

5.2 Kanonisches Ensemble

$$P(s) = \frac{e^{-\beta U_s}}{Z(T, V, N, \dots)} \quad (5.14)$$

$$Z = \sum_s e^{-\beta U_s}$$

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

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

• Wahrscheinlichkeit für Energie U_s :

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

$$\rightarrow P(U_s) = \frac{1}{Z} e^{-\beta F_s} \quad \text{mit } F_s = U_s - TS_s \quad (5.18)$$

• $\ln Z(\beta)$ erzeugt Korrelanten von U_s : [Beweis: s. Übung]

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

Beweis: Führe ein $G(k) = \langle e^{-ikU_s} \rangle$ ein, wie in Kap. 3.2 b) etc.
 $\rightarrow \ln G(k) \dots$ Erzeugende von $\langle U_s^n \rangle_c$

insbesondere:

$$\langle U_s \rangle_c = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \quad \dots \text{ Mittelwert}$$

$$\langle U_s^2 \rangle_c = \langle U_s^2 \rangle - \langle U_s \rangle^2 = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} \quad (5.20)$$

... Ausschläge von U_s

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

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

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

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

(iii) relative Umschläge:

$$\frac{\Delta U_s}{\langle U_s \rangle} \stackrel{(5.21)}{\sim} \frac{1}{\sqrt{N}} \rightarrow 0, N \rightarrow \infty$$

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

• Alle Aussagen sind gültig für nicht mikroskopische Systeme S .
Allerdings: $U_s, S_s, F_s \dots$ fluktuieren stark!

• Virialsatz: (Beweis: Übung)

Klassisches System mit Hamiltonian $H = H(\{q_\alpha, p_\alpha\}) = E_{kin} + V$ (5.23)

$$\rightarrow \left\langle x_\alpha \frac{\partial H}{\partial x_\beta} \right\rangle = k_B T \delta_{\alpha\beta} \quad x_\alpha = q_\alpha, p_\alpha$$

Klassischer Virialsatz:

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

Umschreibung:

Führe ein: Clausius Virialfunktion C (5.23b)

$$C(\{q_i\}) = \sum_{i=1}^N q_i \cdot F_i = - \sum_{\alpha=1}^N q_\alpha \frac{\partial V}{\partial q_\alpha} \quad \text{mit } F_i = - \frac{\partial V}{\partial q_i}$$

$$\rightarrow \langle C \rangle = - 2N k_B T \quad (5.23c)$$

• Äquipartitionstheorem:

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

$$\rightarrow \left\langle \frac{p_{\alpha}^2}{2m} \right\rangle = \frac{k_B T}{2} \quad (5.24)$$

$$\left\langle \frac{m \omega_{\alpha}^2}{2} q_{\alpha}^2 \right\rangle = \frac{k_B T}{2}$$

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

kinetischer Ausdruck für Druck

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



$\langle C \rangle$
&

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

Nachweis
Übung

$$PV = Nk_B T - \frac{1}{3} \sum_{i=1}^N \langle q_i \cdot \frac{\partial V(\{q_i\})}{\partial q_i} \rangle \quad (5.26)$$

"Virial"

→ Korrektur der idealen Gasgleichung

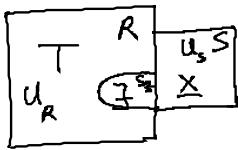
... Virial-Gleichung

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

(5.26) → $PV = Nk_B T - \frac{1}{6} \sum_{ij} \langle (q_i - q_j) \cdot \frac{\partial v(q_i - q_j)}{\partial (q_i - q_j)} \rangle \quad (5.26a)$

5.3 Gibbs kanonisches Ensemble

Kopple System an Wärme reservoir R und an Element S_2 , das Kraftvariable X konstant hält



U_S , Wegvariable X fluktuiert
Mikrozustand von S: T, X, N, \dots

Energie von $S \cup S_2$: $U_S - \underbrace{X}_{\text{an S von } S_2 \text{ verrichtete Arbeit, d.h. Energie von } S_2 \text{ nimmt ab}}$

Beispiel: Kraft dehnt ge. Kerne von DNS



Wahrscheinlichkeit für Mikrozustände s von $S \cup S_2$ mit Energie $U_s - X$

$$\dots \frac{e^{-\beta(U_s - X)}}{\dots}$$

$$P(s) = \frac{e^{-\beta(U_s - \gamma \cdot X)}}{Z_\gamma(T, \gamma, N, \dots)} \quad (5.27)$$

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

• Bemerkungen:

$$(i) \quad \langle X \rangle = k_B T \frac{\partial \ln Z_\gamma}{\partial \gamma} = - \frac{\partial G}{\partial \gamma} \quad (5.28)$$

$$\rightarrow G(T, \gamma, N) = - k_B T \ln Z_\gamma \quad (5.29)$$

... (Gibb'sche) freie Enthalpie

NB: $\langle X_i X_j \rangle_c = \frac{\partial^2 \ln Z_\gamma}{\partial (\beta \gamma_i) \partial (\beta \gamma_j)} = - k_B T \frac{\partial^2 G}{\partial \gamma_i \partial \gamma_j}$

Flukt \sim Antwortkoeffizienten

$$\left[\frac{\partial G}{\partial \gamma} = \langle X \rangle \right]$$

$$\left[X = X \right]$$

(ii) Entalpie:

$$H = \langle U_s - \gamma \cdot X \rangle = - \frac{\partial \ln Z_\gamma}{\partial \beta} \quad (5.30)$$

5.4 Großkanonische Ensemble

• Kopple System an Wärme- und Teilchenreservoir:



U_s, N fluktuierten

Macrozustand von S: T, μ, U, \dots

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

$$P(s) = \frac{e^{-\beta(U_{s(w)} - \mu N)}}{Z_G(T, \mu, \dots)} \quad (5.31)$$

$$Z_G(T, \mu) = \sum_s e^{-\beta(U_{s(w)} - \mu N)}$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} \underbrace{\sum_{s(w)} e^{-\beta U_{s(w)}}}_{Z_N}$$

- Bemerkung:

$$(i) \quad \langle N \rangle = \frac{\partial}{\partial \beta \mu} \ln Z_G \stackrel{TV}{=} - \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \quad (S.32)$$

$$\rightarrow \Omega = -k_B T \ln Z_G \quad \dots \text{großes Potential} \quad (S.33)$$

$$(ii) \quad \langle N^2 \rangle_c = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \frac{\partial^2}{\partial (\beta \mu)^2} \ln Z_G = \frac{\partial}{\partial \beta \mu} \langle N \rangle \quad (S.34)$$

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

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

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

\rightarrow im thermodynamischen Limes ist N schwach äquivalent zu anderen Ensembles

(iv) Verbindungen isotrope Kompressibilität

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{S} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T$$

$$\stackrel{S=Nk_B}{=} -S \left(\frac{\partial \frac{1}{S}}{\partial p} \right)_T$$

o.B.: $\frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle} = S k_B T \chi_T \quad (S.35)$

$[k_T^{id}]^{-1}$... von ideal Gas

Antwortkoeffizient ∞