

5. Stationärer statistischer Operator am Beispiel des großkanonischen Ensembles

5.1. Definition und Observable

Beobachtungsebene $\mathcal{G}_1 = \mathcal{H}$, $\mathcal{G}_2 = \mathcal{N}$

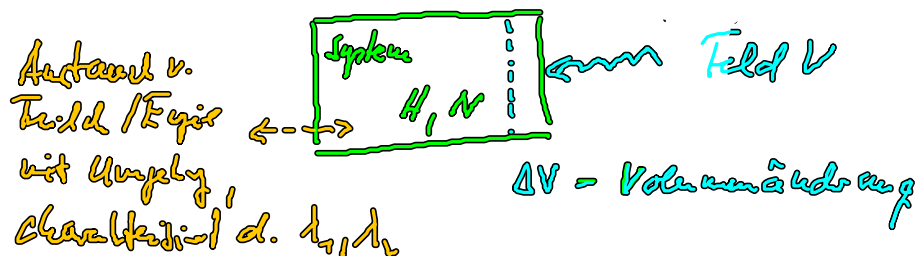
im Mittel werden damit Energie und Teilchenzahl festgelegt:

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

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

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

externes Feld: $g_1 = V$ (Volumen) „ g^k “ $\hat{=}$ großkanonisch



Ensemble mit H, N als Beobachtungsebene heißt großkanonisches Ensemble

da Energie und Teilchenzahl d. System schwächer, spricht man davon, dass Teilchen u. Energie mit der Umgebung ausgetauscht werden.

tauscht werden (offenes System)

früher Theorie jetzt erweitert:

Entropie, Zustandsgr., f. f. Lagrangeparameter

Konvention: $\lambda_1 = \beta = \frac{1}{kT}$ (später)

$$\lambda_2 = -\beta\mu$$

μ : chemisch Potential, T : Temperatur

5.2. Entropie und zugehörige Variable \bar{N} , abgeleitet " "

$$S = S(\langle f_r \rangle, k_z) \Rightarrow S_{gr} = S_{gr}(E, N, V)$$

$$S = k \sum_v \lambda_v \langle f_r \rangle + k k_z z \Rightarrow S_{gr} = k \beta E - k \beta \mu N + k k_z z_{gr}$$

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

$$\lambda_v \stackrel{!}{=} \lambda_v(\langle f_r \rangle), \text{ siehe Alt VL}$$

- Volumen V ist in Randbedingg. f. Kasten das die Teilchen einpersort mitberücksichtigt (Energieinh.)

5.3. Lagrangeparameter und physikal. Interpretation:

chemisch Pot. und Temperatur

bedeutet: $N|u\rangle = N_u|u\rangle$
↑
Teilzahl im Zustand $|u\rangle$

$$H|u\rangle = \epsilon_u|u\rangle$$

↑
Energie im Zustand $|u\rangle$

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

$$p_{uK} = \langle u | \rho_{gK} | u \rangle = \langle u | \frac{e^{-\beta(H - \mu N)}}{Z_{gK}} | u \rangle$$

$$p_{uK} = p_u = \frac{1}{Z_{gK}} e^{-\beta(\epsilon_u - \mu N_u)} \quad \text{großkanonisch verteilg.}$$

(a) - β ist offensichtlich ein inverser Energie

später wird gezeigt, daß $\beta = \frac{1}{kT} \hat{=}$ typische thermische Energie die aus Umgeb. in System aufgenommen wird

- bekannt, wie stark ein Zustand besetzt

$$\beta^{-1} \uparrow \leadsto p_u \uparrow$$

(b) - μ ist die Energie die man benötigt um ein Teilchen $\Delta N_u = 1$ zu dem System hinzuzufügen unter der Bedingung $p_u = \text{konst}$

$$\text{Exponent: } \epsilon_n - \mu N_n = \epsilon_n + \mu - \mu(N_n + 1)$$

↑
+ 1 Teilchen

- μ wird chemisches Potential genannt, da es Ursprung ist f. chemische Reaktion (Teilchenzahländerung!)
eingeführt wurde

c) Antwort d. Lagrange-Multiplikatoren.

$$\frac{\partial S}{\partial \langle g_n \rangle} = k \lambda_n, \quad \text{f. } \lambda_1 = \beta, \quad \lambda_2 = -\beta \mu \text{ berechnen:}$$

$$\downarrow \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N,V} = k\beta = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V} = -k\beta\mu = -\frac{\mu}{T}$$

↳ Hinweis d. Quelle der Konstanten bei differenzieren

kann man lesen als Definitio. von Temp. und chem. Potential
insoweit die sich fließt. ist Brück von mikroscop. Physik zu
makroscop. Physik $\mu(\epsilon_n, N_n) \Rightarrow T$

5.4. Zustandsgleichung und Interpretation d. oszill. gemittelten Kraft

Zustandsgleichung: $\frac{\partial S}{\partial h_\alpha} = k \sum_v \lambda_v M_{v,\alpha}, M_{v,\alpha} = \left\langle \frac{\partial S_v}{\partial h_\alpha} \right\rangle$

$$\frac{\partial S}{\partial V} \Big|_{E, N} = -k \left(\beta \left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle - \mu \beta \left\langle \frac{\partial N}{\partial V} \right\rangle \right)$$

Interpretation?

$\frac{\partial S}{\partial V}$ berechnen um $k_B T$ zu erhalten

$$S = k \beta E - k \beta \mu N + k \ln(\mathcal{Z}_{gk}(\beta \mu, V))$$

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

$$(\ln \mathcal{Z}_{gk})' = \frac{1}{\mathcal{Z}_{gk}} \cdot \left(\sum_n e^{-\beta(E_n - \mu N_n)} \right)'$$

$$= \frac{1}{\mathcal{Z}_{gk}} \sum_n (-\beta' E_n - \beta \epsilon_n' + (\beta \mu)' N_n) e^{-\beta(E_n - \mu N_n)}$$

↑
($\epsilon_n = E_n(V) \rightarrow$ spalte)

$$= -\beta' E - \beta \sum_n \epsilon_n' e^{-\beta(E_n - \mu N_n)} + (\beta \mu)' N$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E, N} = -k_B \frac{\sum \epsilon_n e^{-\beta(\epsilon_n - \mu N)}}{Z_g}$$

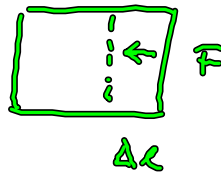
$$\equiv k_B P$$

P Def. d. Drucks, $P = - \frac{1}{Z_g} \sum \epsilon_n e^{-\beta(\epsilon_n - \mu N)}$

Warum ist das Sinnvoll P - Druck zu nennen

ist offensichtlich nicht über $\partial_V E$

Mechanik: $\Delta E = F \cdot \Delta x$ F -Ändg. f. Kraft bei Δx Ändg. auf Fläche A



Volumenändg. $\Delta V = A \cdot \Delta x$

$$\downarrow \frac{\Delta E}{\Delta V} = \frac{F}{A} = \text{Druck}$$

$$\downarrow \frac{\partial E}{\partial V} = \text{Kap f. Druck}$$

Beispiel: Teilchen in 3D Kasten

$$\epsilon_n = \frac{\hbar^2 \pi^2 k^2}{2m L^2} \Rightarrow \epsilon_n = \epsilon_n(V) = \frac{\hbar^2 \pi^2 k^2}{2m (L^3)^{2/3}} \sim \frac{1}{V^{2/3}}$$

$$L: \text{Kantenlänge}, \quad V = L^3$$

$$\frac{\partial E_k}{\partial V} = \frac{-\frac{2}{3} \frac{h^2 \pi^2 k^2}{2m} V^{-5/3}}{3} = -\frac{2}{3} \frac{E_k}{V}$$

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

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

Exp. physik: $E = \frac{3}{2} NkT$ ideal gas

$$pV = NkT$$

Damit schließt die Druck def. direkt a. Exp physik an.

5.5. Grundgleichung d. großkanon. Ensembles,
definiert über Entropie

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

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

$$\text{Zustandgl. } p = kT \frac{\partial}{\partial V} (\ln Z_{\mu})_{N, E}$$

dieses fl. sind f. stationäre Zustände oder als AB f. Dynamik

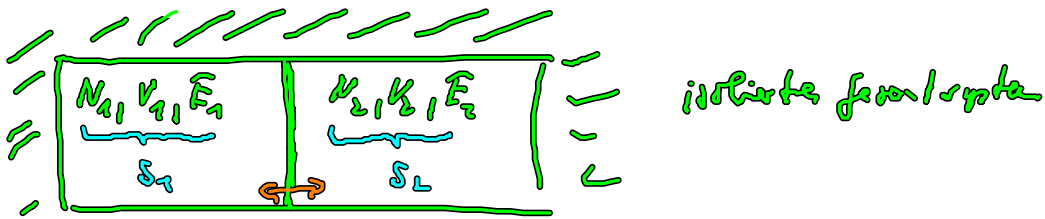
konfig. auf beliebig System angewandt,

entscheidet ist, daß Z_{gk} , bzw S bestimmt wird

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

5.6. Die Bedeutung d. partiellen Ableitg. d. Entropie,
unter Hauptregeln und die Temperatur

setz 2 Teilsystem an und studieren der Eigenschaften $\left(\frac{\partial S}{\partial E}, \frac{\partial S}{\partial U}, \frac{\partial S}{\partial N} \right)$



$$U = U_1 + U_2, \quad E = E_1 + E_2, \quad N = N_1 + N_2$$

$$\frac{dU}{dt} = 0 \quad \frac{dE}{dt} = 0 \quad \frac{dN}{dt} = 0$$

$$dU = 0 \quad dE = 0 \quad dN = 0$$

$$\downarrow dU_1 = -dU_2 \quad dE_1 = -dE_2 \quad dN_1 = -dN_2$$

Entropie: $S \sim \text{sp}(\rho \ln \rho)$ ρ : statist. Operator d. Gesamtsystems

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

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

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

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

E_1, V_1, N_1 sind unabhängig

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

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

Diese Eigenschaften sind:

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

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

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

Bemerkungen:

a) Brücke v. mikroskop. Info über S, Z (U, μ, N)
zu makroskopisch messbaren Größen (T, μ, P)

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

c) 2. Gldg. $\hat{=}$ kalorische Zustandsgldg. $E = E(T, V, N)$

d) 3. Gldg. $\hat{=}$ thermisch Zustandsgldg. $p = p(T, V, N)$

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

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

e) Nulltes Hauptsatz:

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

Bei Kontakt zweier Systemen nehmen diese dieselben Werte an.