5. Stationärer statistischer Operator am Beispiel des großkanonischen Ensembles

5.1. Definition und Observable

Beobachtungsebene $G_1 = H$, $G_2 = N$

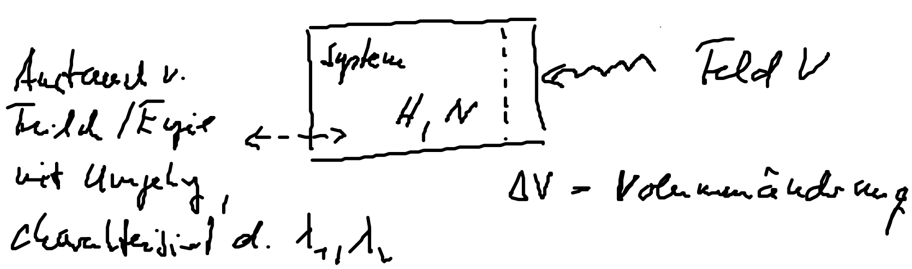
im Mittel werden damit Energie und Teilchenzahl festgelegt:

$$\bar{N} = \langle N \rangle , \quad E = \langle H \rangle$$

$$\langle \cdot \rangle \hat{=} sp(\rho_{gk} \cdot) \quad \text{mit} \quad \rho_{gk} = \frac{1}{Z_{gk}} e^{-\lambda_1 H - \lambda_2 N}$$

$$Z_{gk} = sp\left(e^{-\lambda_1 H - \lambda_2 N}\right)$$

externes Feld: $h_1 = V$ (Volumen) „gk" ≙ großkanonisch



Ensemble mit H, N als Beobachtungsebene heißt <u>großkanonisches Ensemble</u>

da Energie und Teilchenzahl d. Systems schwanken,
spricht man davon, daß Teilchen u. Energie mit der Umgebung ausge-

tauscht werden (offene Systeme)

formale Theorie jetzt anwenden:

Entropie, Zustandsgl., Bed. f. Lagrangeparameter

<u>Konvention!</u> $\lambda_1 = \beta = \frac{1}{kT}$ (später)

$\lambda_2 = -\beta\mu$

μ: chemisches Potential, T: Temperatur

<u>5.2. Entropie und zugehörige Variable</u>

$\overline{N}$, abgekürzt „$\overline{}$"
$\parallel$

$$S = S(\langle \zeta_\nu \rangle, h_\alpha) \Rightarrow S_{gk} = S_{gk}(E, N, V)$$

$$S = k \sum_\nu \lambda_\nu \langle \zeta_\nu \rangle + k \ln Z \Rightarrow S_{gk} = k\beta E - k\beta\mu N + k \ln Z_{gk}$$

- β, μ sind auch Funktionen von E, N, V!

$$\lambda_\nu \overset{!}{=} \lambda_\nu(\langle \zeta_\nu \rangle), \text{ siehe letzte VL}$$

- Volumen V ist in den Randbedingungen f. Kasten, der die Teilchen einsperrt, mitberücksichtigt (Energiewerte)

<u>5.3. Lagrangeparameter und physikal. Interpretation:</u>

chemisch Potential und Temperatur

verwenden: $N|n\rangle = N_n |n\rangle$

$\uparrow$ Teilchenzahl in Zustand $|n\rangle$

$H|n\rangle = E_n |n\rangle$

$\uparrow$ Energie in Zustand $|n\rangle$

damit Wahrscheinlichkeit System in $|n\rangle$ zu finden

$$\rho_{nn} = \langle n| R_{gk} |n\rangle = \langle n| \frac{e^{-\beta(H-\mu N)}}{Z_{gk}} |n\rangle$$

$$\rho_{nn} = \rho_n = \frac{1}{Z_{gk}} e^{-\beta(E_n - \mu N_n)}$$ großkanonisch Verteilg.

(a) - β ist offensichtlich ein inverse Energie
später wird gezeigt, daß $\beta = \frac{1}{kT} \hat{=}$ typische thermische Energie die aus Umgebg. im System aufgenommen wird

- bestimmt, wie stark ein Zustand besetzt

$\beta^{-1} \uparrow \curvearrowright \rho_n \uparrow$

(b) - μ ist die Energie die man benötigt um ein Teilchen $\Delta N_n = 1$ zu dem System hinzuzufügen unter der Bedingung ρ_n = konstant

Exponent: $\varepsilon_n - \mu N_n \underset{\substack{\uparrow \\ +1 \text{ Teilchen}}}{=} \varepsilon_n + \underline{\underline{\mu}} - \mu(N_n+1)$

- μ wird chemisches Potential genannt, da es ursprünglich f. chemische Reaktion (Teilchenzahländerg.!) eingeführt wurde

c) Auswertg. d. Lagrangeparametergleichg.

$$\frac{\partial S}{\partial \langle g_\nu \rangle} = k\lambda_\nu \quad , \quad \text{für } \lambda_1 = \beta, \quad \lambda_2 = -\mu\beta \text{ bedeuten:}$$

$$\Rightarrow \quad \boxed{\underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,V}}_{\text{hinschreib. d. Variable die Konstant bleiben bei differenziere}} = k\beta = \frac{1}{T} \quad , \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V} = -k\beta\mu = -\frac{\mu}{T}}$$

kann man lesen als Definition von Temperatur und chem. Potential insbesondere diese beiden Gleichg. ist Brücke von mikroskop. Physik zu makroskop. Physik $\quad p_n(\varepsilon_n, N_n) \Longrightarrow T$

5.4. Zustandsgleichung und Interpretation d. verallgemeinert. Kraft

Zustandsgleichg.: $\frac{\partial S}{\partial h_\alpha} = k \sum_\nu \lambda_\nu M_{\nu,\alpha}$, $M_{\nu,\alpha} = - \left\langle \frac{\partial G_\nu}{\partial h_\alpha} \right\rangle$

$$\boxed{\Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N} = -k \underbrace{\left(\beta \left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle - \mu\beta \left\langle \frac{\partial N}{\partial V} \right\rangle \right)}_{\text{Interpretation ?}}}$$

$\frac{\partial S}{\partial V}$ brauchen um Kraft zu verstehen

$$S = k\beta E - k\beta\mu N + k \ln\left(Z_{gk}(\beta,\mu,V)\right)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N} = \left| \frac{\partial}{\partial V} x = x' \right| = k\beta' E - k(\beta\mu)' N + k\left(\ln Z_{gk}\right)'$$

$$(\ln Z_{gk})' = \frac{1}{Z_{gk}} \cdot \left(\sum_n e^{-\beta(\varepsilon_n - \mu N_n)} \right)'$$

$$= \frac{1}{Z_{gk}} \sum_n \left(-\beta' \varepsilon_n - \beta \varepsilon_n' + (\beta\mu)' N_n \right) e^{-\beta(\varepsilon_n - \mu N_n)}$$

$\uparrow$

$(\varepsilon_n = \varepsilon_n(V) \to$ später$)$

$$= -\beta' E - \frac{\beta}{Z_{gk}} \sum_n \varepsilon_n' e^{-\beta(\varepsilon_n - \mu N_n)} + (\beta\mu)' N$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N} = -k\frac{\beta}{Z_g}\sum_n \varepsilon_n' \, e^{-\beta(\varepsilon_n-\mu N_n)}$$

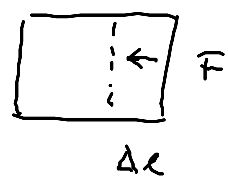
$$\equiv k\beta p$$

p Def. d. Druckes, $\quad p = -\frac{1}{Z_{gk}}\sum_n \varepsilon_n' \, e^{-\beta(\varepsilon_n-\mu N_n)}$

Warum ist das sinnvoll p - Druck zu nennen

ist offensichtlich Mittel über $\partial_V \varepsilon_n$

Mechanik: $\Delta E = F \cdot \Delta l \quad$ E-Änderg. f. Kraft bei Δl Änderg. auf Fläche A



Volumänderg. $\Delta V = A \cdot \Delta l$

$\rightsquigarrow \quad \frac{\Delta E}{\Delta V} = \frac{F}{A} = $ Druck

$\rightsquigarrow \quad \frac{\partial E}{\partial V} = $ Maß f. Druck

Beispiel: Teilchen im ∞ hohen Kasten

$$\varepsilon_n = \frac{\hbar^2\pi^2 n^2}{2mL^2} \Rightarrow \varepsilon_n = \varepsilon_n(V) = \frac{\hbar^2\pi^2 n^2}{2m\,(L^3)^{2/3}} \sim \frac{1}{V^{2/3}}$$

L : Kastenlänge , $V = L^3$

$$\frac{\partial E_n}{\partial V} = -\frac{2}{3} \frac{\hbar^2 \pi n^2}{2m V^{5/3}} = -\frac{2}{3} \frac{E_n}{V}$$

$\Downarrow$ Druckdefinition : $p = -\left(-\frac{2}{3V}\right) \cdot E$

$$pV = \frac{2}{3} E$$

Exp. physik : $E = \frac{3}{2} NkT$ ideales Gas

$$pV = NkT$$

Damit schließt die Druckdef. direkt a Exp.physik an.

5.5. Grundgleichungen d. großkanonischen Ensembles, definiert über Entropie

Temp. def : $\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N}$

μ-def : $\mu = -T\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{V,E}$

Zustandsgl. $p = kT \frac{\partial}{\partial V}\left(\ln Z_{gk}\right)_{N,E}$

diese Gl. sind f. stationäre Zustände oder als AB f. Dynamik

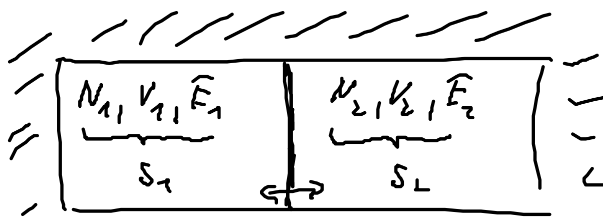
komplett auf beliebige System anwendbar,

entscheidend ist, daß Z_{gk}, bzw S bekannt wird

$$Z_{gk} = sp\left(e^{-\beta(H-\mu N)}\right).$$

5.6. Die Bedeutung d. partielle Ableitg. d. Entropie, nullter Hauptsatz, und die Temperatur

seh 2 Teilsystem an und studiere die Eigenschaften $\left(\frac{\partial S}{\partial E}, \frac{\partial S}{\partial V}, \frac{\partial S}{\partial N}\right)$



isolierte Gesamtsystem

$$V = V_1 + V_2, \quad E = E_1 + E_2, \quad N = N_1 + N_2$$

$$\frac{dV}{dt} = 0 \qquad \frac{dE}{dt} = 0 \qquad \frac{dN}{dt} = 0$$

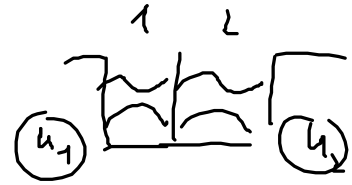
$$dV = 0 \qquad dE = 0 \qquad dN = 0$$

$$\downarrow\ dV_1 = -dV_2 \qquad dE_1 = -dE_2 \qquad dN_1 = -dN_2$$

Entropie: $S \sim sp(\rho \ln \rho)$ $\quad \rho$: statistischer Operator d. Gesamtsystems

$\rho = \rho_1 \rho_2$ Produkt d. Teilsysteme

= unabhängige Entwicklung,
Grenzfläche soll nicht dominieren i.V. zu den Volumeneffekten



$$\sum_{u} \to \sum_{u_1} \sum_{u_2}$$

$$\downarrow \quad S \sim \mathrm{sp}\left(\rho_1 \rho_2 \ln(\rho_1 \rho_2)\right)$$

$$= \mathrm{sp}\left(\rho_1 \rho_2 \left(\ln \rho_1 + \ln \rho_2\right)\right)$$

$$= \mathrm{sp}_1\, \mathrm{sp}_2 \left(\rho_1\, \rho_2 \left(\ln \rho_1 + \ln \rho_2\right)\right)$$

gibt 1 f. 1. Summand

$$= \mathrm{sp}_1\left(\rho_1 \ln \rho_1\right) + \mathrm{sp}_2\left(\rho_2 \ln \rho_2\right)$$

$$\boxed{S = S_1 + S_2}$$

wissen: $S_1 = S_1(E_1, N_1, V_1)$

$S_2 = S_2(E_2, N_2, V_2)$

$$\left.\begin{aligned} dS_1 &= \frac{\partial S_1}{\partial E_1} dE_1 + \frac{\partial S_1}{\partial N_1} dN_1 + \frac{\partial S_1}{\partial V_1} dV_1 \\ dS_2 &= \frac{\partial S_2}{\partial E_2} dE_2 + \frac{\partial S_2}{\partial N_2} dN_2 + \frac{\partial S_2}{\partial V_2} dV_2 \end{aligned}\right\} \ast$$

da stationär System vorliegt $\frac{dS}{dt} = 0$

$$dS = 0 \rightarrow \underbrace{dS_1 = -dS_2}_{*\ \text{einsetzen}}$$

$$\frac{\partial S_1}{\partial E_1} dE_1 + \frac{\partial S_1}{\partial N_1} dN_1 + \frac{\partial S_1}{\partial V_1} dV_1 = -\left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2} \underset{-dE_1}{\underset{\parallel}{dE_2}} + \frac{\partial S_2}{\partial N_2} \underset{-dN_1}{\underset{\parallel}{dN_2}} + \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \underset{-dV_1}{\underset{\parallel}{dV_2}}\right)$$

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} - \frac{\partial S_2}{\partial E_2}\right) dE_1 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1} - \frac{\partial S_2}{\partial N_2}\right) dN_1 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} - \frac{\partial S_2}{\partial V_2}\right) dV_1 = 0$$

E_1, V_1, N_1 sind unabhängig

$$\Rightarrow \frac{\partial S_1}{\partial E_1} = \frac{\partial S_2}{\partial E_2}, \quad \frac{\partial S_1}{\partial N_1} = \frac{\partial S_2}{\partial N_2}, \quad \frac{\partial S_1}{\partial V_1} = \frac{\partial S_2}{\partial V_2}$$

Offensichtlich gibt es 3 Eigenschaften die in beiden Systemen gleich sind, wenn Kontakt hergestellt wird. Und lange gewartet wird.

Diese Eigenschaften sind:

„inverse Temperatur“ $T^{-1} = \left(\frac{\partial S_{gk}}{\partial E}\right)_{V,N}$

„chemisches Potential $/T$“ $-\frac{\mu}{T} = \left(\frac{\partial S_{gk}}{\partial N}\right)_{V,E}$

„Druck $/T$“ $\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S_{gk}}{\partial V}\right)_{N,E} = k\,\partial_V \ln(Z_{gk})$

Bemerkungen:

a) Brücke v. mikroskop. Info über S, Z $(|n\rangle, E_n, N_n)$ zu makroskopisch meßbaren Größen (T, μ, p)

b) 1. Gleichg $\hat{=}$ Temperaturdefinition

c) 2. Gleichg. $\hat{=}$ kalorische Zustandsgleichg. $E = E(T, V, N)$ ↔ μ

d) 3. Gleichg $\hat{=}$ thermische Zustandsgleichg. $p = p(T, V, N)$

ideal Gas: $E = \frac{3}{2} N k T$

$p = \frac{N}{V} k T$

e) Nullter Hauptsatz:

Es existieren skalare Größen T, p, μ zur Systembeschreibung.

Bei Kontakt zweier Systeme nehmen diese dieselben Werte an.