$\to$ 3N Freiheitsgrade, jeweils
$\frac{1}{2}kT$ an mittlerer potentieller und kinetischer Energie $\Rightarrow$ $\langle E \rangle = 3NkT$
$\Rightarrow$ $C_V = 3Nk$ stimmt bei niedrigen Temperaturen nicht mehr
(vgl. quantenmech. Rechnung auf Seite 39, aber man beachte, daß wir dort nur N 1D-Oszillatoren betrachtet hatten).

<u>Freie Energie</u>

Ausgehend von der kanonischen Zustandssumme

$$Z = \mathrm{Sp}\, e^{-\beta \hat{H}} \quad , \quad \beta = \frac{1}{kT}$$

$$Z = Z(T, V)$$

definieren wir uns die sog. freie Energie

$$F(T, V) = -kT \ln Z$$

(*), Seite 45: $\quad S_k = \frac{1}{T}\left(\bar{E} + kT \ln Z\right) = -k\,\mathrm{Sp}\,\hat{\varrho}_k \ln \hat{\varrho}_k$

$$\Rightarrow \quad F = \bar{E} - T S_k \qquad (*)$$

$$\bar{E} = \langle H \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \quad , \quad \text{denn}$$

$$-\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -\frac{1}{Z}\frac{\partial}{\partial \beta} Z = \frac{1}{Z}\,\mathrm{Sp}\,\hat{H} e^{-\beta \hat{H}}$$

$$= \mathrm{Sp}\,\hat{\varrho}_k \hat{H}$$

$$= \langle H \rangle \checkmark$$

Mit $\frac{\partial}{\partial\beta} = \frac{\partial T}{\partial\beta}\frac{\partial}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial\beta}\left(\frac{1}{k\beta}\right)\frac{\partial}{\partial T}$

$$= -\frac{1}{k}\frac{1}{\beta^2}\frac{\partial}{\partial T} = -kT^2\frac{\partial}{\partial T}$$

$$\rightarrow \quad \bar{E} = kT^2\frac{\partial}{\partial T}\ln Z$$

Außerdem findet man

$$P = -\left\langle\frac{\partial H}{\partial V}\right\rangle = kT\,\frac{\partial \ln Z}{\partial V}$$

Betrachte totales Differential

$$dF = -k\,dT\ln Z - kT\frac{1}{Z}dZ$$

$$= -k\,dT\ln Z - kT\frac{1}{Sp\,e^{-\beta\hat{H}}}Sp\left[\left(\frac{1}{kT^2}\hat{H}\,dT - \frac{1}{kT}\frac{\partial\hat{H}}{\partial V}dV\right)e^{-\beta\hat{H}}\right]$$

$$= -k\,dT\ln Z - \frac{1}{T}\frac{Sp(\hat{H}e^{-\beta\hat{H}})}{Sp\,e^{-\beta\hat{H}}}dT + \frac{Sp\left(\frac{\partial\hat{H}}{\partial V}e^{-\beta\hat{H}}\right)}{Sp\,e^{-\beta\hat{H}}}dV$$

$$= -\frac{1}{T}(\bar{E} + kT\ln Z)dT + \left\langle\frac{\partial H}{\partial V}\right\rangle dV$$

$$\Rightarrow \quad dF(T,V) = -S_k\,dT - P\,dV \qquad (*)$$

Andererseits mit (*), Seite 51 $F = \bar{E} - TS_k$

$$\rightarrow \quad dF = d\bar{E} - T\,dS_k - S_k\,dT$$

$$\Rightarrow \quad d\bar{E} = T\,dS_K - P\,dV \qquad (*)$$

→ Wieder erster Hauptsatz, wie aus Rechnung mit mikrokanonischem stat. Op.

→ Im Grenzfall makroskopischer Systeme (thermodyn. Limes) $\bar{E} = \tilde{E} = E$, $S_K = S_{MK}$, Beziehungen zwischen thermodyn. Zustandsgrößen gleich

- Falls Teilchenzahl variabel $Z = Z(T, V, N)$

$\Rightarrow$ $F(T, V, N)$ und anstelle (*), Seite 52

$$dF = -S_K\,dT - P\,dV + \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} dN$$

und anstatt (*)

$$d\bar{E} = T\,dS_K - P\,dV + \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} dN\,,$$

d.h. im thermodyn. Limes $\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V}$.

- Man beachte: alle thermodyn. Zustandsgrößen lassen sich durch Z ausdrücken, d.h. kennt man die Zustandssumme, folgt der Rest nach allgemeinem Schema.

<u>Wärme</u>

Betrachten wir noch einmal ganz allgemein den Erwartungswert der Energie

$$\bar{E} = \langle H \rangle = \mathrm{Sp}\,\hat{\rho}\hat{H}\,, \qquad \hat{\rho} \text{ beliebig}$$

Wir können das tot. Diff. auch bzgl. $\hat{\rho}$ und $\hat{H}$ bilden

$$d\bar{E} = Sp(d\hat{\rho}\,\hat{H} + \hat{\rho}\,d\hat{H}) . \qquad (*)$$

Da $S = -k\,Sp(\hat{\rho}\ln\hat{\rho})$

$$\Rightarrow \quad dS = -k\,Sp\left(d\hat{\rho}\cdot\ln\hat{\rho} + \hat{\rho}\frac{1}{\hat{\rho}}d\hat{\rho}\right)$$

Da auch $Sp(\hat{\rho}+d\hat{\rho}) = 1 \Rightarrow Sp(d\hat{\rho}) = 0$

$$\Rightarrow \quad dS = -k\,Sp(\ln\hat{\rho}\,d\hat{\rho}) .$$

Starten wir mit $\hat{\rho} = \hat{\rho}_k = \dfrac{e^{-\beta\hat{H}}}{Sp\,e^{-\beta\hat{H}}}$.

$$\Rightarrow \ln\hat{\rho} = -\beta\hat{H} - \underbrace{\ln(Sp\,e^{-\beta\hat{H}})}_{\text{Zahl}}$$

$$\Rightarrow dS = \frac{1}{T}Sp(\hat{H}d\hat{\rho}) + k\ln(Sp\,e^{-\beta\hat{H}})\underbrace{Sp(d\hat{\rho})}_{0}$$

$$\text{In } (*) \Rightarrow \quad d\bar{E} = T\,dS + \underbrace{\left\langle\frac{\partial H}{\partial V}\right\rangle dV}_{Sp\,\hat{\rho}\,d\hat{H},}$$

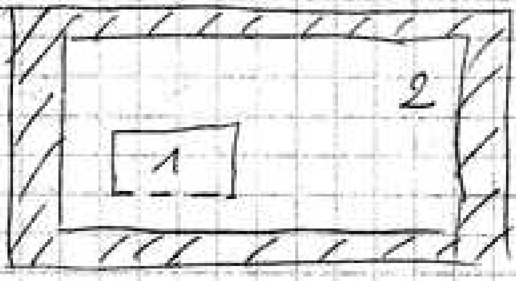
nur ein Parameter (V)

- der erste Term auf der rechten Seite in (*) führt zu $T\,dS = \delta Q$ (Wärmemenge, die dem System zugeführt wird).
  $\Rightarrow$ δQ hat mit $d\hat{\rho}$ (Änderung der Dichtematrix / Verteilungsfunktion) zu tun.
  $\rightarrow$ Änderung der Besetzungswahrsch.
- der zweite Term: Änderung von $\hat{H}$ $\rightarrow$ Änderung der Energieeigenwerte durch

Einwirken auf das System (z.B. Volumenänderung). S bleibt gleich,

Großkanonisches Ensemble

Im Gegensatz zum kanonischen Ensemble sei nun Teilchenaustausch erlaubt



Wärmebad: 2
System von Interesse: 1

In Analogie zu den obigen Betrachtungen auf den Seiten 33 und 37 ff haben wir nun

$$\omega(E_1, N_1, V_1) = \frac{\Omega_1(E_1, N_1, V_1)\, \Omega_2(E-E_1, N-N_1, V-V_1)}{\Omega(E, N, V)}$$

$\rightarrow$ 3 Gleichungen $\frac{\partial \omega}{\partial E_1} = \frac{\partial \omega}{\partial N_1} = \frac{\partial \omega}{\partial V_1} = 0$

$\Rightarrow$ Temperatur-, Druckausgleich +

$$\mu = -kT \frac{\partial}{\partial N} \ln \Omega(E, N, V) = -T \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V}$$

$$\mu_1 = \mu_2 ,$$

d.h. im Gleichgewicht sind die chemischen Potentiale gleich

Dichteoperator des großkanonischen Ensembles

Wir gehen wieder, wie auf Seite 45 für den kanonischen stat. Op., vor und maximieren die Entropie:

$$\left.\begin{aligned} S &= -k\,Sp(\hat{\varrho}\ln\hat{\varrho}) \\ \overline{\overline{E}} &= Sp(\hat{\varrho}\hat{H}) \\ \overline{N} &= Sp(\hat{\varrho}\hat{N}) \\ Sp(\hat{\varrho}) &= 1 \end{aligned}\right\} \text{alles, was wir wissen}$$

$$\delta\big(Sp(\hat{\varrho}\ln\hat{\varrho}) + \alpha\,Sp\,\hat{\varrho} + \beta\,Sp\,\hat{\varrho}\hat{H} \overset{\text{willkürliche Wahl}}{-} \nu\,Sp\,\hat{\varrho}\hat{N}\big) = 0$$

$$\Rightarrow Sp\left[\delta\hat{\varrho}\left(\ln\hat{\varrho} + 1 + \alpha + \beta\hat{H} - \nu\hat{N}\right)\right] = 0$$

$$\Rightarrow \quad \hat{\varrho}_G = \frac{e^{-\beta\hat{H}+\nu\hat{N}}}{\underbrace{Sp\,e^{-\beta\hat{H}+\nu\hat{N}}}_{Z_G}} = \frac{1}{Z_G}e^{-\beta\hat{H}+\nu\hat{N}}$$

$$\Rightarrow S_G = -k\,Sp(\hat{\varrho}_G\ln\hat{\varrho}_G)$$

$$= -k\,Sp\left(\hat{\varrho}_G\left[-\beta\hat{H}+\nu\hat{N} - \ln Z_G\right]\right)$$

$$= \frac{1}{T}\overline{\overline{E}} - k\nu\overline{N} + k\ln Z_G$$

$$= \frac{1}{T}\Big(\overline{\overline{E}} - kT\nu\overline{N} + \underbrace{kT\ln Z_G}_{-\Phi}\Big)$$

$-\Phi$: großkanonisches Potential (analog zur freien Energie)

$$\Rightarrow \Phi = \overline{\overline{E}} - TS_G - \underbrace{kT\nu}_{\mu}\overline{N} \qquad (*)$$

μ identifizieren wir als chem. Potential

$$\hat{\rho}_G = \frac{1}{Z_G} e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}, \quad Z_G = \mathrm{Sp}\, e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}. \qquad (*)$$

- Man beachte: Spur in (*) erstreckt sich auch über Zustände mit verschiedener Teilchenzahl:

$$\mathrm{Sp} = \sum_N \mathrm{Sp}_N$$

Spur für feste Teilchenzahl

- Bad geht über T (d.h. β) und μ ein.

<u>Großkanonische Zustandssumme des idealen Gases</u>

$$Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!\,h^{3N}} \int dq_1 \cdots dq_{3N} \int dp_1 \cdots dp_{3N} \times e^{-\beta \sum_i p_i^2/2m}\, e^{\beta\mu N}$$

(klassisch).

$$\Rightarrow Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\beta\mu N}}{N!\,h^{3N}} \underbrace{\int dq_1 \cdots dq_{3N}}_{V^N} \underbrace{\int dp_1 \cdots dp_{3N} \times e^{-\beta\sum_i p_i^2/2m}}_{\left(\frac{2m\pi}{\beta}\right)^{\frac{3N}{2}}}$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\beta\mu N}}{N!} V^N \left(\frac{2m\pi}{\beta h^2}\right)^{3N/2}$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^N = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z_N$$

und
$$\lambda = \frac{h}{(2\pi m kT)^{1/2}}$$

als sog. thermischer Wellenlänge.

Z_N ist das kanonische Zustandsintegral (für festgehaltene Teilchenzahl).

Führt man noch die Fugazität

$$z = e^{\beta\mu} \longleftarrow \text{Badgrößen}$$

ein =>

$$Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{zV}{\lambda^3}\right)^N = e^{zV/\lambda^3}.$$

Das großkanonische Potential ist also

$$\Phi = -kT \ln Z_G = -kT\, zV/\lambda^3. \qquad (*)$$

In der Fugazität z stecken T und μ

$$\Rightarrow \quad \Phi = \Phi(T, \mu, V)$$

$$\Rightarrow \quad d\Phi = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_{V,\mu} dT + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \mu}\right)_{T,V} d\mu + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial V}\right)_{T,\mu} dV.$$

Ganz allgemein findet man (→ Übung)

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_{V,\mu} = -S_G, \quad \left(\frac{\partial \Phi}{\partial V}\right)_{T,\mu} = \left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle = -P$$

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \mu}\right)_{T,V} = -\bar{N} \qquad (**)$$