

# Wh. Gleichverteilungssatz

$$\langle q_k \frac{\partial H}{\partial q_k} \rangle = \int \rho_k k_B T$$

$$\langle p_k \frac{\partial H}{\partial p_k} \rangle = \int \rho_k k_B T$$

$$\Rightarrow \langle H^{kin} \rangle = \frac{f}{2} k_B T \quad f \text{ Zahl der Freiheitsgrade}$$

aufpassen:  $\langle H^{kin} \rangle = \frac{1}{2} \langle \underbrace{\sum_{\alpha=1}^f q_{\alpha} \frac{\partial H^{pot}}{\partial q_{\alpha}}}_{\substack{\text{(negative) Kräfte} \\ \text{kinal}}} \rangle$


Sei nun speziell:

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

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

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

Anwendung:

- Molekül sehr gering. z.B. Z-atom's Molekül  


$\Rightarrow H$  hat Terme der Form  
 $\frac{1}{2} m \omega^2 (r - r_0)$

Gleichschwingung

- "Harmonische" Festkörper

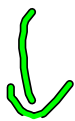
$N$  Atome, an Gitterplätze gebunden

$$H = \sum_{\alpha=1}^{3N} \left( \frac{p_{\alpha}^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega_{\alpha}^2 q_{\alpha}^2 \right)$$

Normalmoden

$\rightarrow N$  ungekoppelte Oszillatoren!

mittlere Energie (bei festen  $N, V, T$ )



$$E = \langle H^{\text{kin}} \rangle + \langle H^{\text{pot}} \rangle$$

$$= \frac{3}{2} N k_B T + \frac{3}{2} N k_B T \quad (f=3N)$$

$$= 3 N k_B T$$

→ Wärme Kapazität

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

Dulong-Petit-Gesetz

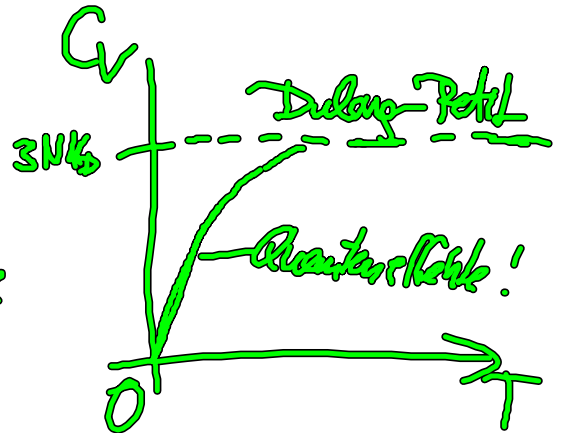
Beachte: Das ist eine Näherung!

• sehr hohe T:

H enthält eigentlich auch anharmonische Term,  
d.h. Beschreibung der Potentiale durch Parabel  
ist nicht mehr ausreichend

• sehr tiefe T:

Quanteneffekte, insbesondere  
elektron. Anteil

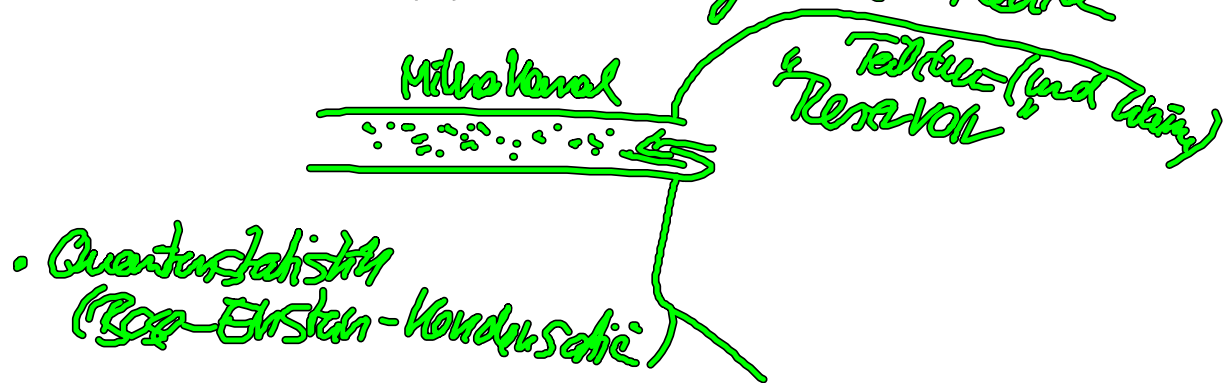


# I.M. Großkanonisches Ensemble

Mikrokanon.  $E, V, N$  konstant  
Kanonisch.  $T, V, N$  "

Wir beschreiben nun Ensemble mit  
variabler Teilchenzahl  $N$  ("offenes System")

Anwendungen: • wechselwirkende Flüssigkeit  
im Kontakt zu einer umgebenden Medien



Thermodyn. Behandlung:

Ausgangspunkt

$$F = F(T, V, N) \text{ Freie Energie}$$

Wir möchten  $N$  als unabhängige Variable "behalten".

definieren:

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

Legendre-Transformierte

$$\Rightarrow J = F - \mu N$$

Großkanonische  
Freie Energie  
(Potential)

Erinnere:  $dF = -SdT - PdV + \mu dN$

~~benutze~~ benutze

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

$$dJ = d(F - \mu N)$$

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

$$= -SdT - PdV + \mu dN - N d\mu - \mu dN$$

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

man stellt: • Die Variable von  $J$  sind  $T, V, \mu$

• Es gilt

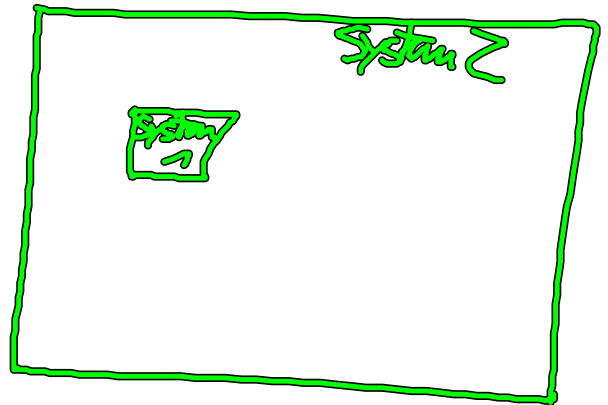
$$\frac{\partial J}{\partial T} \Big|_{V,\mu} = -S, \quad \frac{\partial J}{\partial V} \Big|_{T,\mu} = -P, \quad \frac{\partial J}{\partial \mu} = -N$$

Konstruktion des entsprechenden  
statistischen Ensembles

Vorgehensweise analog zum Kanon. Fall

• Betrachte 2 Systeme im Kontakt

• Wände des Systems 1  
sind durchlässig für  
Wärme und Teilchen!



Weitere Annahme:

Gesamtsystem isoliert:

$$\begin{aligned} V_1 + V_2 &= V = \text{const} & (N_1, N_2 \text{ const}) \\ N_1 + N_2 &= N = \text{const} \\ E &= \text{const} \quad \text{und} \quad E = E_1 + E_2 \end{aligned}$$

Wir wissen bereits:

Im Gleichgewicht gilt  $T_1 = T_2$

$$\mu_1 = \mu_2$$

mikrokanonische Verteilung für das Gesamtsystem

$$S_{MK}(T_1, T_2) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega(E, N, V)} & \text{für } E_1, N_1, V_1 \leq E_{\text{max}} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Reduzierte Verteilung für System 1 (für festes  $N_2$ )

$$g(\Gamma_1, N_1) = \frac{1}{h^3 k_2!} \int d\Gamma_2 \rho_{HK}(\Gamma_1, \Gamma_2)$$

Integrieren über Zustände.

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

$$N_2 = N - N_1$$

Um Schätzen.

$$g(\Gamma_1, N_1) = \frac{\Omega_2(E - H_1(\Gamma_1), N - N_1)}{\Omega(E, N, U)}$$

$$\text{mit } \Omega_2(E - H_1(\Gamma_1), N - N_1)$$

$$= \frac{1}{h^3 k_2!} \int_{\substack{E - H_2 \leq H_2 \leq E + \delta E + H_1 \\ N_2 = N - N_1}} d\Gamma_2$$

Nehme nun an:

System 2  $\gg$  System 1

$$\begin{aligned} \Rightarrow H_2 \gg H_1 &\Rightarrow E \gg H_1 \text{ für alle } \Gamma_2 \\ N_2 \gg N_1 &\Rightarrow N \gg N_1 \end{aligned}$$

→ Entwickle die Größe

$$\ln \Omega_2 (E - H_1, N - N_1)$$

$$\text{um } H_1 = 0, N_1 = 0$$

$$\ln \Omega_2 (E - H_1(\mu_1), N - N_1)$$

$$\approx \ln \Omega_2 (E, N) + \frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial E} \Big|_{H_1(\mu_1)} \quad (*)$$

$$+ \frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial N} \Big|_{N_1}$$

Vernachlässige höhere Terme, da, dass im Limit  $N \rightarrow \infty$  die höheren verschwinden.

benutze ..

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

Entropie des Systems?

$$= k_B^{-1} \frac{1}{T_2} = \frac{1}{k_B T} = \beta$$



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

Einsatz in  $\textcircled{1}$

Auflösung ~~et~~ nach  $\Omega_2$  ergibt:

$$\Omega_2(E - H_1(\Gamma_1), N - N_1) \quad \textcircled{**}$$

$$= e^{-\beta(H_1(\Gamma_1) - \mu N_1)}$$

$$\approx \underbrace{\Omega_2(E, N)} \cdot e$$

Vorfaktor, unabhängig von den mikroskop. Konfigurationen in System 1, d.h. unabhängig von  $\Gamma_1, N_1$ !

wir hatten:  $g(\Gamma_1, N_1) = \frac{\Omega_2(E - H_1(\Gamma_1), N - N_1)}{\Omega(E, N, \mu)}$

$$\textcircled{**} \approx \frac{\Omega_2(E, N)}{\Omega(E, N, \mu)} e^{-\beta(H_1(\Gamma_1) - \mu N_1)}$$

# Definition der großkanonischen Verteilung

(lasse im folgenden den Index "1" weg)

$$S_{GK}(\Gamma, N) = \frac{1}{Z_{GK}} e$$

großkanonisch

$$-\beta(H(\Gamma) - \mu N)$$

$\beta, \mu$ : <sup>Messe</sup> Temperatur, chem. Potential des Reservens

Vorfaller:

soll nicht mehr von  $\Gamma$  und auch nicht mehr von  $N$

abkürzen!

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

Summe über alle  
möglichen Teilchenzahl

$$\Gamma_N = \{r^3, p^3\}$$

bedeutet:

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

grandkanonische  
Zustandssumme

Hilfswerk:

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

$$e^{-\beta(H(\Gamma) - \mu N)}$$

Aus  $Z_{GK}$  läßt sich wieder die großkanon. Frei-  
energie definieren.

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

(analog:  
 $F = -k_B T \ln Z_G$   
kanonische Ensemble)

Konstanz mit der kreemodyn. Dehnrate:

$$J = F - \mu N \quad ??$$

Beachte dazu:

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

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

$$= \sum_N \int dE e^{\beta \mu N} e^{-\beta E} \underbrace{\frac{1}{h^{3N} N!} \int d\Gamma \delta(E - H(\Gamma))}_{\Omega(E, N)}$$

$$Z_{GN} = \sum_{N=0}^{\infty} \int dE e^{\beta \mu N} e^{-\beta E} \underbrace{e^{\frac{1}{h} S(E, N)}}_{\Omega(E, N)}$$

$\Omega$  wächst sehr schnell in  $E, N$   
 $e^{-\beta E}$  fällt exponentiell in  $E$

$e^{\beta \mu N}$  " expandiert mit  $N$

↳ da  $\mu$  physischer Wert negativ!

z.B. ideales Gas

$$\beta \mu = \ln \frac{p}{p^0} \ll 1$$

Die Teilchen im Integral

$$e^{\beta \mu N} e^{-\beta E} \Omega(E, U, N)$$

ist sehr schaufgepeakt bei  $E = \bar{E}$   
 $N = \bar{N}$

Im thermodyn. Limites können wir ~~das~~ das Integral  
ersetzen durch den Wert des Integranden am Maximum!

$$Z_{GH} \approx e^{\beta \mu \bar{N}} e^{-\beta \bar{E}} e^{\frac{1}{k_B} S(\bar{E}, \bar{N}, U)}$$

$$\Rightarrow J = -k_B T \ln Z_{GH}$$

$$\begin{aligned} & \approx \underbrace{E - TS(E, V, N)}_{F(T, V, N)} - \mu N \\ & = J(T, V, \mu) \end{aligned}$$

<sup>hier</sup>  
Gilt in Thermodyn.-Cases!