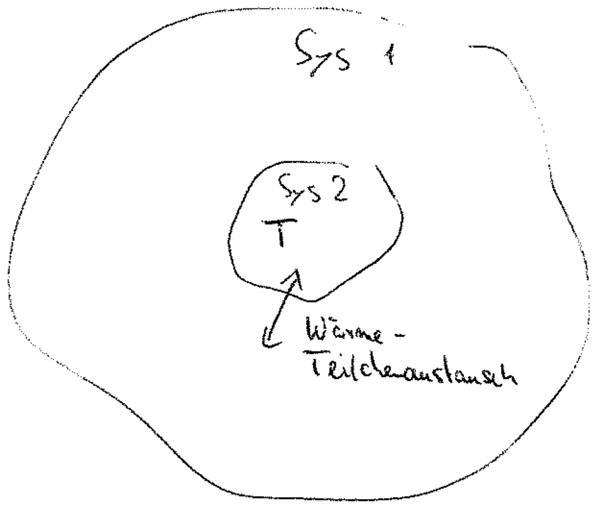
4.3 Großkanonische Zustandssumme

Für die Analyse des großkanonischen Ensembles denken wir uns wieder unser System von Interesse (System 2) in ein großes Wärmebad (System 1) eingebettet. Diesmal sind neben Wärme- auch Teilchenaustauschprozesse zugelassen.



Das Gesamtsystem habe N_{ges} Teilchen, d.h.

$$N_{ges} = N_1 + N_2 \equiv N_1 + N,$$

es sei $N \ll N_{ges}$

Es ist einsichtig, dass die Wahrscheinlichkeit, das System 2 bei einer Energie E_i und Teilchenzahl N zu finden, geschrieben werden kann als

$$p_i = p(E_i | N)\; p(N) \qquad (4.42)$$

Dabei ist $p(E_i|N)$ die bedingte Wahrscheinlichkeit, das System bei Energie E_i zu finden, wenn es N Teilchen enthält, und $p(N)$ die Wahrscheinlichkeit, dass das System 2 überhaupt N Teilchen enthält.

Für ein gegebenes $N \ll N_{ges}$ gilt unser Resultat für das kanonische Ensemble

$$p(E_i|N) \sim e^{-\beta E_i(N)} \tag{4.43}$$

für einen gegebenen Mikrozustand mit Energie $E_i(N)$ mit Teilchenzahl N. Die Wahrscheinlichkeit $p(N)$ für das Großkanonische Ensemble kann ähnlich abgeleitet werden, wie (4.43) für das kanonische Ensemble. Es muss gelten:

$$p(N) \sim \Omega_1(N_{ges} - N), \tag{4.44}$$

d.h. die Wahrscheinlichkeit N Teilchen im System 2 zu finden muss proportional zur Zahl der Zustände des ersten Systems mit Teilchenzahl $N_{ges} - N$ sein. Entwickeln wir nach $N \ll N_{ges}$, so folgt

$$\ln \Omega_1(N_{ges} - N) \simeq \ln \Omega_1(N_{ges}) - \underbrace{\left.\frac{\partial \ln \Omega_1(N_1)}{\partial N_1}\right|_{N_1 = N_{ges}}}_{=:\lambda} \cdot N$$

$$\Rightarrow \quad p(N) \sim e^{-\lambda N}. \tag{4.45}$$

Die Bedeutung von λ wird sich gleich erschließen. Wir nehmen das Ergebnis schon einmal vorweg:

$$\lambda = -\beta\mu = -\frac{\mu}{k_B T}. \tag{4.46}$$

Damit gilt für die Wahrscheinlichkeit (4.42), System 2 bei Energie E_i und Teilchenzahl N zu finden,

$$p_i = Z_{gc}^{-1} \, e^{\beta\mu N} \, e^{-\beta E_i(N)} \qquad (4.47)$$

mit der großkanonischen Zustandssumme

$$Z_{gc} = \sum_N e^{\beta\mu N} \sum_i e^{-\beta E_i(N)} \qquad (4.48)$$

Die Identität $\lambda = -\beta\mu$ bestätigt sich, wenn wir die mittlere Teilchenzahl betrachten, die sich im großkanonischen Ensemble einstellt:

$$\langle N \rangle = \frac{1}{Z_{gc}} \sum_N N \, e^{-\lambda N} \sum_i e^{-\beta E_i} = -\frac{\partial \ln Z_{gc}}{\partial \lambda} \qquad (4.49)$$

Fassen wir nun Z_{gc} als Funktion der Parameter β, λ und ggf. a (z.B. $\hat{=} V$) auf, lautet das totale Differenzial

$$d \ln Z_{gc} = \frac{\partial \ln Z_{gc}}{\partial \beta} d\beta + \frac{\partial \ln Z_{gc}}{\partial \lambda} d\lambda + \frac{\partial \ln Z_{gc}}{\partial a} da$$

$$\overset{\text{vgl.}}{\underset{(4.13)}{=}} -U d\beta - N d\lambda + \beta \, \delta W \qquad (4.50)$$

Ergänzen wir die ersten beiden Terme rechts zu vollständigen Differenzialen, folgt

$$d(\ln Z_{gc} + \beta U + \lambda N) = \beta(dU + \delta W) + \lambda dN \qquad (4.51)$$

Mit der Identifikation $\lambda = -\beta\mu$ erhalten wir das aus (3.70) bekannte Ergebnis für das vollständige Differenzial der Entropie auf der rechten Seite:

$$\beta\,(dU + \delta W) + \lambda\, dN = \beta\,(dU + \delta W - \mu dN) \overset{(3.70)}{=} \frac{dS}{k_B} \qquad (4.52)$$

Integration (mit Vernachlässigung der irrelevanten Konstanten) liefert aus (4.51):

$$-k_B T \ln Z_{gc} = U - TS - \mu N =: J, \qquad (4.53)$$

wobei wir in der rechten Seite die Legendre-Transformierte von $U(S,V,N)$ auf ein neues thermodynamisches Potential J als Funktion von (T,V,μ) erkennen. Dies ist das großkanonische Potential $J(T,V,\mu)$. Mit der Gibbs-Duhem-Beziehung $U - TS - \mu N = -pV$ folgt

$$J = -pV = -k_B T \ln Z_{gc}. \qquad (4.54)$$

Die mittlere Teilchenzahl ist mit (4.49) schließlich durch

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_{gc}}{\partial \mu} \qquad (4.55)$$

direkt aus der großkanonischen Zustandssumme ableitbar.

Da die thermodynamischen Potentiale durch Legendre-Transformationen miteinander verknüpft sind,

$$F(T,V,N) = U(S,V,N) - TS$$
$$J(T,V,\mu) = U(S,V,N) - TS - \mu N \qquad (4.56)$$

wird mittels

$$F = -k_B T \ln Z_c \quad , \quad J = -k_B T \ln Z_{gc} \qquad (4.57)$$

auch eine Transformation zwischen den Zustandssummen induziert. In der Tat zeigt die Definition der großkanonischen Zustandssumme bereits den Zusammenhang (vgl. (4.48)):

$$Z_{gc} = \sum_N e^{\beta\mu N} Z_c(N) . \qquad (4.58)$$

D.h. Z_{gc} geht als gewichtete Summe aus Z_c für verschiedene Teilchenzahlen hervor.

Der Zusammenhang zwischen kanonischer Zustandssumme und der mikrokanonischen Zustandssumme $Z_{mc} \equiv \Omega$

wird deutlich, wenn wir uns daran erinnern, dass Ω die Zahl der Zustände bei fester vorgegebener Energie (und Teilchenzahl) ist:

$$Z_C = \sum_i e^{-\beta E_i} = \underbrace{\sum_{\alpha, \{E_\alpha \neq E_{\alpha'} \text{ für } \alpha \neq \alpha'\}}}_{\text{alle Zustände mit verschiedenen Energien } E_\alpha} e^{-\beta E_\alpha} \underbrace{\sum_{k, \{E_k = E_\alpha\}} 1}_{\text{alle Zustände mit gleicher Energie } E_\alpha \; = \Omega(E_\alpha)}$$

$$= \underbrace{\sum_\alpha}_{\text{Summe über alle Energie-Schalen}} e^{-\beta E_\alpha} \, \Omega(E_\alpha) \qquad (4.59)$$

Transformationen vom Typ (4.58), (4.59) heißen Laplace-Transformationen. Sie entsprechen der Legendre-Transformation auf der Ebene der Zustandssummen. Laplace-Transformationen sind verwandt mit Fourier-Transformationen mit imaginärer Frequenz. Entsprechend erfolgt die inverse Transformation in der komplexen-Ebene. Vollständige Äquivalenz bedarf allerdings des thermodynamischen Limes.

Alle Zustandssummen können wir mit Hilfe von Verteilungs-funktionen bzw Wahrscheinlichkeitsdichten $\rho(q,p)$ als Phasenraumintegrale schreiben; es muss gelten

$$1 = \int d\Gamma \; \rho(q,p) \qquad (4.60)$$

mit

$$\rho_{mc} = \frac{1}{\Omega} \; \delta_{\delta U}\left[H(q,p) - U \right] \qquad (4.61a)$$

$$\rho_c = \frac{1}{Z_c} \; e^{-\beta H(q,p)} \qquad (4.61b)$$

$$\rho_{gc} = \frac{1}{Z_{gc}} \sum_{N=0}^{\infty} e^{-\beta(H(q,p) - \mu N)} \qquad (4.61c)$$

Allgemein sind Mittelwerte dann über

$$\langle A \rangle = \int A(q,p) \, \rho(q,p) \, d\Gamma \qquad (4.62)$$

gegeben. Die Entropie schreibt sich (vgl. (4.29)):

$$S = -k_B \int \rho(q,p) \ln \rho(q,p) \; d\Gamma . \qquad (4.63)$$

Beispiel: Ideales Gas im Schwerefeld (kanonisches Ensemble)

Am diesem Beispiel lässt sich studieren, wie eine qualitative Veränderung des mikroskopischen Hamiltonians Einfluss auf die Thermodynamik nimmt. Wir betrachten ein homogenes Gravitationsfeld. Die Hamiltonfunktion eines Teilchens lautet

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + mgz \qquad (4.64)$$

Zwar wechselwirken die Teilchen mit dem Gravitationsfeld, jedoch nicht miteinander. Daher faktorisiert die Zustandssumme:

$$Z_c = Z_1^N \qquad (4.65)$$

QM: Tatsächlich $Z_c = \frac{1}{N!} Z_1^N$ für ununterscheidbare Teilchen. Im Folgenden jedoch irrelevant.

Die 1-Teilchen-Zustandssumme lautet

$$Z_1 = \frac{1}{h_0^3} \int e^{-\beta H} \, d^3x \, d^3p \qquad (4.66)$$

$$= \frac{1}{h_0^3} \int_V d^3x \; 4\pi \underbrace{\int dp \, p^2 \, e^{-\beta\left(\frac{p^2}{2m} + mgz\right)}}_{= \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2}}$$

$$= \frac{1}{h_0^3} \int_V e^{-\beta mgz} \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2} d^3x \, . \qquad (4.67)$$

Wir betrachten nun das Gas in einem Zylinder mit Grundfläche A und Höhe h .

Das Volumenintegral ergibt

$$Z_1 = \frac{1}{h_0^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \frac{A}{\beta m g} \left(1 - e^{-\beta m g h} \right) \qquad (4.68)$$

und somit folgt für Z_C:

$$\ln Z_C = N \ln Z_1 = N \left(-\frac{5}{2} \ln \beta + \ln\left(1 - e^{-\beta m g h}\right) \right) + \text{const.} \qquad (4.69)$$

wobei wir nur die Abhängigkeiten von β und h im Blick behalten. Für die weitere Betrachtung führen wir das Verhältnis zwischen thermischer Energieskala $k_B T$ und der maximal vorkommenden Potentiellen Energie ein:

$$q = \beta m g h = \frac{m g h}{k_B T} . \qquad (4.70)$$

Die innere Energie des Gases finden wir als mittlere Energie im kanonischen Ensemble:

$$U = - \frac{\partial \ln Z_C}{\partial \beta}$$

$$\Rightarrow \quad U = \frac{5}{2}\frac{N}{\beta} - Nmgh \, \frac{e^{-\beta mgh}}{1 - e^{-\beta mgh}}$$

$$\overset{(4.70)}{=} N k_B T \left(\frac{5}{2} - \frac{q}{e^q - 1} \right) \qquad (4.71)$$

Für den Fall, dass die thermische Energie dominiert ($q \to 0$, z.B. wegen $g \to 0$), gilt $\frac{q}{e^q - 1} \to 1$

und

$$U \Rightarrow \frac{3}{2} N k_B T \qquad (4.72)$$

wie nach dem Gleichverteilungssatz erwartet. Im Fall dominierender potentieller Energie $q \to \infty$ folgt

$$U \to \frac{5}{2} N k_B T , \qquad (4.73)$$

d.h. auch die potentielle Energie trägt zur inneren Energie bei. Ähnliche Grenzfall-Eigenschaften werden an der Wärmekapazität deutlich:

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = N k_B \left(\frac{5}{2} - \frac{q^2}{(e^q - 1)^2} \right) \qquad (4.74)$$

In einem Gas im Schwerefeld lässt sich also mehr Wärme speichern, da ein Teil der Wärme in die potentielle Energie der Teilchen gesteckt werden kann.

Abschließend berechnen wir noch den Druck,

$$\underline{\underline{p}} = k_B T \, \frac{\partial \ln Z_c}{\partial V} \qquad (4.75)$$

$$= k_B T \, \frac{\partial h}{\partial V} \, \frac{\partial \ln Z_c}{\partial h} = \underline{\underline{\frac{N k_B T}{V} \, \frac{q}{e^q - 1}}}$$

Für $q \ll 1$ entspricht dies der idealen Gasgleichung, während für $q \gg 1$ der Druck verschwindet, d.h. die potentielle Energie wird zu groß, als dass die Teilchen noch nennenswert Druck ausüben könnten

(NB: diese Betrachtung erklärt uns nicht, wie der Druck innerhalb des Volumens von z abhängt. In (4.75) ist p ein Maß dafür, welche Arbeit $p\,dV$ unter anheben oder absenken des Deckels verrichtet werden muss.)