Lernstruktur Übergang von

$\underline{V} + \underline{VI} + \underline{VII}$

zu

$\underline{VIII}$

<u>Bisher</u>

- Maxwell-Boltzmann-Verteilung

  ad hoc $\Rightarrow$ Zustandssumme eingeführt (V)

- Statistische Ensemble

  2 von vier gebräuchlichen Ensembles

  - mikrokanonisch (VI)
  - kanonisch (VII)

Jetzt sollte folglich: <u>großkanonische</u> Ensemble behandelt werden.

Wir nutzen die Gelegenheit von den <u>speziellen</u> Ensemble zu einer <u>allgemeinen</u> Darstellung zu kommen in $\underline{VIII}$

Wie geht's weiter?

- Basis für Verständnis: Thermodynamische Potentiale
- Fundament für Quantenstatistik (insbesondere das großkanonische Potential

Das Großkanonische Ensemble (offene Systeme)

- gegeben V — Mikro-Nebenbedingung (extensive Größen)
- $U = \langle E \rangle$
- $\bar{N} = \langle N \rangle$

} Makro-Nebenbedingungen (konjug. intensive Größen wird festgelegt, also T und μ)

Zustandssumme Z_G

$$\boxed{Z_G = \sum_i e^{-\beta E_i - \gamma N_i}}$$

Wieso?

Ensemble \ extensive Größe	U	V	N
mikrokan. E	●	●	●
kanonisches E.	$T = \frac{1}{k_B \beta}$	●	●
großkano. E	$T = \frac{1}{k_B \beta}$	●	$\mu = ? = -\gamma k_B T$

$\beta = \frac{1}{k_B T}$ $\quad \gamma = -\frac{\mu}{k_B T}$

● direkt vorgegeben

Schritt 1: nur Untermenge von Mikrozuständen

Schritt 2: maximieren unter Makro-Nebenbedingung

pro Nbd ein "β_i" Lagrange-Parameter

+ "α" für Bedingung an Wahrscheinlichkeitsfunktion

(Einschub hinführend zum Großkanonischen Ensemble)

Statistische Ensemble (revisited)

$$S = -k_B \sum_i p_i \ln p_i$$

Variationsproblem

$$\delta S = -k_B \sum_i (\ln p_i + 1)\, \delta p_i$$

Grundlegende Nebenbedingung

$$g = \sum_i p_i - 1 = 0$$

$$\delta g = \sum_i \delta p_i = 0$$

Makro - Nebenbedingungen $\nu = 1, 2, \ldots$

extensive Größen

$\langle x_\nu \rangle = X_\nu$ oder

$$f_\nu = \sum_i (p_i x_{\nu i}) - X_\nu = 0$$

$$\delta f_\nu = \sum_i x_{\nu i}\, \delta p_i = 0$$

nach Lagrange

$$\boxed{\delta S - k_B \alpha\, \delta g - \sum_\nu k_B \beta_\nu\, \delta f_\nu = 0}$$

$$\sum_i (\ln p_i + \alpha + 1 + \beta_1 x_{1i} + \beta_2 x_{2i} + \ldots)\, \delta p_i = 0$$

da p_i frei variiert werden dürfen $\Rightarrow$

$$\ln p_i = -(\alpha+1) - \beta_1 x_{1i} - \beta_2 x_{2i} - \dots$$ für alle i einzeln

$$\boxed{Z = e^{\alpha+1} = \sum_i e^{-\beta_1 x_{1i} - \beta_2 x_{2i} - \dots}}$$ Zustandssumme

$$\boxed{p_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta_1 x_{1i} - \beta_2 x_{2i} - \dots}}$$

Gleichgewichtsverteilung

(Boltzmann-Verteilung: Spezialfall)

$$S = k \sum_i p_i \left(\ln Z + \beta_1 x_{1i} + \beta_2 x_{2i} + \dots \right)$$

$$\boxed{S = k_B \left(\ln Z + \beta_1 \bar{X}_1 + \beta_2 \bar{X}_2 + \dots \right)}$$

Jede Makro-Nbd. definiert Systemeigenschaften, welche durch β_ν charakterisiert wird.

Da $\bar{X}_\nu$ extensiv $\Rightarrow$ β_ν intensive Zustandsgröße.

$$Z_G = \sum_i e^{-\beta E_i - \gamma N_i}$$ Zustandssumme

$$p_i = \frac{1}{Z_G} e^{-\beta E_i - \gamma N_i}$$ Wahrscheinlichkeiten

$$\boxed{S = k_B \ln Z_G + k_B \beta U + k_B \gamma \bar{N}}$$

$\beta = \frac{1}{k_B T}$ wie beim kanonischen Ensemble

da $\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T}$

Definition chemisches Potential μ

$$\frac{\partial S}{\partial \bar{N}} = -\frac{\mu}{T} = k_B \gamma$$

μ ist zur Teilchenzahl $\bar{N}$ konjungierte intensive Zustandsvariable.

Gibt es auch ein thermodynamisches Potential

$J(T, V, \mu)$? ohne feste Teilchenzahl.

(vgl. F freie Energie)