

Wh. Gleichverteilungssatz

$$\langle q_\alpha \frac{\partial H}{\partial q_\alpha} \rangle = \int_{\alpha\beta} v_{\beta T}$$

$$\langle p_\alpha \frac{\partial H}{\partial p_\alpha} \rangle = \int_{\alpha\beta} v_{\beta T}$$

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

aufgrund: $\langle H^{kin} \rangle = \frac{1}{2} \langle \sum_{\alpha=1}^{3N} q_\alpha \frac{\partial H^{pot}}{\partial q_\alpha} \rangle$

(negative) Kräfte

kinial

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 groß. z.B. Z-atomiges Molekül

o m m m o
Feder

$\Rightarrow H$ hat Terme der Form

$$\frac{m}{2} \omega^2 (R - R_0)^2$$

Gleichwichts-
distanz

- "Harmonischer" Festkörper

N Atome, an Gitterplätze gebunden

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

Normalkoordinaten

$\rightarrow N$ ungekoppelte Oszillatoren!

mittlere Energie (bei festem N, V, T)

\downarrow

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

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

$$= 3 N k_B T$$

⇒ Wärme Kapazität

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

Dulong-Petit-Gesetz

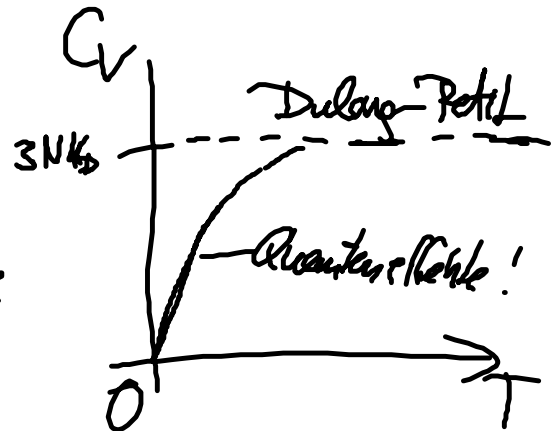
Beachte: Das ist eine Näherung!

• 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

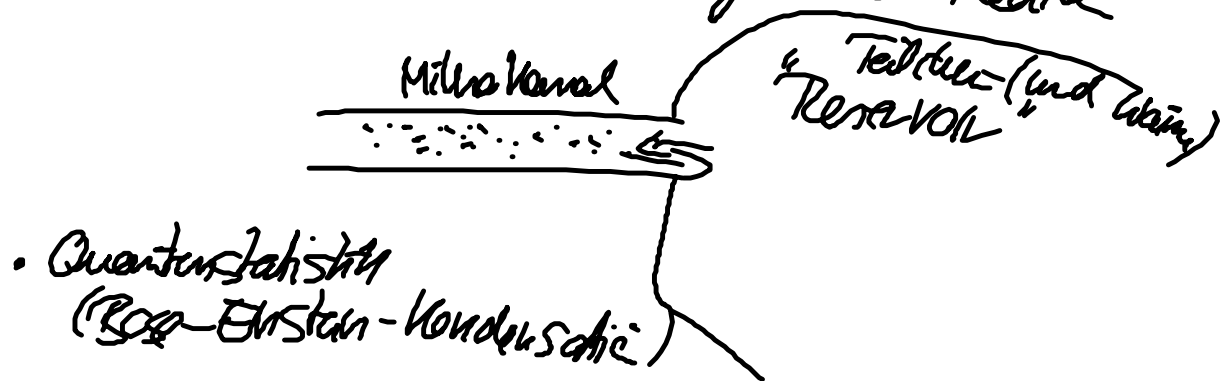


II.11. Großkanonisches Ensemble

mikrokanon.: E, V, N Konstant
kanonisch: T, V, N "

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

Anwendungen: • wechselwirkende Flüssigkeit
im Kontakt zu einem umgebende Medium



Thermodyn. Behandlung:

Ausgangspunkt

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

Wir möchten N als unabhängige Variable "lösen".

definieren:

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

Legendre-Transformation:

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

Großkanonische
freie Energie
(Potential)

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

~~benutze~~ benutze

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

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

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

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

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

man sieht: • Die Variablen von J sind T, V, μ
• Es gilt

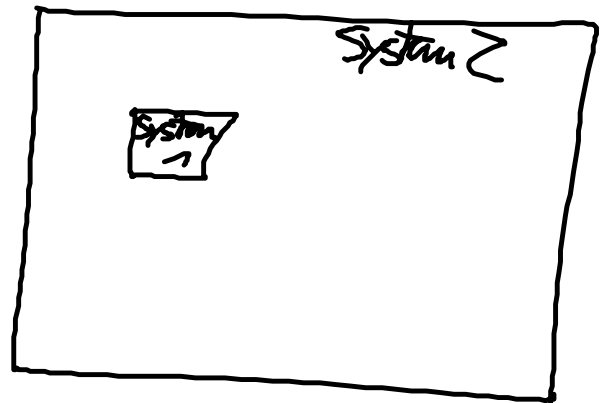
$$\frac{\partial J}{\partial T} \Big|_{V,\mu} = -S, \quad \frac{\partial J}{\partial V} \Big|_{T,\mu} = -P, \quad \frac{\partial J}{\partial \mu} = -N$$

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:

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

Wir wissen bereits:

Im Gleichgewicht gilt $T_1 = T_2$

$$\mu_1 = \mu_2$$

mikrokanonische Verteilung für das Gesamtsystem

$$\Omega_{\text{MK}}(T_1, T_2) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega(E, N, V)} & \text{für } E \leq E_1 + E_2 \leq E + \Delta E \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Reduzierte Verteilung für System 1 (für festes N_1)

$$g(\Gamma_1, N_1) = \frac{1}{h_1^{3N_2} N_2!} \int d\Gamma_2 \rho_{MK}(\Gamma_1, \Gamma_2)$$

Integrieren über Zustände.

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

$$N_2 = N - N_1$$

um schreiben:

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

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

$$= \frac{1}{h_1^{3N_2} N_2!} \int_{\substack{E - H_1 \leq H_2 \leq E + \delta E - H_1 \\ N_2 = N - N_1}} d\Gamma_2$$

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

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

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

$$\ln \Omega_2 (E - H_1(\rho_1), N - N_1)$$

$$\approx \ln \Omega_2 (E, N) + \frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial E} \Big|_{H_1=0} H_1(\rho_1)$$

$$+ \frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial N} \Big|_{N_1=0} N_1$$

Vernachlässige höhere Terme, da, durch im Limit $N \rightarrow \infty$ obere verschwinden.

benutze ..

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

Entropie des Systems?

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

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

Einsetzen in \textcircled{P}

Auflösung ~~de~~ nach Ω_2 ergibt:

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

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

$$\approx \underbrace{\Omega_2(E, N)} \cdot e^{-\beta(H_1(\Gamma_1) - \mu N_1)}$$

Vorfaktor, unabhängig von der mikroskop. Konfiguration in System 1, d.h. unabhängig von Γ_1, N_1 .

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

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

Definition der großkanonischen Verteilung

(lasse im folgenden den Index "1" weg)

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

großkanonisch

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

β, μ : ^{Menge} Temperatur, chem. Potential des Reservens

Vorfaller:

soll nicht mehr von Γ 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

$$\Gamma_N = \left\{ \Gamma^N, \mu^N \right\}$$

bedeutet:

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

großkanonische
Zustandssumme

Mittelwert:

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

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

Aus Z_{GK} läßt sich wieder die großkanon. freie
Energie definieren.

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

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

Konsistenz mit der thermodyn. Definition:

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

Betrachte dazu:

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

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

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

$$Z_{GU} = \sum_{N=0}^{\infty} \int dE e^{\beta \mu N} e^{-\beta E} \frac{1}{h^3} \frac{\Omega(E, V, N)}{\Omega(E, V, N)}$$

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

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

↳ da μ typischerweise negativ!

z.B. ideales Gas

$$\beta \mu = \ln \frac{p}{p_0} \ll 1$$

Die Funktion im Integrande

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

ist sehr scharf gepeakt bei $E = \bar{E}$
 $N = \bar{N}$

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

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

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

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

Gilt ^{nur} im thermodyn.-Grenz!