Aufgabe 1 *Großkanonische Behandlung des idealen Gases* **6 P.**

Betrachten Sie ein klassisches ideales Gas in drei Dimensionen mit Hamiltonfunktion

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} \tag{1}$$

Aus der Vorlesung ist die kanonische Zustandssumme bekannt als

$$Z_{\mathrm{K}}(N) = \frac{V^N}{N!}\left(\frac{2m\pi}{\beta h^2}\right)^{\frac{3N}{2}} \tag{2}$$

a) Bestimmen Sie die großkanonische Zustandssumme Z_{G} und das großkanonische Potential J. *2 P.*

$$Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_K(N), \quad z = e^{\beta\mu}$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!}\left[zV\left(\frac{2m\pi}{\beta h^2}\right)^{3/2}\right]^N$$

$$= \exp\left[zV\left(\frac{2m\pi}{\beta h^2}\right)^{3/2}\right]$$

$$J = -k_BT \log Z_G = -k_BT\, zV\left(\frac{2m\pi}{\beta h^2}\right)^{3/2}$$

b) Ermitteln Sie die mittlere Teilchenzahl $\langle N\rangle$. *1 P.*

$$\langle N\rangle = k_BT\left(\frac{\partial}{\partial\mu}\ln Z_G\right)_{T,V}$$

$$= k_BT\left[\frac{\partial}{\partial\mu} zV\left(\frac{2m\pi}{\beta h^2}\right)^{3/2}\right]_{T,V}$$

$$= \cancel{k_BT} z \cancel{\beta} V\left(\frac{2m\pi}{\beta h^2}\right)^{3/2}$$

$$= \frac{e^{\beta\mu}V}{\lambda^3}$$

c) Berechnen Sie mit Hilfe der großkanonischen Zustandssumme den Druck p und leiten Sie daraus die Zustandsgleichung her. *1 P.*

$$p = k_BT\left(\frac{\partial}{\partial V}\log Z_G\right)_{\mu,T}$$

$$= k_BTz\left(\frac{2m\pi}{\beta h^2}\right)^{3/2}$$

$$= \frac{k_BTz}{\lambda^3} = \frac{k_BTN}{V}$$

$$pV = Nk_BT$$

d) Bestimmen Sie das chemische Potential μ. *1 P.*

Nach (b):

$$N = \frac{e^{\beta\mu}V}{\lambda^3}$$

$$\mu = k_BT\ln\frac{N\lambda^3}{V}$$

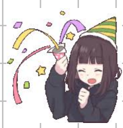
e) Bestimmen Sie die Entropie S und vergleichen Sie den Ausdruck mit der *mikrokanonisch* abgeleiteten Sackur-Tetrode Gleichung (s. Vorlesung). *1 P.*

$$S = \frac{\langle H\rangle}{T} - \frac{\mu}{T}\langle N\rangle - \frac{J}{T}$$

$$= \frac{3}{2} N k_B - \frac{\mu}{T} \frac{e^{\beta\mu} V}{\lambda^3} + k_B z V \left(\frac{2m\pi}{\beta h^2} \right)^{3/2}$$

$$= \frac{3}{2} N k_B - \frac{N}{\cancel{T}} \left(k_B \cancel{T} \ln \frac{N\lambda^3}{V} \right) + k_B \frac{\lambda^3 N}{\cancel{V}} \cancel{V} \underbrace{\left(\frac{2m\pi}{\beta h^2} \right)^{3/2}}_{1/\lambda^3}$$

$$= N k_B \left(\ln \frac{V}{N\lambda^3} + \frac{5}{2} \right)$$



Aufgabe 2 *Teilchenschwankung im großkanonischen Ensemble* **4 P.**

a) Zeigen Sie, dass im großkanonischen Ensemble die Schwankung ΔN der Teilchen durch *2 P.*

$$(\Delta N)^2 = k_B T \left(\frac{\partial N(T, V, \mu)}{\partial \mu}\right)_{T,V} \tag{3}$$

gegeben ist.

b) Zeigen Sie mit Gleichung (3), dass die isotherme Kompressibilität: *2 P.*

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{N,T} \tag{4}$$

positiv ist. Schreiben Sie dazu in $N\,d\mu = V\,dp - S\,dT$ das Differential dp für $p(T, V, N)$ aus. Hieraus können Sie $(\partial N/\partial \mu)_{T,V}$ ablesen. Verwenden Sie nun $p = p(T, V/N) = p(T, \nu)$.

a)

$$\langle N^2 \rangle = \frac{1}{Z_G}\sum_{N=0}^{\infty}\int \frac{1}{N!\,h^{3N}} N^2 \rho(q,p)\, d^{3N}q\, d^{3N}p$$

$$= \frac{1}{Z_G}\sum_{N=0}^{\infty}\int \frac{1}{N!\,h^{3N}} N^2 e^{-\beta(H(p,q)-\mu N)}\, d^{3N}q\, d^{3N}p$$

$$= \frac{1}{Z_G}\sum_{N=0}^{\infty}\int \frac{1}{N!\,h^{3N}} \frac{1}{\beta^2}\frac{\partial^2}{\partial\mu^2} e^{-\beta(H(p,q)-\mu N)}\, d^{3N}q\, d^{3N}p$$

$$= \frac{1}{Z_G}\frac{1}{\beta^2}\frac{\partial^2}{\partial \mu^2} Z_G$$

analog ist

$$\langle N \rangle = \frac{1}{Z_G}\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\mu} Z_G$$

$$\langle N^2\rangle - \langle N\rangle^2 = \frac{1}{Z_G\beta^2}\frac{\partial^2}{\partial\mu^2} Z_G - N^2$$

$$= \frac{1}{Z_G\beta^2}\frac{\partial}{\partial\mu}\left(\frac{Z_G}{Z_G}\frac{\partial}{\partial\mu} Z_G\right) - N^2$$

$$= \frac{1}{Z_G\beta}\frac{\partial}{\partial\mu}(Z_G N) - N^2$$

$$= \frac{1}{\beta}\frac{\partial N}{\partial\mu} + \frac{N}{Z_G\beta}\frac{\partial Z_G}{\partial\mu} - N^2$$

$$= \frac{1}{\beta}\frac{\partial N}{\partial\mu} + N^2 - N^2$$

$$= k_B T\frac{\partial N}{\partial\mu}$$

b)

$$\nu = V/N$$

$$N = \frac{V}{\nu}$$

$$\frac{\partial N}{\partial\mu} = -\frac{V}{\nu^2}\frac{\partial\nu}{\partial\mu} = -\frac{N^2}{V}\frac{\partial\nu}{\partial\mu}$$

$$\frac{(\Delta N)^2}{N^2} = -\frac{k_B T}{V}\frac{\partial\nu}{\partial\mu}$$

$$d\mu = \frac{V}{N}dp - \frac{S}{N}dT$$

isotherm: $d\mu = \frac{V}{N}dp$

$$\frac{(\Delta N)^2}{N^2} = -\frac{k_B T}{V}\frac{1}{\nu}\frac{\partial\nu}{\partial p}$$

$$= \frac{k_B T}{V}\kappa_T$$

$$\kappa_T = \frac{V}{k_B T}\frac{(\Delta N)^2}{N^2} \geq 0$$

Aufgabe 3 *Kanonische und großkanonischer Verteilung* **5 P.**

In der Vorlesung wurde die Wahrscheinlichkeitsverteilung $\rho(E)$ der kanonischen und großkanonischen Gesamtheit aus der Gleichgewichtsbedingung eines kleinen Systems angekoppelt an ein Wärmebad (mit Energie- und Teilchenaustausch) hergeleitet. Alternativ kann die Verteilung aus der Forderung bestimmt werden, dass die Entropie $S = -k_B\langle \log \rho\rangle = -k_B \int d\Gamma \rho(E) \log \rho(E)$ extremal sein soll.

a) Leiten Sie aus einem entsprechenden Variationsprinzip mit der Nebenbedingung der Wahrscheinlichkeitsnormierung ($1 = \int d\Gamma \rho(E)$) und dem Mittelwert der Energie ($E = \int d\Gamma \rho(E)E$) die Wahrscheinlichkeitsverteilung des kanonischen Ensembles her. *3 P.*

b) Bestimmen Sie außerdem die Wahrscheinlichkeitsverteilung des großkanonischen Ensembles, indem sie die mittlere Teilchenzahl ($N = \int d\Gamma \rho(E)N(E)$) als zusätzliche Nebenbedingung berücksichtigen. *2 P.*

Hinweis: Addieren Sie die Nebenbedingungen mittels Lagrange-Parametern zur Entropie (als Funktional der Wahrscheinlichkeiten) und variieren Sie $\rho(E_S)$ mit der Energie E_S des (groß)kanonisch an das Wärmebad angekoppelten Systems. Mit welchen physikalischen Größen müssen Sie die Lagrange-Parameter identifizeren, um die aus der Vorlesung bekannten Ausdrücke der Wahrscheinlichkeitsverteilung zu erhalten?

a) $$\mathcal{L} = S - \lambda \int d\Gamma\, \rho(E) - \xi \int E\rho(E)\, d\Gamma$$

$$= -\int \left[\rho \ln\rho - \lambda\rho - \xi E\rho\right] d\Gamma$$

$$\delta\mathcal{L} = -\int \left[\delta\rho \ln\rho + \delta\rho - \lambda\delta\rho - \xi E\,\delta\rho\right] d\Gamma$$

$$\ln\rho + 1 - \lambda - \xi E = 0$$

$$\int \rho\, d\Gamma = 1$$

$$\int E(p,q)\rho\, d\Gamma = \langle E\rangle$$

$$\rho = e^{-1+\lambda+\xi E}$$

$$= A e^{\xi E}$$

Wir müssen $A = \frac{1}{Z_c}$ und $\xi = -\frac{1}{k_B T}$ identifizieren

b) $$\mathcal{L} = S - \lambda \int d\Gamma\, \rho(E) - \xi \int E\rho(E)\, d\Gamma - \alpha \int \rho(E) N\, d\Gamma$$

$$= -\int \left[\rho\ln\rho - \lambda\rho - \xi E\rho - \alpha\rho N\right] d\Gamma$$

$$\delta\mathcal{L} = -\int \left[\ln\rho + 1 - \lambda - \xi E - \alpha N\right] \delta\rho\, d\Gamma = 0$$

$$\ln\rho + 1 - \lambda - \xi E - \alpha N = 0$$

$$\rho = A e^{\xi E + \alpha N}$$

$$\xi = -\beta, \quad \alpha = \beta\mu$$