

Wk: $\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle \sim C_V$ Wärmekapazität bei konstantem Volumen

$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \sim N$

$$\frac{\sqrt{\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle}}{\langle E \rangle} \sim \frac{\sqrt{N}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}}$$

Freie Energie und Thermodynamische Länge

Def. in der statistischen Physik:

$$F = -k_B T \ln Z_N$$

andereits: $F = E - TS$
(thermodynamisch)

Frage:
Wie passt das zusammen?

$$Z_N = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\Gamma e^{-\beta H(\Gamma)} \quad \text{umformuliere}$$

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

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

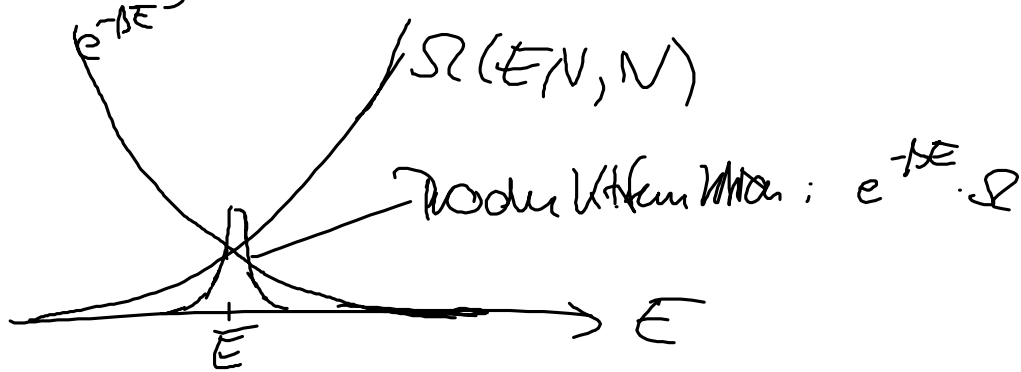
$\Omega(E, V, N)$
Zahl der Zustände zur Energie E

$$S = k_B \ln \Omega$$

Zahl der Zustände mit Temperatur T und Energie E

$$Z_N = \int dE e^{-\beta E} e^{+k_B^{-1} S(E, N, N)}$$

betrachte Integranden als Funktion von E



beachte: Ω wächst extrem schnell mit E an
z.B. ideales Gas $\Omega \sim E^{3N/2}$

Idee: Für große Systeme ist die Produktfunktion
scharf "gepeakt" bei einem Wert \bar{E}

\Leftrightarrow Maximum der
Produktfunktion

\Leftrightarrow Maximum des
Exponenten
 $-\beta E + k_B^{-1} S$

Unter solchen Bedingungen (scharfer Peak

\Leftrightarrow großes N)

Kann man das Integral $Z_N = \int dE e^{-\beta E + k_B^{-1} S}$
durch den Wert am Maximum ersetzen!

\rightarrow Sattelpunktmethode!

Zunächst gibt für die Lage des Maximums.

$$\frac{\partial}{\partial E} (-\beta E + k_B^{-1} S) \Big|_{\bar{E}} \stackrel{!}{=} 0$$

$$-\beta + k_B^{-1} \frac{\partial S}{\partial E} \Big|_{\bar{E}} = 0 \Rightarrow \frac{\partial S}{\partial E} \Big|_{\bar{E}} = \frac{1}{T}$$

Interpretation: Diejenige Temperatur, die sich mit dem Mittelwert bei der Energie \bar{E} ergibt, entspricht der vorgegebenen Temperatur.

Sattelpunktsnäherung:

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

Freie Energie: $F = -k_B T \ln Z_N$

$$\approx \bar{E} - TS(\bar{E}, V, N)$$

entspricht genau der Definition in der Thermodynamik!

noch etwas genauer:

$$Z_N = \int dE e^{-\beta E} e^{k_B^{-1} S(E, V, N)}$$

Entwickle Exponenten um das Maximum \bar{E}

$$-\frac{1}{k_B} \left(\frac{E}{T} - S \right) = -\frac{1}{k_B} \left(\frac{\bar{E}}{T} - S(\bar{E}, V, N) \right) \quad \text{2. Ordnung}$$

$$+ (E - \bar{E}) \frac{\partial}{\partial E} \left(-\frac{1}{k_B} \left(\frac{E}{T} - S \right) \right) \Big|_{E = \bar{E}} \quad \text{1-te Ordnung}$$

da Entwicklung um Maximum

$$+ \frac{1}{2} (E - \bar{E})^2 \frac{\partial^2}{\partial E^2} \left(-\frac{1}{k_B} \left(\frac{E}{T} - S \right) \right) \Big|_{E = \bar{E}} \quad \text{2. Ordnung}$$

$$+ \mathcal{O}((E - \bar{E})^3) \quad \frac{1}{k_B} \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \Big|_{E = \bar{E}}$$

vernachlässige Terme ab der 3. Ordnung

$$\Rightarrow -\frac{1}{k_B} \left(\frac{E}{T} - S \right) \approx -\frac{1}{k_B} \left(\frac{\bar{E}}{T} - S(\bar{E}, U, N) \right) + \frac{1}{2} (E - \bar{E})^2 \frac{1}{k_B} \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \Big|_{E = \bar{E}}$$

beachte:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \Big|_{E = \bar{E}} = \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{1}{T} \right) \Big|_{E = \bar{E}} = -\frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial E} \Big|_{E = \bar{E}}$$

$$= -\frac{1}{T^2} \frac{1}{C_V} \quad \leftarrow \text{Wärmekapazität}$$

einsetzen in den Ausdruck für den Exponenten in Z_H

$$\Rightarrow -\frac{1}{k_B} \left(\frac{E}{T} - S \right) \approx -\frac{1}{k_B} \left(\frac{\bar{E}}{T} - S(\bar{E}, U, N) \right) - \frac{1}{2k_B T^2 C_V} (E - \bar{E})^2$$

Einsetzen in Ausdruck für Z_N

$$Z_N \approx \int dE e^{-\frac{1}{k_B} (\bar{E}_T - S(\bar{E}, V, N))} e^{-\frac{1}{2k_B T^2 C_V} (E - \bar{E})^2}$$

$$\approx e^{-\frac{1}{k_B} (\bar{E}_T - S)} \int dE e^{-\frac{1}{2k_B T^2 C_V} (E - \bar{E})^2}$$

Gaußintegral!

$$\sqrt{2\pi k_B T^2 C_V}$$

Freie Energie

$$F = -k_B T \ln Z_N$$

$$\approx \bar{E} - T S(\bar{E}, V, N) - k_B T \ln \sqrt{2\pi k_B T^2 C_V}$$

$\nearrow \sim N$ $\nwarrow \sim N$ $\underbrace{\ln N}$

Thermodynamische Limes:

Da die logarithmische Term ^{nur} wie $\ln N$ mit der Teilchenzahl wächst, während \bar{E} und S extensiv sind, folgt

$$F = \bar{E} - T S(\bar{E}, V, N)$$

\uparrow
 $N \rightarrow \infty$

I.5. Großkanonisches Ensemble

→ heißt System, das mit der Umgebung ("Reservoir") sowohl Wärme als auch Teilchen (Materie) austauschen können!

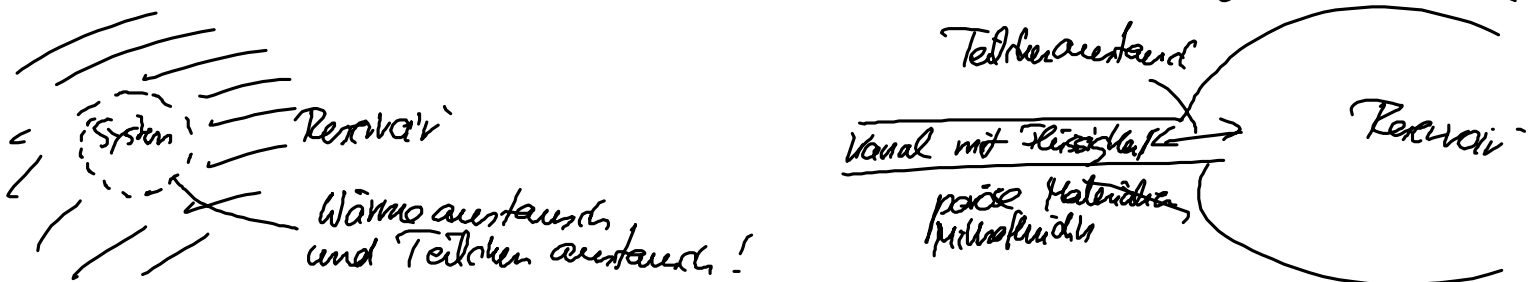
Es ergibt sich (aus dem Maximum-Entropieprinzip)

$$\left. \begin{aligned} \Rightarrow T_{\text{System}} &= T_{\text{Reservoir}} = T \\ \mu_{\text{System}} &= \mu_{\text{Reservoir}} = \mu \end{aligned} \right\} \text{ "Gleichgewichtsbedingungen"}$$

Chem. Potential

→ Das eigentliche System hat konstante Temperatur, konstantes Volumen, konstantes chem. Potential

→ Energie und die Teilchenzahl N sind stetig variabel!



Größenverteilung:

Herleiten z.B., durch Maximierung der allgemeinen Entropie $\tilde{S} = -k_B \int d\Gamma g(\Gamma) \ln g(\Gamma)$

unter den Nebenbedingungen $\langle E \rangle = \int d\Gamma g(\Gamma) H(\Gamma) = \text{const}$

$$\langle N \rangle = \int d\Gamma g(\Gamma) \sum_{i=1}^N = \text{const}$$

Wird unter Kanonikität!

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

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

Z_{GH} : großkanonische Zustandssumme:

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

Mittelwert

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

Mittelwert und Fluktuationen.

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

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

$$= k_B T \frac{\partial \ln Z_{GH}}{\partial \mu}$$

völlig analog zur
Beziehung $\langle E \rangle = - \frac{\partial \ln Z_{GH}}{\partial \beta}$

$$(\Delta N)^2 = \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle$$

$$= \dots = (k_B T)^2 \frac{\partial^2 \ln Z_G}{\partial \mu^2}$$

$$= k_B T \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu}$$

$$\text{analog } \langle \Delta E \rangle^2 = - \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta}$$

in kanonisches Ensemble

Relative Schwankung:

$$\frac{\sqrt{\langle \Delta N \rangle^2}}{\langle N \rangle} = \frac{\sqrt{k_B T \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu}}}{\langle N \rangle} \sim \frac{\sqrt{\langle N \rangle}}{\langle N \rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{\langle N \rangle}}$$

Zugehörige Suszeptibilität:

$$\text{man findet: } \frac{\langle \Delta N \rangle^2}{\langle N \rangle} = \frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle}$$

$$= \frac{k_B T}{v} \chi_T$$

$v = \frac{V}{N}$ spezifisches Volumen

χ_T isotherme Kompressibilität

Anschluss an die Thermodynamik:

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

↳ großkanon. Potential

Thermodyn: $J = F - \mu N$
 $= E - TS - \mu N$

I.6. Zustandssumme realer Flüssigkeit

Flüssigkeiten: Systeme aus wechselwirkenden, mobilen Teilchen

$$H(\Gamma) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + H^{ww}(\underline{N})$$

$\underline{N} = N_1, \dots, N_n$
 intermolekulare Wechselwirkung

Kanon. Zustandssumme:

$$Z_N = \frac{1}{h^{3N} N!} \int dp_1 \dots dp_N \int dr_1 \dots dr_N e^{-\beta H} = \frac{1}{\lambda^{3N} N!} \int dr_1 \dots dr_N e^{-\beta H^{ww}}$$

(Impulsintegration kann abgespalten werden)

Klass. Systeme: $\lambda^3 \ll 1$

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

analog: Großkanon. Zustandssumme:

$$Z_{GK} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\beta \mu N}}{h^{3N} N!} \int dp_1 \dots dp_N \int dr_1 \dots dr_N e^{-\beta H}$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} \frac{1}{\lambda^{3N} N!} \underbrace{\int dr_1 \dots dr_N e^{-\beta H^{ww}}}_{Q_N}$$

Q_N

$$= \sum_{N=0}^{\infty} \approx \sum_{N=0}^N \frac{Q_N}{\lambda^{3N} N!}$$

Konfigurationsintegral

mit $\tilde{z} = e^{\beta\mu}$ "Fugazität"

(Zusatz: im idealen Gas gilt: ~~$\ln g = \beta\mu = \ln \tilde{z}$~~ $\ln(g \lambda^3) = \beta\mu$)

Reale Flüssigkeit:

$$Q_N \neq Q_N^{\text{ideal}} = \int_{-1}^1 \dots \int_{-1}^1 1 = V^N$$

Auswertung der Zustandssumme

Einfachster Fall

- nur 2-Teilchen-Wechselwirkungen
- rein abstandsabhängige "

$$\text{d.h. } H^{\text{We}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N u(r_{ij})$$

Pairpotential
 $r_{ij} = |r_i - r_j|$