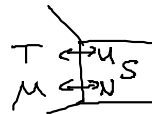


großkanonisches Ensemble

$$P(s) = \frac{1}{Z_G} e^{-\beta(U_s - \mu N_s)} \quad (16.15)$$

$$Z_G(T, V, \mu) = \sum_s e^{-\beta(U_s - \mu N_s)} \quad (16.16)$$



$$\Omega = -PV = -k_B T \ln Z_G \quad (16.17)$$

$$\Omega = U - TS - \mu N$$

17. Erste Anwendungen des großkanonischen Ensembles

17.1 Mittlere Energie & Teilchenzahl

a) Umschreibung:

• Bisher: μ ... chem. Pot. pro Mol.

$N = \langle N_s \rangle$... mittlere Molzahl

Jetzt: mit $L = 6 \cdot 10^{23}$... Avogadro Konstante

$\frac{\mu}{L} \rightarrow \mu$... chem. Pot. pro Teilchen (17.1)

$NL \rightarrow N = \langle \nu \rangle$... mittlere Teilchenzahl

• große Zustandssumme: $s(\nu)$... Zustände mit Teilchenzahl ν

$$(16.6) \rightarrow Z_G(T, V, \mu) = \sum_{\nu=0}^{\infty} \sum_{s(\nu)} e^{\beta(\mu\nu - U_{s(\nu)})} = e^{-\beta\Omega(T, V, \mu)} \quad (17.2)$$

• Wahrscheinlichkeit des ν -Teilchen Zustands $s(\nu)$:

$$P(s(\nu)) = \frac{1}{Z_G} e^{\beta(\mu\nu - U_{s(\nu)})} \quad (17.3)$$

b) mittlere Teilzahl:

$$N = \langle \nu \rangle = \sum_{\nu, s(\nu)} \nu P(s(\nu)) = \sum_{\nu, s(\nu)} \nu \frac{e^{\beta(\mu\nu - U_{s(\nu)})}}{Z_G}$$

$$\rightarrow N = \frac{1}{Z_G} \frac{\partial}{\partial \beta \mu} \sum_{\nu, s(\nu)} e^{\beta(\mu\nu - \dots)}$$

$$\rightarrow N = \frac{\partial}{\partial \beta \mu} \ln Z_G = k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z_G \stackrel{(17.4)}{=} - \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \quad (17.4) \quad \text{wie in TD!}$$

c) Innere Energie: (mittlere Energie)

$$\text{Starte mit: } \frac{\partial Z_G}{\partial \beta} = \sum_{\nu, s(\nu)} (\mu\nu - U_{s(\nu)}) \underbrace{e^{\beta(\dots)}}_{P(s(\nu)) Z_G} = Z_G (\mu N - U) \quad \begin{matrix} \langle \nu \rangle & \langle U_s \rangle \\ \downarrow & \downarrow \end{matrix}$$

$$\rightarrow \mu N - U = \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_G$$

$$\stackrel{(17.4)}{\rightarrow} U = \left(\mu \frac{\partial}{\partial \beta \mu} - \frac{\partial}{\partial \beta} \right) \ln Z_G \quad (17.5)$$

17.2 Das ideale Gas (klassisch)

a) Große Zustadssumme

$$Z_G = \sum_{\nu=0}^{\infty} \sum_{s(\nu)} e^{\beta(\mu\nu - U_{s(\nu)})} = \sum_{\nu=0}^{\infty} e^{\beta \mu \nu} \underbrace{\sum_{s(\nu)} e^{-\beta U_{s(\nu)}}}_{Z_{\nu}} \quad \begin{matrix} \text{kanon. Zustadssumme:} \\ \nu \text{ Teilchen} \end{matrix}$$

$$\stackrel{(14.44)}{\rightarrow} Z_G = \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{1}{\nu!} (e^{\beta \mu} Z_1)^{\nu} \quad (17.7) \quad \begin{matrix} \frac{1}{\nu!} Z_1^{\nu} \dots \text{kanonisierte Kollisionsstat.} \\ \text{\& ideale Gas} \end{matrix}$$

"Fugazität"!

$$\cdot \text{ großes Potential: mit } e^x = \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{1}{\nu!} x^{\nu} \quad \& \quad x = e^{\beta \mu} Z_1 \quad \stackrel{(17.7)}{\rightarrow}$$

$$\rightarrow \Omega = -k_B T \ln Z_G \stackrel{Z_G = e^x}{=} -k_B T \underbrace{\ln e^x}_x = -k_B T \ln Z_1$$

$$\stackrel{Z_1 (14.33)}{\rightarrow} \Omega = -k_B T e^{\beta \mu} \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} \quad (17.8)$$

b) Mittelwerte:

• mittlere Teilchenzahl:

$$N = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T,V} \stackrel{(17.8)}{=} - \beta \Omega \stackrel{\Omega = -PV}{=} \frac{PV}{k_B T} \quad (17.9)$$

$$\rightarrow \boxed{PV = N k_B T} \quad (17.10)$$

... ideale Gasgleichg.

$$\rightarrow \boxed{Z_G = e^{-\beta \Omega} = e^{N(\mu, V, T)}} \quad (17.11)$$

• Entropie:

$$S \stackrel{TD}{=} - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V, \mu} \stackrel{(17.8)}{=} - \left(\frac{1}{T} - \frac{\mu}{k_B T^2} + \frac{3}{2} \frac{1}{T} \right) \Omega$$

$$\stackrel{(17.9)}{\rightarrow} \boxed{S = k_B N \left(\frac{5}{2} - \frac{\mu}{k_B T} \right)} \quad (17.12)$$

• innere Energie:

$$\boxed{U = \Omega + TS + \mu N = \dots = \frac{3}{2} N k_B T} \quad (17.13)$$

... kalorische Zustandsgl.

c) Dichteschwankungen

• Varianz der Teilchenzahl: $\langle v^2 - 2vN + N^2 \rangle$ & $\langle v \rangle = N$

$$\boxed{(\Delta N)^2 = \langle (v - N)^2 \rangle = \langle v^2 \rangle - N^2} \quad (17.14)$$

... „Wie stark flukt. v um $N = \langle v \rangle$?“

• allgemein gilt:

$$N Z_G = \sum_{v, s(v)} v e^{\beta(\mu v - U_{s(v)})}$$

$$\begin{aligned} \rightarrow \frac{\partial}{\partial \beta \mu} N Z_G &= \sum v^2 e^{\beta \dots} = \langle v^2 \rangle Z_G \\ &= Z_G \frac{\partial}{\partial \beta \mu} N + N \frac{\partial}{\partial \beta \mu} Z_G \end{aligned}$$

$$\rightarrow \langle v^2 \rangle = \frac{\partial}{\partial \beta \mu} N + N \underbrace{\frac{\partial}{\partial \beta \mu} \ln Z_G}_{N \quad (17.4)}$$

$$\stackrel{(17.14)}{\rightarrow} \boxed{(\Delta N)^2 = \frac{\partial}{\partial \beta \mu} N = \frac{\partial^2}{\partial (\beta \mu)^2} \ln Z_G} \quad (17.15)$$

extensiv

Fluktuationen $\leftrightarrow$ 2. Abl. von $\ln Z_G = -\beta \Omega \sim N$

Bem: (i) $\Delta N^2 \sim N \rightarrow \frac{\Delta N}{N} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \rightarrow 0, N \rightarrow \infty$

im TD-Limes ist ν sehr!
 $\rightarrow$ Äquivalenz zu anderen Ensembles (17.16)

(ii) o.B.: $\frac{\Delta N^2}{N} = \frac{1}{\beta T} \chi_T$ (17.17)

mit Dichte $\rho = \frac{N}{V}$, isotherme Kompressibilität
 $\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T$ (17.18)

• ideales Gas:

$$(\Delta N)^2 \stackrel{(17.17)}{=} \frac{1}{\beta} \frac{\partial N}{\partial \mu} \stackrel{(2.9)}{=} -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \underset{N}{=}$$

$\rightarrow (\Delta N)^2 = N = \frac{pV}{k_B T} \rightarrow \frac{\Delta N}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}} !$ (17.19)

Bsp: $N = 10^{22} \rightarrow \frac{\Delta N}{N} = 10^{-11} !$

18. Statistik ununterscheidbarer Teilchen

18.1 Die kanonische Boltzmann-Statistik

a) System:

- ununterscheidbare, nicht wechselwirkende Teilchen
- Ein Teilchenzustand i mit Energie ϵ_i

$\rightarrow$ kanonische Einteilchen-Zustandssumme: $Z_1 = \sum_i e^{-\beta \epsilon_i}$ (18.1)

- stark verdünnt: max. ein Teilchen im Zustand i

b) Große Zustands summe:

$$\cdot Z_G = \sum_{v=0}^{\infty} e^{\beta \mu v} Z_v = \sum_{v=0}^{\infty} \frac{1}{v!} \underbrace{(e^{\beta \mu} Z_1)^v}_x$$

(i) $Z_v = Z_1^v$
(ii) Gm. Verteilung

$$(18.1) \quad Z_G = \exp\left(\sum_i e^{\beta(\mu - \epsilon_i)}\right)$$

$$\rightarrow Z_G = \prod_i \exp(e^{\beta(\mu - \epsilon_i)}) \quad (18.2)$$

• großes Potential: $\Omega = -k_B T \ln Z_G$

$$\rightarrow \Omega = -k_B T \sum_i e^{\beta(\mu - \epsilon_i)} \quad (18.3)$$

c) Besetzungszahlen

• mittlere Teilchenzahl:

$$N = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \sum_i e^{\beta(\mu - \epsilon_i)} =: \sum_i N_i$$

$\rightarrow$ mittlere Besetzungszahl des Eineteilchenzustandes i :

$$N_i = e^{\beta(\mu - \epsilon_i)} \quad (18.4)$$

(„Beweis“ mit (18.3))

18.2 Exakte Statistik ununterscheidbarer und nicht wechselwirkender Teilchen

a) Darstellung eines v -Teilchen-Zustandes $s(v)$:

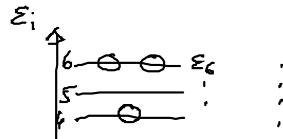
• Teilchen ununterscheidbar $\rightarrow$ nur Besetzungszahlen relevant

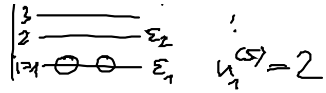
$$s(v) = [n_1^{(v)}, n_2^{(v)}, \dots, n_k^{(v)}, \dots]$$

↑
Anzahl der Teilchen im Eineteilchenzustand k

mit $\sum_{i=1}^{\infty} n_i^{(v)} = v$ (18.5)

• Bsp: $s(5) = [2, 0, 0, 1, 0, 2, 0, \dots]$





- Kap.: 18.3/18.4: Typen ununterscheidbare Teilchen!

b) Große Zustandssumme

• Energie von $s(r)$: $U_{s(r)} = \sum_{i=1}^{\infty} n_i^{(r)} \varepsilon_i$ (18.6)

$\rightarrow Z_G \stackrel{(18.2)}{=} \sum_r \sum_{s(r)} e^{\beta(\mu r - U_{s(r)})}$

$\xrightarrow[\text{(18.5)/(18.6)}]{\text{mit}}$ $Z_G = \sum_r \sum_{[n_1^{(r)}, n_2^{(r)}, \dots]} e^{\sum_{i=1}^{\infty} \beta n_i^{(r)} (\mu - \varepsilon_i)}$ (18.7)

c) Besetzungszahlen:

- mittlere Zahl von Teilchen im Zustand k :

$$N_k = \langle n_k^{(r)} \rangle = \sum_r \sum_{[\dots]} n_k^{(r)} P([n_1^{(r)}, n_2^{(r)}, \dots])$$

$$= \frac{1}{Z_G} \sum_r \sum_{[\dots]} n_k^{(r)} e^{\sum_{i=1}^{\infty} \beta n_i^{(r)} (\mu - \varepsilon_i)} \quad (18.8)$$

$$N_k = -k_B T \frac{\partial}{\partial \varepsilon_k} \ln Z_G = \frac{\partial \Omega}{\partial \varepsilon_k} \quad (18.9)$$

NB: $\varepsilon_k = \varepsilon_k(V) \rightarrow N_k = N_k(T, V, \mu)$

• Gesamtteilchenzahl: $N = \sum_{k=1}^{\infty} N_k \stackrel{TD}{=} - \frac{\partial \Omega}{\partial \mu}$ (18.10)