

### 3. Ensembletheorie (klassische kontinuierliche Systeme)

- 1 3.1 Grundbegriffe der Statistischen Mechanik
- 2 3.2 Verteilungsfunktionen (Wahrscheinlichkeitsdichten)
- 3 3.3 Grundlagen, Postulate, Hypothesen
- 4 3.4 Satz von Liouville
- 5 3.5 Mikrokanonisches Ensemble
- 6 3.6 Kanonisches Ensemble
- 7 3.7 Kanonisch-harmonisches Ensemble
- 8 3.8 Großkanonisches Ensemble

# 3.1 Grundbegriffe der Statistischen Mechanik

## • Ziele

- Studium der Eigenschaften und Gesetzmäßigkeiten von makroskopischen Körpern, die selbst aus einer riesigen Zahl von Teilchen (Atomen, Molekülen, ...) bestehen ( $N \sim 10^{23}$  !)
- diese Eigenschaften sind durch die **Mechanik** bestimmt, die die Bewegungen der Teilchen festlegt
- die riesige Zahl der Teilchen führt zu praktischen Problemen
- Beobachtung (Messung) entspricht **Mittelung** über ein **endliches** Zeitintervall (**Zeitmittelwert**)
- hier beschränken wir uns auf die **Gleichgewichtsthermodynamik**

## • Makrozustand/Mikrozustand

- **Makrozustand**: im thermodynamischen Gleichgewicht durch eine kleine Zahl makroskopischer Größen/Variablen vollständig beschrieben (z.B. thermodynamisches Potential in seinen natürlichen Variablen)
- **Mikrozustand**: eine mögliche Realisierung des Makrozustandes (**Achtung**: Kompatibilität !), wobei der "Zustand" jedes Teilchens genau festlegt ist

## Idee der Statistischen Mechanik:

**Makrozustände** werden über Wahrscheinlichkeitsverteilungen von **Mikrozuständen** definiert

## Grundlage:

klassische Mechanik im  $\mathbb{R}^D$ ,  $D(= 1, 2, 3)$  ist die Dimension des Raumes

- $N$  Massenpunkte im  $\mathbb{R}^D$ , jede Masse durch ihren **Impuls**,  $\mathbf{p}_i(t)$ , und ihren **Ort**,  $\mathbf{q}_i(t)$ ,  $i = 1, \dots, N$ , festgelegt;  $\mathbf{p}_i(t), \mathbf{q}_i(t) \in \mathbb{R}^D$
- Mikrozustand durch  $(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N) = (\mathbf{p}_1(t), \dots, \mathbf{p}_N(t), \mathbf{q}_1(t), \dots, \mathbf{q}_N(t))$  festgelegt (beachte: Anfangsbedingungen, Zeitabhängigkeit)
- **Phasenraum**  $\Gamma = \mathbb{R}^{ND} \times \Pi$ : wird aufgespannt durch  $(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N) \in \mathbb{R}^{2ND}$
- **Konfigurationsraum**  $\Pi$ : Teilmenge des  $\mathbb{R}^{ND}$
- **Bewegungsgleichungen**: sei  $\mathcal{H}(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N)$  die **Hamilton-Funktion**, die das System beschreibt, dann gelten die Hamilton-Bewegungsgleichungen

$$\dot{\mathbf{p}}_i(t) = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{q}_i} \quad \dot{\mathbf{q}}_i(t) = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_i} \quad i = 1, \dots, N$$

## 3.2 Verteilungsfunktionen (Wahrscheinlichkeitsdichten)

### Idee

- betrachte eine große Zahl von Mikrozuständen, die einen Makrozustand realisieren
- Gesamtheit aller Systeme, die sich in einem dieser Mikrozustände befinden und den selben Makrozustand repräsentieren, heißt **Ensemble**
- Funktion  $\rho(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N, t)$  gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der ein "Punkt",  $(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N)$ , im Phasenraum zum **Zeitpunkt**  $t$  auftritt
- $\rho(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N, t)$  heißt **Verteilungsfunktion**, **Wahrscheinlichkeitsdichte**, **Phasenraumdichte**, ...
- es gilt

$$\rho(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N, t) \geq 0 \quad \text{auf } \Gamma$$

$$\int_{\Gamma} d\mathbf{p}^N d\mathbf{q}^N \rho(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N, t) = 1$$

- **explizite Form von  $\rho(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N, t)$  vom vorgegebenen Makrozustand (d.h. vom zugrundeliegenden Ensemble) abhängig**

- Definition von **Momenten** der Verteilungsfunktion:

Sei  $X = X(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N)$  eine **Observable** (z.B. Energie, Druck, etc.)

- erstes Moment (**Ensemblemittelwert**, **Scharmittelwert**, **Erwartungswert** – Index ' $\rho$ ' oder '**E**') der Observablen

$$\langle X \rangle_\rho = \langle X \rangle_E = \bar{X} = \int_\Gamma d\mathbf{p}^N d\mathbf{q}^N X(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N) \rho(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N, t)$$

- $n$ -tes Moment der Observablen

$$\langle X^n \rangle_\rho = \langle X^n \rangle_E = \bar{X}^n = \int_\Gamma d\mathbf{p}^N d\mathbf{q}^N X^n(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N) \rho(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N, t)$$

- mittlere quadratische Abweichung, Schwankung

$$(\Delta X)_E = \langle (X - \langle X \rangle_E)^2 \rangle_E^{1/2}$$

## 3.3 Grundlagen, Postulate, Hypothesen

- **isolierte, makroskopische Systeme** gehen mit der Zeit in **Gleichgewichtszustände** über und verlassen diese nicht mehr (abgesehen von kleinen Schwankungen); dort gilt

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$$

vgl. **Satz von Liouville**

- in klassischen Systemen hängt die Wahrscheinlichkeitsdichte  $\rho$ , die zur Beschreibung von Gleichgewichtszuständen verwendet wird, nur von der Hamiltonfunktion  $\mathcal{H}$  ab (**ohne Beweis**)
- **Ergodenhypothese**  
experimentelle Beobachtung (bzw. Messung) einer Observablen  $X$  entspricht einem (endlichen) **Zeitmittelwert** (Index 'T')

$$\langle X \rangle_{\text{T}}(\tau) = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} dt X(t) = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} dt X[\mathbf{p}^N(t), \mathbf{q}^N(t)]$$

zentrale Frage: gilt Scharmittelwert = Zeitmittelwert

also:  $\langle X \rangle_E = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \langle X \rangle_T(\tau) ?$

Antworten:

- diese Frage *de facto* für kein System beantwortbar  $\Rightarrow$   
Ergodenhypothese
- in abgeschwächter Form: quasi-ergodisch, ergodische Komponente, ...

## ● Irreversibilität und Streben ins Gleichgewicht

zwei Einwände gegen Boltzmanns Ideen:

- scheinbare Inkompatibilität: zeitumkehrinvariante, mikroskopische Bewegungsgleichungen, aber zeit-asymmetrische, irreversible Prozesse (Loschmidt)
- Wiederkehrzeit-Theorem von Poincaré:  
"fast jeder" Zustand, den ein abgeschlossenes, konservatives System einmal annimmt, wird im Laufe der Zeit immer wieder in "beinahe derselben Form" realisiert; mathematisch rigoros beweisbar (Zermelo)
- beide Einwände von Boltzmann (sowie von P. und T. Ehrenfest) entkräftet

## 3.4 Satz von Liouville

betrachten Volumen  $d\mathbf{p}^N d\mathbf{q}^N$  im Phasenraum

Zahl der enthaltenen Zustände ist durch  $\rho d\mathbf{p}^N d\mathbf{q}^N$  gegeben

+ Zahl der Zustände, die pro Zeiteinheit durch die linke Wand in das Phasenraumvolumen **eindringen**

$$\underbrace{(\rho \dot{\mathbf{q}}_1)_{\mathbf{q}_1}}_{\text{Fluss}} \underbrace{(d\mathbf{p}^N d\mathbf{q}^{N-1})}_{\text{Oberflaeche}}$$

- Zahl der Zustände, die pro Zeiteinheit durch die rechte Wand das Phasenraumvolumen **verlassen**

$$\underbrace{(\rho \dot{\mathbf{q}}_1)_{\mathbf{q}_1 + \Delta \mathbf{q}_1}}_{\text{Fluss}} \underbrace{(d\mathbf{p}^N d\mathbf{q}^{N-1})}_{\text{Oberflaeche}} \sim$$

$$\left( \rho \dot{\mathbf{q}}_1 + \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}_1} (\rho \dot{\mathbf{q}}_1) \underbrace{\Delta \mathbf{q}_1}_{\sim d\mathbf{q}_1} \right) (d\mathbf{p}^N d\mathbf{q}^{N-1})$$

$\Sigma$  Abnahme der Zahl der Zustände pro Zeiteinheit in  $d\mathbf{p}^N d\mathbf{q}^N$  (und zwar über eine Oberfläche, die senkrecht zu  $\mathbf{q}_1$  ist)

$$\left( -\frac{\partial}{\partial \mathbf{q}_1} (\rho \dot{\mathbf{q}}_1) \right) (d\mathbf{p}^N d\mathbf{q}^N)$$



analoge Überlegungen gelten für alle anderen Oberflächen;  
Zusammenfassen der Ergebnisse führt zu:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \rho}{\partial t} &= - \sum_{i=1}^N \left[ \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}_i} (\rho \dot{\mathbf{q}}_i) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} (\rho \dot{\mathbf{p}}_i) \right] \\
 &= - \sum_{i=1}^N \left[ \frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{q}_i} \dot{\mathbf{q}}_i + \frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{p}_i} \dot{\mathbf{p}}_i \right] - \sum_{i=1}^N \left[ \underbrace{\rho \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}_i} \dot{\mathbf{q}}_i}_{\substack{\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_i} \\ + \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_i \partial \mathbf{q}_i}}} + \underbrace{\rho \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \dot{\mathbf{p}}_i}_{\substack{- \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{q}_i} \\ - \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_i \partial \mathbf{q}_i}}} \right]
 \end{aligned}$$

somit

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \left[ \frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{q}_i} \dot{\mathbf{q}}_i + \frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{p}_i} \dot{\mathbf{p}}_i \right] = \frac{d\rho}{dt} = 0$$

bzw.

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \left[ \frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{q}_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_i} - \frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{p}_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{q}_i} \right] = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \{\rho, \mathcal{H}\} = 0$$

Liouville – Gleichung

## Bemerkungen



$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \left[ \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}_i} (\rho \dot{\mathbf{q}}_i) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} (\rho \dot{\mathbf{p}}_i) \right] = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \mathbf{div}(\mathbf{v}\rho) = 0$$

"Kontinuitätsgleichung" [ $\mathbf{v} = (\dot{\mathbf{p}}^N, \dot{\mathbf{q}}^N)$ ,  $\mathbf{div} = (\partial/(\partial \mathbf{p}^N), \partial/(\partial \mathbf{q}^N))$ ]

"Bewegung" des Ensembles im Phasenraum entspricht der Strömung einer inkompressiblen Flüssigkeit

- betrachten **Zeitabhängigkeit** von  $\rho = \rho(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N, t)$ : aus

$$\frac{d\rho}{dt} = \dot{\rho}(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N, t) = 0$$

folgt, daß die **Phasenraumdichte entlang einer Trajektorie konstant ist**

- fasse mehrere Punkte bei  $t_0$  zu einem infinitesimalen Volumselement  $d\Gamma_0$  des Phasenraumes zusammen;  
diese Punkte nehmen zu einem späteren Zeitpunkt  $t(> t_0)$  ein Volumselement  $d\Gamma$  ein;  
aus der Liouville-Gleichung folgt dann, daß

$$d\Gamma_0 = d\Gamma$$

## 3.5 Mikrokanonisches Ensemble

gegeben:

- abgeschlossenes System von  $N$  Teilchen in einem Volumen  $V$
- Energie  $E$  sei gegeben durch  $E = \mathcal{H}(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N) \in [E - \Delta, E]$  mit  $\Delta \ll E$

sei  $\Omega = \Omega(E, V, N) = \Omega(E, V, N; \Delta)$  "Zahl" der Mikrozustände, die mit diesen Bedingungen kompatibel sind

dann ist  $1/\Omega(E, V, N)$  die Wahrscheinlichkeit für jeden dieser einzelnen Mikrozustände

Fragen:

- was bedeutet der Begriff "Zahl"?
- welches Volumen nimmt ein Mikrozustand im Phasenraum  $\Gamma$  ein?  
 Antwort:  $h^{ND}$ ; Begründung: Dimension, "Übergang zur Quantenmechanik", Wiederkehrzeit

- wie werden äquivalente Zustände gezählt, die bei identischen (d.h. ununterscheidbaren) Teilchen auftreten können?

**Antwort:** Korrekturfaktor  $1/N!$  (vgl. Gibbs-Paradoxon)

explizite Berechnung von  $\Omega$

$$\Omega(E, V, N; \Delta) = \left[ \frac{1}{N!} \right] \frac{1}{h^{ND}} \int_{\Gamma; \mathcal{H}(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N) \in [E - \Delta, E]} d\mathbf{p}^N d\mathbf{q}^N$$

da postuliert wird, daß alle Mikrozustände gleich wahrscheinlich sind, definiert man für die mikrokanonische Verteilungsfunktion  $\rho_m(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N)$ :

$$\rho_m(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega(E, V, N; \Delta)} & \mathcal{H}(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N) \in [E - \Delta, E] \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

offensichtlich gilt

$$\left[ \frac{1}{N!} \right] \frac{1}{h^{ND}} \int_{\Gamma; \mathcal{H}(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N) \in [E - \Delta, E]} d\mathbf{p}^N d\mathbf{q}^N \rho_m(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N) = 1$$

**Bemerkung:** oft wird in der Literatur die Verteilungsfunktion im Grenzwert  $\Delta \rightarrow 0$  verwendet; dann gilt  $\rho_m(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N) \rightarrow \delta [E - \mathcal{H}(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N)]$

## Bemerkungen

## • Mittelwerte

sei  $A = A(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N)$  eine Observable, dann ist

$$\langle A \rangle_E = \langle A \rangle_m = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{ND}} \int_{\Gamma; \dots} d\mathbf{p}^N d\mathbf{q}^N \rho_m(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N) A(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N)$$

• Definition der mikrokanonischen Entropie  $S_m$  (nach Boltzmann):

$$S_m := -k_B \langle \ln \rho_m \rangle_m = -k_B \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{ND}} \int_{\Gamma; \dots} d\mathbf{p}^N d\mathbf{q}^N \rho_m \ln \rho_m$$

wobei  $k_B$  die Boltzmann-Konstante ist

somit ergibt sich

$$\begin{aligned} S_m &= -k_B \langle \ln \rho_m \rangle_m = -k_B \ln \rho_m \\ &= k_B \ln \Omega(E, V, N; \Delta) \end{aligned}$$

## Zusammenhang mit der Entropie aus der Thermodynamik, $S$

- zu zeigen:  $S_m$  **extensiv** (schwierig !)
- für Systeme, die im thermischen Kontakt sind, muß gezeigt werden, daß  $S_m$  **additiv** ist (schwierig !)
- bei zusammengesetzten Systemen ist  $S_m$  offensichtlich **additiv**:  
Zahl der Zustände im Gesamtsystem ( $\Omega$ ) = Zahl der Zustände im System 1 ( $\Omega_1$ )  $\times$  Zahl der Zustände im System 2 ( $\Omega_2$ )
- beim Entfernen von Hindernissen (Trennwand, etc.) nimmt  $S_m$  zu;  
also: Zahl der Zustände mit Hindernissen  $\leq$  Zahl der Zustände ohne Hindernisse
- **kurz**: man kann zeigen, daß im **thermodynamischen Limes**  $S_m = S$

## Zusammenhang zur Thermodynamik

- (a) wir betrachten zwei Systeme, die im thermischen Kontakt stehen, beide Systeme seien thermisch isoliert
- System 1:  $V_1$ ,  $N_1$  fest, aber  $E_1 = \mathcal{H}_1(\dots)$  variabel
  - System 2:  $V_2$ ,  $N_2$  fest, aber  $E_2 = \mathcal{H}_2(\dots)$  variabel
  - es gilt die Einschränkung, daß  $E_1 + E_2 = E = \text{const.}$

dann gilt:  $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 + \mathcal{W} \sim \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 = E$

Frage:

was ist die **wahrscheinlichste Aufteilung** von  $E$  auf  $E_1$  und  $E_2$   
(Bezeichnung:  $\tilde{E}_1$  und  $\tilde{E}_2 = E - \tilde{E}_1$ )

Antwort:

sei  $P(E_1)$  Wahrscheinlichkeit, daß das System 1 die Energie  $E_1$  hat  
und somit das System 2 die Energie  $E_2 = E - E_1$  hat

$P(E_1)$  ist gegeben durch

$$P(E_1) \propto \Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2) = \Omega_1(E_1)\Omega_2(E - E_1)$$

wobei  $\Omega_1(E_1, V_1, N_1; \Delta_1) \rightarrow \Omega_1(E_1)$ , etc.

$\tilde{E}_1$  und  $\tilde{E}_2$  werden durch die Bestimmung des Maximums von  $P(E_1)$   
bezüglich  $E_1$  gefunden; also gilt bei  $E_1 = \tilde{E}_1$

$$\frac{\partial P(E_1)}{\partial E_1} = \frac{\partial \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} \Omega_2(E - E_1) + \Omega_1(E_1) \frac{\partial \Omega_2(E - E_1)}{\partial E_2} (-1) = 0$$

$$\underbrace{\frac{1}{\Omega_1(\tilde{E}_1)} \frac{\partial \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} \Big|_{E_1=\tilde{E}_1}}_{\frac{\partial}{\partial E_1} \ln \Omega_1(E_1) \Big|_{\tilde{E}_1}} = \underbrace{\frac{1}{\Omega_2(E - \tilde{E}_1)} \frac{\partial \Omega_2(E - E_1)}{\partial E_2} \Big|_{E_1=\tilde{E}_1}}_{\frac{\partial}{\partial E_2} \ln \Omega_2(E_2) \Big|_{E-\tilde{E}_1}}$$

da  $S_{m;1} = k_B \ln \Omega_1(E_1, N_1, V_1)$  und  $S_{m;2} = k_B \ln \Omega_2(E_2, N_2, V_2)$  folgt

$$\frac{\partial}{\partial E_1} S_{m;1}(E_1)|_{\tilde{E}_1} = \frac{\partial}{\partial E_2} S_{m;2}(E_2)|_{E-\tilde{E}_1}$$

bzw., mit der Definition

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S_m(E)}{\partial E}$$

gilt

$$T_1 = T_2$$

(b) wir betrachten zwei Systeme, die im thermischen Kontakt stehen, beide Systeme seien thermisch isoliert

- System 1:  $N_1$  fest, aber  $V_1$  und  $E_1 = \mathcal{H}_1(\dots)$  variabel
- System 2:  $N_2$  fest, aber  $V_2$  und  $E_2 = \mathcal{H}_2(\dots)$  variabel
- es gelten die Einschränkungen, daß jeweils  $V_1 + V_2 = V = \text{const.}$  sowie  $E_1 + E_2 = E = \text{const.}$

dann gilt:  $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 + \mathcal{W} \sim \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 = E$



## Frage:

was ist die **wahrscheinlichste Aufteilung** von  $E$  auf  $E_1$  und  $E_2$  und von  $V$  auf  $V_1$  und  $V_2$

(Bezeichnung:  $\tilde{E}_1$  und  $\tilde{E}_2 = E - \tilde{E}_1$  sowie  $\tilde{V}_1$  und  $\tilde{V}_2 = V - \tilde{V}_1$ )

## Antwort:

sei  $P(E_1, V_1)$  Wahrscheinlichkeit, daß das System 1 die Energie  $E_1$  und das Volumen  $V_1$  hat und somit das System 2 die Energie  $E_2 = E - E_1$  und das Volumen  $V_2 = V - V_1$  hat

$P(E_1, V_1)$  ist gegeben durch

$$P(E_1, V_1) \propto \Omega_1(E_1, V_1) \Omega_2(E_2, V_2) = \Omega_1(E_1, V_1) \Omega_2(E - E_1, V - V_1)$$

wobei  $\Omega_1(E_1, V_1, N_1; \Delta_1) \rightarrow \Omega_1(E_1, V_1)$ , etc.

$\tilde{E}_1$  und  $\tilde{E}_2$  sowie  $\tilde{V}_1$  und  $\tilde{V}_2$  werden durch die Bestimmung des Maximums von  $P(E_1, V_1)$  bezüglich  $E_1$  und  $V_1$  gefunden:

- aus  $\frac{\partial}{\partial E_1} P(E_1, V_1) = 0$  folgt analog zu (a)

$$T_1 = T_2 \quad \text{bzw.} \quad \frac{\partial}{\partial E_1} S_{m;1}(E_1)|_{\tilde{E}_1} = \frac{\partial}{\partial E_2} S_{m;2}(E_2)|_{E - \tilde{E}_1}$$

- aus  $\frac{\partial}{\partial V_1} P(E_1, V_1) = 0$  folgt

$$\underbrace{\frac{1}{\Omega_1(E_1, \tilde{V}_1)} \frac{\partial \Omega_1(E_1, V_1)}{\partial V_1}}_{\frac{\partial \ln \Omega_1(V_1)}{\partial V_1} \big|_{\tilde{V}_1}} \bigg|_{V_1=\tilde{V}_1} = \underbrace{\frac{1}{\Omega_2(E_2, V - \tilde{V}_1)} \frac{\partial}{\partial V_2} \Omega_2(E_2, V - V_1)}_{\frac{\partial}{\partial V_2} \ln \Omega_2(V_2) \big|_{V-\tilde{V}_1}} \bigg|_{V_1=\tilde{V}_1}$$

bzw.

$$\frac{\partial}{\partial V_1} S_{m;1}(E_1, V_1) \big|_{\tilde{V}_1} = \frac{\partial}{\partial V_2} S_{m;2}(E_2, V_2) \big|_{V-\tilde{V}_1}$$

mit  $\frac{P}{T} = \frac{\partial S_m(E, V)}{\partial V}$  gilt

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \quad \text{bzw.} \quad P_1 = P_2$$

genauere Analyse von  $P(E_1)$ 

$$\begin{aligned}
 P(E_1) &\propto \Omega_1(E_1)\Omega_2(E - E_1) \\
 \ln P(E_1) &= \text{const.} + \underbrace{\ln \Omega_1(E_1)}_{\frac{1}{k_B T}} + \underbrace{\ln \Omega_2(E - E_1)}_{-\frac{1}{k_B T}}
 \end{aligned}$$

Taylor-Entwicklung von  $\ln P(E_1)$  um das Maximum bei  $E_1 = \tilde{E}_1$ , bis zur zweiten Ordnung

$$\begin{aligned}
 \ln P(E_1) &\sim \text{const.} + \left[ \underbrace{\frac{1}{k_B} \frac{\partial S_{m;1}(E_1)}{\partial E_1}}_{\frac{1}{k_B T}} \bigg|_{\tilde{E}_1} - \underbrace{\frac{1}{k_B} \frac{\partial S_{m;2}(E_2)}{\partial E_2}}_{-\frac{1}{k_B T}} \bigg|_{E - \tilde{E}_1} \right] (E_1 - \tilde{E}_1) + \\
 &\quad + \frac{1}{2} \frac{1}{k_B} \left( \underbrace{\frac{\partial^2 S_{m;1}(E_1)}{\partial E_1^2}}_{\leq 0} \bigg|_{\tilde{E}_1} + \underbrace{\frac{\partial^2 S_{m;2}(E_2)}{\partial E_2^2}}_{\leq 0} \bigg|_{E - \tilde{E}_1} \right) (E_1 - \tilde{E}_1)^2 + \dots
 \end{aligned}$$

somit ergibt sich für  $P(E_1)$  eine **Gauß-Verteilung**

$$P(E_1) \propto \exp \left[ \frac{1}{2} \frac{1}{k_B} \left( \frac{\partial^2 S_{m;1}(E_1)}{\partial E_1^2} \Big|_{\tilde{E}_1} + \frac{\partial^2 S_{m;2}(E_2)}{\partial E_2^2} \Big|_{E-\tilde{E}_1} \right) (E_1 - \tilde{E}_1)^2 \right]$$

da  $S_i$  und  $E_i$  jeweils **extensiv** sind, gilt  $S_i \propto N_i$  und  $E_i \propto N_i$ ,  $i = 1, 2$

**absolute Breite** der Gauß-Verteilung

$$\left( \frac{\partial^2 S_{m;1}(E_1)}{\partial E_1^2} \Big|_{\tilde{E}_1} + \frac{\partial^2 S_{m;2}(E_2)}{\partial E_2^2} \Big|_{E-\tilde{E}_1} \right)^{-1/2} \sim \left( \frac{1}{N_1} + \frac{1}{N_2} \right)^{-1/2}$$

**Mittelwert** der Gauß-Verteilung:  $\tilde{E}_1 \sim N_1$

**Breite** der Gauß-Verteilung:  $\sqrt{N}$

**relative Breite** der Gauß-Verteilung:  $1/\sqrt{N}$

## Beispiel

mikrokanonische Entropie des klassischen idealen Gases

- Hamiltonfunktion  $\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}$
- Phasenraum  $\Gamma = \mathbb{R}^{2ND}$

zu berechnen:

$$S_m = k_B \ln \Omega(E, V, N; \Delta)$$

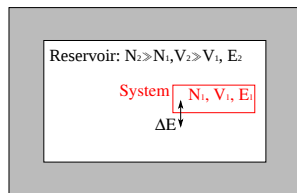
$$\begin{aligned} \Omega(E, V, N; \Delta) &= \frac{1}{N! h^{ND}} \int_{\Gamma; \dots} d\mathbf{p}^N d\mathbf{q}^N \sim \underbrace{\dots}_{\text{vgl. Erg. zu Kapitel 3}} \\ &\sim \frac{V^N}{h^{ND}} \left( \frac{2\pi m E}{ND/2} \right)^{ND/2} \frac{1}{2\pi N^N} e^{(N+ND/2)} N^{-1/2} \left( \frac{ND}{2} \right)^{-1/2} \end{aligned}$$

also

$$\begin{aligned} S_m &= k_B \ln \Omega \\ &= k_B N \left[ \frac{D}{2} \ln(E/N) + \ln(V/N) + \frac{D}{2} \ln \left( \frac{4\pi m}{Dh^2} \right) + (1 + D/2) + \dots \right] \end{aligned}$$

Formel von **Sackur – Tetrode**

## 3.6 Kanonisches Ensemble



betrachte System von  $N_1$  Teilchen in einem Volumen  $V_1$ , das mit einem (wesentlich) größeren System ('Temperaturbad';  $N_2$  Teilchen, Volumen  $V_2$ ) in Kontakt ist

also:

- **System:**  $V_1, N_1, E_1 = \mathcal{H}_1(\mathbf{p}_1^{N_1}, \mathbf{q}_1^{N_1})$
- **'Temperaturbad':**  $V_2, N_2, E_2 = \mathcal{H}_2(\mathbf{p}_2^{N_2}, \mathbf{q}_2^{N_2})$
- **Gesamtsystem:**  $V = V_1 + V_2, N = N_1 + N_2,$   
 $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 + \mathcal{W} \sim \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2$ , sowie  $E_1 \ll E$  und  $E \sim E_2$

**mikrokanonische** Verteilungsfunktion für das **Gesamtsystem**:

$$\rho_{\text{m}}(\mathbf{p}_1^{N_1}, \mathbf{q}_1^{N_1}; \mathbf{p}_2^{N_2}, \mathbf{q}_2^{N_2}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega(E_1 + E_2, V_1, V_2, N_1, N_2; \Delta)} & E_1 + E_2 \in [E - \Delta, E] \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

mit  $\Delta \ll E$

die **kanonische Phasenraumdichte**,  $\rho_k(\mathbf{p}_1^{N_1}, \mathbf{q}_1^{N_1})$  – sie gibt an, wie groß die Wahrscheinlichkeit ist, daß System 1 die Energie  $E_1$  hat – ergibt sich nach Integration über die **irrelevanten Koordinaten**  $\mathbf{p}_2^{N_2}$  und  $\mathbf{q}_2^{N_2}$

$$\begin{aligned}\rho_k(\mathbf{p}_1^{N_1}, \mathbf{q}_1^{N_1}) &\propto \int_{\Gamma_2; \underbrace{E_1 + E_2 \in [E - \Delta, E]}_{E_2 \in [(E - E_1) - \Delta, E - E_1]}} d\mathbf{p}_2^{N_2} d\mathbf{q}_2^{N_2} \rho_m(\mathbf{p}_1^{N_1}, \mathbf{q}_1^{N_1}; \mathbf{p}_2^{N_2}, \mathbf{q}_2^{N_2}) \\ &\propto \Omega_2(E - E_1, V - V_1, N - N_1; \Delta)\end{aligned}$$

somit

$$\begin{aligned}\rho_k(\mathbf{p}_1^{N_1}, \mathbf{q}_1^{N_1}) &\propto \Omega_2(E - E_1) \\ \ln \rho_k(\mathbf{p}_1^{N_1}, \mathbf{q}_1^{N_1}) &= \ln \Omega_2(E - E_1) + \text{const.}\end{aligned}$$

wegen  $E \gg E_1$

$$\begin{aligned}\ln \Omega_2(E - E_1) &\sim \ln \Omega_2(E) + \underbrace{\frac{\partial}{\partial E} \ln \Omega_2|_E}_{1/k_B T_2} (-E_1) + \mathcal{O}(E_1^2) \\ &\sim \frac{1}{k_B} S_2(E) + \frac{1}{k_B T_2} (-E_1) + \dots\end{aligned}$$

also

$$\rho_k(\mathbf{p}_1^{N_1}, \mathbf{q}_1^{N_1}) \sim \exp[S_2(E)/k_B] \exp[-E_1/(k_B T_2)]$$

da wir nur am System (Index '1') interessiert sind, können die Indizes weggelassen werden:

- $T_2 \rightarrow T$  Temperatur des Temperaturbades
- $N_1 \rightarrow N$  und  $E_1 \rightarrow \mathcal{H}(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N)$
- $\beta = 1/(k_B T)$

somit ergibt sich die **kanonische Verteilungsfunktion**,  $\rho_k(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N)$ , zu

$$\rho_k(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N) = \frac{1}{Z_k} \exp[-\beta \mathcal{H}(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N)]$$

mit der **kanonischen Zustandssumme**  $Z_k$

$$Z_k = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{ND}} \int_{\Gamma} d\mathbf{p}^N d\mathbf{q}^N \exp[-\beta \mathcal{H}(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N)]$$



## Mittelwerte und höhere Momente

sei  $A = A(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N)$  eine Observable, dann gilt für Mittelwert und Streuung

$$\begin{aligned}\langle A \rangle_E = \langle A \rangle_k &= \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{ND}} \int_{\Gamma} d\mathbf{p}^N d\mathbf{q}^N A(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N) \rho_k(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N) \\ &= \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{ND}} \frac{1}{Z_k} \int_{\Gamma} d\mathbf{p}^N d\mathbf{q}^N A(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N) \exp[-\beta \mathcal{H}(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N)] \\ (\Delta A)_k &= \langle (A - \langle A \rangle_k)^2 \rangle_k^{1/2}\end{aligned}$$

## Beispiele

$$\begin{aligned}\bar{E} = \langle E \rangle_k &= \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{ND}} \frac{1}{Z_k} \int_{\Gamma} d\mathbf{p}^N d\mathbf{q}^N \mathcal{H}(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N) \exp[-\beta \mathcal{H}(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N)] \\ &= -\frac{1}{Z_k} \frac{\partial Z_k}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_k\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
(\Delta E)_k^2 &= \langle (E - \langle E \rangle_k)^2 \rangle_k = \langle E^2 \rangle_k - \langle E \rangle_k^2 \\
&= \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{ND}} \frac{1}{Z_k} \int_{\Gamma} d\mathbf{p}^N d\mathbf{q}^N \mathcal{H}^2(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N) \exp[-\beta \mathcal{H}(\dots)] - \\
&\quad - \frac{1}{Z_k^2} \left( \frac{\partial Z_k}{\partial \beta} \right)^2 \\
&= \frac{1}{Z_k} \left( \frac{\partial^2 Z_k}{\partial \beta^2} \right) - \frac{1}{Z_k^2} \left( \frac{\partial Z_k}{\partial \beta} \right)^2 = \underbrace{\frac{\partial}{\partial \beta} \left[ \frac{1}{Z_k} \frac{\partial Z_k}{\partial \beta} \right]}_{-\langle E \rangle_k} \\
&= -\frac{\partial}{\partial \beta} \langle E \rangle_k = -\frac{\partial}{\partial \beta} E = k_B T^2 \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N} = k_B T^2 C_V
\end{aligned}$$

ermöglicht Berechnung der Wärmekapazität aus den Energieschwankungen

**Definition** der **kanonischen Entropie**

$$\begin{aligned}
S_k &:= -k_B \langle \ln \rho_k \rangle_k = -\frac{1}{N!} \frac{k_B}{h^{ND}} \int_{\Gamma} d\mathbf{p}^N d\mathbf{q}^N \underbrace{\rho_k \ln \rho_k}_{-\rho_k (\beta \mathcal{H} + \ln Z_k)} \\
&= \frac{1}{N!} \frac{k_B}{h^{ND}} \int_{\Gamma} d\mathbf{p}^N d\mathbf{q}^N \rho_k (\beta \mathcal{H} + \ln Z_k) = \beta k_B \langle E \rangle_k + k_B \ln Z_k
\end{aligned}$$

im thermodynamischen Limes ( $\langle E \rangle_k \rightarrow E$  und  $S_k \rightarrow S$ ) folgt

$$-k_B T \ln Z_k = E - TS = F(T, V, N)$$

## kanonische Entropie des klassischen idealen Gases

- Hamiltonfunktion  $\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}$
- Phasenraum  $\Gamma = \mathbb{R}^{2ND}$

zu berechnen:

$$S_k = \beta k_B \langle E \rangle_k + k_B \ln Z_k = -\beta k_B \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_k + k_B \ln Z_k$$

$$\begin{aligned} Z_k &= \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{ND}} \int_{\Gamma} d\mathbf{p}^N d\mathbf{q}^N \exp[-\beta \mathcal{H}(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N)] \\ &= \frac{1}{N!} \frac{V^N}{h^{ND}} \int_{\mathbb{R}^{ND}} \prod_{i=1}^N d\mathbf{p}_i \exp[-\beta \mathbf{p}_i^2 / (2m)] = \dots = \\ &= \frac{V^N}{N!} \left( \frac{2m\pi}{\beta h^2} \right)^{ND/2} = \frac{V^N}{N!} \frac{1}{\Lambda^{ND}} \end{aligned}$$

wobei

$$\Lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi m k_B T}} \quad \text{de Broglie – Wellenlänge}$$

somit

$$S_k = -k_B \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_k + k_B \ln Z_k = \dots = k_B N \left[ \ln \frac{V}{N} - D \ln \Lambda + \left( 1 + \frac{D}{2} \right) \right]$$

## Phasenraumdichte für Teilsysteme

gilt für eine Observable  $A(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N)$ :

dann kann man mit einer **reduzierten kanonischen Verteilungsfunktion**,  $\rho_k^{\text{red}}(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N)$ , rechnen:

$$A(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N) = \left\{ \begin{array}{c} A(\mathbf{p}^N) \\ A(\mathbf{q}^N) \\ A(\mathbf{p}_1, \mathbf{q}_1) \\ \dots \end{array} \right\}$$

$$\rho_k^{\text{red}}(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N) = \left\{ \begin{array}{c} \tilde{\rho}(\mathbf{p}^N) \\ \tilde{\rho}(\mathbf{q}^N) \\ \tilde{\rho}(\mathbf{p}_1, \mathbf{q}_1) \\ \dots \end{array} \right\}$$

somit gilt für Mittelwerte, etc.

$$\langle A \rangle_k = \int_{\Gamma_{\text{red}}} \left( d\mathbf{p}^N d\mathbf{q}^N \right)_{\text{red}} A \rho_k^{\text{red}}$$

## Beispiel

sei

$$\mathcal{H}(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N) = \mathcal{T}(\mathbf{p}^N) + \mathcal{V}(\mathbf{q}^N) \text{ und } A(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N) = A(\mathbf{p}^N)$$

dann gilt

$$\begin{aligned} \langle A \rangle_k &= \underbrace{\left[ \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{ND}} \int d\mathbf{p}^N \exp[-\beta \mathcal{T}(\mathbf{p}^N)] \int d\mathbf{q}^N \exp[-\beta \mathcal{V}(\mathbf{q}^N)] \right]^{-1}}_{Z_k^{-1}} \times \\ &\quad \times \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{ND}} \int d\mathbf{p}^N A(\mathbf{p}^N) \exp[-\beta \mathcal{T}(\mathbf{p}^N)] \int d\mathbf{q}^N \exp[-\beta \mathcal{V}(\mathbf{q}^N)] \\ &= \left[ \int d\mathbf{p}^N \exp[-\beta \mathcal{T}(\mathbf{p}^N)] \right]^{-1} \int d\mathbf{p}^N A(\mathbf{p}^N) \exp[-\beta \mathcal{T}(\mathbf{p}^N)] \\ &= \int_{\Gamma_{\text{red}}} d\mathbf{p}^N \rho_k^{\text{red}} A(\mathbf{p}^N) \end{aligned}$$

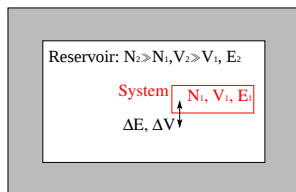
führt zu:

- Maxwell-Boltzmann Verteilung
- barometrische Höhenformel
- Virialtheorem
- Äquipartitionstheorem
- ...

Rezept zur Anwendung des kanonischen Ensembles:

- **Berechnung** der Zustandssumme  $Z_k$  aus  $\mathcal{H}$   
eventuell faktorisiert die Zustandssumme
- $F = -k_B T \ln Z_k \Rightarrow$  gesamte Thermodynamik
- **Zustandsgleichungen**
  - kalorische Zustandsgleichung:  $E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_k$
  - thermische Zustandsgleichung:  $F = -k_B T \ln Z_k$  und  $P = -(\partial F / \partial V)_T$

## 3.7 Kanonisch-harmonisches Ensemble



betrachte System von  $N_1$  Teilchen in einem variablen (!) Volumen  $V_1$ , das mit einem (wesentlich) größeren System ('Druck- und Temperaturbad';  $N_2$  Teilchen, Volumen  $V_2$ ) in Kontakt ist

also:

- System:  $V_1$  (variabel !),  $N_1$ ,  $E_1 = \mathcal{H}_1(\mathbf{p}_1^{N_1}, \mathbf{q}_1^{N_1})$
- 'Druck- und Temperaturbad':  $V_2$ ,  $N_2$ ,  $E_2 = \mathcal{H}_2(\mathbf{p}_2^{N_2}, \mathbf{q}_2^{N_2})$
- Gesamtsystem:
  - $V_{\text{ges}} = V_1 + V_2$ , mit  $V_1 \ll V_{\text{ges}}$  und  $V_{\text{ges}} \sim V_2$
  - $N = N_1 + N_2$
  - $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 + \mathcal{W} \sim \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2$ , sowie  $E_1 \ll E$  und  $E \sim E_2$

zur Berechnung der **kanonisch-harmonischen Verteilungsfunktion**,  $\rho_{kh}(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N)$ , wird eine ähnliche Vorgangsweise wie beim kanonischen Ensemble gewählt

- Ausgangspunkt: mikrokanonische Verteilungsfunktion für das Gesamtsystem
- da nur Interesse am System selbst (Index '1') besteht:
  - Integration über irrelevante Koordinaten  $\mathbf{p}_2^{N_2}$  und  $\mathbf{q}_2^{N_2}$
  - führt zur allgemeinen Formel für  $\rho_{kh}(\mathbf{p}_1^{N_1}, \mathbf{q}_1^{N_1})$
  - $\rho_{kh}(\mathbf{p}_1^{N_1}, \mathbf{q}_1^{N_1})$  wird um  $E_1$  und  $V_1$  in Taylor-Reihe entwickelt
  - Umindizierung ( $\mathbf{p}_1^{N_1}, \mathbf{q}_1^{N_1}$ )  $\rightarrow (\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N)$ ;  $V_1 \rightarrow V$
  - explizite Form der **kanonisch-harmonischen Verteilungsfunktion**

$$\rho_{kh}(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N) = \frac{1}{Z_{kh}} \exp[-\beta \mathcal{H}(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N)] \exp[-\beta P_2 V]$$

mit der **kanonisch-harmonischen Zustandssumme**

$$Z_{kh} = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{ND}} \int_0^\infty dV \int_{\Gamma(V)} d\mathbf{p}^N d\mathbf{q}^N \exp[-\beta \mathcal{H}(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N)] \exp[-\beta P_2 V]$$



wobei

$$\beta = \frac{1}{k_B T_2} = \frac{1}{k_B T} = \frac{\partial}{\partial E} \ln \Omega_2|_E \quad \frac{P_2}{k_B T_2} = \frac{P}{k_B T} = \frac{\partial}{\partial V} \ln \Omega_2|_V$$

(inverse) Temperatur und Druck des Reservoirs sind

## Mittelwerte und höhere Momente

sei  $A = A(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N)$  eine Observable, dann gilt für Mittelwert und Streuung

$$\langle A \rangle_E = \langle A \rangle_{kh} = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{ND}} \frac{1}{Z_{kh}} \int_0^\infty dV \int_{\Gamma(V)} d\mathbf{p}^N d\mathbf{q}^N A(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N) \times \\ \times \exp[-\beta \mathcal{H}(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N)] \exp[-\beta PV]$$

$$(\Delta A)_{kh} = \langle (A - \langle A \rangle_{kh})^2 \rangle_{kh}^{1/2}$$

Beispiele:

$$\bar{E} + P\bar{V} = \langle \mathcal{H} + PV \rangle_{kh} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{kh}$$

$$\bar{V} = \langle V \rangle_{kh} = \cdots = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial P} \ln Z_{kh}$$

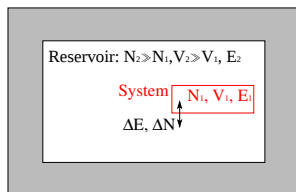
Definition der kanonisch-harmonischen Entropie

$$\begin{aligned} S_{kh} &= -k_B \langle \ln \rho_{kh} \rangle_{kh} = \\ &= -\frac{1}{N!} \frac{k_B}{h^{ND}} \int_0^\infty dV \int_{\Gamma(V)} d\mathbf{p}^N d\mathbf{q}^N \underbrace{\rho_{kh} \ln \rho_{kh}}_{-\rho_{kh}(\beta\mathcal{H} + \beta PV + \ln Z_{kh})} \\ &= \frac{1}{N!} \frac{k_B}{h^{ND}} \int_0^\infty dV \int_{\Gamma(V)} d\mathbf{p}^N d\mathbf{q}^N \rho_{kh} [\beta\mathcal{H} + \beta PV + \ln Z_{kh}] = \\ &= \beta k_B \langle E + PV \rangle_{kh} + k_B \ln Z_{kh} \end{aligned}$$

im thermodynamischen Limes ( $\langle E \rangle_{kh} \rightarrow E$ ,  $\langle V \rangle_{kh} \rightarrow V$  und  $S_{kh} \rightarrow S$ )

$$-k_B T \ln Z_{kh} = E + PV - TS = G(T, P, N)$$

## 3.8 Großkanonisches Ensemble



betrachte System von  $N_1$  Teilchen (variabel !) in einem Volumen  $V_1$ , das mit einem (wesentlich) größeren System ('Temperatur- und Teilchenbad';  $N_2$  Teilchen, Volumen  $V_2$ ) in Kontakt ist

also:

- System:  $V_1, N_1$  (variabel !),  $E_1 = \mathcal{H}_1(\mathbf{p}_1^{N_1}, \mathbf{q}_1^{N_1})$
- 'Temperatur- und Teilchenbad':  $V_2, N_2, E_2 = \mathcal{H}_2(\mathbf{p}_2^{N_2}, \mathbf{q}_2^{N_2})$
- Gesamtsystem:
  - $V = V_1 + V_2$
  - $N = N_1 + N_2$ , mit  $N_1 \ll N$  und  $N \sim N_2$
  - $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 + \mathcal{W} \sim \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2$ , sowie  $E_1 \ll E$  und  $E \sim E_2$

zur Berechnung der **großkanonischen Verteilungsfunktion**,  $\rho_g(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N)$ , wird eine ähnliche Vorgangsweise wie beim kanonischen und beim kanonisch-harmonischen Ensemble gewählt

- Ausgangspunkt: mikrokanonische Verteilungsfunktion für das Gesamtsystem
- da nur Interesse am System selbst (Index '1') besteht:
  - Integration über irrelevanten Koordinaten  $\mathbf{p}_2^{N_2}$  und  $\mathbf{q}_2^{N_2}$ , wobei vorerst die Situation betrachtet wird, daß sich **genau  $N_1$  Teilchen** im System befinden und daß das System die **Energie  $E_1$**  hat
  - dies führt zu

$$\rho_g(\underbrace{\mathbf{p}_1^{N_1}, \mathbf{q}_1^{N_1}}_{E_1 = \mathcal{H}_1(\mathbf{p}_1^{N_1}, \mathbf{q}_1^{N_1})}) \propto \Omega_2(E - E_1, N - N_1, V)$$

$$\ln \rho_g(\mathbf{p}_1^{N_1}, \mathbf{q}_1^{N_1}) = \ln \Omega_2(E - E_1, N - N_1, V) + \text{const.}$$

die Normierung wird später durchgeführt

da  $E_1 \ll E$  und  $N_1 \ll N$ , kann die rechte Seite um  $E$  und  $N$  in eine Taylor-Reihe entwickelt werden

$$\ln \rho_g(\underbrace{\mathbf{p}_1^{N_1}, \mathbf{q}_1^{N_1}}_{\text{entsprechen } E_1, N_1}) \sim \ln \Omega_2(E, N) + \underbrace{\frac{\partial}{\partial E} \ln \Omega_2|_E}_{\frac{1}{k_B T_2}} (-E_1) + \underbrace{\frac{\partial}{\partial N} \ln \Omega_2|_N}_{\frac{1}{k_B} \left(-\frac{\mu_2}{T_2}\right)} (-N_1) + \dots$$

bzw.

$$\rho_g(\mathbf{p}_1^{N_1}, \mathbf{q}_1^{N_1}) \propto \exp[-E_1/(k_B T_2)] \exp[N_1 \mu_2/(k_B T_2)]$$

wobei  $T_2$  und  $\mu_2$  als Temperatur und chemisches Potential des Temperatur- und Teilchenbades sind

Indizes werden in der Folge weggelassen ( $T_2 \rightarrow T$  und  $\mu_2 \rightarrow \mu$ )

explizite Form der großkanonischen Verteilungsfunktion

$$\rho_g(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N) = \frac{1}{Z_g} \exp[-\beta(\mathcal{H} - \mu N)]$$

mit der großkanonischen Zustandssumme

$$\begin{aligned}
 Z_g(T, V, \mu) &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{ND}} \int d\mathbf{p}^N d\mathbf{q}^N \exp\{-\beta[\mathcal{H}(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N) - \mu N]\} \\
 &= \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_k(T, V, N)
 \end{aligned}$$

$z = \exp[\beta\mu]$  heißt Fugazität

### Mittelwerte und höhere Momente

sei  $A = A(\{\mathbf{p}\}, \{\mathbf{q}\})$  eine Observable, dann gilt für Mittelwert und Streuung

$$\begin{aligned}
 \langle A \rangle_E &= \langle A \rangle_g = \\
 &= \frac{1}{Z_g} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{ND}} \int d\mathbf{p}^N d\mathbf{q}^N A(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N) \exp\{-\beta[\mathcal{H}(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N) - \mu N]\}
 \end{aligned}$$

$$\langle \Delta A \rangle_g = \langle (A - \langle A \rangle_g)^2 \rangle_g^{1/2}$$

Beispiele:

$$\begin{aligned}\bar{N} &= \langle N \rangle_g = \frac{1}{Z_g} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{ND}} \int d\mathbf{p}^N d\mathbf{q}^N N \exp\{-\beta[\mathcal{H}(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N) - \mu N]\} \\ &= k_B T \frac{1}{Z_g} \frac{\partial Z_g}{\partial \mu} = k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z_g\end{aligned}$$

$$\bar{N}^2 = \langle N^2 \rangle_g = \dots = (k_B T)^2 \frac{1}{Z_g} \frac{\partial^2 Z_g}{\partial \mu^2}$$

somit

$$\begin{aligned}(\Delta N)_g^2 = \langle N^2 \rangle_g - \langle N \rangle_g^2 &= (k_B T)^2 \frac{1}{Z_g} \frac{\partial^2 Z_g}{\partial \mu^2} - \left( k_B T \frac{1}{Z_g} \frac{\partial Z_g}{\partial \mu} \right)^2 \\ &= k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \underbrace{\left( k_B T \frac{1}{Z_g} \frac{\partial Z_g}{\partial \mu} \right)}_{\bar{N}} = k_B T \frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu}\end{aligned}$$

mit Hilfe der **Gibbs-Duhem** Beziehung folgt (**ohne Beweis**)

$$(\Delta N)_g^2 = \frac{\bar{N}^2}{V} \frac{1}{\beta} \kappa_T$$

d.h., Berechnung der Kompressibilität aus der Teilchenzahlschwankung analog (**ohne Beweis**)

$$\langle E \rangle_g = - \left( \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_g \right)_{\mu, V} + \mu \langle N \rangle_g$$

**Definition** der **großkanonischen Entropie**

$$\begin{aligned} S_g &= -k_B \langle \ln \rho_g \rangle_g = k_B \langle \ln Z_g + \beta E - \beta \mu N \rangle_g = \\ &= k_B \beta \langle E \rangle_g - k_B \beta \mu \langle N \rangle_g + k_B \ln Z_g \end{aligned}$$

im thermodynamischen Limes ( $\langle E \rangle_g \rightarrow E$ ,  $\langle N \rangle_g \rightarrow N$  und  $S_g \rightarrow S$ )

$$-k_B T \ln Z_g = E - \mu N - TS = J(T, V, \mu) = -PV$$



## großkanonische Entropie des klassischen idealen Gases

$$S_g = k_B \beta \langle E \rangle_g - k_B \beta \mu \langle N \rangle_g + k_B \ln Z_g$$

da

$$\begin{aligned} Z_g &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{ND}} \int d\mathbf{p}^N d\mathbf{q}^N \exp\{-\beta[\mathcal{H}(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N)]\} \underbrace{\exp[-(-\beta\mu N)]}_{z^N} = \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} z^N \underbrace{Z_k(T, V, N)}_{V^N/(N!\Lambda^{ND})} = \exp[zV/\Lambda^D] \end{aligned}$$

und mit ( $\langle N \rangle_g \rightarrow \bar{N}$ ,  $\langle E \rangle_g \rightarrow \bar{E}$ )

$$\bar{N} = k_B T \frac{\partial \ln Z_g}{\partial \mu} = k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \left( \frac{zV}{\Lambda^D} \right) = \frac{zV}{\Lambda^D} = \ln Z_g$$

$$\bar{E} = - \left( \frac{\partial \ln Z_g}{\partial \beta} \right)_{\mu, V} + \mu \langle N \rangle_g = \dots = \frac{D}{2} \bar{N} k_B T$$

folgt schließlich

$$\begin{aligned}
 S_g &= k_B \beta \bar{E} - k_B \mu \beta \bar{N} + k_B \ln Z_g \\
 &= \frac{1}{T} \frac{D}{2} \bar{N} k_B T - \frac{\mu}{T} \bar{N} + k_B \bar{N} \\
 &= k_B \bar{N} \left[ \left( 1 + \frac{D}{2} \right) - \frac{\mu}{k_B T} \right] = (\text{mit } \exp[\mu/(k_B T)] = \frac{\bar{N}}{V} \Lambda^3) \\
 &= k_B \bar{N} \left[ \ln \frac{V}{\bar{N}} - D \ln \Lambda + \left( 1 + \frac{D}{2} \right) \right]
 \end{aligned}$$

## Rezept zur Anwendung des großkanonischen Ensembles

- **Berechnung** der Zustandssumme  $Z_g$  aus  $\mathcal{H}$   
mit  $Z_g(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_k(T, V, N)$  und  $z = \exp(\beta\mu)$
- $PV = k_B T \ln Z_g \Rightarrow$  gesamte Thermodynamik
- **Zustandsgleichungen**
  - $\langle N \rangle_g = \bar{N} = k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z_g \Rightarrow \bar{N} = \bar{N}(T, V, \mu)$
  - Invertieren dieser Beziehung führt zu  $\mu = \mu(T, V, \bar{N})$
  - thermische Zustandsgleichung

$$\frac{PV}{k_B T} = \ln Z_g[T, V, \mu(T, V, \bar{N})]$$

- kalorische Zustandsgleichung

$$E = - \left( \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_g \right)_{\mu, V} + \mu \bar{N} \quad \text{mit} \quad \mu = \mu(T, V, \bar{N})$$