

I.4. Großkanonische Ensemble

→ Systeme bei konstanter T, V, μ

→ Teilchenzahl ist nicht
konstant, sondern fluktuiert!

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

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

$$J = -k_B T \ln Z_{GK} \quad \text{"Großkanonische Entropie"}$$

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

I.4.1. Mittelwerte und Fluktuationen der Teilchenzahl

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

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

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

(analog zur Beziehung $\langle E \rangle = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$ Kanon. Variable)

$$\begin{aligned}
 (\Delta N)^2 &= \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 \\
 &= \frac{1}{Z_{GH}} \sum_N \frac{1}{h^N N!} \int d\Gamma N^2 e^{-\beta(H-\mu N)} - \langle N \rangle^2
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (\Delta N)^2 &= \frac{1}{Z_{GH}} (k_B T)^2 \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \sum_N \frac{1}{h^N N!} \int d\Gamma e^{-\beta(H-\mu N)} \\
 &\quad - \langle N \rangle^2 \\
 &= (k_B T)^2 \left(\frac{1}{Z_{GH}} \frac{\partial^2 Z_{GH}}{\partial \mu^2} - \left(\frac{1}{Z_{GH}} \frac{\partial Z_{GH}}{\partial \mu} \right)^2 \right)
 \end{aligned}$$

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

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

betrachte wieder die relative Schwankung:

$$\frac{\Delta N}{\langle N \rangle} \sim \frac{\sqrt{\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu}}}{\langle N \rangle} \sim \frac{\sqrt{\langle N \rangle}}{\langle N \rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{\langle N \rangle}}$$

\uparrow
 μ ist intensive Parameter

$\sim \frac{1}{\sqrt{\langle N \rangle}}$
 verschwindet im thermodynamischen Limit

$\langle \Delta N \rangle^2$ ist verknüpft mit einer thermodyn. Suszeptibilität:

(analog zu $\langle \Delta E \rangle^2$)

es gilt:

$$\frac{\langle \Delta N \rangle^2}{\langle N \rangle} = \frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle} = 9 k_B T \chi_T$$

↑
isotherme
Kompressibilität

Herleitung

$$\textcircled{1} \langle \Delta N \rangle^2 = k_B T \left. \frac{\partial N}{\partial \mu} \right|_{T, V}$$

aus Thermodynamik:

$$\textcircled{2} \chi_T = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_{T, N}$$

um Verbindung zu finden, benutzt Maxwell-Relationen

$$\# -\left. \frac{\partial P}{\partial N} \right|_{T, V} = \left. \frac{\partial \mu}{\partial V} \right|_{T, N}$$

$$\Leftrightarrow \frac{\partial F}{\partial N \partial V} = \frac{\partial F}{\partial V \partial N}$$

suche jetzt Verbindung zwischen

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

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

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

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \mu}{\partial V} \Big|_{T, N} &= \frac{\partial \mu}{\partial \rho} \left| \frac{\partial \rho}{\partial V} \right|_N = -\frac{N}{V^2} \frac{\partial \mu}{\partial \rho} \Big|_T \\ \frac{\partial \mu}{\partial N} \Big|_{T, V} &= \frac{\partial \mu}{\partial \rho} \left| \frac{\partial \rho}{\partial N} \right|_V = \frac{1}{V} \frac{\partial \mu}{\partial \rho} \Big|_T \end{aligned} \right\} \begin{aligned} \frac{\partial \mu}{\partial V} \Big|_{T, N} &= -\frac{N}{V} \frac{\partial \mu}{\partial N} \Big|_{T, V} \\ \frac{\partial \mu}{\partial N} \Big|_{T, V} &= -\frac{V}{N} \frac{\partial \mu}{\partial V} \Big|_{T, N} \end{aligned}$$

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

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

Kombiniere:

$$\textcircled{1} \quad (\Delta N)^2 \stackrel{!}{=} k_B T \frac{\partial^2 \mu}{\partial \mu^2} \Big|_{T, V} = -k_B T \frac{N}{V} \frac{\partial V}{\partial \mu} \Big|_{T, N}$$

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

$$\textcircled{2} \quad \underline{\underline{V_B T \frac{N^2}{V} \chi_T}}$$

||
Zusammenhang ist
entscheidend z.B. für
Thermübergänge p.e.d.

I.4.2. Ausblick an die Thermodynamik

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

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

$$J = F - \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T, V} \quad N = F - \mu N$$

$$dJ = -SdT - pdV - Nd\mu \Rightarrow S = -\frac{\partial J}{\partial T}$$

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

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

Gibbs-Duhem-Relation

$$J = -p \cdot V$$

Zusammenhang zur Stat. Mechanik

$$\begin{aligned}
 J &= -k_B T \ln Z_{GH} \\
 &= -k_B T \ln \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\beta \mu N}}{h^2 \nu N!} \int d\Gamma e^{\beta H(\Gamma)} \\
 &= -k_B T \ln \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} Z_K(T, V, N) \quad \text{Kanon. Zustandssumme} \\
 &= \dots = -k_B T \ln \sum_{N=0}^{\infty} \int dE e^{\beta \mu N} e^{-\beta E + k_B^{-1} S(E, V, N)} \\
 &\text{s. Kap. I.3.3.}
 \end{aligned}$$

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

beachte: Peak um \bar{N} da $e^{k_B^{-1} S}$ wächst in 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: $\beta \mu = \ln \left(\frac{\lambda^3}{g} \right) \ll 1$

erfüllt zumindest im klass. Fall

→ Annahme des starken Peaks gerechtfertigt

→ ersetze $\frac{1}{N} \int dE e^{\dots}$ durch Wert des Integranden am Maximum!

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

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

Konstant mit Thermodynamik

O.K. im Limes $N \rightarrow \infty$

(für endliche N ist der Integrand nicht so scharf gepikelt)

→ Korrekturen in J , $O(\ln N)$

"Äquivalenz" der statistischen Ensembles

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

→ man kann die bequemste Verteilung wählen!

II. Reales Gas und Flüssigkeit
(Klassisch)

Gas, Flüssigkeiten: Systeme aus
mobilen Teilchen

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

II.1. Wann ist die klassische Behandlung gerechtfertigt?

⇔ Quanteneffekt vernachlässigbar

qualitativ:

mittlerer Teilchenabstand \gg

$$\left(\delta = \frac{N}{V}\right) \quad \delta^{-\frac{1}{3}}$$

Ausdehnung des
quantenmechan.
Wellenpakets, das das
Teilchen beschreibt

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

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

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

Begründung:

In der QM wird Teilchen der Masse m und Impuls p eine Wellenlänge $\tilde{\lambda} = \frac{h}{|p|}$ ($p = \hbar k$)
 $\omega = \frac{2\pi}{\tilde{\lambda}}$

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

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

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

→ Massige Behandlung
 gerechtfertigt für:

$$g \frac{\lambda^3}{3} \gg \lambda$$

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

Wann ist das nicht oder nur schlecht erfüllt?

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

↳ hier sind meiste
 Gase / Flüssigkeiten
 sondern fest!

Wasserstoff,
 Helium!