5.2 Kanonisches Ensemble

$$\boxed{\begin{aligned} p(s) &= \frac{e^{-\beta U_s}}{Z(T,V,N\ldots)} \\ Z &= \sum_s e^{-\beta U_s} \end{aligned}} \quad (5.14)$$

$$\boxed{U = \langle U_s \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}} \quad (5.16)$$

$$\boxed{F = -k_B T \ln Z} \quad (5.17)$$

- Wahrscheinlichkeit für Energie U_s:

$$P(U_s) = \frac{g(U_s)\, e^{-\beta U_s}}{Z} = \frac{1}{Z} \exp\left[\frac{S_s}{k_B} - \frac{U_s}{k_B T}\right]$$

$$\longrightarrow \quad \boxed{P(U_s) = \frac{1}{Z} e^{-\beta F_s} \qquad \text{mit } F_s = U_s - T S_s} \quad (5.18)$$

- $\ln Z(\beta)$ erzeugt Kumulanten von U_s: [Beweis: s. Übungen]

$$\boxed{\langle U_s^n \rangle_c = (-1)^n \frac{\partial^n \ln Z}{\partial \beta^n}} \quad (5.19)$$

Beweis: Führe ein $G(k) = \langle e^{-ikU_s} \rangle$ ein, wie in Kap. 3.2 b) etc.

$\longrightarrow \ln G(k)$ ... Erzeugende von $\langle U_s^n \rangle_c$

insbesondere:

$$\boxed{\begin{aligned} \langle U_s \rangle_c &= -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} && \text{... Mittelwert} \\ \langle U_s^2 \rangle_c &= \langle U_s^2 \rangle - \langle U_s \rangle^2 = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} && \\ & && \text{... Unschärfe von } U_s \end{aligned}} \quad (5.20)$$

Bem: (i) wegen $\ln Z \sim F \sim N \xrightarrow[(5.19)]{} \langle U_s^n \rangle_c \sim N$ (5.21)

(ii) spezifische Wärme $C_V := \left.\frac{\partial \langle U_s \rangle}{\partial T}\right|_{V,N}$

$$\langle U_s^2 \rangle_c \underset{(5.20)}{=} -\frac{\partial}{\partial \beta} \langle U_s \rangle = k_B T^2 \left.\frac{\partial \langle U_s \rangle}{\partial T}\right|_{V,N}$$

$$\longrightarrow \quad \langle U_s^2 \rangle_c = k_B T C_V \; ! \quad (5.22)$$

(iii) relative Unschärfe:

$$\frac{\Delta U_s}{\langle U_s\rangle} = \frac{\sqrt{\langle U_s^2\rangle_c}}{\langle U_s\rangle} \overset{(5.21)}{\sim} \frac{1}{\sqrt{N}} \longrightarrow 0, \quad N \longrightarrow \infty$$

„im thermodynamischen Limes ist U_s scharf wie im mikrokanonischen Ensemble"

- Alle Aussagen auch gültig für <u>nicht</u> makroskopische Systeme S. Allerdings: U_s, S_s, F_s ... fluktuieren stark!

- <u>Virialsatz:</u> (Beweis: Übungen)

$$\boxed{\begin{array}{l}\text{klassisches System mit Hamiltonian } H = H(\{q_\alpha, p_\alpha\}) = E_{kin} + V \\ \longrightarrow \quad \left\langle x_\alpha \dfrac{\partial H}{\partial x_\beta} \right\rangle = k_B T \,\delta_{\alpha\beta} \qquad x_\alpha = q_\alpha, p_\alpha\end{array}} \quad (5.23)$$

klassischer Virialsatz:

$$x_\alpha = q_\alpha \longrightarrow \left\langle q_\alpha \frac{\partial V}{\partial q_\beta} \right\rangle = k_B T \,\delta_{\alpha\beta} \qquad (5.23a)$$

Umschreibung: Führe ein: Clausius Virial Funktion C (5.23b)

$$\underline{C(\{\mathbf{q}_i\}) = \sum_{i=1}^{N} \mathbf{q}_i \cdot \mathbf{F}_i} = -\sum_{\alpha=1}^{3N} q_\alpha \frac{\partial V}{\partial q_\alpha} \quad \text{mit } \mathbf{F}_i = -\frac{\partial V}{\partial \mathbf{q}_i}$$

$$\longrightarrow \langle C \rangle = -3N k_B T \qquad (5.23c)$$

- <u>Äquipartitionstheorem:</u>

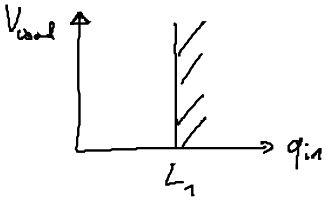
Sei $H = \sum_\alpha \left[\frac{p_\alpha^2}{2m_\alpha} + \frac{m_\alpha \omega_\alpha^2}{2} q_\alpha^2 \right]$ ....

$$\longrightarrow \quad \boxed{\begin{array}{l}\left\langle \dfrac{p_\alpha^2}{2m} \right\rangle = \dfrac{k_B T}{2} \\ \left\langle \dfrac{m_\alpha \omega_\alpha^2}{2} q_\alpha^2 \right\rangle = \dfrac{k_B T}{2}\end{array}} \quad (5.24)$$

„Jeder im Hamiltonian quadratisch vorkommende Freiheitsgrad nimmt im Mittel die thermische Energie $\frac{k_B T}{2}$ an"

- Kinetischer Ausdruck für Druck

mit $H = \underbrace{\sum_i \frac{p_i^2}{2m}}_{E_{kin}} + V(\{q_i\}) + \underbrace{V_{wand}}_{\text{Ww mit Behälterwand}}$



$\langle C \rangle$
&
$\langle C_{wand} \rangle = -3PV$

$\xrightarrow{\text{Beweis: Übung}}$

$$\boxed{\underbrace{P}_{\text{Volumen}}V = \underbrace{N k_B T}_{\frac{2}{3}\langle E_{kin}\rangle} - \underbrace{\frac{1}{3}\sum_{i=1}^{N} \left\langle q_i \cdot \frac{\partial V(\{q_i\})}{\partial q_i} \right\rangle}_{\text{„Virial"}}} \quad (5.26)$$

$\longrightarrow$ Korrektur der idealen Gasgleichung

… Virial-Gleichung

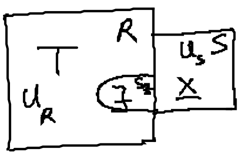
bzw. mit Ww-Potential: $V(\{q_i\}) = \frac{1}{2}\sum_{ij} v(q_i - q_j)$

… 2-Teilchen-Ww

$$\xrightarrow{(5.26)} \quad \boxed{PV = N k_B T - \frac{1}{6}\sum_{ij}\left\langle (q_i - q_j) \cdot \frac{\partial v(q_i - q_j)}{\partial (q_i - q_j)} \right\rangle} \quad (5.26a)$$

5.3 Gibbs kanonisches Ensemble

- Kopple System an Wärmereservoir R und an Element $S_\mathfrak{z}$, das Kraftvariable $\mathfrak{z}$ konstant hält



U_s, Wegvariable X fluktuieren

Makrozustand von S: $T, \mathfrak{z}, N, \ldots$

Energie von $S \cup S_\mathfrak{z}$: $U_s - \underbrace{\mathfrak{z} \cdot X}$

an S von $S_\mathfrak{z}$ verrichtete Arbeit, d.h. Energie von $S_\mathfrak{z}$ nimmt ab

- Beispiel: Kraftdehnungskurve von DNS

- Wahrscheinlichkeit für Mikrozustände s von $S \cup S_\mathfrak{z}$ mit Energie $U_s - \mathfrak{z} \cdot X$

$$e^{-\beta(U_s - \mathfrak{z}\cdot X)}$$

$$P(s) = \frac{e^{\cdots}}{Z_J(T,J,N,\dots)} \qquad (5.27)$$

$$Z_J(T,J,N,\dots) = \sum_s e^{-\beta(U_s - J\cdot X)}$$

• Bemerkungen:

(i) $$\boxed{\langle \underline{X}\rangle = k_B T\,\frac{\partial \ln Z_J}{\partial J} \overset{TD}{=} -\frac{\partial G}{\partial J}} \qquad (5.28)$$

$$\longrightarrow \quad \boxed{G(T,J,N) = -k_B T \ln Z_J} \qquad (5.29)$$

... (Gibbssche) freie Enthalpie

NB: $$\langle X_i X_j\rangle_c = \frac{\partial^2 \ln Z_J}{\partial(\beta J_i)\,\partial(\beta J_j)} = \underbrace{-k_B T\,\frac{\partial^2 G}{\partial J_i \partial J_j}}_{\chi}$$

$$\left[-\frac{\partial G}{\partial J} = \langle \underline{X}\rangle \right. \qquad \underline{X} = \chi J$$

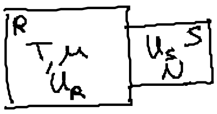
Fluktuation $\sim$ Antwortkoeffizienten

(ii) Enthalpie:

$$\boxed{H = \langle U_s - J\cdot \underline{X}\rangle = -\frac{\partial \ln Z_J}{\partial \beta}} \qquad (5.30)$$

5.4 Großkanonische Ensemble

• koppele System an Wärme- und Teilchenreservoir:



U_s, N fluktuieren

Makrozustand von S: $T, \mu, V, \dots$

• Wahrscheinlichkeit $P(s)$ für Mikrozustand mit $U_{s(N)}$ und N:

$$P(s) = \frac{e^{-\beta(U_{s(N)} - \mu N)}}{Z_G(T,V,\mu,\dots)}$$

$$Z_G(T,V,\mu) = \sum_s e^{-\beta(U_{s(N)} - \mu N)} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} \underbrace{\sum_{s(N)} e^{-\beta U_{s(N)}}}_{Z_N} \qquad (5.31)$$

• Bemerkungen:

(i) $$\boxed{\langle N\rangle = \frac{\partial}{\partial \beta\mu} \ln Z_G \overset{TD}{=} -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}} \quad (5.32)$$

$$\longrightarrow \quad \boxed{\Omega = -k_B T \ln Z_G} \quad (5.33)$$ ... großes Potential

(ii) $$\boxed{\begin{aligned}\langle N^2\rangle_c &= \langle N^2\rangle - \langle N\rangle^2 \\ &= \frac{\partial^2}{\partial(\beta\mu)^2} \ln Z_G = \frac{\partial}{\partial \beta\mu}\langle N\rangle\end{aligned}} \quad (5.34)$$

NB: $\ln Z_G$ ... Erzeugende der Kumulanten von N

(iii) $\langle N^2\rangle_c \sim \langle N\rangle$

$$\longrightarrow \quad \frac{\Delta N = \sqrt{\langle N^2\rangle_c}}{\langle N\rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \longrightarrow 0, \quad \langle N\rangle \longrightarrow \infty$$

$\longrightarrow$ **im thermodynamischen Limes ist N scharf $\longrightarrow$ Äquivalenz zu anderen Ensembles**

(iv) Verbindung zu isothermer Kompressibilität

$$\chi_T := -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \underset{\rho = \frac{N}{V}}{=} -\rho\left(\frac{\partial \frac{1}{\rho}}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{\rho}\left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_T$$

o.B.: $$\boxed{\frac{\langle N^2\rangle - \langle N\rangle^2}{\langle N\rangle} = \underbrace{\underbrace{\rho k_B T}_{[\chi_T^{id}]^{-1}\text{ ... von idealem Gas}} \chi_T}_{\text{Antwortkoeffizient!!}}} \quad (5.35)$$