Lösung der Aufgabe 13, Tutorium 4

13. Großkanonisches Ensemble

(a) Zeigen Sie, dass für das großkanonische Ensemble aus der Definition der Entropie $S = -k_B\langle \ln \rho_G\rangle$ und dem großkanonischen Potential $J = -k_B T \ln Z_G$ die allgemeine Relation

$$S = -\left.\frac{\partial J}{\partial T}\right|_{V,\mu} \tag{1}$$

folgt.
Lösung: Durch differenzieren von$J$ erhält man

$$-\left.\frac{\partial J}{\partial T}\right|_{V,\mu} = k_B \ln Z_G + k_B T \frac{1}{Z_G}\frac{\partial}{\partial T} Z_G. \tag{2}$$

Für die Ableitung von Z_G nach der Temperatur benützen wir folgende Relation

$$k_B T \frac{\partial}{\partial T} e^{-\beta(H-\mu N)} = k_B T \frac{\partial \beta}{\partial T}\frac{\partial}{\partial \beta} e^{-\beta(H-\mu N)} = \frac{(H-\mu N)}{T} e^{-\beta(H-\mu N)}. \tag{3}$$

Mit Hilfe der expliziten Ausdrücke

$$Z_G = \sum_N \int d\Gamma_N e^{-\beta(H-\mu N)}, \qquad 1 = \frac{1}{Z_G}\sum_N \int d\Gamma_N e^{-\beta(H-\mu N)}, \tag{4}$$

wobei $d\Gamma_N = d^{3N}q d^{3N}p/(N!h^{3N})$, erhalten wir

$$-\left.\frac{\partial J}{\partial T}\right|_{V,\mu} = k_B \frac{1}{Z_G}\sum_N \int d\Gamma_N \left[\ln Z_G + \frac{(H-\mu N)}{k_B T}\right] e^{-\beta(H-\mu N)} \tag{5}$$

$$-\left.\frac{\partial J}{\partial T}\right|_{V,\mu} = -k_B \sum_N \int d\Gamma_N \ln \rho_G \frac{e^{-\beta(H-\mu N)}}{Z_G} = -k_B\langle \ln \rho_G\rangle. \tag{6}$$

(b) Berechnen Sie die großkanonische Zustandssumme Z_G, $J(T,V,\mu)$ und $\langle N\rangle(T,\mu,V)$ für ein ideals Gas (in einem 3D Behälter mit Volumen V) und verifizieren Sie die thermische Zustandsgleichung. Bestimmen Sie $\mu(T,V,N)$ und skizzieren Sie $\mu(T)$ als Funktion der Temperatur. *Hinweis:* Benutzen Sie das Resultat für $Z_K(N)$ aus der Vorlesung und $\lambda_{\text{th}} = \sqrt{h^2/(2\pi m k_B T)}$.
Lösung: Verwende

$$Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_K(N), \tag{7}$$

mit $z = e^{\beta\mu}$, und die kanonische Zustandssumme Z_K für ein ideales Gas,

$$Z_K(N) = \frac{1}{N!}\left(\frac{V}{\lambda_{\text{th}}^3}\right)^N. \tag{8}$$

Daraus folgt sofort

$$Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{N!} \left(\frac{V}{\lambda_{\text{th}}^3} \right)^N = e^{\left(\frac{zV}{\lambda_{\text{th}}^3}\right)}, \qquad \Rightarrow \qquad J = -k_B T \left(\frac{zV}{\lambda_{\text{th}}^3} \right), \tag{9}$$

Weiters

$$\langle N \rangle = - \left. \frac{\partial J}{\partial \mu} \right|_{T,V} = \frac{-J}{k_B T} = \frac{p(T,\mu)V}{k_B T}, \qquad \mu = -k_B T \ln \left(\frac{V}{N \lambda_{\text{th}}^3} \right) \tag{10}$$

Man findet $\mu(T=0) > 0$, $\mu > 0$ für $\frac{V}{N\lambda_{\text{th}}^3} < 1$ und $\mu < 0$ für $T \to \infty$.

(c) Drücken Sie die Varianz der Teilchenzahl $(\Delta N)^2 = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2$ in einem großkanonischen Ensemble durch die 2. Ableitung von $\ln Z_G$ aus und zeigen Sie, dass für ein ideales Gas

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}}. \tag{11}$$

Lösung: Aus

$$N^2 e^{-\beta(H-\mu N)} = \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} e^{-\beta(H-\mu N)}, \qquad \Rightarrow \qquad \langle N^2 \rangle = (k_B T)^2 \frac{1}{Z_G} \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} Z_G \tag{12}$$

Durch Umformung der Ableitung und $\langle N \rangle = k_B T \partial_\mu \ln Z_G$ ergibt sich

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \frac{1}{\beta^2} \left[\frac{1}{Z_G} \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} Z_G - \left(\frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z_G \right)^2 \right] = \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \ln Z_G \tag{13}$$

durch explizites nachrechnen. Weiteres

$$\frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \ln Z_G = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \langle N \rangle = \langle N \rangle \tag{14}$$

wobei die letzte Gleichung aus der oben gefundenen Relation für ideale Gase gilt.