

Abbildung 3.9: Situation, die dem großkanonischen Ensemble zugrunde liegt: Ein kleines System “S” steht im Kontakt mit einer (“großen”) Umgebung “T” und kann mit dieser Teilchen und Energie austauschen. (Beispiel: Man betrachtet einen kleinen Ausschnitt eines gasbefüllten Raumes). Das Gesamtsystem unterliegt der Mikrokanonischen Gesamtheit: Gesamtenergie und Gesamtteilchenzahl sind fixiert. Im Gleichgewicht zwischen System und Thermostat stimmen die Temperaturen und die chemischen Potentiale überein.

Wir betrachten Mikrozustände, die indiziert werden durch $|i, j, N_S, N_T\rangle$ und die aus der Lösung der Schrödingergleichung folgen:

$$(\hat{H}_S + \hat{H}_T)|i, j, N_S, N_T\rangle = |(E_{N_S}^i + E_{N_T}^j)|i, j, N_S, N_T\rangle,$$

wobei der Wechselwirkungsbeitrag als vernachlässigbar angenommen wurde, sodass beide Hamiltonians kommutieren.

Wir nehmen wieder an, das S -System sei klein gegen die Umgebung, also $N_S \ll N_T \approx N_0$, sowie $|E_{N_S}^i| \ll |E_{N_T}^j| \approx U_0$.

Die mikrokanonische Dichtematrix des Gesamtsystems ist gegeben durch

$$\varrho_{i,j,N_S,N_T}^{\mu,ST}(U_0, N_0) = \frac{1}{Z^{\mu,ST}(U_0, N_0)} \Delta[U_0 - E_{N_S}^i - E_{N_T}^j] \Delta[N_0 - N_S - N_T],$$

Da wir jetzt die Teilchenzahlen N_S und N_T als variabel zulassen, mussten wir eine zweite Δ -Funktion verwenden, die die Gesamtteilchenzahl fixiert.

Wir finden nun die System-Dichtematrix wieder durch partielles Abspuren der mikrokanonischen Dichtematrix des Gesamtsystems (Diagonalelemente) über die Parameter des Thermostaten:

$$\varrho_{i,N_S}^{\mu,S}(U_0, N_0) = \sum_j \sum_{N_T=0}^{\infty} \varrho_{i,j,N_S,N_T}^{\mu,ST}(U_0, N_0), \quad (3.25)$$

und führen die Zustandssumme des Thermostaten ein:

$$Z^{\mu,T}(E, \mathcal{N}) = \sum_j \sum_{N_T=0}^{\infty} \Delta[E - E_{N_T}^j] \cdot \Delta[\mathcal{N} - N_T] = \exp\left(\frac{S^T}{k_B}\right).$$

Damit können wir die mikrokanonische Dichtematrix des Systems „S“, Glg. (3.25), wie folgt ausdrücken,

$$\begin{aligned} \varrho_{i,N_S}^{\mu,S}(U_0, N_0) &= \frac{Z^{\mu,T}(U_0 - E_{N_S}^i, N_0 - N_S)}{Z^{\mu,ST}(U_0, N_0)} + \mathcal{O}\left(\frac{N_S}{N_T}\right) \\ &= \frac{\exp\left(\frac{S^T}{k_B}(U_0 - E_{N_S}^i, N_0 - N_S)\right)}{\exp\left(\frac{S^{ST}}{k_B}(U_0, N_0)\right)} + \mathcal{O}\left(\frac{N_S}{N_T}\right). \end{aligned} \quad (3.26)$$

Dieser Ausdruck gibt die Wahrscheinlichkeit des Systemzustands $|E_{N_S}^i N_S\rangle$ unter der Bedingung an, dass die Gesamtenergie und -Teilchenzahl U_0 bzw. N_0 betragen.

Nun entwickeln wir, analog zur Herleitung des kanonischen Dichteoperators, die Entropie S^T nach der Energie und der Teilchenzahl um die *Mittelwerte* der Energie (U_T) und der Teilchenzahl (\bar{N}_T) im Thermostaten, unter den Annahmen $E_{N_S}^i \ll U_T \approx U_0$, sowie $N_S \ll N_T \approx N_0$. Außerdem gilt²² $U_S + U_T = U_0$, $\bar{N}_S + \bar{N}_T = N_0$, sowie $|E_{N_S}^i - U_S| \ll U_T$ und $|N_S - \bar{N}_S| \ll \bar{N}_T$, so dass folgt

$$S^T(U_S + U_T - E_{N_S}^i, \bar{N}_S + \bar{N}_T - N_S) = S^T(U_T, \bar{N}_T) + \frac{\partial S^T}{\partial U_T}(U_S - E_{N_S}^i) + \frac{\partial S^T}{\partial N_T}(\bar{N}_S - N_S) + \mathcal{O}\left(\frac{N_S}{N_T}\right),$$

wobei U_S und U_T die mittleren Energien der Teilsysteme sind, mit $U_0 = U_S + U_T$, und die Ableitungen an der Stelle U_T, \bar{N}_T ausgewertet werden. Wir identifizieren die Ableitungen mittels der Zustandsfunktion $S^T(U_T, V_T, \bar{N}_T)$

$$dS^T = \frac{1}{T_T} dU_T + \frac{p_T}{T_T} dV_T - \frac{\mu_T}{T_T} d\bar{N}_T$$

und setzen dies zusammen ein in Gleichung (3.26) und erhalten vermittels der Additivität der Entropie (Exponentialfunktion im Nenner)

$$\begin{aligned} \varrho_{i,N_S}^{\mu,S}(U_0, N_0) &= \frac{e^{S^T(U_T, \bar{N}_T)} e^{\beta(U_S - E_{N_S}^i)} e^{-\beta\mu(\bar{N}_S - N_S)}}{e^{S^T(U_T, \bar{N}_T)} e^{S^S(U_S, \bar{N}_S)/k_B}} \\ &= e^{\beta(U_S - T S^S - \mu \bar{N}_S)} e^{\beta(\mu N_S - E_{N_S}^i)} = e^{\beta\Omega} e^{\beta(\mu N_S - E_{N_S}^i)} \end{aligned}$$

Obiger Ausdruck hängt ab von den Systemeigenschaften N_S und $E_{N_S}^i$, er ist aber unabhängig von den Thermostat-Größen und den Parametern des Gesamtsystems, weshalb wir im Folgenden die Indizes „S“ und „ μ “ weglassen. Weiter ist dieser Ausdruck nun nur noch abhängig von Parametern β, μ, V – wir haben die (großkanonische) Dichtematrix des Systems „S“ gefunden. Den zugehörigen Dichteoperator zu obiger Dichtematrix nennt man den **großkanonischen Dichteoperator** $\hat{\rho}^G$, Glg. (3.28). Die Größe

$$\Omega(T, V, \mu) = U - TS - \mu \bar{N}, \quad (3.27)$$

nennt sich **großkanonisches Potential**. Wir definieren noch die **großkanonische Zustandssumme** Z^G aus der Normierungsbedingung,

$$1 = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_i \varrho_{i,N}^G = e^{\beta\Omega} \sum_N \sum_i e^{\beta(\mu N - E_N^i)}$$

²² \bar{N}_S und \bar{N}_T bezeichnen die Ensemble-Mittelwerte der Teilchenzahlen, für die gilt $\bar{N}_S + \bar{N}_T = N_0$

$$Z^G(T, V, \mu) = e^{-\beta\Omega(T, V, N)} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_i e^{\beta(\mu N - E_N^i)}, \quad \text{großkanonische Zustandssumme}$$

Damit können wir auch schreiben

$$\varrho_{i,N}^G(T, V, \mu) = \frac{1}{Z^G} e^{-\beta(E_N^i - \mu N)}, \quad \text{großkanonische Dichtematrix}$$

Den Dichteoperator (seine Matrix ist im Gleichgewicht diagonal, mit den Diagonal-Elementen $\varrho_{i,N}^G$) können wir nun damit schreiben als

$$\hat{\varrho}^G(T, V, \mu) = \frac{1}{Z^G(T, V, \mu)} e^{-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N})}, \quad \text{großkanonischer Dichteoperator (3.28)}$$

Aus der Dichtematrix, $\varrho_{i,N}^G$ ist ersichtlich, dass die Energieabhängigkeit auch hier verbreitert ist, wie im kanonischen Ensemble. Zusätzlich ist auch die Teilchenzahl nicht fixiert, und unterschiedliche Teilchenzahlen treten mit endlicher Wahrscheinlichkeit $N \cdot \rho_{i,N}^G$ auf, mit einem Peak bei \bar{N} , vgl. Abb. 3.10.

Der Teilchenzahloperator \hat{N} kommutiert mit dem Hamiltonoperator und zählt die Teilchen im gemeinsamen Eigenzustand²³, sein Eigenwert ist die Teilchenzahl in diesem Zustand,

$$\begin{aligned} \hat{H}|i, N\rangle &= E_N^i|i, N\rangle, \\ \hat{N}|i, N\rangle &= N|i, N\rangle. \end{aligned}$$

Im klassischen Limes ($E_i \rightarrow H(\Omega)$) geht die Zustandssumme in das Großkanonische Zustandssintegral über,

$$Z_{\text{cl}}^G(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int \frac{d\Omega}{(2\pi\hbar)^{3N}} e^{\beta[\mu N - H(\Omega, N)]},$$

und wir finden die klassische großkanonische Phasenraumdichte:

$$P_{\text{cl}}^G(\Omega, N; T, V, \mu) = \frac{1}{Z_{\text{cl}}^G(T, V, \mu)} e^{\beta[\mu N - H(\Omega, N)]}.$$

3.6.3 Berechnung thermodynamischer Größen im großkanonischen Ensemble

In diesem Kapitel möchten wir wieder thermodynamische Größen durch partielle Ableitungen der Zustandssumme berechnen. Dazu führen wir wieder nützliche abkürzende Variablen ein,

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

²³Stillschweigend haben wir eingeführt, dass der Hamiltonoperator \hat{H} als auch der Teilchenzahloperator \hat{N} auf einem Hilbertraum wirken, der verschiedene Teilchenzahlen zulässt. Dieser wird auch *Fock-Raum* genannt.

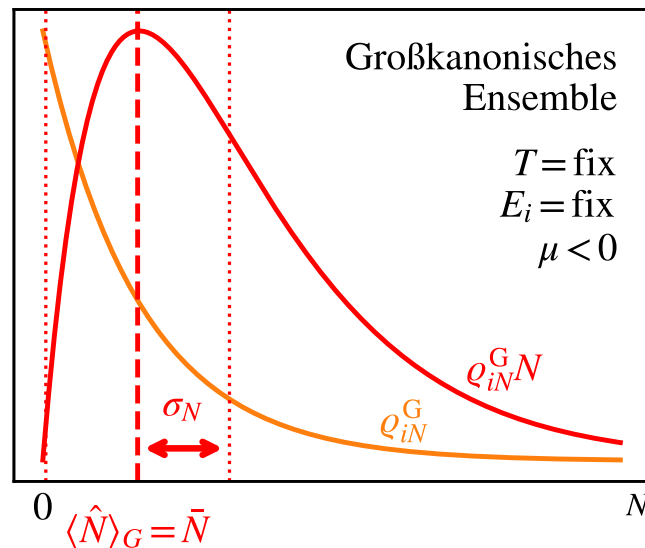


Abbildung 3.10: Großkanonisches Ensemble: Wahrscheinlichkeitsverteilung (Diagonalelemente der Dichtematrix ρ_{iN}^G , gelb) als Funktion der Teilchenzahl. Mit wachsender Temperatur T nimmt die Breite der Verteilung zu (sie wird flacher). Rot: Die Teilchenzahlverteilung, $N \cdot \rho_{iN}^G$, ist gepeakt beim Mittelwert, ihre Breite ist durch die Standardabweichung σ_N gegeben und wächst mit T . Die Energieabhängigkeit (bei N =fixiert) ist wie im kanonischen Ensemble, vgl. Abb. 3.7.

womit wir finden:

$$\langle \hat{H} \rangle_G = \left. \frac{\partial}{\partial \gamma} \right|_{\alpha} \ln Z^G,$$

$$\langle \hat{N} \rangle_G = \left. \frac{\partial}{\partial \alpha} \right|_{\gamma} \ln Z^G.$$

Die erste Formel ist völlig analog zum kanonischen Ensemble und, genauso wie dort, lassen sich auch Energie-Fluktuationen (Spezifische Wärme) untersuchen. Neu ist das Resultat für den Erwartungswert der Teilchenzahl. Wie bei der Energie lassen sich darüber hinaus auch für die Teilchenzahl die Fluktuationen berechnen²⁴.

3.6.4 Aufgaben

1. Man zeige, dass gilt $\langle \hat{H} \rangle_G = U$, sowie $\langle \hat{N} \rangle_G = \bar{N}$. Dabei verwende man die Definition von Ω , Glg. (3.27).
2. Man berechne die Varianz der Energie und der Teilchenzahl und zeige, dass $\langle (\Delta \hat{H})^2 \rangle_G = k_B T^2 C_{V\alpha}$, sowie $\langle (\Delta \hat{N})^2 \rangle_G = k_B T \frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \Big|_T$.
3. Man untersuche die relativen Fluktuationen der Energie und der Teilchenzahl.
4. Man berechne die Korrelation von Energie- und Teilchenzahl-Fluktuationen im großkanonischen Ensemble, $\langle \Delta \hat{N} \Delta \hat{H} \rangle_G$. Hinweis: man drücke die Fluktuationen durch die Operatoren und ihre Erwartungswerte aus.

²⁴Aufgabe: Man berechne die Fluktuation der Teilchenzahl.

3.7 Großkanonisches Ensemble mit Volumenausgleich

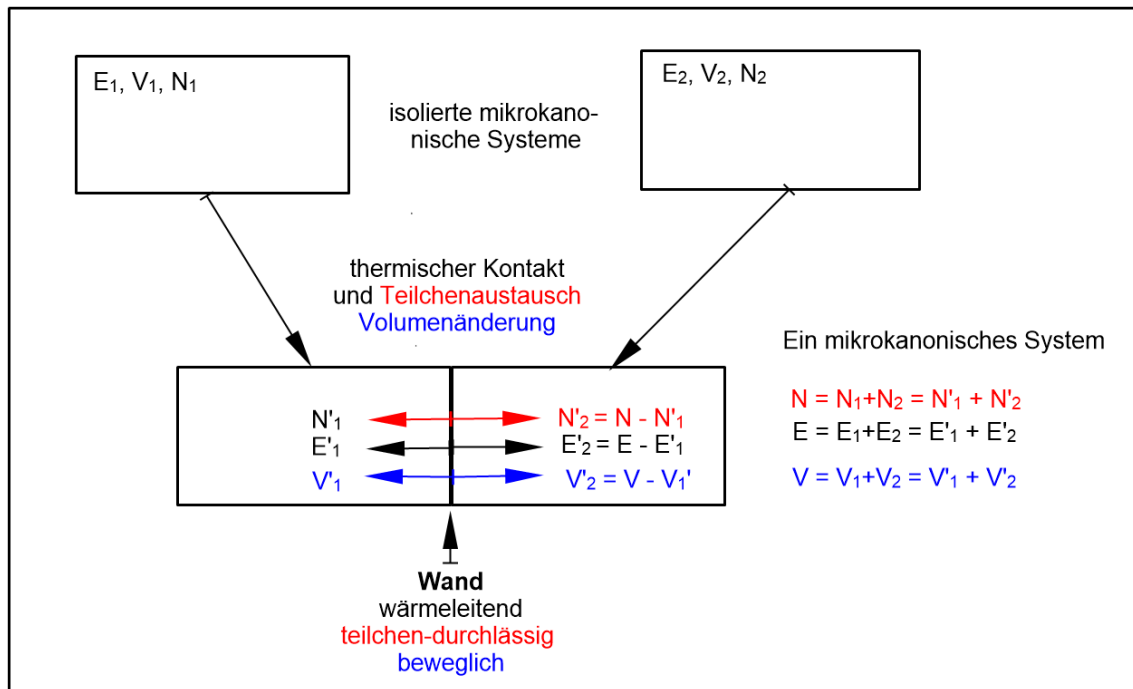


Abbildung 3.11: Zwei mikrokkanonische Systeme (oben) werden in thermischen Kontakt gebracht, wobei - zusätzlich zum Fall von Abb. 3.8 - neben Teilchenaustausch auch eine Volumenänderung gestattet ist. Sie gehen in ein einheitliches mikrokkanonisches System über, wobei sich die Energie, die Teilchenzahl und das Volumen in den beiden Teilen ändern, bei fixierter Gesamtenergie, Gesamtteilchenzahl und Gesamtvolumen. Ein stabiles Gleichgewicht (Maximum der Entropie) ist erreicht, wenn sich gleiche Temperaturen, chemische Potentiale und Drücke eingestellt haben, s. Rechnung.

Wir betrachten nun zwei Teilsysteme mit einer beweglichen Wand zwischen ihnen (z.B. Kolben in einem Motor oder elastische Trennwand etc.), s. Abb. 3.11.

3.7.1 Systeme mit Energie-, Teilchen- und/oder Volumenaustausch. Druck

Wir maximieren wieder die Entropie, die sich nach dem Kontakt beider Teilsysteme einstellt. Dabei bleibt das Gesamtvolumen konstant, nur die Aufteilung kann sich ändern gemäß $V'_2 = V - V'_1$:

$$0 \stackrel{!}{=} dS_{12} = \dots dE'_1 + \dots dN'_1 + \left(\left. \frac{\partial S'_1}{\partial V'_1} \right|_{E'_1, N'_1; V} - \left. \frac{\partial S'_2}{\partial V'_2} \right|_{E'_2, N'_2; V} \right) dV'_1,$$

wobei der Klammerausdruck (gleichzeitig mit den beiden anderen) verschwinden muss. Die dort auftretende Ableitung definieren wir zu

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{E, N} =: \frac{p}{T},$$

wobei p der Druck ist (wir sehen später, dass er mit dem Druck aus der Thermodynamik übereinstimmt). Die Stabilitätsbedingung bezüglich Volumenänderung wird damit zu $p_1 = p_2$.

Dies können wir wieder verallgemeinern auf Systeme mit beliebiger Aufteilung, so dass die allgemeine Stabilitätsbedingung bezüglich Kompression oder Expansion ein homogener Druck ist.

3.7.2 Herleitung des Dichteoperators

Wir betrachten nun wieder ein “kleines” System, das in einen Thermostaten eingebettet ist. Zusätzlich zum großkanonischen Ensemble wird jetzt aber zugelassen, dass sich auch das Systemvolumen ändern kann.

Aufgabe: Man wiederhole die Herleitung des großkanonischen Dichteoperators mit der Erweiterung auf Volumenänderung (bewegliche Wand), vgl. Abschnitt (3.7.1). Zeigen Sie, dass der Dichteoperator anstelle des großkanonischen Potentials die Funktion $K(T, p, \mu) = U - TS + pV - \mu N$ enthält.

Bemerkung: In einem homogenen System im thermodynamischen Gleichgewicht können p, T, μ nicht unabhängig variiert werden (die Zustandsfunktion kann nicht nur von intensiven Größen abhängen). Dies folgt aus der Gibbs-Duhem-Relation, s. Abschnitt 4.2. Praktisch relevant sind also Situationen, wo Kombinationen aus maximal zwei Austauschprozessen (Energie-, Teilchen- bzw. Volumenaustausch) auftreten.

3.8 Zusammenfassung der wichtigsten thermodynamischen Ensembles

Die statistische Mechanik liefert den strengen Übergang von der Quantenmechanik (bzw. klassischer Mechanik) des N -Teilchen-Problems zu einer Wahrscheinlichkeitsbeschreibung:

$$(1) \hat{H}_N |\Psi_i\rangle = E_i |\Psi_i\rangle$$

(2) Mit einem vollständigen Orthonormalsystem $\{|i\rangle\}$ können wir eine Dichtematrix

$$\begin{cases} \varrho_i = \langle i | \hat{\varrho} | i \rangle, & \text{Quantenmechanisch} \\ P(\Omega), & \text{klassisch} \end{cases}$$

definieren, welche die Wahrscheinlichkeit (statistischer Mittelwert im thermodynamischen Gleichgewicht) des Mikrozustandes $|i\rangle$ bzw. Ω angibt.

(3) Die Normierungskonstante aller diskutierten Ensembles ist die entsprechende Zustandssumme Z . Aus $\ln(Z)$ [bzw. $-\ln(Z)$] folgt dann das dem Ensemble entsprechende thermodynamische Potential, aus welchem wiederum alle thermodynamischen Größen bestimmbar sind. Insofern sind die Zustandssummen bereits fundamentale Beschreibungen der thermodynamischen Systeme.

Wir haben die folgenden drei wichtigsten Ensembles kennengelernt:

isoliert	Wärmeaustausch	Wärme- u. Teilchenaustausch	System
mikrokanonisch (μ)	Kanonisch (K)	großkanonisch (G)	Ensemble
U, V, \bar{N}	T, V, \bar{N}	T, V, μ	Fix. TD Größen
$U \leq E_j \leq U + \Delta E$ $N \equiv \bar{N}$	$E_j \neq U, \langle \hat{H} \rangle_K = U$ $N \equiv \bar{N}$	$E_N^j \neq U, \langle \hat{H} \rangle_G = U$ $N \neq \bar{N}, \langle \hat{N} \rangle_G = \bar{N}$	Mikroskopische Größen
$\delta N = \delta U \equiv 0$	$\delta \hat{N} = 0, (\delta \hat{H})_K \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$	$(\delta \hat{N})_G \sim \frac{1}{\sqrt{N}}, (\delta \hat{H})_G \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$	Relative Flukt.
$\varrho_i^\mu(U) = \frac{1}{Z^\mu} \Delta[E_i - U]$	$\varrho_i^K = \frac{1}{Z^K} e^{-\beta E_i}$	$\varrho_{i,N}^G = \frac{1}{Z^G} e^{\beta(\mu N - E_N^i)}$	Dichteoperator
$Z^\mu = \sum_{E_j \in [U, U + \Delta E]} 1$	$Z^K = \sum_i e^{-\beta E_i}$	$Z^G = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_i e^{\beta(\mu N - E_N^i)}$	Zust.summe
$S(U, V, \bar{N})$ $= k_B \ln Z^\mu(U, V, \bar{N})$ Entropie	$F(T, V, \bar{N})$ $= -k_B T \ln Z^K(T, V, \bar{N})$ Freie Energie	$\Omega(T, V, \mu)$ $= -k_B T \ln Z^G(T, V, \mu)$ Großkanonisches Potential	Thermodyn. Potential
$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} d\bar{N}$	$F = U - TS$ $dF = -SdT - pdV + \mu d\bar{N}$	$\Omega = U - TS - \mu \bar{N}$ $d\Omega = -SdT - pdV - \bar{N} d\mu$	Thermodyn. Relation

Im Rahmen der Thermodynamik werden wir noch weitere thermodynamische Potentiale kennenlernen, welche von anderen Kombinationen der Variablen U, T, V, p, \bar{N}, μ abhängen. Diese lassen sich im Prinzip ebenfalls auf ein Ensemble zurückführen. Die Rechnungen verlaufen analog zu denen für das kanonische und das großkanonische Potential. Solche Überlegungen können helfen, sich klar zu machen, welche Situation ein gegebenes thermodynamisches Potential überhaupt beschreibt.

3.9 Die Gibbssche Fundamentalgleichung

Eine wichtige Grundlage der Thermodynamik sind die Hauptsätze. Hier untersuchen wir den Energie-Erhaltungssatz (1. Hauptsatz) und die verschiedenen Beiträge zur Energie. Unsere Betrachtungen im Rahmen der Statistischen Physik basierten auf einem Wahrscheinlichkeits-Zugang, dessen zentrale Größe die Entropie ist, die wir mikroskopisch, aus der Zustandssumme, berechnet haben. Daher ist die Entropie auch der Ausgangspunkt für die folgenden Untersuchungen.

3.9.1 Allgemeine Entropiebilanz

Die Gesamtänderung der Entropie ist bestimmt durch folgende Änderung physikalischer Größen:

$$dS(E, V, N, a) = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{V, N, a} dE + \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{E, N, a} dV + \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{E, V, a} dN + \left. \frac{\partial S}{\partial a} \right|_{E, V, N} da,$$

wobei die jeweils anderen Variable fixiert sind. Die verschiedenen Ableitungen der Entropie haben wir bereits mit anderen physikalischen Größen identifiziert, sodass wir erhalten

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN + \frac{A}{T} da,$$

**Gibbs'sche
Fundamentalgleichung**