Wh.:

$$\rho_K = \frac{e^{-\beta H(\Gamma)}}{Z_K}$$

$$F = -k_B T \ln Z_K \quad \text{Statist. Physik}$$

$$F = E - TS \quad \text{Thermodynamik}$$

$$Z_K \sim \int dE \, \underbrace{e^{-\beta E} \, e^{\ln \Omega(E,V,N)}}_{\text{scharf gepeakt bei einer Energie } \bar{E}}$$

$$Z_K \approx e^{-\beta \bar{E} + k_B^{-1} S(\bar{E},V,N)}$$

bis auf Terme, die ~~mit~~ für $N \to \infty$ verschwinden!

$$\hookrightarrow -k_B T \ln Z_K = \bar{E} - TS(\bar{E},V,N)$$

Anwendungen der kanon. Verteilung

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

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

Zahl der Freiheitsgrade

Anwendung auf $H = H^{kin} = \sum_{\alpha=1}^{f} \frac{p_\alpha^2}{2m}$

$$\Rightarrow \langle H^{kin} \rangle = \frac{f}{2} k_B T$$

Gleichverteilungs-satz $\Rightarrow$ $$\frac{\langle H^{kin} \rangle}{f} = \frac{1}{2} k_B T$$

Bemerkungen

- Gleichverteilungssatz kann als Kriterium für Gleichgewicht verwendet werden!
  (Computersimulation, Experimente an Kolloiden)

  Nanopartikel / Mikropartikel

  groß genug, dass mikroskop. Information (z.B. Geschwindigkeiten einzelner Teilchen) verfügbar!

- Gleichverteilungssatz liefert gleichzeitig eine „Meßmethode" für die Temperatur!

$$T = \frac{2 \langle H^{kin} \rangle}{f} k_B^{-1}$$

- Ideale Gas

  wir haben bereits berechnet
  (aus ~~E~~ Entropie beim mikrokanon. Ensemble)

$$E = \frac{3}{2} N k_B T$$

kompatibel mit Gleichverteilungssatz,

denn $\langle H^{kin} \rangle = \frac{f}{2} k_B T$

bei $E = \langle H^{kin} \rangle$ da keine Teilchenwechselwirkung!

$f = 3N$

<u>Potentielle Energie</u> $(f = 3N)$

$$\left\langle \sum_{\alpha=1}^{3N} q_\alpha \frac{\partial H}{\partial \alpha} \right\rangle = \sum_{\alpha=1}^{3N} \underbrace{\left\langle q_\alpha \frac{\partial H}{\partial q_\alpha} \right\rangle}_{k_B T} = 3N k_B T$$

$$= 2 \langle H^{kin} \rangle$$

da $\langle H^{kin} \rangle = \frac{3N}{2} k_B T$

$$\Rightarrow \langle H^{kin} \rangle = \frac{1}{2} \left\langle \sum_{\alpha=1}^{3N} q_\alpha \frac{\partial H}{\partial q_\alpha} \right\rangle$$

$$= \frac{1}{2} \left\langle \sum_{\alpha=1}^{3N} q_\alpha \underbrace{\frac{\partial H^{pot}}{\partial q_\alpha}}_{\text{Kräfte}} \right\rangle$$

potentieller Anteil von H

entspricht dem Virialsatz

der klassischen Mechanik

$\Rightarrow$ Mittelwert der kinetischen Energie ist gleich dem halben Virial!

$$\left\langle \sum_{\alpha=1}^{3N} q_\alpha \frac{\partial H^{pot}}{\partial q_\alpha} \right\rangle$$

z.B. $q \mathrel{\hat{=}} \underline{r}_i \leftarrow$ Ortsvektoren

$$\left\langle \sum_{i=1}^{N} \underline{r}_i \cdot \frac{\partial H^{pot}}{\partial \underline{r}_i} \right\rangle$$

$$= - \left\langle \sum_{i=1}^{N} \underline{r}_i \cdot \underline{F}_i \right\rangle$$

Falls speziell

$$H^{pot} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta=1}^{f} q_\alpha q_\beta A_{\alpha\beta}$$

Schritte analog zum kinetischen Anteil

$$\underbrace{\left\langle \sum_{\gamma=1}^{f} q_\gamma \frac{\partial H^{pot}}{\partial q_\gamma} \right\rangle}_{f k_B T} = \dots = 2 \langle H^{pot} \rangle$$

$$\langle H^{pot} \rangle = \frac{f}{2} k_B T$$

Beispiele

- Molekülschwingungen

Zweiatomiges Molekül

gebunden durch eine Feder

elastisch

- Harmonischer Festkörper

N Atome, an Gitterplätze gebunden

$$H = \sum_{\alpha=1}^{3N} \left(\frac{p_\alpha^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega_\alpha^2 \underbrace{q_\alpha^2}_{\text{Normal-Koordinaten}} \right)$$

Das sind N ungekoppelte Oszillatoren!

mittlere Energie

$$E = \langle H \rangle$$

$$= \langle H^{kin} \rangle + \langle H^{pot} \rangle = \frac{3N}{2} k_B T + \frac{3N}{2} k_B T$$

$$= 3 N k_B T$$

Wärmekapazität „Dulong-Petit"

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T}\Big|_{V,N} = 3 N k_B = \text{konst}!$$

Das ist natürlich nur eine Näherung!

- sehr tiefe T:

Quanteneffekte, z.B. elektron. Anteil
Phononen

- höhere T: H^{pot} enthält eigentlich auch anharmonische Terme

---

Weitere Anwendung der kanonischen Verteilung
$\to$ Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung

betrachte N-Teilchensystem aus beweglichen Teilchen

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m} + \underbrace{V(\{\underline{r}_i\})}_{\text{Wechselwirkungen}}$$

Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung

$$\boxed{f(\underline{v}) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}}^{\,3} e^{-\frac{m}{2}\frac{\underline{v}^2}{k_B T}}}$$

$$= \langle \delta(\underline{v} - \underline{v}_i) \rangle \quad i = 1, \dots, N$$

Gaussverteilung; Breite der Verteilung hängt von Temperatur T ab!

II.13 Großkanonische Verteilung

⇒ Systeme bei fester Temperatur (T), festem Volumen (V) und variabler Teilchenzahl!

("offenen System")

thermodynamische Behandlung

Ausgangspunkt: $F = F(T, V, N)$ freie Energie (Kanon. Ensemble!)

man möchte N als unabhängige Variable „loswerden"

⇒ Definiere:

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

Legendretransformation von F bzgl. N

$$\Rightarrow \boxed{J = F - \mu N}$$ Großkanonische Freie Energie (großkanonisches Potential)

Differential

$$dJ = dF - \mu dN - N d\mu$$

benutze $dF = -SdT - PdV + \mu dN$

$$= -SdT - PdV + \cancel{\mu dN} - \cancel{\mu dN} - N d\mu$$

$$\Rightarrow dJ = -SdT - PdV - N d\mu$$

$$\Rightarrow J = J(T, V, \mu)$$

außerdem: $\frac{\partial J}{\partial T} = -S$

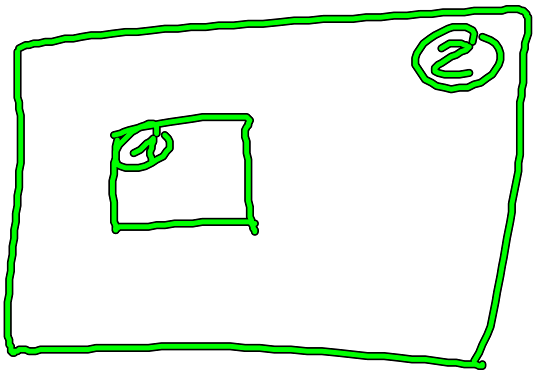
$$\frac{\partial J}{\partial V} = -P$$

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

Statistische Physik?

Konstruktion des großkanonischen Ensembles

Vorgehensweise analog zum kanonischen Fall



- 2 Systeme in Kontakt
- Gesamtsystem isoliert
- Wand zw. 1 und 2 ist durchlässig für Energie (Wärme) und Teilchen!

$N_1 + N_2 = N = \text{const}$

$V_1 + V_2 = V = \text{const}$

$E = \text{const}$

$E \approx E_1 + E_2$

- Außerdem $V_1 = \text{const}$, $V_2 = \text{const}$

Gleichgewicht:

$$T_1 = T_2$$

$$\mu_1 = \mu_2$$

mikrokanonische Verteilung für Gesamtsystem

$$\rho_{MK}(\Gamma_1, \Gamma_2) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega(E,V,N)}, & E \leq H_1 + H_2 \leq E + \Delta E \\ 0 & , \text{sonst} \end{cases}$$

Betrachte System ② nun nur als Wärme- und Teilchenbad
⇒ Reduzierte Verteilung für System ①

$$\rho(\Gamma_1, N_1) = \frac{1}{h^{3N_2} N_2!} \int d\Gamma_2 \, \rho_{MK}(\Gamma_1, \Gamma_2)$$

Integration läuft über die
Zustände mit

$$E - H_1 \leq H_2 \leq E - H_1 + \Delta E$$

$$N_2 = N - N_1$$

$$\Rightarrow \rho(\Gamma_1, N_1) = \frac{\Omega_2(E - H_1(\Gamma_1), N - N_1)}{\Omega(E, V, N)}$$

mit $\Omega_2(E - H_1, N - N_1) = \frac{1}{h^{3N_2} N_2!} \int\limits_{\substack{E - H_1 \leq H_2 \leq E - H_1 + \Delta E \\ N_2 = N - N_1}} d\Gamma_2$

Annahme

System 2 $\gg$ System 1

$\rightarrow$ $E \gg H_1$ für alle Γ_1

$N \gg N_1$

$\Rightarrow$ Entwickle $\ln \Omega_2$ um $H_1(\Gamma_1)=0$

und $N_1 = 0$ (neu!)

$$\ln \Omega_2 (E - H_1(\Gamma_1), N - N_1)$$
$$\approx \ln \Omega_2 (E, N) - \frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial E}\Big|_{H_1=0} H_1(\Gamma_1) - \frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial N}\Big|_{N_1=0} N_1$$

(*)

vernachlässige Terme höherer Ordnung, da diese für $N \to \infty$ verschwinden!

benutze

$T_2 = T$

$$\frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial E}\Big|_{H_1=0} = k_B^{-1} \frac{\partial S_2}{\partial E} = k_B^{-1} \frac{1}{T_2} = \frac{1}{k_B T} = \beta$$

$$\frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial N}\bigg|_{N_1=0} = k_B^{-1}\frac{\partial S_2}{\partial N}\bigg|_{N_1=0} = -k_B^{-1}\frac{1}{T_2}\mu_2$$
$$= -\beta\mu$$

Einsetzen in ⊛, Auflösen von ⊛ nach Ω_2

$$\Rightarrow \Omega_2(E-H_1(\Gamma_1), N-N_1)$$
$$\sim e^{-\beta(H_1(\Gamma_1)-\mu N_1)}$$

Vorfaktor unabhängig von Γ_1, N_1

Definition der großkanonischen Verteilung im System ①
(lasse im folgenden den Index ① weg)

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

Normierungsfaktor Z_{GK} soll nicht mehr von Γ und N abhängen

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

$$= Z_{GK}(T, V, \mu) \quad !!$$