\langle N\rangle} = \frac{\langle N^2\rangle - \langle N\rangle^2}{\langle N\rangle} = \rho k_B T \, \chi_T$$

χ_T: isotherme Kompressibilität

Herleitung

aus Thermodynamik:

① $(\Delta N)^2 = k_B T \left.\frac{\partial N}{\partial \mu}\right|_{T,V}$ ② $\chi_T = -\frac{1}{V} \left.\frac{\partial V}{\partial P}\right|_{T,N}$

um Verbindung zu finden, benutze Maxwell-Relation

$$* \quad -\left.\frac{\partial P}{\partial N}\right|_{T,V} = \left.\frac{\partial \mu}{\partial V}\right|_{T,N} \iff \frac{\partial^2 F}{\partial N \partial V} = \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial N}$$

suche jetzt Verbindung zwischen

$$\frac{\partial\mu}{\partial V} \text{ und } \frac{\partial\mu}{\partial N} \quad !$$

benutze dafür, daß μ und P beides intensive Größen sind!

$\mu = \mu(\rho, T)$ mit $\rho = \frac{N}{V}$ Teilchendichte

$p = p(\rho, T)$

$$\frac{\partial\mu}{\partial V}\Big|_{T,N} = \frac{\partial\mu}{\partial\rho}\Big|_T \frac{\partial\rho}{\partial V}\Big|_N = -\frac{N}{V^2}\frac{\partial\mu}{\partial\rho}\Big|_T$$

$$\frac{\partial\mu}{\partial N}\Big|_{T,V} = \frac{\partial\mu}{\partial\rho}\Big|_T \frac{\partial\rho}{\partial N}\Big|_V = \frac{1}{V}\frac{\partial\mu}{\partial\rho}\Big|_T$$

$$\frac{\partial\mu}{\partial N}\Big|_{T,V} = -\frac{V}{N}\frac{\partial\mu}{\partial V}\Big|_{T,N}$$

$$\hat{=}$$

$$\frac{\partial N}{\partial\mu}\Big|_{T,V} = -\frac{N}{V}\frac{\partial V}{\partial\mu}\Big|_{T,N}$$

analog: $$\frac{\partial P}{\partial N}\Big|_{T,V} = -\frac{V}{N}\frac{\partial P}{\partial V}\Big|_{T,N}$$

$$\Leftrightarrow \frac{\partial N}{\partial P}\Big|_{T,V} = -\frac{N}{V}\frac{\partial V}{\partial P}\Big|_{T,N}$$

Kombiniere:

$$(\Delta N)^2 \underset{(1)}{=} k_B T \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial\mu}\Big|_{T,V} = -k_B T\frac{N}{V}\frac{\partial V}{\partial\mu}\Big|_{T,N}$$

$$\underset{(*)}{=} k_B T\frac{N}{V}\frac{\partial N}{\partial P}\Big|_{T,V} = -k_B T\left(\frac{N}{V}\right)^2\frac{\partial V}{\partial P}\Big|_{T,N}$$

$$\overset{(\Sigma)}{=} k_B T \frac{N^2}{V} \chi_T \qquad !!$$

q.e.d.

∴ Zusammenhang ist entscheidend z.B. bei Phasenübergängen

I.4.2. Anschluss an die Thermodynamik

Übergang von System bei festem T, V, N zu System bei festen μ, V, N

$$F = F(T,V,N) = E - TS$$

$$J = F - \frac{\partial F}{\partial N}\bigg|_{T,V} N = F - \mu N$$

$$dJ = -S\,dT - p\,dV - N\,d\mu \quad \Rightarrow \quad S = -\frac{\partial J}{\partial T}$$

$$p = -\frac{\partial J}{\partial V}$$

$$\mu = -\frac{\partial J}{\partial N}$$

Gibbs-Duhem-Relation

$$J = -p \cdot V$$

Zusammenhang zur Statist. Mechanik

$$J = -k_B T \ln Z_{GK}$$

$$= -k_B T \ln \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\beta\mu N}}{h^{3N} N!} \int d\Gamma\, e^{-\beta H(\Gamma)}$$

Kanon. Zustandssumme

$$= -k_B T \ln \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z_K(T,V,N)$$

$$= \ldots = -k_B T \ln \sum_{N=0}^{\infty} \int dE\, e^{\beta\mu N} e^{-\beta E + k_B^{-1} S(E,V,N)}$$

s. Kap. I.3.3.

Annahme: Integrand $e^{\beta\mu N - \beta E + k_B^{-1} S(E,V,N)}$ scharf "gepeakt" ist um die Werte $\bar{E}, \bar{N}$

beachte: Peak um $\bar{N}$ da $e^{k_B^{-1} S}$ wächst mit N, $e^{-\beta E}$ fällt stark mit N

beachte: $e^{\beta\mu N}$ fällt auch mit N, da μ typischerweise negativ!

z.B. ideales Gas: $\beta\mu = \ln \rho\lambda^3$

$\rho\lambda^3 \ll 1$ erfüllt zumindest im klass. Fall

→ Annahme des scharfen Peaks gerechtfertigt

→ ersetze $\sum_N \int dE\, e^{\cdots}$ durch Wert des Integranden am Maximum!

$$\Rightarrow J \approx -k_B T \ln e^{\beta\mu\bar{N} - \beta\bar{E} + k_B^{-1} S(\bar{E},V,\bar{N})}$$

$$= -\mu\bar{N} + \bar{E} - TS(\bar{E},V,\bar{N}) = F - \mu N$$

konsistent mit Thermodyn.

o.k. im Limes $N\to\infty$

(für endliche N ist der Integrand nicht so scharf gepeakt

→ Korrekturterme in J, $O(\ln N)$)

"Äquivalenz" der statistischen Ensemble

Für makroskopische Systeme (d.h. $N\to\infty$) sind die aus den verschiedenen Verteilungen gewonnenen Größen identisch

→ man kann die bequemste Verteilung wählen!

II. Reale Gase und Flüssigkeiten (klassisch)

Gase, Flüssigkeiten: Systeme aus <u>mobilen Teilchen</u>

$\Rightarrow$ Teilchendichte homogen, d.h. $\rho(\underline{r}) = \rho = \frac{N}{V}$
(o.k. falls Randeffekte vernachlässigbar sind)

II.1. Wann ist die klassische Behandlung gerechtfertigt?

$\Leftrightarrow$ Quanteneffekte vernachlässigbar

qualitativ:

mittlerer Teilchenabstand $\gg$ Ausdehnung des quantenmechan. Wellenpakets, das das Teilchen beschreibt

$(\rho = \frac{N}{V})$ $\quad \rho^{-\frac{1}{3}}$

ein Maß für die Ausdehnung des quantenmechan. Wellenpakets ist die therm. de Broglie-Wellenlänge!

, h

$$\lambda = \frac{}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

Begründung:

In der QM wird Teilchen der Masse m und Impuls p eine Wellenlänge $\tilde{\lambda} = \frac{h}{|p|}$ $\quad (p = \hbar k)$

$$|k| = \frac{2\pi}{\tilde{\lambda}}$$

Benutze $|p| = \sqrt{2m E_{kin}}$

Äquipartitionstheorem: $E_{kin} = \frac{p^2}{2m} \sim \frac{3}{2} k_B T$

$$\Rightarrow \tilde{\lambda} = \frac{h}{\sqrt{3m k_B T}} \sim \lambda$$

$\Rightarrow$ klassische Behandlung gerechtfertigt für:

$$\rho^{-\frac{1}{3}} \gg \lambda$$

$$\Leftrightarrow \boxed{\rho \lambda^3 \ll 1}$$

Wann ist das nicht oder nur schlecht erfüllt?

λ groß $\Leftrightarrow$ T sehr klein und/oder m sehr klein (Masse)

hier sind meisten Gase/Flüssigkeiten sowieso fest!

Wasserstoff, Helium!