Großkanonische Gesamtheit

$$\langle E \rangle = \sum_n W_n E_n = \mathrm{Tr}(\rho H)$$
$$\langle N \rangle = \sum_n W_n N_n = \mathrm{Tr}(\rho \tilde{N})$$

Teilchenzahloperator

Nebenbedingung ist $\langle E \rangle = U \Rightarrow \langle E \rangle - U = 0$

$\langle N \rangle = N$

in Lagrange-Methode $\dfrac{\partial S}{\partial W_n} = 0$ maximale Entropie

---

def. $\mu = \dfrac{\gamma}{\beta} = \dfrac{\gamma k_B}{\alpha}$, $\dfrac{\alpha}{k_B} = \beta = \dfrac{1}{k_B T}$

Z_G grand canonical partition function

Großkanonische Zustandssumme

$$S = -k_B \sum W_n \ln W_n =$$
$$= -k_B \sum \frac{1}{Z_G} e^{-\beta(E_n - \mu N_n)} \left(-\ln Z_G - \beta(E_n - \mu N_n)\right)$$
$$= k_B \beta U - k_B \beta \mu N + k_B \ln Z_G$$

$\left(\dfrac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = \ldots$ kürzen:

$$k_B \beta N \frac{\partial \mu}{\partial U} \stackrel{?}{=} k_B \frac{\partial \ln Z_G}{\partial \mu} \frac{\partial \mu}{\partial U}$$

$$\frac{\partial \ln Z_G}{\partial \mu} = \frac{1}{Z_G} \frac{\partial Z_G}{\partial \mu} = \frac{1}{Z_G} \frac{\partial}{\partial \mu} \sum_n e^{-\beta(E_n - \mu N_n)}$$

$$= \sum \beta N_n \underbrace{\frac{1}{Z_G} e^{-\beta(E_n - \mu N_n)}}_{W_n} = \beta N_n \checkmark$$

$$(U-\mu N)\frac{\partial\beta}{\partial U} \overset{!}{=} -\frac{\partial \ln Z_G}{\partial\beta}\frac{\partial\beta}{\partial U}$$

$$\frac{\partial \ln Z_G}{\partial\beta} = \frac{1}{Z_G}\frac{\partial Z_G}{\partial\beta} = \frac{1}{Z_G}\frac{\partial}{\partial\beta}\sum_n e^{-\beta(E_n-\mu N_n)}$$

$$= -\frac{1}{Z_G}\sum_n (E_n-\mu N_n)\, e^{-\beta(E_n-\mu N_n)}$$

$$= -(U-\mu N)$$

$\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V}$ analog

$$T\, S(\beta,V,\mu) = T\left(k_B\beta(U-\mu N)+k_B\ln Z_G\right)$$

$$\Omega(T,V,\mu) = -k_B T\ln Z_G$$

Zusammenfassung:

1) mikrokanonisch E, V, N bekannt

$Z_m = dN(E)$ $S(E,V,N) = k_B \ln dN(E) = k_B \ln Z_m$

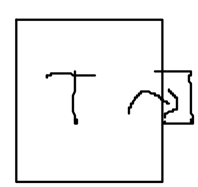
maximieren

2) kanonisch

T, V, N bekannt

$Z = Z_k$ $F(T,V,N) = -k_B T \ln Z$

minimieren

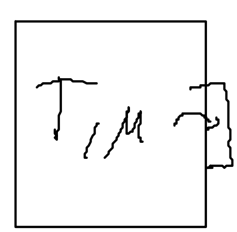


3) Großkanonisch

T, V, μ bekannt

Z_G $\Omega(T,V,\mu) = -k_B T \ln Z_G$

minimieren



$$W_{n,m} = \frac{1}{\Delta N(E)}$$ Zustände des Bades interessieren nicht

für $E < E_n^S + E_m^B < E + dE$, sonst 0

Ausintegrieren des Bades

$$W_n = \sum_m W_{n,m} = \frac{\Delta N^B(E - E_n, N - N_n)}{\Delta N(E)}$$

Übung:

$$\frac{\Delta E}{\langle E \rangle} \propto \frac{1}{\sqrt{N}} \longrightarrow 0$$

$$\frac{\Delta N}{\langle N \rangle} \propto \frac{1}{\sqrt{N}} \longrightarrow 0$$

Aber: für ein-Teilchen-System sind kanonisch und großkanonisch <u>nicht</u> äquivalent

---

$$Z_G = \sum e^{-\beta(E_n - \mu N_n)}$$ umschreiben: $z = e^{\beta\mu}$

Fugazität

(was auch immer das ist)

$$Z = \frac{1}{N!} \sum_{\{p_i\}} e^{-\beta \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}}$$

$\{p_i\} = (\vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N)$ versch. mögl. der Impulse

wobei $(\vec{p}_1, \vec{p}_2) = (\vec{p}_2, \vec{p}_1)$ $\Rightarrow \frac{1}{N!}$

λ_i mögl. Zustand des Teilchen i

ein-Teilchen-Zustände

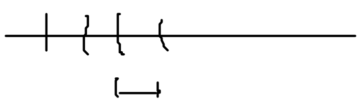
Math-Trick

$$\sum_{\{\lambda_1,\lambda_2,\dots\}} e^{-\beta \underbrace{\sum_{i=1}^{N} E_{\lambda_i}}_{\text{Gesamtenergie}}} \overset{?}{=} \Big(\underbrace{\sum_{\lambda} e^{-\beta E_{\lambda}}}_{\text{Zustandssumme eines Teilchens}}\Big)^{N}$$

$$= \Big(\sum_{\lambda_1} e^{-\beta E_{\lambda_1}}\Big)\Big(\sum_{\lambda_2} e^{-\beta E_{\lambda_2}}\Big)\big(\dots\big)\dots$$

---

klass. Limes



$$dp = \frac{2\pi\hbar}{L}$$

$$\sum_{p} A(p) = \sum A(p)\,\frac{dp}{dp} = \frac{L}{2\pi\hbar}\int A(p)\,dp$$
