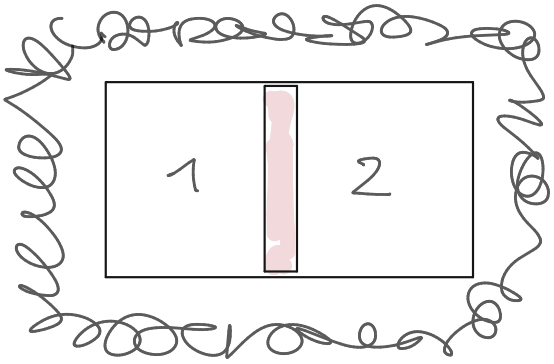
(C) Temperatur, Druck, und Gibb'sche Fundamentalform

Aus der phänomenologischen Thermodynamik

(195)
$$\boxed{\frac{1}{T} = \frac{\partial S(E)}{\partial E}}$$

Frage: Hat eine so über $S(E)$ aus der Boltzmann-beziehung abgeleitete Größe die Eigenschaften einer Temperatur?



$$H = H_1 + H_2 + W$$

W: Wechselwirkungshamiltonian (notwendig für Energieaustausch) klein!

Gesamtsystem habe Energie E

(196)
$$g_{mk} = \frac{1}{\Omega(E)} \delta(H_1 + H_2 + W - E) \approx \frac{1}{\Omega(E)} \delta(H_1 + H_2 - E)$$

Berechnen Wahrscheinlichkeitsverteilung $p(E_1)$ für Energie E_1 des Teilsystems 1

$$p(E_1) = \langle \delta(H_1 - E_1) \rangle$$

(197)
$$= \int d\Gamma_1 \int d\Gamma_2 \, \frac{1}{\Omega(E)} \, \delta(H_1 + H_2 - E) \, \delta(H_1 - E_1)$$

Nun ist

$$\Omega_1(E_1) = \int d\Gamma_1 \, \delta(H_1 - E_1)$$

$$\Omega_2(E - E_1) = \int d\Gamma_2 \, \delta(H_2 - E - E_1)$$

$\Rightarrow$

(198)
$$p(E_1) = \frac{\Omega_2(E - E_1)\,\Omega_1(E_1)}{\Omega(E)}$$

Der wahrscheinlichste Wert von E_1: $\frac{d}{dE_1} p(E_1) = 0$

(199)
$$-\Omega_2'(E - E_1)\,\Omega_1(E_1) + \Omega_2(E - E_1)\,\Omega_1'(E_1) \Big|_{E_1 = \bar{E}_1} = 0$$

Da $S = k_B \ln(\Omega(E) \Delta E)$

$$\frac{\partial S_1}{\partial E_1} = \frac{k_B \Omega_1'(E_1)}{\Omega_1(E_1)}$$

d.h.
$$\Omega_1'(E_1) = \Omega_1(E_1) \frac{\partial S_1}{\partial E_1} \frac{1}{k_B} = \Omega_1(E_1) \frac{1}{k_B T_1}$$

Mit Gl. (199)

$$-\frac{1}{k_B T_2}\,\Omega_2(E-E_1)\,\Omega_1(E_1) + \frac{1}{k_B T_1}\,\Omega_2(E-E_1)\,\Omega_1(E_1) = 0 \Big|_{E_1=\bar{E}_1}$$

$\Rightarrow$

(200) $$\underline{\underline{T_1 = T_2}}$$ unabhängig von $\bar{E}_1$!

D.h. für die wahrscheinlichste Konfiguration ist die gemäß Gl. (195) definierte Temperatur beider Teilsysteme gleich! ☺

Damit können wir daraus die

Kalorische Zustandsgleichung des idealen einatomigen Gases

ableiten. Nach Gl. (183)

$$\Omega(E) = \left(\frac{V}{N}\right)^N \frac{3N}{2E} \left(\frac{4\pi m E}{3h^2 N}\right)^{\frac{3N}{2}} e^{5N/2}$$

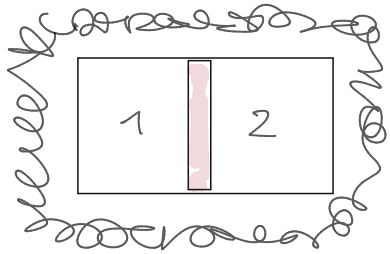
$$S = k_B \ln\left(\Omega(E)\,\Delta E\right)$$

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{k_B \Omega'(E)}{\Omega(E)} = k_B \left(\frac{3}{2}N - 1\right)\frac{1}{E}$$

für $N \gg 1$ $\qquad \frac{1}{T} = k_B \frac{3}{2}\frac{N}{E}$

(201) $\qquad E = \frac{3}{2} N k_B T$ kalorische Zustandsgleichung des idealen, einatomigen Gases

- Für zwei Teilsysteme hatten wir für die wahrscheinlichste Konfiguration $T_1 = T_2$ gefunden ⇒ Wie scharf ist die Verteilung?



ideales Gas $\qquad N_1, N_2, N \gg 1$

$$p(E_1) \sim \frac{(E_1/N_1)^{3N_1/2}(E_2/N_2)^{3N_2/2}}{(E/N)^{3N/2}}$$

mit $E = E_1 + E_2$ $\quad$ d.h. $E_2 = E - E_1$

$$\frac{dp(E_1)}{dE_1} = \left(\frac{3}{2}\frac{N_1}{E_1} - \frac{3}{2}\frac{N_2}{(E-E_1)}\right) p(E_1) \Big| = 0$$

$E_1 = \bar{E}_1$

$$\Rightarrow \qquad \bar{E}_1 = E\frac{N_1}{N}$$ Energie der wahrscheinlichsten Konfiguration

Um die Verteilungsfunktion $p(E_1)$ in der Nähe von $E_1 = \bar{E}_1$ zu charakterisieren, entwickeln wir $\ln(p(E_1))$ um $E_1 = \bar{E}_1$

$$\ln(p(E_1)) = \ln(p(\bar{E}_1)) + \frac{1}{2}\left[-\frac{3}{2}\frac{N_1}{\bar{E}_1^2} - \frac{3}{2}\frac{N_2}{(E-\bar{E}_1)^2}\right](E_1-\bar{E}_1)^2 + \cdots$$

D.h.

$$p(E_1) \approx p(\bar{E}_1)\exp\left\{-\frac{3}{4}\frac{N}{N_1 N_2}\left(\frac{N}{E}\right)^2(E_1-\bar{E}_1)^2\right\}$$

Gaußverteilung!

somit

$$\frac{\langle(E_1-\bar{E}_1)^2\rangle}{\bar{E}_1^2} = \frac{2}{3}\frac{1}{N}\frac{N_2}{N_1} \qquad (202)$$

typisch $N_2 \cong \mathcal{O}(N_1)$ d.h. $\boxed{\frac{\Delta E_1^2}{\bar{E}_1^2} \simeq \frac{2}{3N}}$

extrem klein für $N \sim 10^{23}$!!

Für große Teilchenzahlen sind die Verteilungsfunktionen extrem scharf!

▲ Jetzt betrachten wir den Fall, daß der Hamilton-operator von einem äußeren Parameter A abhängt

(203) $$H = H(A)$$

d.h.

$$\bar{\Sigma}(E,A) = \int d\Gamma\, \Theta(E - H(A))$$

$$d\bar{\Sigma} = \int d\Gamma\, \delta(E - H(A)) \left(dE - \frac{\partial H}{\partial A} dA \right)$$

$$= \Omega(E,A) \left(dE - \left\langle \frac{\partial H}{\partial A} \right\rangle dA \right)$$

d.h.

$$d \ln \bar{\Sigma}(E,A) = \frac{\Omega}{\bar{\Sigma}} \left(dE - \left\langle \frac{\partial H}{\partial A} \right\rangle dA \right)$$

Da

$$S = k_B \ln \bar{\Sigma} \quad \text{folgt}$$

(204) $$dS = \frac{k_B \Omega}{\bar{\Sigma}} \left(dE - \left\langle \frac{\partial H}{\partial A} \right\rangle dA \right)$$

Nun ist $$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{k_B \Omega}{\bar{\Sigma}} \quad \text{d.h.}$$

(205) $$dS = \frac{1}{T} dE - \frac{1}{T} \left\langle \frac{\partial H}{\partial A} \right\rangle dA$$

$\Rightarrow$

(206) $$\boxed{\left(\frac{\partial S}{\partial A} \right)_E = -\frac{1}{T} \left\langle \frac{\partial H}{\partial A} \right\rangle}$$

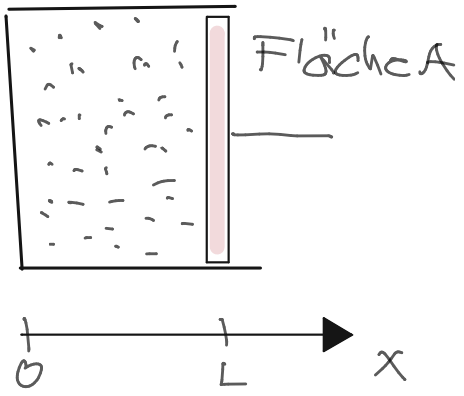
spezial $A = V$

(207) Thermodynamik $p = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E \overset{(206)}{=} -\left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle$

macht das Sinn?

Wechselwirkungspotential von N Teilchen mit Wand

$$V_{Wand} = \sum_{j=1}^{N} v(x_j - L)$$



Kraft auf Wand

$$F_x = \sum_{j=1}^{N} F_j = \sum_{j=1}^{N} -\frac{\partial v(x_j - L)}{\partial x_j}$$

$$= \frac{\partial}{\partial L} \sum_j v(x_j - L) = \frac{\partial H}{\partial L}$$

Druck

$$p = -\frac{\langle F_x \rangle}{A} = -\frac{1}{A}\left\langle \frac{\partial H}{\partial L} \right\rangle$$

Verallgemeinerung

$$p = -\left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle \quad \square \text{ o.k. macht Sinn!}$$

Damit finden wir

(208)

$$\boxed{dE = TdS - pdV}$$

Gibbs'sche Fundamentalrelation für Gase

D.h. wir haben die Gibbsche Fundamentalrelation der Thermodynamik hergeleitet!

verallgemeinerte Kräfte

(209)

$$a \equiv \left\langle \frac{\partial H(A)}{\partial A} \right\rangle_{NK} \qquad a = k_B T \frac{\partial \ln \bar{\Omega}}{\partial A}$$

chemisches Potential

Thdyn $dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$

(210) $\Rightarrow$

$$\mu = k_B T \frac{\partial}{\partial N} \ln \bar{\Omega}(E, V, N)$$

I.2 Zustandsgleichungen einfacher Systeme im mikrokanonischen Ensemble

(A) ideales einatomiges Gas

Wir hatten gesehen, daß für große N

$$\bar{\Omega}(E) = \left(\frac{V}{N}\right)^N \left(\frac{4\pi m E}{3h^2 N}\right)^{\frac{3N}{2}} e^{5N/2}$$

$$S(E, V) = k_B \ln \bar{\Omega}$$

$$S(E,V) = N k_B \ln\left[\frac{V}{N}\left(\frac{4\pi m E}{3h^2 N}\right)^{3/2} e^{5/2}\right]$$

(211) $$S = \frac{5}{2} k_B N + k_B N \ln\left[\frac{V}{N}\left(\frac{4\pi m E}{3h^2 N}\right)^{3/2}\right]$$

Entropie

Mit $$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V = \frac{3}{2} N k_B \frac{1}{E}$$

(212) $$U = E = \frac{3}{2} N k_B T$$ kalorische Zstgl.

Weiterhin $$p = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E = \frac{k_B T N}{V}$$

(213) $$pV = N k_B T$$ thermische Zstgl.

(B) Der Gibbs Faktor $N!$ - Gibbs Paradoxon

Wir hatten in $\bar{\Sigma}(E)$ einen Faktor $\frac{1}{N!}$ eingeführt. Was wäre wenn wir diesen Faktor nicht verwendet hätten?

$$\bar{\Sigma}_G(E) = \frac{V^N}{h^{3N}} \frac{(2\pi m E)^{3N/2}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!}$$

statt $$\frac{V^N}{h^{3N} N!} \frac{(2\pi m E)^{3N/2}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!}$$

Stirling: $N! \sim N^N e^{-N} (2\pi N)^{1/2}$

$$\bar{\Omega}_G(E) = \frac{V^N}{h^{3N}} \frac{(2\pi m E)^{3N/2}}{\left(\frac{3N}{2}\right)^{\frac{3N}{2}} e^{-\frac{3N}{2}} \left(2\pi \frac{3N}{2}\right)^{1/2}}$$

$$\simeq V^N \left(\frac{4\pi m E e}{3h^2 N}\right)^{\frac{3N}{2}} \frac{1}{(3\pi N)^{1/2}}$$

$$S_G = k_B \ln \bar{\Omega}_G(E)$$

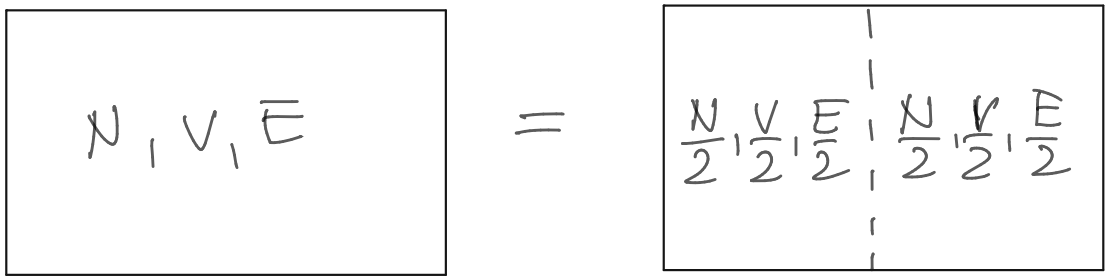
$$\simeq k_B N \ln\left[\left(\frac{4\pi m e}{3h^2}\right)^{3/2}\right]$$

(2/4)

$$- \frac{3}{2} k_B N \ln\left(\frac{V}{N^{3/2}}\right) - \frac{1}{2} k_B \ln(3\pi N)$$

keine homogene Funktion 1. Grades in N

Gibbs Paradoxon



gedankliche Trennung in zwei Hälften

(2/5) $S_G(N,V,E) \neq 2 S_G\left(\frac{N}{2}, \frac{V}{2}, \frac{E}{2}\right)$

Mischung zweier identischer Halbsysteme würde einen Entropiezuwachs liefern ↯

(c) Quantenmechanischer harmonischer Oszillator

In den Übungsaufgaben wurde gezeigt

$$\Omega(E) = \exp\left\{ N \left[\left(\frac{\varepsilon}{\hbar\omega} + \frac{1}{2}\right) \ln\left(\frac{\varepsilon}{\hbar\omega} + \frac{1}{2}\right) - \left(\frac{\varepsilon}{\hbar\omega} - \frac{1}{2}\right) \ln\left(\frac{\varepsilon}{\hbar\omega} - \frac{1}{2}\right) \right] \right\} \tag{216}$$

wobei $\varepsilon = E/N$ $\qquad x \equiv \frac{\varepsilon}{\hbar\omega}$

$$S = k_B \ln \Omega + k_B \ln \Delta E \approx k_B \ln \Omega$$

$$S \simeq k_B N \left[\left(x + \tfrac{1}{2}\right) \ln\left(x + \tfrac{1}{2}\right) - \left(x - \tfrac{1}{2}\right) \ln\left(x - \tfrac{1}{2}\right) \right]$$

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{N\hbar\omega} \frac{\partial S}{\partial x} = \frac{k_B}{\hbar\omega} \ln \frac{\varepsilon + \frac{1}{2}\hbar\omega}{\varepsilon - \frac{1}{2}\hbar\omega}$$

$\Rightarrow$ nach ε auflösen

$$U = E = N\varepsilon = N\hbar\omega \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} + N\frac{\hbar\omega}{2} \tag{217}$$

---

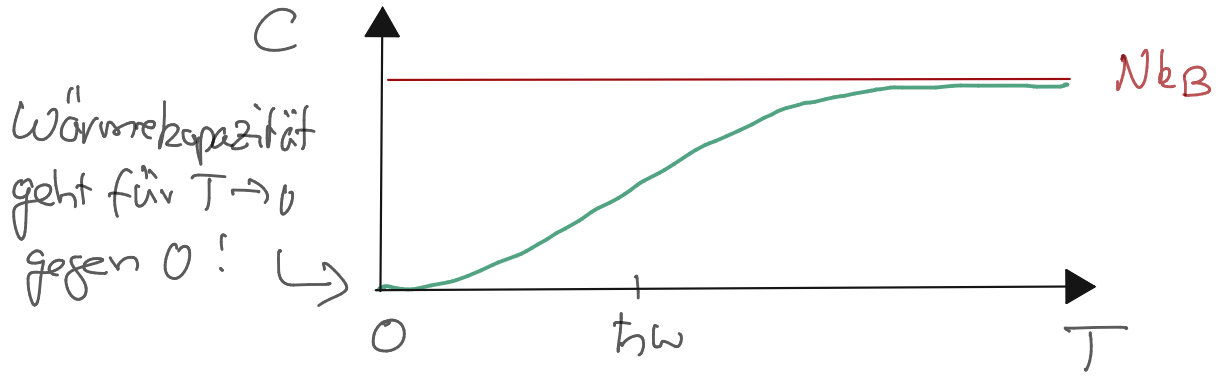
kalorische Zustgl. eines Ensemble harmonischer Oszillatoren

- $T \to 0$ $\quad U = \frac{N\hbar\omega}{2}$ Grundzustands-energie
- $T \to \infty$ $\quad U = \infty$

Wärmekapazität

(218) $$C = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{N\hbar\omega}{\left(e^{\hbar\omega/k_BT} - 1\right)^2} \frac{\hbar\omega}{k_BT^2} e^{\hbar\omega/k_BT}$$

- $k_BT \to 0$ $\quad C \simeq N k_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_BT}\right)^2 e^{-\frac{\hbar\omega}{k_BT}} \longrightarrow 0$ (219)
- $k_BT \gg \hbar\omega$ $\quad C \simeq N k_B$ (220)



(D) Spin 1/2 System

N Spin 1/2 Teilchen im äußeren Magnetfeld

(221) $$H = -h \sum_j S_j^z$$

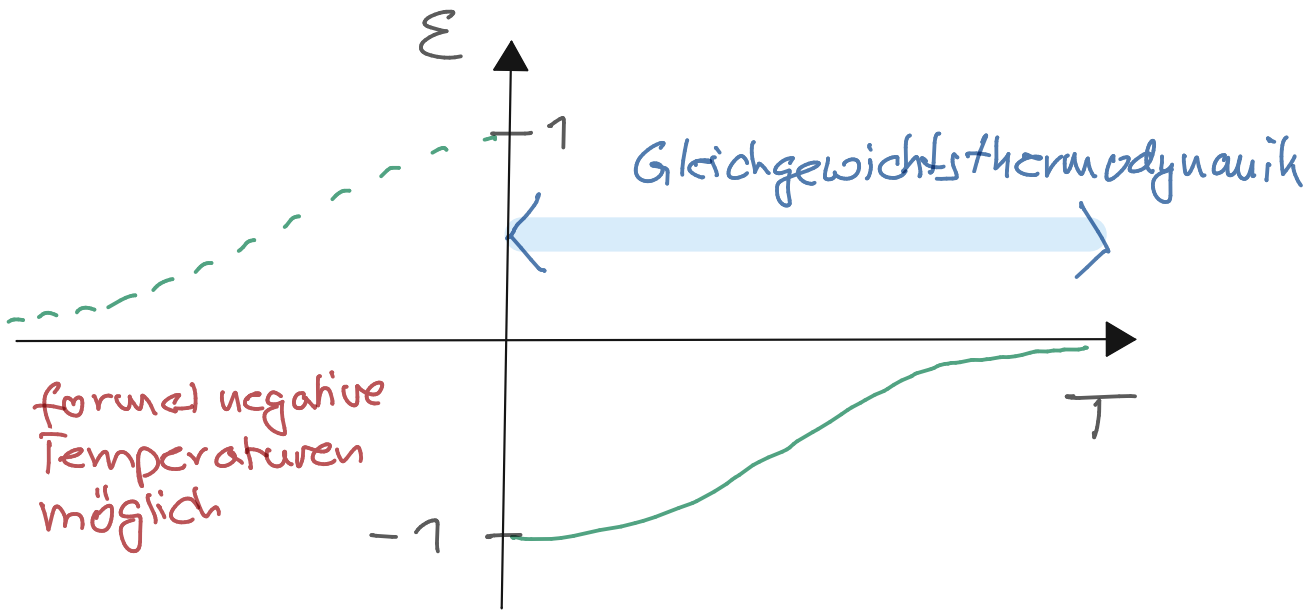
In den Übungsaufgaben wird gezeigt

$$(222)\quad S(E) = \frac{k_B N}{2}\left\{ -(1+\varepsilon)\ln\frac{1+\varepsilon}{2} - (1-\varepsilon)\ln\frac{1-\varepsilon}{2}\right\}$$

wobei $\varepsilon = \frac{E}{Nh}$

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{k_B}{2h}\ln\frac{1-\varepsilon}{1+\varepsilon}$$

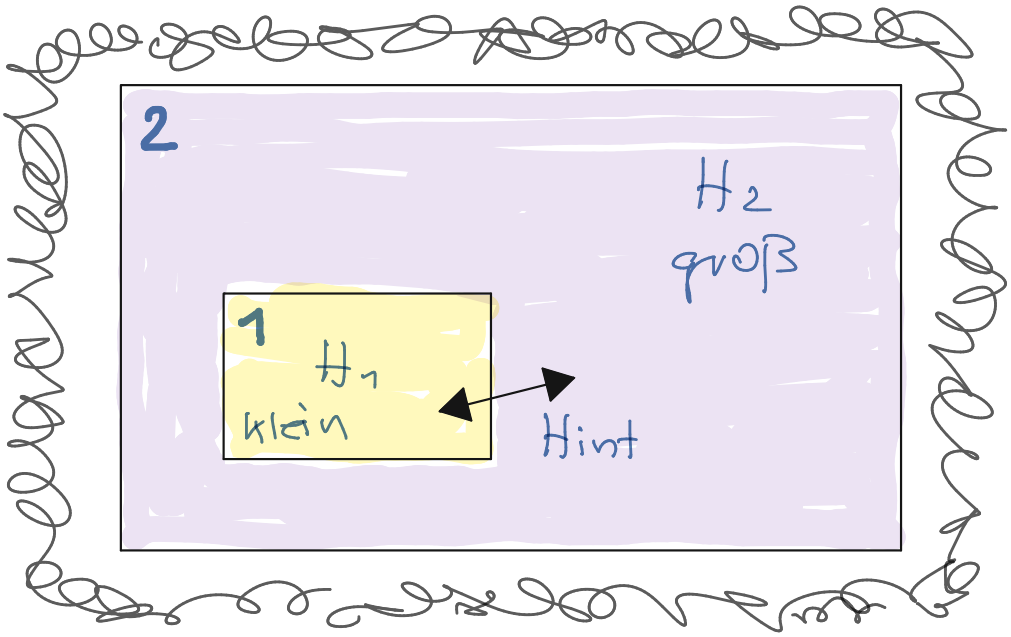
Auflösen nach ε



- $T = 0$ $\quad \varepsilon = -1 \quad E = -Nh$ Minimum
- $T = \infty \quad \varepsilon = 0$ Energie in der Mitte des Spektrums

I.3 Kanonisches Ensemble

Jetzt wollen wir ein Ensemble betrachten indem Energieaustausch mit einem großen "Reservoir" möglich ist. Das Gesamtsystem befindet sich im Mikrokanonischen Ensemble



$$H = H_1 + H_2 + \underbrace{H_{int}}_{\text{klein}} \simeq H_1 + H_2$$

(A) Kanonische Verteilung und kanonische Zustandssumme

Gesamtsystem ist in mikrokanonischer Zstd. Was ist die Dichtematrix bzw. die Phasenraumverteilung des Untersystems 1 ?

Gl. (198):

(223) $$p(E_1) = \frac{\Omega_2(E-E_1)\,\Omega_1(E_1)}{\Omega(E)}$$

$N_2 \gg N_1$, E fest $\Rightarrow$ kleine Schwankungen von $E - E_1$ um $E - \bar{E}_1$

(224) und

$$\Omega_1(E_1) \longrightarrow \Omega_1(\bar{E}_1)$$

$$\ln \Omega_2(E-E_1) \simeq \ln \Omega_2(E-\bar{E}_1) - \frac{(E_1-\bar{E}_1)}{\Omega_2(E-\bar{E}_1)}$$

$$\Rightarrow \quad \Omega_2(E-E_1) \simeq \Omega_2(E-\bar{E}_1)\exp\left(-\frac{(E_1-\bar{E}_1)}{\Omega_2(E-\bar{E}_1)}\right)$$

nun ist

$$\frac{1}{\Omega_2(E-\bar{E}_1)} = \frac{\partial}{\partial E}\ln\left(\Omega_2(E-\bar{E}_1)\right) =$$

$$= \frac{1}{k_B}\frac{\partial S_2}{\partial E} = \frac{1}{k_B T}$$

d.h.

(224) $$\Omega_2(E-E_1) \simeq \Omega_2(E-\bar{E}_1)\exp\left\{-\frac{(E_1-\bar{E}_1)}{k_B T}\right\}$$

Damit

(225) $$p(E_1) = \frac{1}{Z}\, e^{-\frac{E_1}{k_B T}}$$

kanonische Verteilung

mit

(226) $$Z = \frac{\Omega(E)}{\Omega_2(E-\bar{E}_1)\Omega_1(\bar{E}_1)} e^{-\bar{E}_1/k_BT}$$

Direkte Berechnung von Z

$$\sum_{E_1} p(E_1) = \frac{1}{Z} \sum_{E_1} e^{-\frac{E_1}{k_BT}} \stackrel{!}{=} 1$$

(227) $$\boxed{Z = \sum_{E_1} e^{-E_1/k_BT}}$$ bzw $$\boxed{Z = \int d\Gamma_1 e^{-H_1/k_BT}}$$

kanonische Zustandssumme

quantenmechanisch

(228) $$\boxed{\hat{S}_K = \frac{1}{Z} e^{-\hat{H}_1/k_BT}}$$ $$\boxed{Z = Tr\{e^{-\hat{H}_1/k_BT}\}}$$

kanonische Dichtematrix

(B) Äquipartitionstheorem

klassisches System $x_j \equiv (q_j, p_j)$

$$\left\langle x_l \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = \frac{1}{Z} \int d\Gamma\, x_l \frac{\partial H}{\partial x_j} e^{-H/k_BT}$$

$$= \frac{1}{Z}\int d\Gamma\; x_\ell \frac{\partial e^{-H/k_BT}}{\partial x_j}(-k_BT)$$

$$\underset{\text{part. Int.}}{=} -\frac{1}{Z}\int d\Gamma\; \delta_{\ell j}\, e^{-H/k_BT}(-k_BT)$$

$$= k_BT\,\delta_{\ell j}$$

(229)
$$\boxed{\left\langle x_\ell \frac{\partial H}{\partial x_j}\right\rangle = k_BT\,\delta_{\ell j}}$$

$x_\ell = q_\ell$

$$\left\langle q_\ell \frac{\partial V}{\partial q_\ell}\right\rangle = k_BT$$

Virialsatz

$x_\ell = p_\ell$

$$\sum_{j=1}^{3N}\left\langle p_j \frac{\partial H}{\partial p_j}\right\rangle = 2\langle E_{kin}\rangle = 3Nk_BT$$

(230)
$$\boxed{\langle E_{kin}\rangle = \frac{3}{2}Nk_BT}$$

mittlere kinetische Energie pro Freiheitsgrad ist

$$\frac{1}{2}k_BT$$

„Äquipartitionstheorem"

(C) Thermodynamische Potentiale

Definition

$$\beta \equiv \frac{1}{k_B T} \tag{231}$$

(232)
$$\hat{\varrho}_k = \frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{H}} \qquad Z = Tr\{e^{-\beta \hat{H}}\}$$

$$S = -k_B Tr\{\hat{\varrho}_k \ln \hat{\varrho}_k\}$$

$$= -k_B Tr\left\{\hat{\varrho}_k \ln\left(\frac{e^{-\hat{H}/k_B T}}{Z}\right)\right\}$$

D.h.

(233)
$$S = \frac{1}{T}\langle \hat{H} \rangle + k_B \ln Z$$

$$TS = U + k_B T \ln Z$$

$\Rightarrow$ freie Energie

(234)
$$F = U - TS = -k_B T \ln Z$$

Außerdem gilt:

(235)
$$U = \langle \hat{H} \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$$

liefert kalorische Zustandsgleichung

denn: $$\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z = \frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial\beta} = \frac{1}{Z}\frac{\partial}{\partial\beta}\mathrm{Tr}\{e^{-\beta\hat{H}}\}$$

$$= -\frac{1}{Z}\mathrm{Tr}\{\hat{H}e^{-\beta\hat{H}}\} = -\mathrm{Tr}\{\rho_k\hat{H}\}$$

$$= -\langle\hat{H}\rangle \quad \square$$

Weiterhin

(236)
$$\boxed{p = -\left\langle\frac{\partial\hat{H}}{\partial V}\right\rangle = \frac{1}{\beta}\frac{\partial\ln Z}{\partial V}}$$

denn: $$\frac{\partial\ln Z}{\partial V} = \frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial V} = \frac{1}{Z}\frac{\partial}{\partial V}\mathrm{Tr}\{e^{-\beta\hat{H}}\}$$

$$= \frac{1}{Z}(-\beta)\,\mathrm{Tr}\left\{\frac{\partial\hat{H}}{\partial V}e^{-\beta\hat{H}}\right\} = -\beta\left\langle\frac{\partial\hat{H}}{\partial V}\right\rangle \quad \square$$

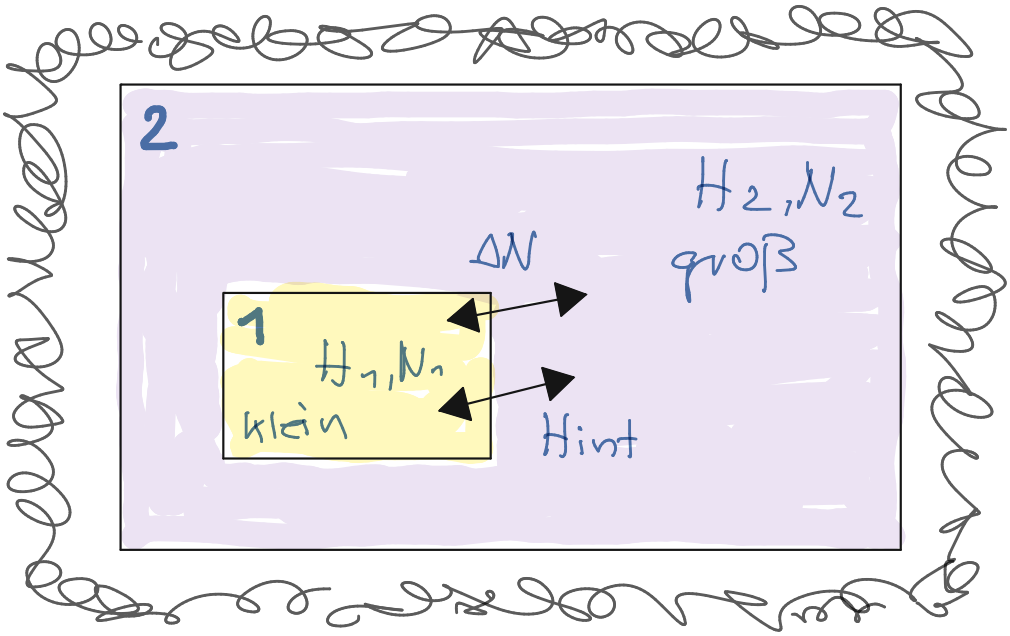
Man kann zeigen, daß für makroskopische Systeme bis auf Korrekturen der Ordnung $\ln N$ gilt

$$S = S_{MK}$$

$\Rightarrow$ Thermodynamik makroskopischer Systeme im kanonischen und mikrokanonischen Ensemble ist identisch.

I.4 Großkanonische Gesamtheit

Jetzt wollen wir Teilsysteme mit Energie und Teilchenaustausch betrachten



$$H = H_1 + H_2 + H_{int} \simeq H_1 + H_2$$

$$N = N_1 + N_2$$

Wiederum sei System 1 klein gegenüber System 2 (Reservoir)

(A) Großkanonische Verteilungsfunktion

analog zu I.3 $\qquad E, N$ fest

(237)

$$p(E_1, N_1) = \frac{\Omega_2(E - E_1, N - N_1)\,\Omega_1(E_1, N_1)}{\Omega(E, N)}$$

Da System 2 groß gegen System 1 ⇒ scharfe Verteilung von $E-E_1$ um $E-\bar{E}_1$ und $N-N_1$ um $N-\bar{N}_1$

(238) $\Rightarrow \quad \Omega_1(E_1, N_1) \simeq \Omega_1(\bar{E}_1, \bar{N}_1)$

und Entwicklung

$$\ln \Omega_2(E-E_1, N-N_1) = \ln \Omega_2(E-\bar{E}_1, N-\bar{N}_1)$$

(239) $$- \frac{\partial \ln \Omega_2(E-\bar{E}_1, N-\bar{N}_1)}{\partial E}(E_1-\bar{E}_1)$$
$$- \frac{\partial \ln \Omega_2(E-\bar{E}_1, N-\bar{N}_1)}{\partial N}(N_1-\bar{N}_1)$$

Da $$S = k_B \ln(\Omega \Delta E)$$

(240) $$\frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial E} = \frac{1}{k_B T}$$

(241) $$\frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial N} = -\frac{\mu}{k_B T}$$

D.h.

$$\Omega_2(E-E_1, N-N_1) = \Omega_2(E-\bar{E}_1, N-\bar{N}_1)$$
$$\exp\left\{-\frac{(E_1-\bar{E}_1)}{k_B T} + \frac{\mu(N_1-\bar{N}_1)}{k_B T}\right\}$$

und somit

$$p(E_1, N_1) = \frac{1}{Z_G} e^{-(E_1 - \mu N_1)/k_B T}$$

(242) $$\hat{\varrho}_G = \frac{1}{Z_G} \exp\{-(\hat{H} - \mu \hat{N})/k_B T\}$$

großkanonische Dichtematrix

Z_G ergibt sich aus der Normierung

(243) $$Z_G = \mathrm{Tr}\left\{ e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} \right\}$$

großkanonische Zustandssumme

Tr: Zustände aller Energien und zusätzlich aller Teilchenzahlen

Bezeichnen wir die kanonische Zustandssumme zu N Teilchen mit Z_N gilt offensichtlich

(244) $$Z_G = \sum_N Z_N e^{\mu \beta N} = \sum_N Z_N (z)^N$$

mit

(245) $$z = e^{\mu \beta}$$

Fugazität

(B) Thermodynamische Potentiale

Mit

$$S = -k_B \, Tr\{\varrho_G \ln \varrho_G\}$$

$$S = -k_B \left\langle \ln\left(\frac{1}{Z_G} e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}\right)\right\rangle$$

(246) $$S = \frac{\langle \hat{H}\rangle}{T} - \frac{\mu}{T}\langle \hat{N}\rangle + k_B \ln Z_G$$

(247)
$$\boxed{U = \langle \hat{H}\rangle \qquad N = \langle \hat{N}\rangle}$$

$\Rightarrow$ großkanonisches Potential

(248)
$$\boxed{\Phi = U - TS - \mu N = -k_B T \ln Z_G}$$

Zshg. zwischen großkanonischer Zustandssumme und thermodynamischem Potential

Ensemble	mikrokanonisch	kanonisch	großkanonisch
	isoliert	Energie-austausch	Energie- und Teilchenaustausch
Dichte-matrix	$\varrho = \frac{1}{\Omega}\,\delta(H-E)$	$\varrho = \frac{1}{Z} e^{-\beta H}$	$\varrho = \frac{1}{Z_G} e^{-\beta(H-\mu N)}$
Normierung	$\Omega = \mathrm{Tr}\{\delta(H-E)\}$	$Z = \mathrm{Tr}\{e^{-\beta H}\}$	$Z_G = \mathrm{Tr}\{e^{-\beta(H-\mu N)}\}$
Variablen	E, V, N	T, V, N	T, V, μ
thdyn. Potential	$S = k_B \ln \Omega$	$F = -k_B T \ln Z$	$\Phi = -k_B T \ln Z_G$

$U = \langle \hat{H} \rangle$ $\qquad$ $U = \langle \hat{H} \rangle$ $\quad N = \langle \hat{N} \rangle$