



institut für  
theoretische physik

# STATISTISCHE PHYSIK I

P. Eckelt

Vorlesung

SS 2001

Westfälische Wilhelms-Universität

Institut für Theoretische Physik

## Vorbemerkungen

Thema der Vorlesung: „Statistische Physik“ oder „Statistische Mechanik und Thermodynamik“ oder „Statistische Theorie der Wärme“ oder „Thermodynamik und Statistik“ o. ä.

Gemeint ist die Beschreibung physikalischer Systeme mit vielen Freiheitsgraden, insbesondere von Systemen aus vielen atomaren Teilchen: Gasen, Flüssigkeiten, Festkörpern, ... Teilchenzahl  $N \gg 1$ , z. B.  $N \sim 10^{23}$  für makroskopische Körper. Die Kompliziertheit solcher Systeme erzwingt eine Verknüpfung der dynamischen Theorie mit statistischen Argumenten. Das Ziel der Theorie besteht in einer mikroskopischen (atomistischen) Deutung inkl. quantitativen Berechnung der makroskopischen Observablen derartiger Systeme: Energie, Entropie, Druck, Temperatur, Magnetisierung, ... Ferner sollen die aus der phänomenologischen Thermodynamik bekannten Beziehungen zwischen diesen Größen hergeleitet werden, d. h. also eine mikroskopische Begründung der Thermodynamik.

### Empfohlene Literatur:

- G. Adam & O. Hittmair, Wärmethorie (2. Aufl.), Vieweg, Braunschweig (1978)
- W. Brenig, Statistische Theorie der Wärme, Bd. 1: Gleichgewicht (2. Aufl.), Springer, Berlin ... (1983)
- K. L. Chung, Elementare Wahrscheinlichkeitstheorie und Stochastische Prozesse, Hochschultext, Springer, Berlin (1978)
- G. Falk, Theoretische Physik II: Thermodynamik, Heidelberger Taschenbücher, Springer, Berlin (1968)
- G. Falk & W. Ruppel, Energie und Entropie, Springer, Berlin (1976)
- R. J. Jelitto, Theoretische Physik 6: Thermodynamik und Statistik, Aula-Verlag, Wiesbaden (1985)
- A. Katz, Principles of Statistical Mechanics, Freeman, San Francisco (1967)
- L. D. Landau & E. M. Lifschitz, Lehrbuch der Theoretischen Physik I: Statistische Physik, Akademie-Verlag, Berlin (1970)
- F. Reif, Physikalische Statistik und Physik der Wärme, de Gruyter, Berlin (1976)

W. Weidlich, Thermodynamik und Statistische Mechanik, Akademische Verlagsgesellschaft, Wiesbaden (1976)

Ferner:

H. Stumpf & A. Rieckers, Thermodynamik, Bd. I, Vieweg, Braunschweig (1976)

T. Fließbach, Statistische Physik, BI-Wissenschaftsverlag, Mannheim (1993)

W. Nolting, Grundkurs Theoretische Physik 6: Statische Physik, Zimmermann-Neufang, Ulmen (1994)

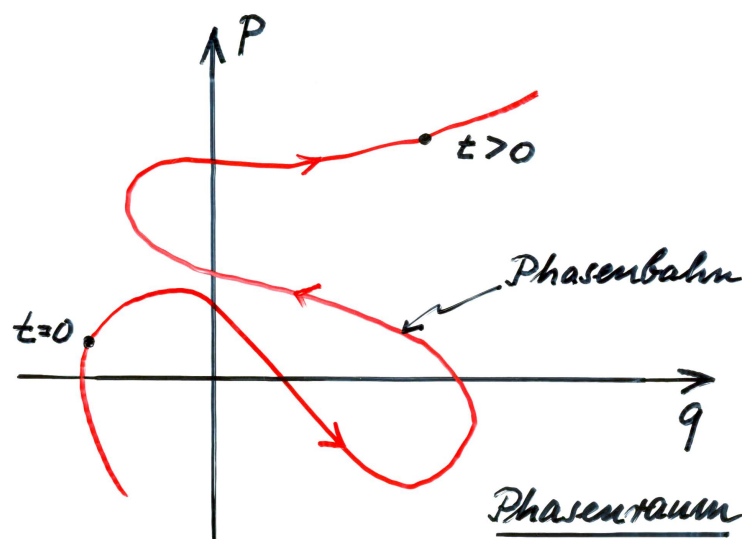
H. Römer & T. Filk, Statistische Mechanik, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1994)

F. Schwabl, Statistische Mechanik, Springer, Berlin (2000)

## 1 Systeme mit vielen Freiheitsgraden; Gesetz der großen Zahlen

Die Dynamik eines physikalischen Systems kann auf verschiedene Weisen beschrieben werden, z. B. im Rahmen der *Klassischen Mechanik* oder der *Quantenmechanik*. Die für die Statistische Mechanik typischen Argumente, Prinzipien und Begriffe sind von der Wahl der dynamischen Theorie unabhängig. Dagegen hängen natürlich die konkreten Resultate von der zugrunde liegenden dynamischen Theorie ab  $\Rightarrow$  *Klassische Statistik* bzw. *Quantenstatistik*.

**Klassische Mechanik.** Betrachte ein System von  $N$  Teilchen (Massenpunkten) mit den Koordinaten  $q_1, q_2, \dots, q_{3N}$  und den Impulsen  $p_1, p_2, \dots, p_{3N}$ . Der Zustand des Systems ist vollständig festgelegt durch Angabe der Koordinaten  $q = \{q_i, i = 1, \dots, 3N\}$  und der Impulse  $p = \{p_i, i = 1, \dots, 3N\}$  zu einem bestimmten Zeitpunkt. Diese insgesamt  $6N$  Daten definieren einen Punkt im  $6N$ -dimensionalen *Phasenraum* (auch  $\Gamma$ -Raum).



• Abbildung 1.1 •

Also: Zustand  $\leftrightarrow$  Punkt im Phasenraum. Die zeitliche Entwicklung des Systems ist durch die *kanonischen Bewegungsgleichungen* festgelegt:

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad i = 1, 2, \dots, 3N, \quad (1.1)$$

mit der Hamilton-Funktion

$$H = H(q_1, q_2, \dots, q_{3N}, p_1, p_2, \dots, p_{3N}) = H(q, p) . \quad (1.2)$$

Die Vorgabe von Anfangsbedingungen  $q(0), p(0)$  gestattet „im Prinzip“ die exakte Berechnung der *Phasenbahn*  $q(t), p(t)$ . Daraus lassen sich alle  $q, p$ -abhängigen Observablen des Systems in ihrem Zeitverhalten exakt angeben:

$$A(q, p) \Rightarrow A(t) = A(q(t), p(t)) . \quad (1.3)$$

*Einwände* gegen dieses Verfahren für  $N = 10^{23}$ :

1. Die Hamilton-Funktion ist für ein realistisches makroskopisches System nie genau bekannt, sondern immer nur näherungsweise für ein idealisiertes *Modellsystem*.
2. Die *Anfangswerte* von  $6 \times 10^{23}$  Koordinaten und Impulsen sind praktisch nicht feststellbar. Minimale Fehler in den Anfangsbedingungen verfälschen bei „fast allen“ Hamilton-Systemen das Resultat nach kurzer Zeit völlig – selbst bei exakter Rechnung (was wiederum unmöglich ist, da numerisches Rechnen stets fehlerbehaftet ist).
3. Die *Lösung* von  $6 \times 10^{23}$  gekoppelten Differentialgleichungen (1.1) ist praktisch nicht durchführbar.
4. Selbst wenn die Punkte 2 und 3 machbar wären, bliebe zu fragen: Welchen *Sinn* hat die Kenntnis von  $10^{23}$  Teilchentrajektorien? Allein ihre Registrierung würde einen gewaltigen Aufwand erfordern.
5. Die Ermittlung der einen Größe  $A(t)$  gemäß (1.3) auf dem Wege über die Ermittlung von  $6 \times 10^{23}$  gar nicht interessierenden Funktionen  $q(t), p(t)$  erscheint in hohem Maße *unrationell*.

Bei makroskopischen Systemen ist die Anzahl der interessierenden (durch Messung verfolgbar) Observablen sehr klein im Vergleich zu  $N$ . Die Ermittlung dieser Observablen und ihrer wechselseitigen Abhängigkeit unter Umgehung der obigen Probleme ist das Ziel der Statistischen Mechanik; hier der **Klassischen Statistik**.

**Quantenmechanik.** Der Zustand des Systems ist durch einen Zustandsvektor  $\psi$  aus dem Hilbert-Raum gegeben. In der Ortsdarstellung ist das eine Funktion der  $3N$  Koor-

dinaten  $q_i$ ,  $i = 1, 2, \dots, 3N$ :  $\psi = \psi(q_1, q_2, \dots, q_{3N})$ , die *Wellenfunktion*, deren Zeitentwicklung durch die *Schrödinger-Gleichung* bestimmt wird:

$$\left( \mathcal{H} + \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \right) \psi(q, t) = 0 ; \quad (1.4)$$

dabei ist  $\mathcal{H}$  der Hamilton-Operator. Vorgabe von  $\psi(q, 0)$  gestattet „prinzipiell“ die Berechnung von  $\psi(q, t)$ . Die Kenntnis von  $\psi(q, t)$  erlaubt die Berechnung beliebiger Erwartungswerte, z. B. in der Ortsdarstellung:

$$\mathcal{A} \left( q, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q} \right) \Rightarrow \langle \mathcal{A} \rangle (t) = \int \psi^*(q, t) \mathcal{A} \psi(q, t) dq . \quad (1.5)$$

Es sei daran erinnert: In der QUM sind die möglichen Messwerte  $a_k$  einer Observablen  $\mathcal{A}$  durch deren Eigenwerte gegeben:

$$\mathcal{A} \phi_k = a_k \phi_k . \quad (1.6)$$

Auch bei genauer Kenntnis des Zustandsvektors  $\psi(t)$  sind die  $a_k$  grundsätzlich nur mit einer Wahrscheinlichkeit  $w_k(t)$  vorhersagbar:

$$w_k(t) = |(\phi_k, \psi(t))|^2 . \quad (1.7)$$

( $a_k$  sei nicht entartet.) Für den Erwartungswert (1.5) gilt:

$$\langle \mathcal{A} \rangle (t) = \sum_k a_k w_k(t) . \quad (1.8)$$

Diese statistischen Aspekte der QUM der „reinen“ Zustände beruhen auf einer *grundsätzlichen* Unbestimmtheit der Observablen (vgl. Heisenbergsche Unschärferelation); sie haben nichts mit dem Kompliziertheitsgrad des betrachteten Systems zu tun. Sie gelten für Systeme mit kleiner und großer Teilchenzahl gleichermaßen.

Es treten aber bei Quantensystemen mit sehr vielen Freiheitsgraden (bis hin zu makroskopischen Körpern, deren Eigenschaften nicht adäquat durch die KLM beschreibbar sind) praktische *Probleme* auf, die den Punkten 1 bis 5 der KLM ganz analog sind:

1.  $\mathcal{H}$  ist bestenfalls für idealisierte *Modellsysteme* bekannt.
2.  $\psi(0)$  ist praktisch nicht präparierbar. Erforderlich wäre ein vollständiger Satz verträglicher Observablen des Systems und die *Präparation* von  $\psi(0)$  als simultaner

Eigenzustand dieser Observablen durch Selektion eines entsprechenden Satzes von Eigenwerten. Die Eigenwerte makroskopischer Systeme liegen jedoch so außerordentlich dicht, dass diese Selektion praktisch nicht durchführbar ist (z. B. Abstand der Energieniveaus von der Größenordnung  $\exp(-10^{23}) J$ ).

3. Die *Lösung* der Schrödinger-Gleichung für Systeme von mehr als nur ganz wenigen Teilchen ist praktisch nicht möglich. Partielle Differentialgleichung  $\Rightarrow$  unendlich viele gekoppelte gewöhnliche Differentialgleichungen.
4. Welchen *Sinn* hätte die Kenntnis einer Wellenfunktion, die von  $3 \times 10^{23}$  Koordinaten abhängt? Der Erwartungswert (1.5) könnte bei Kenntnis von  $\psi(q, t)$  als  $3 \times 10^{23}$ -faches Integral berechnet werden. Dieser Weg sieht – selbst wenn er praktisch gangbar wäre – wie ein Umweg aus.

Auch über die QUM werden daher – wie in der KLM – zur praktischen Bewältigung des hohen Kompliziertheitsgrades der betrachteten Systeme die Überlegungen der Statistischen Mechanik „gestülpt“: **Quantenstatistik**. Dieser statistische „Überbau“ tritt zusätzlich zur prinzipiell statistischen Natur der QUM hinzu.

Auf den ersten Blick könnte es scheinen, als ob mit dem Anwachsen der Teilchenzahl die Kompliziertheit und Verworrenheit der Eigenschaften eines mechanischen Systems unvorstellbar anwachsen und dass man in dem Verhalten eines makroskopischen Körpers keinerlei Spuren einer Gesetzmäßigkeit finden kann. Das ist aber nicht so, im Gegenteil: Bei einer sehr großen Teilchenzahl treten „statistische Gesetzmäßigkeiten“ auf, die zu umso determinierteren Aussagen führen, je größer die Teilchenzahl ist, und die beim Übergang zu Systemen mit sehr geringer Teilchenzahl ihren Sinn verlieren. Diese Gesetzmäßigkeiten sind nicht aus der zugrunde liegenden dynamischen Theorie ableitbar; denn die Bewegung von Systemen großer Teilchenzahl gehorcht denselben Gesetzen der Mechanik wie die Bewegung von Systemen geringer Teilchenzahl.

**Beispiel.** Betrachte ein System von  $N$  gleichen Teilchen. Jedes dieser Teilchen befinde sich in einem von zwei Energieniveaus  $\varepsilon_1$  oder  $\varepsilon_2$  mit den Wahrscheinlichkeiten  $u$  bzw.  $v$  mit

$$u + v = 1 . \quad (1.9)$$

Die Wechselwirkung zwischen den Teilchen sei vernachlässigbar. Realisierung z. B. durch  $N$  Elektronen geringer Dichte im Magnetfeld  $B$ : Den Zuständen 1 und 2 entsprechen antiparallele bzw. parallele Spinstellung mit den Energien  $\varepsilon_1 = -\mu B$  bzw.  $\varepsilon_2 = +\mu B$ , wo  $\mu$  für das Bohrsche Magneton steht.

Betrachte einen  $N$ -Teilchenzustand, in dem  $n_1$  Teilchen sich im Zustand 1 und  $n_2$  Teilchen sich im Zustand 2 befinden:

$$N = n_1 + n_2 ; \quad (1.10)$$

dieser hat die Energie

$$E = n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2 . \quad (1.11)$$

Die Anzahl der Realisierungen des  $N$ -Teilchenzustandes, d. h. die Anzahl verschiedener Möglichkeiten,  $n_1$  Teilchen dem Niveau  $\varepsilon_1$  und  $n_2$  Teilchen dem Niveau  $\varepsilon_2$  zuzuordnen, ist gleich dem Binomialkoeffizienten

$$\binom{N}{n_1} = \binom{N}{n_2} = \frac{N!}{n_1! n_2!} . \quad (1.12)$$

Die Wahrscheinlichkeit für einen derartigen  $N$ -Teilchenzustand mit definierten  $n_1$  oder  $n_2$  ist also

$$w_N(n_1) = \frac{N!}{n_1! (N - n_1)!} u^{n_1} v^{N - n_1}$$

bzw.

$$\tilde{w}_N(n_2) = \frac{N!}{(N - n_2)! n_2!} u^{N - n_2} v^{n_2} = w_N(N - n_2) ; \quad (1.13)$$

im Folgenden wird die  $n_1$ -Verteilung betrachtet: **Binomialverteilung**. Für sie gilt:

$$\begin{aligned} \sum_{n_1=0}^N w_N(n_1) &= \sum_{n_1=0}^N \binom{N}{n_1} u^{n_1} v^{N - n_1} \\ &= (u + v)^N = 1 . \end{aligned} \quad (1.14)$$

(1.9):

**Mittelwerte** – gemittelt über die verschiedenen  $N$ -Teilchenkonfigurationen. Mittlere Anzahl von Teilchen im Niveau 1:

$$\begin{aligned} \langle n_1 \rangle &= \sum_{n_1=0}^N n_1 w_N(n_1) = \sum_{n_1=0}^N \binom{N}{n_1} \underbrace{n_1 u^{n_1}}_{= u \frac{\partial}{\partial u} u^{n_1}} v^{N - n_1} \\ &= u \frac{\partial}{\partial u} (u + v)^N = u N (u + v)^{N - 1} = N u ; \end{aligned} \quad (1.15)$$

(1.9):

entsprechend ist die mittlere Teilchenzahl im Niveau 2 durch

$$\langle n_2 \rangle = N v \quad (1.16)$$



gegeben. Die mittlere Energie des Systems ist

$$\begin{aligned}
 \langle E \rangle &= \langle n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2 \rangle \\
 &= \varepsilon_1 \langle n_1 \rangle + \varepsilon_2 \langle n_2 \rangle \\
 &= N (\varepsilon_1 u + \varepsilon_2 v) \\
 &= N \bar{\varepsilon} ,
 \end{aligned} \tag{1.17}$$

wobei  $\bar{\varepsilon}$  die mittlere Einteilchenenergie ist – gemittelt über die beiden Energieniveaus.

**Streuung (Schwankung)** – um den Mittelwert. Für eine beliebige Observable  $A$  wird definiert:

$$\Delta A = \sqrt{\langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle} = \sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2} . \tag{1.18}$$

Also gilt für die Teilchenzahlen in den Niveaus 1 und 2:

$$\begin{aligned}
 \langle n_1^2 \rangle &= \sum_{n_1=0}^N n_1^2 w_N(n_1) = \sum_{n_1=0}^N \binom{N}{n_1} \underbrace{n_1^2 u^{n_1}}_{= (u \frac{\partial}{\partial u})^2 u^{n_1}} v^{N-n_1} \\
 &= \left( u \frac{\partial}{\partial u} \right)^2 (u+v)^N = N u \frac{\partial}{\partial u} u (u+v)^{N-1} \\
 &= N u \left( (u+v)^{N-1} + u(N-1)(u+v)^{N-2} \right) \\
 &= N u (1 + N u - u) = (N u)^2 + N u v
 \end{aligned} \tag{1.19}$$

(1.9):

bzw.

$$\langle n_2^2 \rangle = (N v)^2 + N u v ;$$

folglich mit (1.15, 16):

$$\Delta n_1 = \sqrt{N u v} = \Delta n_2 .$$

Für die Energie erhält man:

$$\begin{aligned}
 \langle E^2 \rangle &= \langle (\varepsilon_1 n_1 + \varepsilon_2 n_2)^2 \rangle \\
 &= \varepsilon_1^2 \langle n_1^2 \rangle + 2 \varepsilon_1 \varepsilon_2 \langle n_1 n_2 \rangle + \varepsilon_2^2 \langle n_2^2 \rangle \\
 \langle E \rangle^2 &= \varepsilon_1^2 \langle n_1 \rangle^2 + 2 \varepsilon_1 \varepsilon_2 \langle n_1 \rangle \langle n_2 \rangle + \varepsilon_2^2 \langle n_2 \rangle^2 ;
 \end{aligned}$$

mit

$$\begin{aligned}
 \langle n_1 n_2 \rangle - \langle n_1 \rangle \langle n_2 \rangle &= \langle n_1 \rangle N - \langle n_1^2 \rangle - \langle n_1 \rangle N + \langle n_1 \rangle^2 \\
 &= -(\Delta n_1)^2 = -(\Delta n_2)^2 = -\Delta n_1 \Delta n_2
 \end{aligned} \tag{1.20}$$

folgt:

$$\begin{aligned}
 (\Delta E)^2 &= \varepsilon_1^2 (\Delta n_1)^2 - 2\varepsilon_1 \varepsilon_2 \Delta n_1 \Delta n_2 + \varepsilon_2^2 (\Delta n_2)^2 \\
 &= (\varepsilon_2 \Delta n_2 - \varepsilon_1 \Delta n_1)^2,
 \end{aligned}$$

somit ist

$$\Delta E = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) \Delta n_{1,2} = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) \sqrt{N u v}. \tag{1.21}$$

*Anmerkungen:*

- Zu Gl. (1.20): Zwei Observablen  $A$  und  $B$ , für die

$$\langle AB \rangle = \langle A \rangle \langle B \rangle \tag{1.22}$$

gilt, heißen *unkorreliert* oder *statistisch unabhängig*. Falls (1.22) nicht erfüllt ist, kommt darin eine *Korrelation* bzw. *statistische Abhängigkeit* zum Ausdruck.  $n_1$  und  $n_2$  sind durch die Beziehung (1.10) korreliert, was  $\langle n_1 n_2 \rangle \neq \langle n_1 \rangle \langle n_2 \rangle$  zur Folge hat.

- Zu Gl. (1.21): Dieses Resultat kann auch durch Mittelung über die  $\varepsilon$ -Verteilung  $(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$  statt über die  $n_1$ -Verteilung  $(0, 1, 2, \dots, N)$  abgeleitet werden, wobei der Begriff der statistischen Unabhängigkeit eine wesentliche Rolle spielt:

Die Energie des  $i$ -ten Teilchen werde mit  $\varepsilon^{(i)}$  bezeichnet. Im Mittel über  $\varepsilon_1, \varepsilon_2$  ist

$$\overline{\varepsilon^{(i)}} = \varepsilon_1 u + \varepsilon_2 v = \bar{\varepsilon} \tag{1.23}$$

für alle  $i = 1, 2, \dots, N$ ; ferner gilt

$$\overline{(\varepsilon^{(i)})^2} = \varepsilon_1^2 u + \varepsilon_2^2 v = \bar{\varepsilon}^2 \tag{1.24}$$

für alle  $i = 1, 2, \dots, N$ . Das Schwankungsquadrat der Einteilchenenergie ist daher für alle  $N$  Teilchen gleich groß, und zwar gilt:

$$\begin{aligned} (\Delta \varepsilon)^2 &= \overline{\varepsilon^2} - (\bar{\varepsilon})^2 \\ &= \varepsilon_1^2 u + \varepsilon_2^2 v - (\varepsilon_1 u + \varepsilon_2 v)^2 \\ &= \varepsilon_1^2 u \underbrace{(1-u)}_{=v} + \varepsilon_2^2 v \underbrace{(1-v)}_{=u} - 2\varepsilon_1 \varepsilon_2 u v ; \end{aligned}$$

folglich ist

$$\Delta \varepsilon = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) \sqrt{uv} . \quad (1.25)$$

Für die Energie des  $N$ -Teilchensystems

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon^{(i)} \quad (1.26)$$

gilt im Mittelwert über  $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ :

$$\bar{E} = \sum_{i=1}^N \overline{\varepsilon^{(i)}} = N \bar{\varepsilon} = N (\varepsilon_1 u + \varepsilon_2 v) , \quad (1.27)$$

wie in (1.17). Ferner ist

$$\begin{aligned} \overline{E^2} &= \sum_{i,j=1}^N \overline{\varepsilon^{(i)} \varepsilon^{(j)}} \\ &= \sum_{i=1}^N \overline{(\varepsilon^{(i)})^2} + \sum_{i,j=1 \ (i \neq j)}^N \overline{\varepsilon^{(i)} \varepsilon^{(j)}} . \end{aligned} \quad (1.28)$$

$\varepsilon^{(i)}$  und  $\varepsilon^{(j)}$  sind für  $i \neq j$  wegen der vernachlässigbaren Wechselwirkung zwischen den Teilchen statistisch unabhängig, also ist

$$\overline{\varepsilon^{(i)} \varepsilon^{(j)}} = \overline{\varepsilon^{(i)}} \cdot \overline{\varepsilon^{(j)}} = (\bar{\varepsilon})^2 . \quad (1.29)$$

Mit (1.24, 27, 29) folgt aus (1.28):

$$\begin{aligned} \overline{E^2} &= N \overline{\varepsilon^2} + N(N-1) (\bar{\varepsilon})^2 \\ &= (\bar{E})^2 + N (\overline{\varepsilon^2} - (\bar{\varepsilon})^2) \\ \Delta E &= \sqrt{N} \Delta \varepsilon = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) \sqrt{Nuv} , \end{aligned} \quad (1.30)$$

(1.25):

was mit (1.21) übereinstimmt •

Die **relative Schwankung** der Teilchenzahl ist im Niveau 1:

$$\frac{\Delta n_1}{\langle n_1 \rangle} = \sqrt{\frac{v}{u}} \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (1.31)$$

und im Niveau 2:

$$\frac{\Delta n_2}{\langle n_2 \rangle} = \sqrt{\frac{u}{v}} \frac{1}{\sqrt{N}} ; \quad (1.32)$$

für die Energie gilt:

$$\frac{\Delta E}{\langle E \rangle} = \frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) \sqrt{uv}}{\varepsilon_1 u + \varepsilon_2 v} \frac{1}{\sqrt{N}} . \quad (1.33)$$

Den Größen  $n_1$ ,  $n_2$  und  $E$  ist folgendes Verhalten gemeinsam: Anwachsen der Mittelwerte mit  $N$ , Anwachsen der Schwankungen mit  $\sqrt{N} \Rightarrow$  Abnahme der relativen Streuungen wie  $1/\sqrt{N}$ . Für  $N = 10^{23}$  gilt z. B.  $1/\sqrt{N} = 3 \times 10^{-12}$ , d. h. die Werte der Observablen sind – gemessen an ihrer absoluten Größe – mit außerordentlicher Schärfe durch ihre Mittelwerte gegeben. Die Wahrscheinlichkeit, bei einer  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $E$ -Messung einen Wert zu erhalten, der nicht in unmittelbarer Umgebung des Mittelwertes liegt, ist bei großer Teilchenzahl verschwindend gering – umso geringer, je größer  $N$  ist: **Gesetz der großen Zahlen**. Einführung in die Grundlagen der Wahrscheinlichkeitstheorie und der mathematischen Statistik z. B. in Chung (1978).

Im folgenden wird häufig die **Stirling-Formel** benötigt. Für große  $n$  gilt die asymptotische Entwicklung (siehe z. B. Jelitto 5, Kap. 7.2.2):

$$n! = \sqrt{2\pi} (n+1)^{n+1/2} e^{-(n+1)} \left( 1 + \frac{1}{12(n+1)} + \dots \right) \\ \ln n! \simeq n \ln n - n \quad (n \text{ groß}) \quad (1.34)$$

$$\Rightarrow \frac{d \ln n!}{dn} \simeq \ln n \quad (n \text{ groß}) . \quad (1.35)$$

$\Rightarrow$  Stark simplifizierte Begründung für (1.35): Für  $n \gg 1$  ist

$$\frac{d \ln n!}{dn} \simeq \frac{\ln(n+1)! - \ln n!}{1} = \ln(n+1) \simeq \ln n . \quad (1.36)$$

**Wahrscheinlichkeitsverteilung für große  $N$**  . Nach (1.13) ist (ohne Index  $N$ ;  $n = n_1$ ):

$$w(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} u^n v^{N-n} . \quad (1.37)$$

Für große  $N$  und  $n$  ist die Auswertung der Fakultäten schwierig, daher die folgende Approximation:  $n$  als kontinuierliche Variable, Bestimmung des Maximums, Taylor-Entwicklung um das Maximum, dabei Anwendung der Stirling-Formel für große  $N$  bzw.  $n$ .

Maximum der Funktion  $w(n)$  durch

$$\frac{d \ln w}{dn} = \frac{1}{w} \frac{dw}{dn} = 0 \quad (1.38)$$

gegeben. Mit

$$\ln w = \ln N! - \ln n! - \ln(N - n)! + n \ln u + (N - n) \ln v \quad (1.39)$$

und der *Stirling-Formel* (1.35) folgt aus (1.38):

$$\begin{aligned} \frac{d \ln w}{dn} &= -\ln n + \ln(N - n) + \ln u - \ln v = 0 \\ \Rightarrow \ln \frac{(N - n)u}{nv} &= 0 \Rightarrow \frac{(N - n)u}{nv} = 1 \\ \Rightarrow n(u + v) &= Nu \Rightarrow n = Nu = \langle n \rangle. \end{aligned} \quad (1.40)$$

Das Maximum der  $n$ -Verteilung fällt also mit dem Mittelwert von  $n$  zusammen.

*Taylor-Entwicklung* von  $\ln w(n)$  um  $n = \langle n \rangle$ :

$$\ln w(n) = \ln w(\langle n \rangle) + \underbrace{\frac{d \ln w}{dn} \Big|_{n=\langle n \rangle}}_{=0} (n - \langle n \rangle) + \frac{1}{2} \frac{d^2 \ln w}{dn^2} \Big|_{n=\langle n \rangle} (n - \langle n \rangle)^2 + \dots \quad (1.41)$$

Mit

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \ln w}{dn^2} \Big|_{n=\langle n \rangle} &= -\frac{1}{n} - \frac{1}{N - n} \Big|_{n=Nu} \\ &= -\frac{N}{n(N - n)} \Big|_{n=Nu} \\ &= -\frac{1}{Nuv} \\ &= -\frac{1}{(\Delta n)^2} < 0 \end{aligned} \quad (1.42)$$

(Maximum!) folgt aus (1.41):

$$w(n) = w(\langle n \rangle) \exp \left( -\frac{1}{2} \left( \frac{n - \langle n \rangle}{\Delta n} \right)^2 \right). \quad (1.43)$$

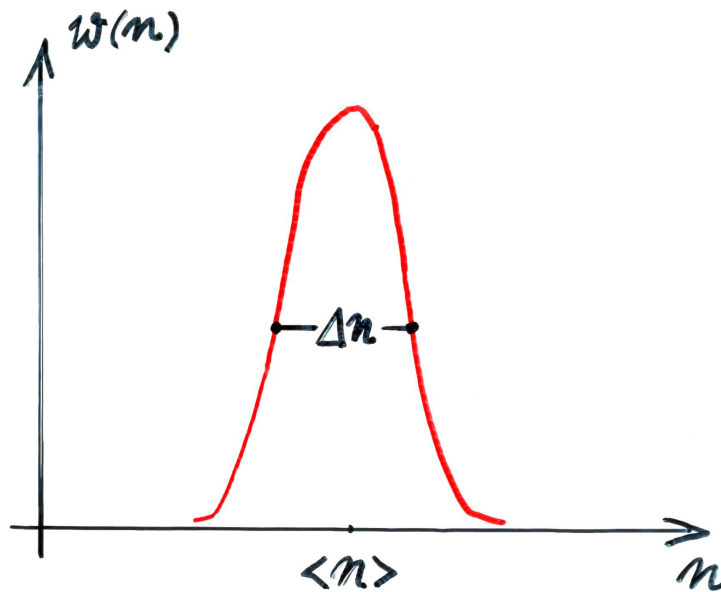
Die Konstante  $w(\langle n \rangle)$  lässt sich entweder aus (1.37) mit Hilfe der Stirling-Formel oder auf Grund der Normierungsbedingung

$$\int_{-\infty}^{+\infty} w(n) dn = 1 \quad (1.44)$$

berechnen. In beiden Fällen erhält man (zeigen!)

$$w(\langle n \rangle) = \frac{1}{\sqrt{2\pi Nuv}} = \frac{1}{\sqrt{2\pi \Delta n}}. \quad (1.45)$$

Die Binomialverteilung (1.37) geht also für große  $N$  in die **Gauß-Verteilung** (1.43, 45) über:



• Abbildung 1.2 •

$\Delta n / \langle n \rangle$  geht nach (1.31) wie  $N^{-1/2}$  gegen null. Die numerische Rechnung ergibt – siehe Reif, Kap. 1:

$$\int_{\langle n \rangle - \nu \Delta n}^{\langle n \rangle + \nu \Delta n} w(n) dn = \begin{cases} 0.683, & \nu = 1 \\ 0.954, & \nu = 2 \\ 0.997, & \nu = 3. \end{cases} \quad (1.46)$$

## 2 Grundbegriffe der Klassischen und der Quantenstatistik

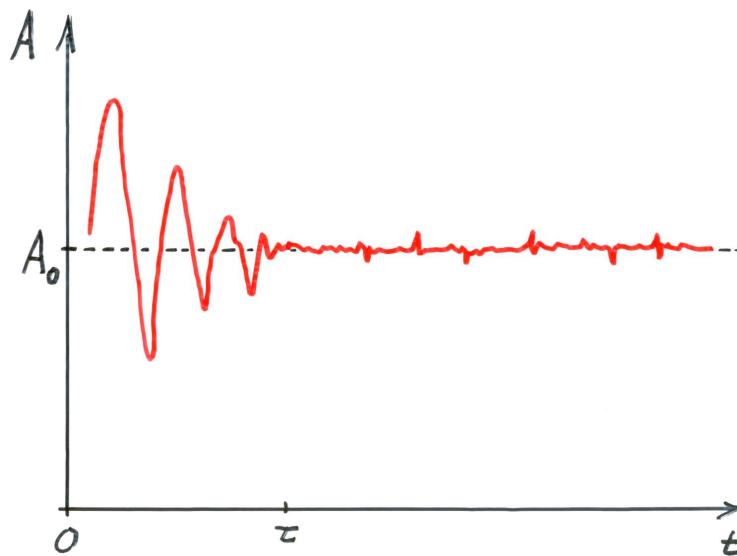
Betrachte ein System aus  $N$  Teilchen (Massenpunkten) zunächst im Rahmen der **Klassischen Mechanik**. Zustand des Systems durch Punkt

$$(q_1, q_2, \dots, q_{3N}, p_1, p_2, \dots, p_{3N}) = (q, p) \quad (2.1)$$

im  $6N$ -dimensionalen Phasenraum gegeben: *Mikrozustand*, da detaillierte atomistische Systembeschreibung. Zeitliche Entwicklung durch kanonische Bewegungsgleichungen (1.1)  $\Rightarrow$  Phasenbahn  $(q(t), p(t))$ . Die Observablen  $A(q, p)$  des Systems haben zur Zeit  $t$  den Wert

$$A(t) = A(q(t), p(t)) . \quad (2.2)$$

*Gleichgewichtsthermodynamik*. Betrachtet werden nur solche Observablen  $A(q, p)$  und nur solche Zustände  $(q(t), p(t))$ , für die  $A(t)$  „im wesentlichen“ zeitlich konstant ist:



• Abbildung 2.1 •

$$A(t) \simeq A_0 , \quad (2.3)$$

d. h. zeitliche Konstanz bis auf kleine Schwankunge (Fluktuationen) um  $A_0$ . Derartige Gleichgewichtszustände – *thermisches Gleichgewicht* – stellen sich für alle makroskopischen Observablen eines Vielteilchensystems nach einer gewissen Relaxationszeit  $\tau$  „von



alleine“ ein. ( $\tau$  kann Bruchteile von Sekunden oder Jahre dauern – je nach System und Anfangszustand.) Voraussetzung dafür ist, dass das System abgeschlossen ist oder dass es sich in einer Umgebung befindet, die selbst schon im Gleichgewicht ist.

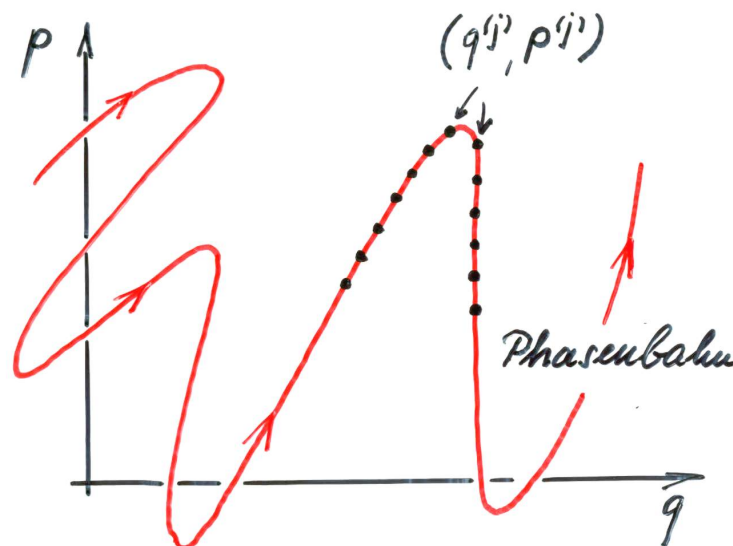
*Beispiele:* Der Impuls (Gesamtimpuls) eines in einem Kasten eingesperrten Gases; die Energie (Gesamtenergie) eines Festkörpers in einem Wärmebad; dagegen z. B. nicht der Ort eines einzelnen aus dem  $N$ -Teilchensystem herausgegriffenen Massenpunktes (mikroskopische Observablen; Brownsche Bewegung).

Uns interessiert nicht die Art und Weise, *wie* das Gleichgewicht erreicht wird, sondern *dass* es sich schließlich einstellt, sofern es nicht von außen gestört wird. Im folgenden wird es eine wichtige Aufgabe sein, den Gleichgewichtszustand genauer zu beschreiben.

Berechnung von  $A_0$  als **Zeitmittel** im Gleichgewichtszustand:

$$A_0 = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int A(t) dt =: \bar{A}. \quad (2.4)$$

Alternative Möglichkeit: Betrachte Punktfolge  $\{q^{(j)}, p^{(j)}\}$  auf der Phasenbahn, „gleichmäßig“ und „dicht“ verteilt:



• Abbildung 2.2 •

Bei insgesamt  $J$  Punkten ( $J$  hinreichend groß) ist

$$A_0 = \frac{1}{J} \sum_{j=1}^J A(q^{(j)}, p^{(j)}) = \langle A \rangle. \quad (2.5)$$

Unter Einführung der Häufigkeitsverteilung

$$\rho(q, p) = \frac{1}{J} \sum_{j=1}^J \delta(q - q^{(j)}) \delta(p - p^{(j)}) \quad (2.6)$$

stellt man  $A_0$  als **Schmitttel** wie folgt dar:

$$\langle A \rangle = \int A(q, p) \rho(q, p) dq dp . \quad (2.7)$$

$\int \dots dq dp$  meint Integration über das  $6N$ -dimensionale Phasenraumvolumen.

In der Statistischen Mechanik wird der Mittelwert einer Observablen statt nach (2.4) gemäß (2.7) mit einer geeigneten Häufigkeitsverteilung  $\rho(q, p)$  gebildet. Nach der *Ergodenhypothese* „durchstreift“ die Phasenbahn den gesamten dynamisch erlaubten Teil des Phasenraumes (z. B. die Energiefläche  $H(q, p) = E$  im Falle eines abgeschlossenen autonomen Systems): Sie kommt im Laufe der Bewegung jedem Punkt dieses Bereiches beliebig nahe, und zwar sowohl den Gleichgewichts- als auch den Nichtgleichgewichtszuständen – jedoch mit sehr unterschiedlicher „Intensität“. Die Verteilungsfunktion  $\rho(q, p)$  hat einen hohen Wert, wo sich das System lange aufhält, wo es oft hinkommt; sie hat einen niedrigen Wert, wo sich das System nur kurz aufhält, wo es selten hinkommt:

$$\rho(q, p) dq dp = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{\Delta t}{T} . \quad (2.8)$$

Dabei ist  $\Delta t$  diejenige Zeitspanne innerhalb  $T$ , in der sich das System im Phasenraumvolumen  $dq dp$  befindet.  $\rho(q, p)$  ist (fast) unabhängig vom Anfangszustand  $q(0), p(0)$ . Deutung von  $\rho(q, p) dq dp$  als Wahrscheinlichkeit dafür, das System im Intervall  $dq dp$  bei  $q, p$  anzutreffen. Eine Grundaufgabe der Statistischen Mechanik besteht darin,  $\rho(q, p)$  ohne Zuhilfenahme der Phasenbahn  $q(t), p(t)$  zu konstruieren.

Im folgenden wird nicht mehr ein einziges System betrachtet, das seine Phasenbahn durchläuft und sich mit einer entsprechenden Wahrscheinlichkeitsverteilung in den verschiedenen Gebieten des Phasenraumes aufhält. Nach dem Vorschlag von *Gibbs* (1902) betrachtet man stattdessen eine **statistische Gesamtheit**, ein **Ensemble** derartiger Systeme: d. i. eine große Anzahl von (gedachten) Kopien des tatsächlichen Systems. Mit „Kopie“ ist Nichtunterscheidbarkeit im makroskopischen Sinne gemeint. Die Systeme des Ensembles befinden sich also alle in demselben *Makrozustand*. Spezifikation des Makrozustandes durch eine kleine Anzahl von Parametern (Koordinaten), wie z. B. Volumen, Temperatur usw., die zur Kennzeichnung der experimentellen Situation, in der sich das

System befindet, erforderlich sind. Dagegen sind die Mikrozustände der Systeme des Ensembles ganz verschieden voneinander. Von den Mikrozuständen ist nur zu verlangen, dass sie mit dem vorgegebenen Makrozustand verträglich sind.

Die Verteilung der Systeme des Ensembles auf die erlaubten Mikrozustände ist durch eine Wahrscheinlichkeitsverteilung  $\rho(q, p)$  gegeben. Der Zeitmittelwert (2.4) für ein System wird gemäß (2.7) durch den Scharmittelwert über ein statistisches Ensemble ersetzt:

$$\text{Zeitmittel } \bar{A} = \text{Scharmittel } \langle A \rangle .$$

Der *Beweis* der Äquivalenz der beiden Mittelungsverfahren ist ein schwieriges Problem der Statistischen Mechanik. Eine vereinfachte Darstellung findet sich z. B. in Reif (1976), Kap. 15.4.

Von der **Verteilungsfunktion**  $\rho(q, p)$  ist allgemein zu fordern:

$$1. \quad \rho(q, p) \text{ reell} \quad (2.9 \text{ a})$$

$$2. \quad \rho(q, p) \geq 0 \quad (2.9 \text{ b})$$

$$3. \quad \int \rho(q, p) dq dp = 1 . \quad (2.9 \text{ c})$$

$\rho$  spiegelt die makroskopischen Bedingungen wieder, unter denen sich das System befindet: Symmetrieeigenschaften, Werte der makroskopischen Koordinaten, ...

Die Einführung von statistischen Ensembles ist unabhängig von der Anzahl der Freiheitsgrade des betrachteten Systems. Die Methode kann auch auf Systeme mit kleiner Teilchenzahl angewandt werden, wenn die zur mikroskopischen Determination benötigten Voraussetzungen nur unvollständig erfüllt sind. Allerdings kann man i. a. nicht erwarten, dass die Observablen von Wenigteilchensystemen konstante (bis auf Fluktuationen) Gleichgewichtswerte annehmen.

Im **Gleichgewicht** soll  $\rho$  nicht explizit von der Zeit abhängen (stationäre Verteilung):

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 , \quad (2.10)$$

weil man nur dann zeitlich konstante Mittelwerte (2.7) erhält. Im allgemeinen Fall ist  $\rho = \rho(q, p, t)$ . Für diese Verteilungsfunktion gilt der **Liouvillesche Satz**:

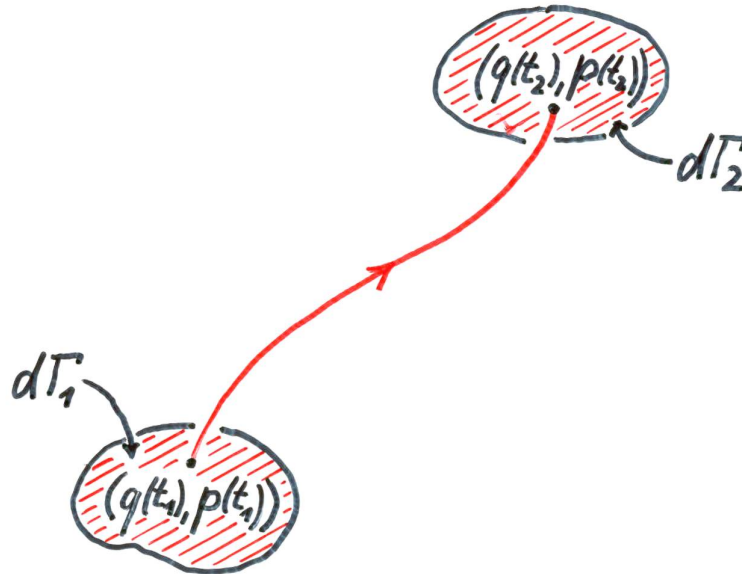
$$\frac{d\rho}{dt} = 0 , \quad (2.11)$$

ausführlicher:

$$\frac{d}{dt} \rho(q(t), p(t), t) = \frac{\partial \rho}{\partial q} \dot{q} + \frac{\partial \rho}{\partial p} \dot{p} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0. \quad (2.11)$$

Anschauliche Bedeutung: Die Dichte der Systempunkte in der Nachbarschaft eines gegebenen Systempunktes ist zeitlich konstant.

*Beweis A:*



• Abbildung 2.3 •

$$\rho = \frac{dJ}{d\Gamma}, \quad (2.12)$$

$dJ$  = Anzahl der Systempunkte im Phasenraumvolumen  $d\Gamma$ .  $dJ_2 = dJ_1$ , da die Systempunkte  $d\Gamma$  nicht verlassen können (kein Schnittpunkt zweier Phasenbahnen).  $d\Gamma_2 = d\Gamma_1$ , da der Übergang  $(q(t_1), p(t_1)) \rightarrow (q(t_2), p(t_2))$  einer kanonischen Transformation entspricht und sich bei kanonischen Transformationen das Phasenraumvolumen nicht ändert. Also ist nach (2.12)  $\rho$  längs einer beliebigen Phasenbahn zeitlich konstant.  $\Rightarrow$  (2.11). – Auch die Konstanz von  $d\Gamma$  längs einer Phasenbahn wird als *Liouvillescher Satz* bezeichnet. Vergleich mit inkompressibler Flüssigkeit.

*Beweis B:* Für die Systempunkte gilt ein Erhaltungssatz: keine Erzeugung und Vernichtung der Systeme des Ensembles; in differentieller Form als Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \vec{v}) = 0 \quad (2.13)$$

mit

$$\vec{v} = (\dot{q}, \dot{p}), \quad (2.14)$$

d. h.  $6N$ -komponentiger Geschwindigkeitsvektor im  $\Gamma$ -Raum. Es ist

$$\begin{aligned} \operatorname{div}(\rho \vec{v}) &= \frac{\partial}{\partial q}(\rho \dot{q}) + \frac{\partial}{\partial p}(\rho \dot{p}) \\ &= \frac{\partial \rho}{\partial q} \dot{q} + \frac{\partial \rho}{\partial p} \dot{p} + \rho \left( \frac{\partial \dot{q}}{\partial q} + \frac{\partial \dot{p}}{\partial p} \right); \end{aligned} \quad (2.15)$$

aufgrund der kanonischen Bewegungsgleichungen

$$\dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p}, \quad \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q} \quad (2.16)$$

gilt

$$\frac{\partial \dot{q}}{\partial q} + \frac{\partial \dot{p}}{\partial p} = \frac{\partial^2 H}{\partial q \partial p} - \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial q} = 0; \quad (2.17)$$

also ist

$$\operatorname{div}(\rho \vec{v}) = \frac{\partial \rho}{\partial q} \dot{q} + \frac{\partial \rho}{\partial p} \dot{p} = \operatorname{grad} \rho \cdot \vec{v}. \quad (2.18)$$

Aus (2.13, 18) folgt (2.11).

Mit Hilfe von (2.16) lässt sich der Liouvillesche Satz auch so formulieren:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \{\rho, H\} = 0 \quad (2.19)$$

mit der Poisson-Klammer

$$\{\rho, H\} = \frac{\partial \rho}{\partial q} \frac{\partial H}{\partial p} - \frac{\partial H}{\partial q} \frac{\partial \rho}{\partial p}. \quad (2.20)$$

(2.19) wird auch als **Liouvillesche Gleichung** bezeichnet. Es handelt sich um eine partielle Differentialgleichung (linear, homogen, 1. Ordnung) zur Bestimmung der Verteilungsfunktion  $\rho(q, p, t)$ .

Im **Gleichgewicht** (2.10) gilt

$$\{\rho, H\} = 0. \quad (2.21)$$

Diese Gleichgewichtsbedingung ist erfüllt (hinreichende Bedingung), wenn  $\rho$  nur von Erhaltungsgrößen  $A(q, p)$  abhängt:

$$\{A, H\} = 0 \quad (2.22)$$

$$\{\rho(A), H\} = \frac{d\rho}{dA} \{A, H\} = 0. \quad (2.23)$$

$\Rightarrow$

Wichtigstes Beispiel für eine Erhaltungsgröße ist die Hamilton-Funktion  $H(q, p)$  selbst, d. h. also die Energie des Systems. Allgemein ist anzusetzen:

$$\rho(q, p) = f(H(q, p), A(q, p), B(q, p), \dots), \quad (2.24)$$

wobei  $A, B, \dots$  weitere Erhaltungsgrößen sind.

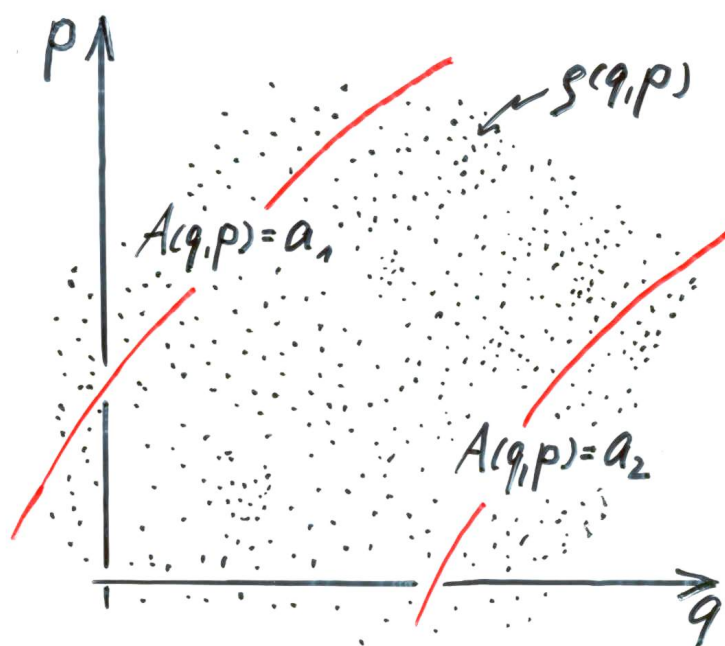
Im *Gleichgewicht* gilt wegen (2.10, 13, 18):

$$\text{grad } \rho \cdot \vec{v} = 0, \quad (2.25)$$

d. h. die Systempunkte bewegen sich im  $\Gamma$ -Raum auf Hyperflächen konstanter  $\rho$ -Werte.

**Wahrscheinlichkeitsverteilung der Observablen  $A$ .** Aus der Wahrscheinlichkeitsverteilung  $\rho(q, p)$  der Zustände  $(q, p)$  im Ensemble ergibt sich eine Wahrscheinlichkeitsverteilung für die Werte  $a$ , die eine Größe  $A(q, p)$  im Ensemble annimmt. Betrachte ein Intervall  $\Delta a = (a_1, a_2)$ . Die Wahrscheinlichkeit für  $a \in \Delta a$  ist

$$\begin{aligned} \int_{a_1 < A(q, p) < a_2} \rho(q, p) dq dp &= \int \rho(q, p) \left( \underbrace{\int_{a_1}^{a_2} \delta(a - A(q, p)) da}_{\begin{cases} 0 \text{ für } A(q, p) \notin \Delta a \\ 1 \text{ für } A(q, p) \in \Delta a \end{cases}} \right) dq dp \\ &= \int_{a_1}^{a_2} \left( \int \rho(q, p) \delta(a - A(q, p)) dq dp \right) da. \end{aligned}$$



• Abbildung 2.4 •

Danach ist

$$\begin{aligned}
 w(a) &= \int \rho(q, p) \delta(a - A(q, p)) dq dp \\
 &= \langle \delta(a - A) \rangle
 \end{aligned}
 \tag{2.26}$$

als Wahrscheinlichkeitsverteilung für die Observable  $A$  zu interpretieren. Wegen (2.9 c) ist auch  $w(a)$  auf 1 normiert:

$$\int w(a) da = 1 .
 \tag{2.27}$$

Der *Mittelwert* von  $A$  im Ensemble lässt sich statt durch Integration über  $\rho(q, p)$  auch durch Integration über  $w(a)$  ausdrücken:

$$\begin{aligned}
 \langle A \rangle &= \int A(q, p) \rho(q, p) dq dp \\
 &= \int \left( \int a \delta(a - A(q, p)) da \right) \rho(q, p) dq dp \\
 &= \int a w(a) da .
 \end{aligned}
 \tag{2.28}$$

Die *Streuung* (*Schwankung*) einer Größe  $A$  um den Mittelwert  $\langle A \rangle$  im Ensemble ist wie in (1.18) definiert:

$$\Delta A = \sqrt{\langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle} = \sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2}, \quad (2.29)$$

wo  $\langle \dots \rangle$  nach Belieben mit  $\rho(q, p)$  oder  $w(a)$  zu berechnen ist.

**Mehrere Observablen.** Betrachte zwei Observablen  $A(q, p)$  und  $B(q, p)$ . Die Wahrscheinlichkeit für  $a < A(q, p) < a + da$  und  $b < B(q, p) < b + db$  ist durch  $w(a, b) da db$  gegeben mit

$$\begin{aligned} w(a, b) &= \int \rho(q, p) \delta(a - A(q, p)) \delta(b - B(q, p)) dq dp \\ &= \langle \delta(a - A) \delta(b - B) \rangle. \end{aligned} \quad (2.30)$$

Auch  $w(a, b)$  ist wegen (2.9 c) auf 1 normiert:

$$\int w(a, b) da db = 1. \quad (2.31)$$

Aus (2.30) erhält man durch Integration die  $A$ -Verteilung

$$w_A(a) = \int w(a, b) db \quad (2.32 \text{ a})$$

bzw. die  $B$ -Verteilung

$$w_B(b) = \int w(a, b) da. \quad (2.32 \text{ b})$$

$A$  und  $B$  heißen **statistisch unabhängig**, wenn  $w(a, b)$  in  $w_A(a)$  und  $w_B(b)$  faktorisiert:

$$w(a, b) = w_A(a) \cdot w_B(b). \quad (2.33)$$

Bei statistischer Unabhängigkeit faktorisieren auch die Mittelwerte; vgl. (1.22):

$$\begin{aligned} \langle AB \rangle &= \int \int ab w(a, b) da db \\ &= \int a w_A(a) da \cdot \int b w_B(b) db \\ &= \langle A \rangle \cdot \langle B \rangle. \end{aligned} \quad (2.34)$$



Ein quantitatives Maß für statistische Abhängigkeit ist die **Korrelation**:

$$\begin{aligned} K_{AB} &= \langle (A - \langle A \rangle)(B - \langle B \rangle) \rangle \\ &= \langle AB \rangle - \langle A \rangle \langle B \rangle . \end{aligned} \quad (2.35)$$

$K_{AB} \neq 0$  bei Kopplung von  $A$ -Abweichungen mit  $B$ -Abweichungen (und umgekehrt) von den Mittelwerten  $\langle A \rangle$  bzw.  $\langle B \rangle$ .  $K_{AB} = 0$  bei statistischer Unabhängigkeit (2.34).

Man kann auch Verteilungen von mehr als zwei Observablen betrachten, z. B. ist  $\rho(q, p)$  selbst eine derartige Verteilung für  $6N$  Observablen  $q_1, q_2, \dots, q_{3N}, p_1, p_2, \dots, p_{3N}$ :

$$\begin{aligned} w(q'_1, \dots, p'_{3N}) &= \langle \delta(q'_1 - q_1) \dots \delta(p'_{3N} - p_{3N}) \rangle \\ &= \int dq_1 \dots \int dp_{3N} \rho(q_1, \dots, p_{3N}) \delta(q'_1 - q_1) \dots \delta(p'_{3N} - p_{3N}) \\ &= \rho(q'_1, \dots, p'_{3N}) . \end{aligned} \quad (2.36)$$

Entsprechend lässt sich der Begriff der statistischen Unabhängigkeit auf mehr als zwei Observablen erweitern, z. B. bei zwei (oder mehr als zwei) Untersystemen des betrachteten Systems:

Untersystem 1: Teilchen  $1, \dots, N'$  ,

Untersystem 2: Teilchen  $N' + 1, \dots, N$  .

Die beiden Untersysteme, d. h. die beiden Observablensätze  $q_1, \dots, p_{3N'}$  einerseits und  $q_{3N'+1}, \dots, p_{3N}$  andererseits, heißen *statistisch unabhängig*, falls

$$\rho(q_1, \dots, p_{3N}) = \rho_1(q_1, \dots, p_{3N'}) \cdot \rho_2(q_{3N'+1}, \dots, p_{3N}) . \quad (2.37)$$

Statistische Unabhängigkeit von Untersystemen liegt i. a. dann vor, wenn die Wechselwirkung zwischen den Untersystemen vernachlässigbar ist. Siehe Landau & Lifschitz (1970), § 2.

**Beispiel: Ideales Gas.**  $N$  Massenpunkte ohne gegenseitige Wechselwirkung, in Kästen eingeschlossen. Jedes Teilchen bildet statistisch unabhängiges Untersystem. Für die Verteilungsfunktion der Einteilchenenergie  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_N$  gilt:

$$\rho(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_N) = \tilde{\rho}(\varepsilon_1) \tilde{\rho}(\varepsilon_2) \dots \tilde{\rho}(\varepsilon_N) . \quad (2.38)$$

Der Begriff der Korrelation spielt eine wichtige Rolle bei der Begründung des **Gesetzes der großen Zahlen**. Dieses Gesetz gilt für makroskopisch additive (extensive) Größen

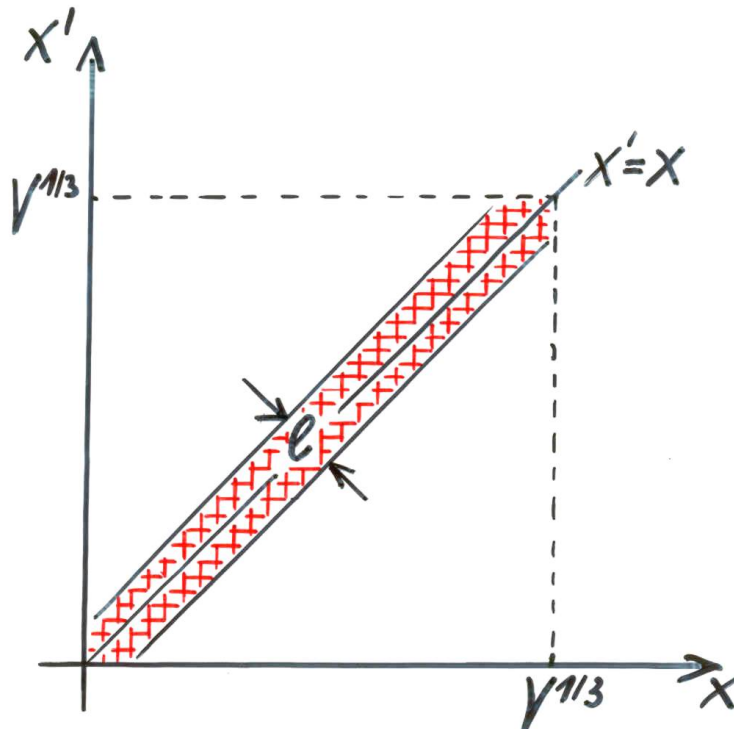
$$A = \int a(\vec{x}) d^3 x, \quad (2.39)$$

$a(\vec{x}) = A$ -Dichte. Es handelt sich um Observablen, die sich auf ein makroskopisches Gesamtsystem beziehen und sich additiv aus den Anteilen  $a(\vec{x}) d^3 x$  der einzelnen räumlichen Bereiche  $d^3 x$  des Systems zusammensetzen; z. B. Energie, Teilchenzahl, magnetisches Moment, ...

Für das Schwankungsquadrat einer Größe (2.39) gilt nach (2.29):

$$(\Delta A)^2 = \int \int \left( \langle a(\vec{x}) a(\vec{x}') \rangle - \langle a(\vec{x}) \rangle \langle a(\vec{x}') \rangle \right) d^3 x d^3 x'. \quad (2.40)$$

In der Klammer ( ... ) steht die Korrelation der beiden  $A$ -Dichten an den Stellen  $\vec{x}$  und  $\vec{x}'$ . Es ist plausibel anzunehmen, dass diese Korrelation verschwindet, wenn die Distanz  $|\vec{x} - \vec{x}'|$  eine gewisse Reichweite  $l$  überschreitet, weil dann  $\vec{a}(\vec{x})$  und  $\vec{a}(\vec{x}')$  statistisch unabhängig sind:



• Abbildung 2.5 •

Dann gilt größenordnungsmäßig

$$(\Delta A)^2 \sim l^3 V, \quad (2.41)$$

wobei  $V$  das Volumen des Gesamtsystems ist. Andererseits gilt

$$\langle A^2 \rangle \sim \langle A \rangle^2 \sim V^2. \quad (2.42)$$

Aus (2.41, 42) folgt für die *relative Schwankung*:

$$\frac{\Delta A}{\langle A \rangle} \simeq \sqrt{\frac{l^3}{V}} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}, \quad (2.43)$$

wobei  $N$  die Teilchenzahl ist ( $N \sim V$ ). Im *thermodynamischen Limes* ( $V, N \rightarrow \infty$  bei festgehaltener  $A$ -Dichte) verschwinden die relativen Schwankungen makroskopisch additiver Observablen wie  $1/\sqrt{N}$ .

**Beispiel:** Gesamtenergie

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \quad (2.44)$$

des idealen Gases. Die relative Schwankung dieser additiven Größe ist (Übung)

$$\frac{\Delta E}{\langle E \rangle} = \frac{\Delta \varepsilon}{\langle \varepsilon \rangle} \frac{1}{\sqrt{N}}, \quad (2.45)$$

wobei  $\Delta \varepsilon$  und  $\langle \varepsilon \rangle$  die Schwankung bzw. den Mittelwert der einzelnen Teilchen (für alle gleich groß) bedeuten; vgl. (1.33).

In der **Quantenmechanik** wird der Zustand eines Systems (zunächst) durch einen Vektor  $\psi$  aus einem geeigneten Hilbert-Raum beschrieben. Für ein System von  $N$  spinlosen Teilchen kann  $\psi$  z. B. als Wellenfunktion

$$\psi = \psi(q_1, q_2, \dots, q_{3N}) = \psi(q) \quad (2.46)$$

im Hilbert-Raum  $L_2(\mathbb{R}^{3N})$  dargestellt werden: Ortsdarstellung.

Im Unterschied zur KLM ermöglicht die Kenntnis des Zustandsvektors  $\psi$  in der QUM i. a. keine genauen Angaben über die Werte der Observablen  $\mathcal{A}$  des Systems (falls nicht gerade  $\psi$  ein Eigenvektor von  $\mathcal{A}$  ist). Selbst bei präziser Kenntnis von  $\psi$  sind darüber i. a. nur Wahrscheinlichkeitsaussagen möglich.  $\psi$  enthält i. a. keine Information über den Wert

von  $\mathcal{A}$  bei einem *einzelnen* System, sondern ermöglicht nur die Angabe des Mittelwertes (Erwartungswertes)

$$\langle \mathcal{A} \rangle = (\psi, \mathcal{A} \psi) \quad (2.47)$$

dieser Observablen in einer *Gesamtheit* gleichartiger (identisch präparierter) Systeme.

Die QUM nimmt bei ihren Aussagen über ein physikalisches System *von vornherein* Bezug auf eine statistische Gesamtheit (Ensemble). Der Zustand eines Systems lässt sich in der QUM grundsätzlich nicht genauer beschreiben, als eben als Zustand einer Gesamtheit solcher Systeme. Das geschieht im günstigsten Fall durch einen Zustandsvektor  $\psi$ : *reiner Zustand, reine Gesamtheit*.

Aus praktischen Gründen ist jedoch die Präparation einer reinen Gesamtheit und damit die Angabe eines entsprechenden Zustandsvektors  $\psi$  i. a. nicht möglich. Das gilt vor allem für die in dieser Vorlesung vorwiegend betrachteten Systeme mit hoher Teilchenzahl. (Es gilt u. U. aber auch für so „einfache“ Systeme, wie das Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen; siehe das nachfolgende Beispiel.) In diesem Fall ist das System als Bestandteil einer **gemischten Gesamtheit** zu betrachten, die man sich entstanden denken kann durch Mischung reiner Gesamtheiten mit den Zustandsvektoren  $\psi_j$ ,  $j = 1, 2, \dots, J$ . In einem derartigen **Zustandsgemisch** ist der Erwartungswert einer Observablen  $\mathcal{A}$  durch

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \sum_{j=1}^J \lambda_j (\psi_j, \mathcal{A} \psi_j) \quad (2.48)$$

gegeben; dabei gilt für die *Besetzungszahlen*  $\lambda_j$  die Normierungsbedingung

$$\sum_{j=1}^J \lambda_j = 1 . \quad (2.49)$$

Die  $\psi_j$  seien auf 1 normiert; es wird aber nicht vorausgesetzt, dass sie orthogonal zueinander sind; sie brauchen nicht einmal linear unabhängig zu sein.

Gl. (2.48) entspricht dem Scharmittel der Klassischen Statistik: Zu jedem  $j$  gehört ein im Ensemble vertretener Zustand; nur bezieht sich in der Quantenstatistik jedes  $j$  nicht auf ein einzelnes System, sondern auf eine ganze Teilgesamtheit des Ensembles.

Bei Einführung des **statistischen Operators** oder **Dichteoperators**

$$\rho = \sum_{j=1}^J \lambda_j P_j , \quad (2.50)$$

wo  $P_j$  der Projektor auf den von  $\psi_j$  aufgespannten eindimensionalen Teilraum ist, kann man den Mittelwert (2.48) auch wie folgt schreiben:

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \text{Spur} (\mathcal{A} \rho) . \quad (2.51)$$

*Beweis:* Mit Hilfe eines beliebigen VONS  $|1\rangle, |2\rangle, \dots, |\nu\rangle, \dots$  folgt aus (2.48) mit (2.50):

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{A} \rangle &= \sum_j \lambda_j \sum_\nu \langle \psi_j | \nu \rangle \langle \nu | \mathcal{A} | \psi_j \rangle \\ &= \sum_\nu \langle \nu | \mathcal{A} \sum_j |\psi_j\rangle \lambda_j \langle \psi_j | \nu \rangle \\ &= \sum_\nu \langle \nu | \mathcal{A} \rho | \nu \rangle . \end{aligned} \quad (2.52)$$

Das ist die *Behauptung* (2.51). Die Spur ist unabhängig von dem gewählten VONS.

*Anmerkungen:*

- Zu Gl. (2.50): Der statistische Operator einer reinen Gesamtheit  $\psi$  ist der entsprechende Projektor:

$$\rho = P_\psi . \quad (2.53)$$

Die dazugehörige Besetzungszahl  $\lambda$  ist gleich eins, alle anderen Besetzungszahlen sind gleich null.

- Zu Gl. (2.51): Das klassisch-statistische Scharmittel (2.7) lässt sich auch in der Gestalt (2.51) schreiben, wenn man  $\text{Spur} \dots = \int \dots dq dp$  definiert. Siehe Jelitto 6, S. 196.

Der statistische Operator (2.50) hat die folgenden *Eigenschaften*:

$$1. \quad \rho = \rho^\dagger \quad (2.54 \text{ a})$$

$$2. \quad \rho \geq 0 \quad (2.54 \text{ b})$$

$$3. \quad \text{Spur} \rho = 1 . \quad (2.54 \text{ c})$$

Diese sind analog den drei Forderungen (2.9), die an die Verteilungsfunktion  $\rho(q, p)$  der Klassischen Statistik gestellt wurden.

*Beweis* der Gleichungen (2.54). Zu 1:  $\rho$  ist hermitesch, da die Projektoren  $P_j$  hermitesch und die Besetzungszahlen  $\lambda_j$  reell sind. Zu 2:  $\rho$  ist positiv, da alle Erwartungswerte von  $\rho$  positiv sind:

$$(\psi, \rho \psi) = \sum_j \lambda_j |(\psi_j, \psi)|^2 \geq 0 \quad (2.55)$$

für beliebige Zustandsvektoren  $\psi$ . Zu 3:  $\langle \mathcal{A} \rangle = 1$  für  $\mathcal{A} = \mathbb{1}$ .

*Allgemein* wird in der Quantenstatistik das statistische Ensemble durch einen statistischen Operator mit den Eigenschaften (2.54) beschrieben. Ein derartiger Operator kann immer in der Gestalt (2.50) dargestellt werden. Diese Darstellung ist jedoch nicht eindeutig: Zu *einem*  $\rho$  gibt es i. a. *verschiedene* Sätze  $\{\lambda_j, \psi_j\}$ . Darum ist es nicht sinnvoll, sich eine nicht-reine Gesamtheit als Gemisch reiner Gesamtheiten vorzustellen – trotz der üblichen Bezeichnungen „gemischte Gesamtheit“, „Zustandgemisch“! *Beispiel*: Allgemeine Spin- $\frac{1}{2}$ -Zustände; siehe unten.

Auch Gl. (2.51) wird *verallgemeinert*: Sie stellt die allgemeine Vorschrift zur Berechnung des Mittelwertes einer Observablen  $\mathcal{A}$  im Zustand  $\rho$  dar.

**Eigenwertproblem** des statistischen Operators:

$$\rho \phi_k = \rho_k \phi_k . \quad (2.56)$$

Die Eigenwerte  $\rho_k$  haben wegen (2.54) die folgenden Eigenschaften:

1.  $\rho_k = \rho_k^*$
  2.  $\rho_k \geq 0$
  3.  $\sum_k \rho_k = 1$  ,
- (2.57)

d. h. sie sind reell, positiv (genauer: nicht-negativ), und ihre Summe ist gleich eins. Die Eigenvektoren  $\phi_k$  sind orthonormiert; von Entartung werde im folgenden abgesehen.

*Spektraldarstellung* des statistischen Operators:

$$\rho = \sum_k \rho_k P_k , \quad (2.58)$$

wo  $P_k$  der Projektor auf den von  $\phi_k$  aufgespannten eindimensionalen Teilraum ist. Sofern  $\rho$  ursprünglich in der Gestalt (2.50) gegeben war, hat man nun die i. a. davon verschiedene Darstellung (2.58) für  $\rho$ . Das bestätigt die Behauptung von der Nichteindeutigkeit der Repräsentation des statistischen Operators als Linearkombination von (eindimensionalen) Projektoren.

Der Eigenwert  $\rho_k$  ist gleich der Wahrscheinlichkeit dafür, den reinen Zustand  $\phi_k$  im vorliegenden Zustandsgemisch  $\rho$  zu finden:

$$\begin{aligned} \langle P_k \rangle &= \text{Spur} (P_k \rho) \\ &= \sum_{k'} \rho_{k'} \text{Spur} (P_k P_{k'}) \\ &= \sum_{k'} \rho_{k'} \delta_{kk'} \text{Spur} P_k = \rho_k . \end{aligned} \tag{2.59}$$

Daher bezeichnet man die  $\rho_k$  als *Besetzungszahlen* der  $\phi_k$ . Die „Besetzungszahlen“  $\lambda_j$  in der Darstellung (2.50) haben im Allgemeinen *nicht* die Bedeutung von Messwahrscheinlichkeiten für die Zustände  $\psi_j$ .

Der Operator  $\rho$  kennzeichnet einerseits den *Zustand* des statistischen Ensembles. Andererseits repräsentiert er aufgrund seiner Hermitizität eine *Observable* des betrachteten Systems. Die  $\rho$ -Messung besteht in einer Diskriminierung nach den orthogonalen Eigenschaften  $\phi_k$  (Entmischung); einem System, das den „Kanal“  $k$  passiert hat, wird der Messwert  $\rho_k$  zugeordnet. Im Falle (2.53) besteht die  $\rho$ -Messung in der Ja-Nein-Abfrage betr. die Eigenschaft  $\psi$ ; einem System, das die Eigenschaft besitzt/nicht besitzt, wird der Eigenwert 1/0 zugeordnet; siehe Quantentheorie-Skript S. 161.

Seien  $\rho_1, \rho_2$  zwei statistische Operatoren, dann ist

$$\text{Spur} (\rho_1 \rho_2) = \text{Spur} (\rho_2 \rho_1) \tag{2.60}$$

zu deuten als Erwartungswert der Observablen  $\rho_1$  im Zustand  $\rho_2$  oder als Erwartungswert der Observablen  $\rho_2$  im Zustand  $\rho_1$ . Im folgenden wird  $\rho$  (fast) nur zur Zustandsbeschreibung des statistischen Ensembles benutzt; sein Observablencharakter bleibt (fast) ohne Bedeutung.

**Reinheitskriterium.** Nach (2.54 c) gilt  $\text{Spur} \rho = 1$ , dagegen ist

$$\text{Spur} \rho^2 \leq 1 . \tag{2.61}$$

Das Gleichheitszeichen steht genau dann, wenn  $\rho$  ein eindimensionaler Projektor ist, d. h. einen reinen Zustand beschreibt; das Kleinerzeichen steht genau dann, wenn  $\rho$  kein eindimensionaler Projektor ist, d. h. ein Zustandsgemisch beschreibt.

*Beweis:* Aus der Spektraldarstellung (2.58) folgt

$$\rho^2 = \sum_k \rho_k^2 P_k \tag{2.62}$$

$$\Rightarrow \text{Spur } \rho^2 = \sum_k \rho_k^2 \stackrel{*}{\leq} \left( \sum_k \rho_k \right)^2 = (\text{Spur } \rho)^2 = 1 .$$

Genau dann steht in \* das Gleichheitszeichen, wenn nur *eine* Besetzungszahl von null verschieden (gleich eins) ist und alle anderen verschwinden; genau dann steht in \* das Kleinerzeichen, wenn mehrere Besetzungszahlen von null verschieden sind •

Betrachte das VONS  $|1\rangle, |2\rangle, \dots |\nu\rangle, \dots$ . Die Matrix  $\langle \nu' | \rho | \nu \rangle$  wird als **statistische Matrix** oder **Dichtematrix** bezeichnet. Ihre Diagonalelemente sind gleich den Wahrscheinlichkeiten, die Zustände  $|\nu\rangle$  im Ensemble vorzufinden:

$$\langle \nu | \rho | \nu \rangle = \text{Spur } (\rho P_\nu) = \text{Spur } (P_\nu \rho) = \langle P_\nu \rangle . \quad (2.63)$$

Der Erwartungswert des Projektors  $P_\nu$  ist gleich der Messwahrscheinlichkeit für die Eigenschaft  $|\nu\rangle$ . In der Basis der  $\rho$ -Eigenvektoren  $\phi_k$  ist die Dichtematrix diagonal:

$$\langle \phi_{k'} | \rho | \phi_k \rangle = \rho_k \delta_{k'k} . \quad (2.64)$$

Auf der Diagonalen stehen die Eigenwerte  $\rho_k$ ; das sind nach (2.59) die Wahrscheinlichkeiten (Besetzungszahlen) für die Zustände  $\phi_k$  im Ensemble.

Die statistische Matrix  $\rho_{\nu'\nu}$  enthält die *gesamte Information* über das betrachtete statistische Ensemble. Im Falle eines endlich-dimensionalen Zustands-Hilbert-Raumes kann man ihre Elemente experimentell bestimmen. Bei  $n$  Dimensionen sind dazu erforderlich:

- $n^2 - 1$  unabhängige Messungen im Falle eines Zustandsgemisches;
- $2(n - 1)$  unabhängige Messungen im Falle eines reinen Zustandes.

Begründung: Abzählung der unabhängigen Parameter in den beiden Fällen. Siehe auch das nachfolgende Beispiel.

**Beispiel: Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen.** Zustand eines statistischen Ensembles von (z. B.) Elektronen zu beschreiben durch statistischen Operator  $\rho$  mit den Eigenschaften (2.54) im zweidimensionalen Hilbert-Raum  $\Sigma_{1/2}$ ; siehe QUM-Skript Kap. 11. Dichtematrix in  $S_3$ -Darstellung ist die  $2 \times 2$ -Matrix  $\langle \pm 3 | \rho | \pm 3 \rangle$ , die zur Vereinfachung ebenfalls mit  $\rho$  bezeichnet wird. Entwicklung von  $\rho$  nach den vier Basismatrizen  $\sigma_0 = \mathbb{1}$  (Einheitsmatrix) und  $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$  (Pauli-Matrizen):

$$\rho = a_0 (\mathbb{1} + a_1 \sigma_1 + a_2 \sigma_2 + a_3 \sigma_3) . \quad (2.65)$$

Aus  $\text{Spur } \rho = 1$  folgt  $a_0 = 1/2$ , da die Spuren der Pauli-Matrizen verschwinden; aus  $\rho^\dagger = \rho$  folgt  $\vec{a} = (a_1, a_2, a_3)$  reell, da die Pauli-Matrizen hermitesch sind; also hat man:

$$\rho = \frac{1}{2} (\mathbb{1} + \vec{a} \cdot \vec{\sigma}) . \quad (2.66)$$



Die statistische Matrix hängt somit im Allgemeinen von  $n^2 - 1 = 3$  unabhängigen Parametern, den Komponenten des Vektors  $\vec{a}$ , ab.

In  $S_3$ -Darstellung ist

$$\rho = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 + a_3 & a_1 - i a_2 \\ a_1 + i a_2 & 1 - a_3 \end{pmatrix}; \quad (2.67)$$

die *Eigenwerte* sind  $\frac{1}{2}(1 \pm a)$  zu den *Eigenvektoren*  $\langle \pm 3 | \pm a \rangle$ .

*Beweis.* Mit  $\vec{a} = a \hat{a}$  und  $\hat{a} \cdot \vec{\sigma} = \sigma_a$  folgt aus (2.66):

$$\rho = \frac{1}{2} (\mathbb{1} + a \sigma_a). \quad (2.68)$$

$\sigma_a$  hat – wie jede  $\vec{\sigma}$ -Komponente – die Eigenwerte  $\pm 1$  zu den Eigenvektoren  $\langle \pm 3 | \pm a \rangle$ .

Aus  $\rho \geq 0$  folgt

$$a \leq 1; \quad (2.69)$$

genau dann, wenn  $a = 1$  ist, hat  $\rho$  die Eigenwerte 1, 0 und ist somit ein eindimensionaler Projektor, d. h. beschreibt einen reinen Zustand; für  $a < 1$  liegt ein Zustandsgemisch vor.

**Experimentelle Bestimmung von  $\rho$ .** Für den Erwartungswert von  $\sigma_u = \vec{\sigma} \cdot \hat{u}$  im Zustand  $\rho$  erhält man mit (2.66):

$$\begin{aligned} \langle \sigma_u \rangle &= \text{Spur} (\sigma_u \rho) \\ &= \frac{1}{2} \text{Spur} ((\mathbb{1} + \vec{a} \cdot \vec{\sigma}) (\vec{\sigma} \cdot \hat{u})) \\ &= \frac{1}{2} \underbrace{\text{Spur} \sigma_u}_{= 0} + \frac{1}{2} \underbrace{\text{Spur} (\vec{a} \cdot \vec{\sigma}) (\vec{\sigma} \cdot \hat{u})}_{= 2 \vec{a} \cdot \hat{u}} \\ &= \vec{a} \cdot \hat{u} \end{aligned} \quad (2.70)$$

mit Hilfe diverser Formeln aus Kap. 11 des QUM-Skripts.  $\langle \sigma_u \rangle$  ist also durch die Komponente von  $\vec{a}$  in  $u$ -Richtung gegeben. Somit folgt für die drei kartesischen Achsenrichtungen ( $\hat{u} = \hat{x}_1, \hat{x}_2, \hat{x}_3$ ):

$$a_k = \langle \sigma_k \rangle, \quad k = 1, 2, 3. \quad (2.71)$$

Die Messung der drei Erwartungswerte  $\langle \sigma_k \rangle$  liefert  $\vec{a}$ ; damit ist  $\rho$  vollständig bestimmt. Wegen  $-1 \leq \langle \sigma_u \rangle \leq +1$  ist  $|\vec{a} \cdot \hat{u}| \leq 1$ , woraus erneut (2.69) folgt.

**Reiner Zustand  $|+u\rangle$ .** Gesamtheit von Elektronen, die bezüglich der  $u$ -Richtung alle die Spinkomponente  $+\hbar/2$  haben. (Das ist der allgemeine Fall eines reinen Zustandes:

zu jedem  $\psi \in \Sigma_{1/2}$  gibt es eine Richtung  $u$ , so dass  $|\psi\rangle \sim | + u \rangle$  ist.) Dafür gilt  $\langle \sigma_u \rangle = 1$ , folglich  $\vec{a} = \hat{u}$  und damit

$$a = 1 ; \tag{2.72}$$

siehe oben. Für die Dichtematrix folgt mit (2.68) und QUM Kap. 11:

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{1}{2} (\mathbb{1} + \sigma_u) \\ &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 + \cos \vartheta & e^{-i\varphi} \sin \vartheta \\ e^{i\varphi} \sin \vartheta & 1 - \cos \vartheta \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \cos^2 \vartheta / 2 & e^{-i\varphi} \sin \vartheta / 2 \cos \vartheta / 2 \\ e^{i\varphi} \sin \vartheta / 2 \cos \vartheta / 2 & \sin^2 \vartheta / 2 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \cos \vartheta / 2 \\ e^{i\varphi} \sin \vartheta / 2 \end{pmatrix} (\cos \vartheta / 2, e^{-i\varphi} \sin \vartheta / 2) = \langle \pm 3 | + u \rangle \langle + u | \pm 3 \rangle \\ &= \langle \pm 3 | P_u | \pm 3 \rangle , \end{aligned} \tag{2.73}$$

d. h.  $\rho$  ist der eindimensionale Projektor  $P_u = | + u \rangle \langle + u |$  in  $S_3$ -Darstellung; siehe oben. Die statistische Matrix hängt im reinen Fall nur von  $2(n - 1) = 2$  unabhängigen Parametern ab, den Winkeln  $\vartheta, \varphi$  der  $u$ -Richtung. – Zeige, dass in diesem Fall auch Spur  $\rho^2 = 1$  gilt!

**Zustandsgemisch** durch Mischung reiner Zustände, z. B. zweier Zustände  $|u_1\rangle, |u_2\rangle$ :

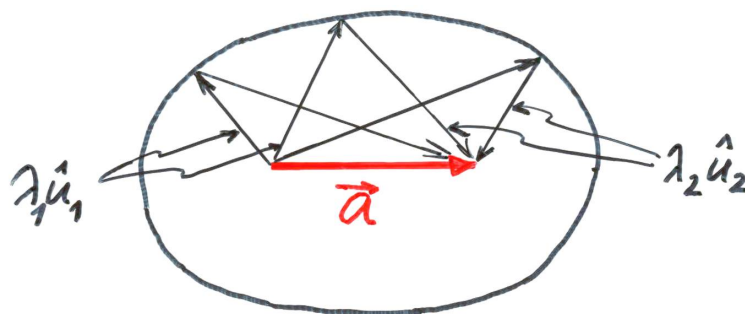
$$\rho = \lambda_1 P_{u_1} + \lambda_2 P_{u_2} \tag{2.74}$$

mit  $\lambda_1 + \lambda_2 = 1$ . Wegen  $P_{u_i} = \frac{1}{2} (\mathbb{1} + \hat{u}_i \cdot \vec{\sigma})$  nimmt  $\rho$  die Gestalt (2.66) an mit

$$\vec{a} = \lambda_1 \hat{u}_1 + \lambda_2 \hat{u}_2 . \tag{2.75}$$

Auf diese Weise präpariert man allgemeine Spin- $\frac{1}{2}$ -Zustände mit beliebigem  $\vec{a}$  ( $a \leq 1$ ).

Sei umgekehrt ein Spin- $\frac{1}{2}$ -Zustand (eine statistische Gesamtheit von Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen) mit bestimmten  $\vec{a}$  gegeben:



• Abbildung 2.6 •

Dieser ist *nicht eindeutig* in  $\hat{u}_1, \hat{u}_2$  zerlegbar – es gibt unendlich viele Möglichkeiten. Daher ist die Vorstellung reiner Komponenten eines Zustandsgemisches nicht sinnvoll; siehe oben.

**Polarisation.**  $N_{\pm}$  sei die Anzahl der Elektronen mit  $\sigma_u$ -Werten  $\pm 1$ . Man definiert:

$$\pi = \frac{N_+ - N_-}{N_+ + N_-} = \frac{(+1)N_+ + (-1)N_-}{N_+ + N_-} = \langle \sigma_u \rangle = \vec{a} \cdot \hat{u} \quad (2.76)$$

als Maß für die Ausrichtung der Elektronen in  $u$ -Richtung. Für  $\hat{u}$  parallel  $\vec{a}$  erreicht  $\pi$  seinen Maximalwert (bei vorgegebenem  $\vec{a}$ , d. h. vorgegebenem Ensemble):

$$\pi_0 = a ; \quad (2.77)$$

dieser wird als *Polarisation* der Gesamtheit bezeichnet. Man unterscheidet *drei Fälle*:

- $\pi_0 = 1$ : Die Elektronen sind vollständig in  $a$ -Richtung polarisiert. Es handelt sich um einen reinen Zustand mit  $\rho = \frac{1}{2}(\mathbb{1} + \sigma_a) \Rightarrow \text{Spur } \rho^2 = 1 (\rho = P_a)$ .

- $0 < \pi_0 < 1$ : Die Elektronen sind nur teilweise in  $a$ -Richtung polarisiert:

$$\frac{N_+}{N_+ + N_-} = \frac{1 + \pi_0}{2}, \quad \frac{N_-}{N_+ + N_-} = \frac{1 - \pi_0}{2}. \quad (2.78)$$

Es handelt sich um einen gemischten Zustand mit der Dichtematrix  $\rho = \frac{1}{2}(\mathbb{1} + \pi_0 \sigma_a) \Rightarrow \text{Spur } \rho^2 < 1 (\rho \neq P_a)$ .

- $\pi_0 = 0$ : Die Elektronen sind völlig unpolarisiert:

$$N_+ = N_- = \frac{1}{2}(N_+ + N_-) \quad (2.79)$$

in beliebiger Richtung des Raumes. Der statistische Operator ist in diesem Fall einfach  $\rho = \frac{1}{2} \mathbb{1}$  mit  $\text{Spur } \rho^2 = \frac{1}{2}$  •

Die zeitliche Entwicklung einer quantenmechanischen Gesamtheit wird durch die **von Neumann-Gleichung** für den statistischen Operator beschrieben:

$$\dot{\rho} - \frac{i}{\hbar} [\rho, \mathcal{H}] = 0, \quad (2.80)$$

wo

$$[\rho, \mathcal{H}] = \rho \mathcal{H} - \mathcal{H} \rho \quad (2.81)$$

der Kommutator von  $\rho$  mit dem Hamilton-Operator  $\mathcal{H}$  ist. Gl. (2.80) ist das quantenstatistische Analogon der Liouville-Gleichung (2.19) in der Klassischen Statistik. Der Verteilungsfunktion  $\rho(q, p, t)$  entspricht der statistische Operator  $\rho(t)$ , der Poisson-Klammer (2.20) korrespondiert der Kommutator  $-\frac{i}{\hbar} [\rho, \mathcal{H}]$  gemäß (2.81).

Zum *Beweis* der von Neumann-Gleichung betrachtet man zunächst die Zeitentwicklung eines (eindimensionalen) Projektors  $P_{\psi(t)} = P(t)$ :

$$\begin{aligned} P(t) &= |\psi(t)\rangle \langle \psi(t)| \\ &= U(t) |\psi(0)\rangle \langle \psi(0)| U^\dagger(t) \\ &= U(t) P(0) U^\dagger(t); \end{aligned} \quad (2.82)$$

dabei ist  $U(t)$  der Zeitentwicklungsoperator. Da  $\rho$  eine Linearkombination von  $P$ s ist, folgt:

$$\rho(t) = U(t) \rho(0) U^\dagger(t). \quad (2.83)$$

Ableitung nach der Zeit führt (mit  $\dot{U}(t) = -\frac{i}{\hbar} \mathcal{H} U(t)$ ) auf:

$$\begin{aligned} \dot{\rho}(t) &= \dot{U}(t) \rho(0) U^\dagger(t) + U(t) \rho(0) \dot{U}^\dagger(t) \\ &= -\frac{i}{\hbar} \mathcal{H} U(t) \rho(0) U^\dagger(t) + \frac{i}{\hbar} U(t) \rho(0) U^\dagger(t) \mathcal{H} \\ &= -\frac{i}{\hbar} (\mathcal{H} \rho(t) - \rho(t) \mathcal{H}); \end{aligned} \quad (2.84)$$

das ist die *Behauptung*.

Im **Gleichgewicht** ist in Analogie zu (2.10, 21) zu fordern:

$$\dot{\rho} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad [\rho, \mathcal{H}] = 0 \quad (2.85)$$

$\mathcal{H}$  besitze die Eigenzustände  $\chi_n$  zu den Eigenwerten  $E_n$ :

$$\mathcal{H} \chi_n = E_n \chi_n. \quad (2.86)$$

Die  $E_n$  seien nicht entartet. (Entartung könnte z. B. vorliegen bei Translations- oder Rotationsinvarianz des Systems. Zu fester Energie gibt es dann verschiedene – linear unabhängige – Zustände des Impulses bzw. des Drehimpulses.) In der Basis der Energieeigenzustände lautet die Gleichgewichtsbedingung (2.85):

$$\langle \chi_{n'} | \mathcal{H} \rho - \rho \mathcal{H} | \chi_n \rangle = (E_{n'} - E_n) \langle \chi_{n'} | \rho | \chi_n \rangle = 0. \quad (2.87)$$

Wegen  $E_{n'} \neq E_n$  für  $n' \neq n$  folgt:

$$\langle \chi_{n'} | \rho | \chi_n \rangle = \delta_{n'n} \langle \chi_n | \rho | \chi_n \rangle , \quad (2.88)$$

d. h. die Dichtematrix ist in der  $\chi_n$ -Basis diagonal. Deshalb sind die  $\chi_n$  mit den Eigenvektoren  $\phi_n$  in (2.56) zu identifizieren. Es handelt sich um Gleichgewichtszustände scharfer Energie  $E_n$ , die in der statistischen Gesamtheit mit der Wahrscheinlichkeit  $\rho_n$  vorkommen. Zu jedem  $E_n$  gehört demnach ein  $\rho_n$ :

$$\rho_n = \rho(E_n) . \quad (2.89)$$

Mit Hilfe der Spektraldarstellungen (2.58) für  $\rho$  und  $\mathcal{H} = \sum_n E_n P_n$  für den Hamilton-Operator folgt:

$$\rho = \sum_n \rho_n P_n = \sum_n \rho(E_n) P_n = \rho \left( \sum_n E_n P_n \right) = \rho(\mathcal{H}) . \quad (2.90)$$

Der statistische Operator für ein Ensemble im Gleichgewicht ist also bei fehlender Entartung allein eine Funktion des Hamilton-Operators. Allgemein ist anzusetzen:

$$\rho = \rho(\mathcal{H}, \mathcal{A}, \mathcal{B}, \dots) , \quad (2.91)$$

wobei  $\mathcal{A}, \mathcal{B} \dots$  weitere Erhaltungsgrößen des Systems sind:

$$[\mathcal{H}, \mathcal{A}] = [\mathcal{H}, \mathcal{B}] = \dots = 0 . \quad (2.92)$$

Vgl. die analogen Ausführungen für die Klassische Statistik, die zu Gl. (2.24) führten. Im Folgenden wird  $\rho$  (zunächst) in der Gestalt (2.90) angenommen. Siehe Landau & Lifschitz (1970) § 4.

### 3 Entropie und Gleichgewichtsverteilungen

Nach Kap. 2 ist eine statistische Gesamtheit im thermischen Gleichgewicht durch eine Verteilungsfunktion (Klassische Statistik) bzw. durch einen statistischen Operator (Quantenstatistik)

$$\rho = \rho(H) \quad \text{bzw.} \quad \rho = \rho(\mathcal{H}) \quad (3.1)$$

zu kennzeichnen. Der Ansatz (3.1) gilt für den Fall fehlender Translations- und Rotationsinvarianz; andernfalls hängt  $\rho$  noch vom Impuls bzw. vom Drehimpuls des Systems ab. Außerdem hängt  $\rho$  i. a. von der Teilchenzahl  $N$  ab. Diese Abhängigkeit tritt einstweilen in (3.1) nicht in Erscheinung, da  $N$  eine Konstante des Systems ist. Später wird  $N$  als variable Größe des Systems zugelassen, so dass dann allgemeiner anzusetzen ist:

$$\rho = \rho(H, N) \quad \text{bzw.} \quad \rho = \rho(\mathcal{H}, \mathcal{N}) . \quad (3.2)$$

$\mathcal{N}$  ist der Teilchenzahloperator; er vertauscht mit dem Hamilton-Operator:  $[\mathcal{H}, \mathcal{N}] = 0$ ; siehe QUM-Skript Kap. 14.

In der **Klassischen Statistik** ist  $H = H(q, p)$  die Hamilton-Funktion des Systems. (3.1) führt auf die Verteilungsfunktion

$$\rho = \rho(H(q, p)) = \tilde{\rho}(q, p) \quad (3.3)$$

im Phasenraum. Im folgenden wieder  $\rho(q, p)$  statt  $\tilde{\rho}(q, p)$ . Normierung:

$$\int \rho(q, p) dq dp = 1 . \quad (3.4)$$

In der **Quantenstatistik** ist  $\mathcal{H}$  der Hamilton-Operator des Systems. (3.1) führt in der Basis der Eigenzustände von  $\mathcal{H}$  (Eigenvektoren  $\varphi_i$  zu den Eigenwerten  $E_i$ ) auf den statistischen Operator

$$\rho = \rho \left( \sum_i |\varphi_i\rangle E_i \langle \varphi_i| \right) = \sum_i |\varphi_i\rangle \rho(E_i) \langle \varphi_i| . \quad (3.5)$$

Dieser Operator ist somit vollständig bestimmt durch die Wahrscheinlichkeitsverteilung

$$\rho_i = \rho(E_i) \quad (3.6)$$

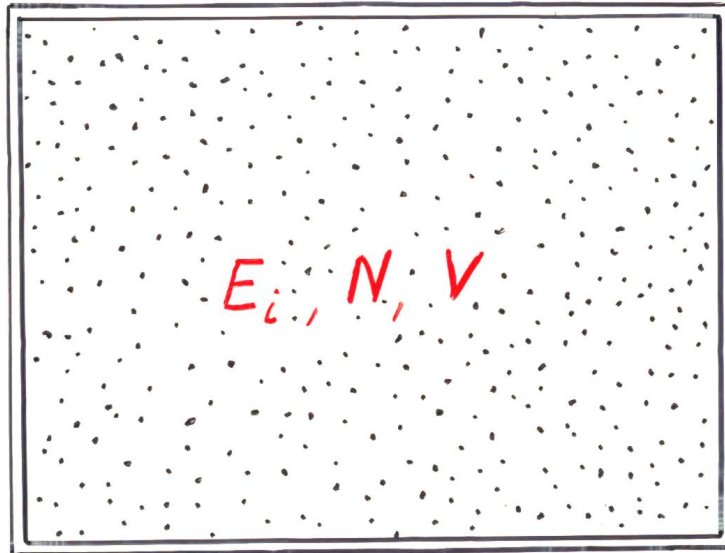
der Systeme der Gesamtheit auf die Quantenzustände. Normierung:

$$\sum_i \rho_i = 1 . \quad (3.7)$$

Im Folgenden geht es um die Frage, wie die Wahrscheinlichkeitsverteilungen  $\rho(q, p)$  bzw.  $\rho_i$  in einer bestimmten Gleichgewichtssituation zu wählen sind. Dabei sind die folgenden Gedanken wesentlich:

1. Die Verteilung enthält *die gesamte* für die jeweilige physikalische Fragestellung relevante *Information*, die über das betrachtete System vorliegt.

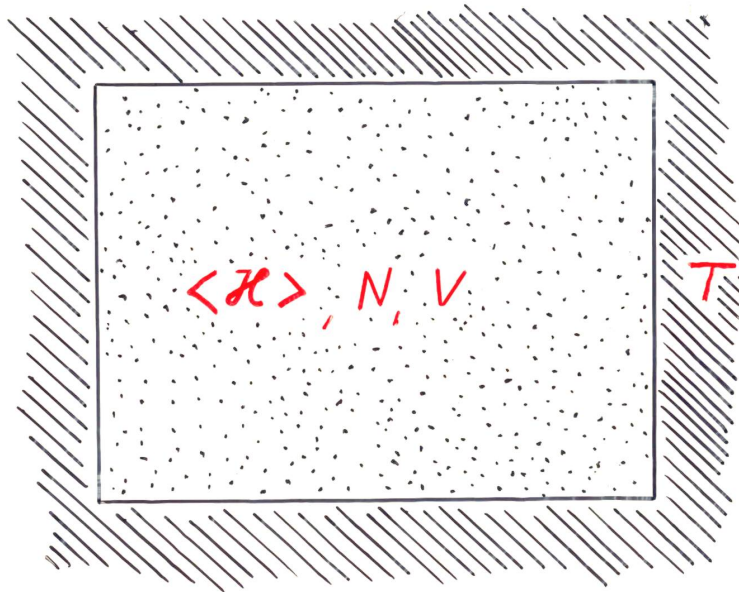
**Beispiel 1:** Angaben über die Energie  $E = E_i$ , die Teilchenzahl  $N$ , das Volumen  $V$  eines abgeschlossenen Systems:



• Abbildung 3.1 •

**Beispiel 2:** Falls das System nicht abgeschlossen ist, sondern sich im thermischen Gleichgewicht mit einem Wärmereservoir der Temperatur  $T$  befindet, ist für die Energie nur die Angabe des Mittelwertes möglich:

$$E = \langle \mathcal{H} \rangle = \text{Spur} (\rho \mathcal{H}) = \sum_i \rho_i E_i . \quad (3.8)$$



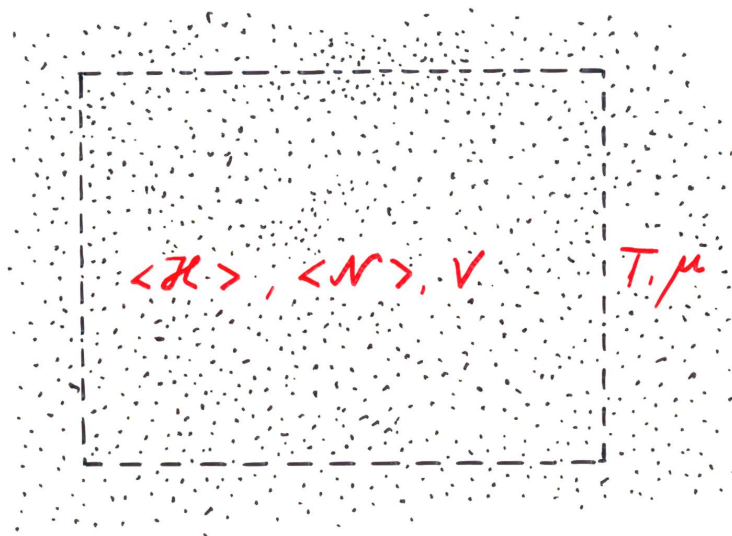
• Abbildung 3.2 •

**Beispiel 3:** Es kann auch sein, dass außer dem Wärmeaustausch mit der Umgebung auch ein Teilchenaustausch erfolgt. Die Umgebung ist in diesem Fall durch ein chemisches Potential  $\mu$  zu charakterisieren. Dann ist auch für die Teilchenzahl nur die Angabe des Mittelwertes möglich:

$$N = \langle \mathcal{N} \rangle = \text{Spur} (\rho \mathcal{N}) = \sum_i \rho_i N_i, \quad (3.9)$$

wobei  $N_i$  die Anzahl der Teilchen im Zustand  $\varphi_i$  ist.





• Abbildung 3.3 •

Das System kann durch die Angabe der Werte weiterer makroskopischer Größen (extensiver Größen, Koordinaten) gekennzeichnet sein: außer durch das Volumen z. B. auch durch das elektrische und das magnetische Moment des Systems. Diese Größen sind entweder durch „hemmende Wände“ fest vorgegeben, oder durch Austausch mit der Umgebung stellt sich ein Gleichgewichtswert ein, der durch einen Ensemblemittelwert gegeben ist. Die Umgebung ist in den genannten Beispielen durch den Druck bzw. durch das elektromagnetische Feld zu charakterisieren.

2. Bei der Konstruktion der Verteilung wird *nicht mehr an Information* hineingesteckt, *als tatsächlich vorliegt*. Das „Nichtwissen“ über die Verteilung wird – unter der Nebenbedingung des vorhandenen „Wissens“ – als maximal angenommen. Zur Durchführung dieses Programms der **Maximierung des Nichtwissens unter der Nebenbedingung des vorhandenen Wissens** ist es erforderlich, ein quantitatives Maß für den Informationsgehalt der Verteilung einzuführen. Dabei ist es formal einfacher, den diskreten Fall der  $\rho_i$ -Verteilung zu diskutieren (statt der kontinuierlichen  $\rho(q, p)$ -Verteilung).

Betrachte zunächst nur *ein System* mit  $n$  Quantenzuständen  $|1\rangle, |2\rangle, \dots |i\rangle, \dots |n\rangle$ . Das System befinde sich in einem dieser Zustände, jeder Zustand sei gleichberechtigt (gleich wahrscheinlich). Es geht darum, diejenige *fehlende Information* zu quantifizieren, die es erlauben würde, den Zustand des Systems genau zu spezifizieren. Diese fehlende Information wird als *Informationsentropie*  $S'(n)$  bezeichnet.

Forderungen an  $S'(n)$ :

$$S'(n) > S'(m) \quad \text{für } n > m. \quad (3.10)$$

1.

Je mehr Zustände in Frage kommen, desto größer ist die fehlende Information.

$$S'(1) = 0. \quad (3.11)$$

<sup>2</sup>Bei nur einem Zustand muss sich das System in eben diesem Zustand befinden. Es fehlt dann keine Information zur Zustandsfestlegung.

$$S'(nm) = S'(n) + S'(m). \quad (3.12)$$

<sup>3</sup>Die Zustände seien durch zwei Quantenzahlen  $i = 1, \dots, n$  und  $j = 1, \dots, m$  spezifiziert. Es gibt dann  $nm$  Zustände  $|ij\rangle$ . Die fehlende Information darüber, welcher von diesen Zuständen vorliegt, ist die Summe aus der fehlenden Information über die Quantenzahl  $i$  und über die Quantenzahl  $j$ .

Aus 1., 2., 3. folgt – siehe Katz (1967), Kap. 1.2 –

$$S'(n) = k \ln n, \quad k = \text{konstant}. \quad (3.13)$$

Es werde nun eine *Gesamtheit von  $J$  Systemen* der obigen Art betrachtet. Für die Zustände  $|1\rangle, |2\rangle, \dots, |i\rangle, \dots, |n\rangle$  sei eine Wahrscheinlichkeitsverteilung  $\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_i, \dots, \rho_n$  mit

$$\sum_{i=1}^n \rho_i = 1 \quad (3.14)$$

gegeben. Das bedeutet im Limes  $J \rightarrow \infty$ , dass sich

$$J_i = \rho_i J, \quad i = 1, \dots, n, \quad (3.15)$$

Systeme im Zustand  $|i\rangle$  befinden. Wegen (3.14) ist

$$\sum_{i=1}^n J_i = J. \quad (3.16)$$

In welchem Zustand befindet sich die Gesamtheit? Das soll heißen: In welchen der Zustände  $\dots, |i\rangle, \dots$  befinden sich die  $J$  Systeme der Gesamtheit? Unter der Bedingung (3.14 - 16) gibt es

$$\frac{J!}{J_1! J_2! \dots J_n!} = \frac{J!}{\prod_{i=1}^n (\rho_i J)!} \quad (3.17)$$

gleichberechtigte verschiedene Möglichkeiten. Die fehlende Information zur Beantwortung der Frage, welcher aus der Anzahl (3.17) der möglichen Zustände der tatsächlich vorliegende Zustand (des Systems aus den  $J$  Systemen) ist, ist nach (3.13) gegeben durch

$$S'_J = k \ln \frac{J!}{\prod_i (\rho_i J)!}. \quad (3.18)$$

Mit Hilfe der Stirling-Formel  $\ln J! \simeq J \ln J - J$  und mit (3.14) erhält man:

$$\begin{aligned} S'_J &= k (J \ln J - J - \sum_i \rho_i J (\ln \rho_i + \ln J) + \sum_i \rho_i J) \\ &= -k J \sum_i \rho_i \ln \rho_i . \end{aligned} \quad (3.19)$$

Pro System ergibt sich daraus die **Informationsentropie** der Verteilung ...  $\rho_i$  ... zu

$$S' = \lim_{J \rightarrow \infty} \frac{1}{J} S'_J = -k \sum_{i=1}^n \rho_i \ln \rho_i . \quad (3.20)$$

*Anmerkungen:*

1. Bei Gleichverteilung

$$\rho_1 = \rho_2 = \dots = \rho_n = \frac{1}{n} \quad (3.21)$$

ist

$$S' = k \ln n = S'_{max} \quad (3.22)$$

wie in (3.13). Das ist der Maximalwert von  $S' = S'(\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_n)$  unter der Nebenbedingung (3.14): Bei Gleichverteilung ist die Informationsentropie maximal. Beweis?

2. Die Verteilung sei „scharf“:

$$\rho_i = \delta_{ik} , \quad (3.23)$$

d. h. das System sei mit Sicherheit im Zustand  $|k\rangle$ . Dann fehlt keine Information zur Festlegung des Zustandes, und entsprechend ist in diesem Fall

$$S' = 0 . \quad (3.24)$$

3. Das Informationsmaß des „Nichtwissens“ ist durch  $S'$  gegeben; das Informationsmaß des „Wissens“ kann man durch

$$\begin{aligned} I &= S'_{max} - S' \\ &= k (\ln n + \sum_i \rho_i \ln \rho_i) \end{aligned} \quad (3.25)$$

definieren.  $\Rightarrow I = 0$  bei Gleichverteilung und  $I = I_{max} = k \ln n$  bei scharfer Verteilung.

4. Unendlich viele Zustände ergeben bei Gleichverteilung

$$S' = \lim_{n \rightarrow \infty} k \ln n = \infty . \quad (3.26)$$

Man benötigt unendlich viel Information, um zwischen unendlich vielen gleichberechtigten Möglichkeiten zu unterscheiden. Im Falle einer Nicht-Gleichverteilung kann  $S'$  endlich sein (s. u.):

$$S' = -k \sum_{i=1}^{\infty} \rho_i \ln \rho_i < \infty . \quad (3.27)$$

5. Verallgemeinerung auf kontinuierliche Wahrscheinlichkeitsverteilungen  $\rho(q, p)$  ist möglich.

Die Konstruktion der Wahrscheinlichkeitsverteilung  $\dots \rho_i \dots$  erfolgt nun nach dem oben angedeuteten Schema. Die  $\rho_i$  werden so gewählt, dass die Informationsentropie  $S'$  in (3.20) maximal wird – unter Berücksichtigung gewisser Nebenbedingungen, die sich aus dem Makrozustand des Systems ergeben. Diese Maximierung von  $S'$  entspricht dem **Prinzip der geringsten Voreingenommenheit** bzw. dem **Prinzip der maximalen Ehrlichkeit**; siehe z. B. Jelitto 6, S. 241. Eine Verteilung, deren Informationsentropie nicht maximal ist, enthält Information, die durch den Makrozustand nicht abgesichert ist. Durch Maximierung von  $S'$  wird diese willkürliche Zusatzinformation eliminiert.

Es stellt sich also die folgende *Extremwertaufgabe*: Bestimme das Maximum der Funktion

$$S' = -k \sum_i \rho_i \ln \rho_i \quad (3.28)$$

unter den Nebenbedingungen – Gln. (3.7, 8, 9) –

$$\sum_i \rho_i = 1 \quad (3.29)$$

$$\sum_i \rho_i E_i = E \quad (3.30)$$

$$\sum_i \rho_i N_i = N . \quad (3.31)$$

Diese Nebenbedingungen nehmen Bezug auf die obigen drei Beispiele; weitere Nebenbedingungen sind möglich und denkbar.

**Methode der Lagrangeschen Multiplikatoren.** Betrachte eine Funktion  $f(x_1, \dots, x_n)$ . Notwendige Bedingung für ein Maximum ist

$$df = \sum_{i=1}^n \frac{\partial f}{\partial x_i} dx_i = 0 . \quad (3.32)$$

1. Fall: Keine Nebenbedingungen  $\Rightarrow dx_1, \dots, dx_n$  unabhängig  
 $\Rightarrow \frac{\partial f}{\partial x_i} = 0, \quad i = 1, \dots, n \quad (3.33)$

als notwendige Bedingung für ein Maximum.

2. Fall: Nebenbedingungen

$$g_\nu(x_1, \dots, x_n) = 0, \quad \nu = 1, \dots, k < n \quad (3.34)$$

$$\Rightarrow dg_\nu = \sum_{i=1}^n \frac{\partial g_\nu}{\partial x_i} dx_i = 0. \quad (3.35)$$

Nur  $n - k$  der  $n$  Differentiale  $dx_i$  sind unabhängig; o. B. d. A. seien das  $dx_{k+1}, \dots, dx_n$ . Die Differentiale  $dx_1, \dots, dx_k$  hängen gemäß (3.35) von den unabhängigen Differentialen  $dx_i, i = k + 1, \dots, n$  ab. Berücksichtigung diese Abhängigkeit in (3.32) kompliziert!

Betrachte stattdessen die Funktion

$$F(x_1, \dots, x_n) = f(x_1, \dots, x_n) - \sum_{\nu=1}^k \lambda_\nu g_\nu(x_1, \dots, x_n), \quad (3.36)$$

$\lambda_\nu =$  Lagrangesche Multiplikatoren. Mit (3.32, 35) folgt:

$$dF = \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} - \sum_{\nu=1}^k \lambda_\nu \frac{\partial g_\nu}{\partial x_i} \right) dx_i = 0. \quad (3.37)$$

Wähle  $\lambda_1, \dots, \lambda_k$  so, dass die  $k$  Gleichungen

$$\frac{\partial f}{\partial x_i} - \sum_{\nu=1}^k \lambda_\nu \frac{\partial g_\nu}{\partial x_i} = 0, \quad i = 1, \dots, k \quad (3.38)$$

erfüllt sind. Aus (3.37) folgt dann

$$\sum_{i=k+1}^n \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} - \sum_{\nu=1}^k \lambda_\nu \frac{\partial g_\nu}{\partial x_i} \right) dx_i = 0. \quad (3.39)$$

Die Differentiale  $dx_{k+1}, \dots, dx_n$  können aber unabhängig gewählt werden; also gilt auch

$$\frac{\partial f}{\partial x_i} - \sum_{\nu=1}^k \lambda_\nu \frac{\partial g_\nu}{\partial x_i} = 0, \quad i = k + 1, \dots, n. \quad (3.40)$$

Die  $n + k$ -Gleichungen (3.38, 40) sowie (3.34) dienen zur Bestimmung der  $n + k$  Unbekannten  $x_1, \dots, x_n, \lambda_1, \dots, \lambda_k$ . Notwendige Bedingung für das Vorliegen eines – bedingten – Maximums!

*Symbolische Darstellung des Verfahrens:* Statt des Problems

$$\delta_{g_\nu=0} f = 0 \quad (3.41)$$

behandelt man das äquivalente Problem

$$\delta \left( f - \sum_{\nu} \lambda_{\nu} g_{\nu} \right) = 0, \quad g_{\nu} = 0. \quad (3.42)$$

Die maximale Informationsentropie  $S'_{max}$  wird als **thermodynamische Entropie  $S$**  bezeichnet:

$$S'_{max} = S. \quad (3.43)$$

Ist ...  $\rho_i$  ... die gesuchte Extremalverteilung, so gilt mit (3.28):

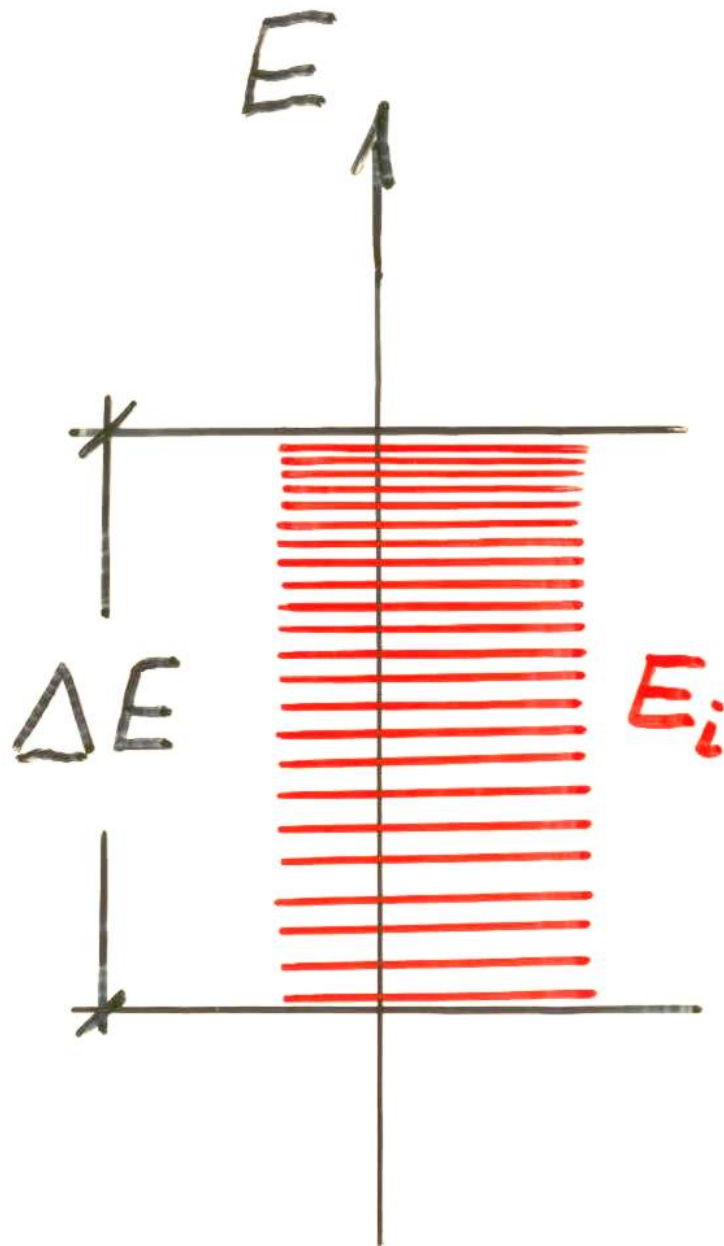
$$S = -k \sum_i \rho_i \ln \rho_i. \quad (3.44)$$

Bei Verwendung des statistischen Operators  $\rho = \sum_i \rho_i P_i$  gemäß (3.5) kann man dafür auch schreiben:

$$S = -k \text{Spur} (\rho \ln \rho) = -k \langle \ln \rho \rangle. \quad (3.45)$$

Im Folgenden werden verschiedene  $\rho_i$ -Verteilungen diskutiert.

**1. Mikrokanonische Gesamtheit.** Bezugnahme auf Beispiel 1 gemäß Abb. 3.1: Abgeschlossenes System aus  $N$  Teilchen im Volumen  $V$  mit der Energie  $E = E_i$ . Praktisch liegt i. a. nur die unschärfere Information  $E \in \Delta E = \{ \dots E_{i-1}, E_i, E_{i+1} \dots \}$  vor:



• Abbildung 3.4 •

Denn für großes  $N$  ist das Energiespektrum quasikontinuierlich. Man kann zeigen: Typischerweise liegen fast alle Energieniveaus am oberen Rand von  $\Delta E$  – unabhängig von der Größe von  $\Delta E$  (siehe Jelitto 6, S. 235/236; siehe auch nachfolgendes Beispiel).

Daher betrachten wir im Folgenden – zur Vereinfachung der Abzählung der Zustände – das Intervall

$$\Delta E = \{E_i | E_1 \leq E_i < E\}, \quad (3.46)$$

wo  $E_1$  die Grundzustandsenergie des Systems ist. Diese Energieniveaus haben fast alle mit beliebiger (makroskopischer) Genauigkeit die Energie  $E$ .

$\Delta E$  enthalte insgesamt  $g$  Zustände, die zur Vereinfachung mit  $|i\rangle$ ,  $i = 1, \dots, g$ , bezeichnet werden. Als Nebenbedingung wird nur die Normierung (3.29) gefordert:

$$\sum_{i=1}^g \rho_i = 1. \quad (3.47)$$

Der entsprechende Lagrange-Parameter werde mit  $\lambda = -k(\Omega + 1)$  bezeichnet. Dann lautet das Extremalprinzip:

$$\delta \left\{ -k \sum_{i=1}^g \rho_i \ln \rho_i + k(\Omega + 1) \left( \sum_{i=1}^g \rho_i - 1 \right) \right\} = 0; \quad (3.48)$$

mit

$$\frac{\partial}{\partial \rho_j} \left\{ \dots \right\} = 0 \quad \Rightarrow \quad -\ln \rho_j + \Omega = 0$$

folgt

$$\rho_j = e^\Omega, \quad j = 1, \dots, g, \quad (3.49)$$

d. h. *Gleichverteilung* auf die Zustände  $|j\rangle$ . Aus (3.47) folgt

$$e^\Omega = \left( \sum_{i=1}^g 1 \right)^{-1} \quad \Rightarrow \quad \Omega = -\ln \left( \sum_{i=1}^g 1 \right); \quad (3.50)$$

damit erhält man für die Wahrscheinlichkeitsverteilung der mikrokanonischen Gesamtheit:

$$\rho_j = \left( \sum_{i=1}^g 1 \right)^{-1} = \frac{1}{g}, \quad j = 1, \dots, g. \quad (3.51)$$

Die in (3.50, 51) auftretende Summe

$$Z_m = \sum_{i=1}^g 1 = g \quad (3.52)$$



bezeichnet man als *Zustandssumme* der mikrokanonischen Gesamtheit. Sie ist gleich der Anzahl  $g$  der Quantenzustände in  $\Delta E$ .  $Z_m$  hängt ab von der Energie  $E$ , von der Teilchenzahl  $N$  und vom Volumen  $V$  (oder anderen makroskopischen Koordinaten):

$$Z_m = Z_m(E, N, V) . \quad (3.53)$$

Der **statistische Operator der mikrokanonischen Gesamtheit** ist

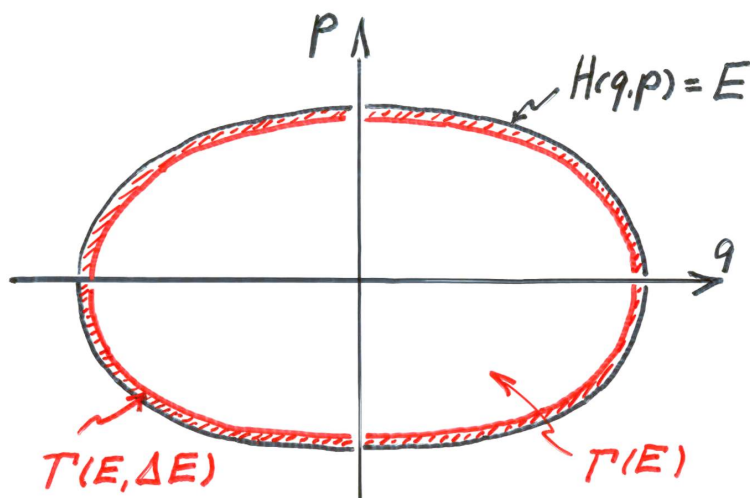
$$\begin{aligned} \rho &= \sum_{j=1}^g |j\rangle \frac{1}{g} \langle j| \\ &= \frac{P(E)}{\text{Spur } P(E)} , \end{aligned} \quad (3.53)$$

wo  $P(E)$  der Projektor auf den Hilbert-Teilraum der  $\mathcal{H}$ -Eigenzustände mit Energie  $< E$  ist. Die Dimension dieses Raumes ist  $g = Z_m$ . Der Ansatz (3.54) erfüllt die drei Forderungen (2.54) und die Gleichgewichtsbedingung (2.85).

Die **klassische Wahrscheinlichkeitsverteilung** der mikrokanonischen Gesamtheit ist (Jelitto 6, Kap. 10.2):

$$\rho(q, p) = \frac{\delta(E - H(q, p))}{\int \delta(E - H(q', p')) dq' p'} . \quad (3.55)$$

Die Verteilungsfunktion genügt den drei Forderungen (2.9). Außerdem ist die Gleichgewichtsbedingung (2.21) erfüllt. Die  $\delta$ -Funktion zwingt das System auf die Energiefläche  $H(q, p) = E$ . Praktisch hat man auch hier – wie in der Quantenstatistik – eine Energieunschärfe  $\Delta E$ . Damit wird die Energiefläche zu einer „Schale“ der Dicke  $\Delta E$ . Bezeichnung dieses Phasenraumbereiches mit  $\Gamma(E, \Delta E)$ ; sein Volumen sei  $K(E, \Delta E)$ .



• Abbildung 3.5 •

Die Informationsentropie von  $\rho(q, p)$  ist maximal bei Gleichverteilung:

$$\rho(q, p) = \begin{cases} \frac{1}{K(E, \Delta E)}, & (q, p) \in \Gamma(E, \Delta E) \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (3.56 \text{ a})$$

Analog zur QUM liegt bei großer Teilchenzahl fast das gesamte Volumen der Energieschale am oberen Rand von  $\Delta E$  (siehe unten; siehe Jelitto 6, S. 227/228). Daher begeht man einen absolut vernachlässigbaren Fehler, wenn man zum durch  $H(q, p) \leq E$  definierten Phasenraumbereich  $\Gamma(E)$  vom Volumen  $K(E)$  übergeht:

$$\rho(q, p) = \begin{cases} \frac{1}{K(E)}, & (q, p) \in \Gamma(E) \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (3.56 \text{ b})$$

Fast alle Systeme dieses Ensembles haben mit beliebiger (makroskopischer) Genauigkeit die Energie  $E$ . Die Verteilung (3.56 b) ist mathematisch leichter zu handhaben als die Verteilung (3.56 a).

Die zu der Gleichverteilung (3.51) gehörige maximale Informationsentropie ist

$$S'_{max} = -k \Omega = k \ln g, \quad (3.57)$$

vgl. (3.22). Die thermodynamische **Entropie der mikrokanonischen Gesamtheit** ist also

$$S = k \ln Z_m \quad (3.58)$$

(Boltzmann, 1872). Sie hängt wegen (3.53) von der Energie, der Teilchenzahl und dem Volumen des betrachteten Systems ab (Zustandsgröße):

$$S = S(E, N, V) . \quad (3.59)$$

**Beispiel: Ideales Gas.**  $N$  unabhängige (wechselwirkungsfreie) Teilchen der Masse  $m$  in würfelförmigem Kasten der Kantenlänge  $L$ . Wellenfunktion – ohne Symmetrisierung:

$$\psi(x_1, x_2, \dots, x_{3N}) \sim e^{i(k_1 x_1 + k_2 x_2 + \dots + k_{3N} x_{3N})} ; \quad (3.60)$$

periodischen Randbedingungen unterworfen:

$$\begin{aligned} e^{i k_j x_j} &= e^{i k_j (x_j + L)} \\ e^{i k_j L} = 1 &\Rightarrow k_j = \frac{2\pi}{L} n_j , \quad n_j \text{ ganz} . \end{aligned} \quad (3.61)$$

$\Rightarrow$   
Energieniveaus (quasikontinuierlich):

$$\begin{aligned} E(n_1, n_2, \dots, n_{3N}) &= \frac{\hbar^2}{2m} (k_1^2 + k_2^2 + \dots + k_{3N}^2) \\ &= \frac{h^2}{2mL^2} (n_1^2 + n_2^2 + \dots + n_{3N}^2) . \end{aligned} \quad (3.62)$$

Anzahl der Zustände im Intervall

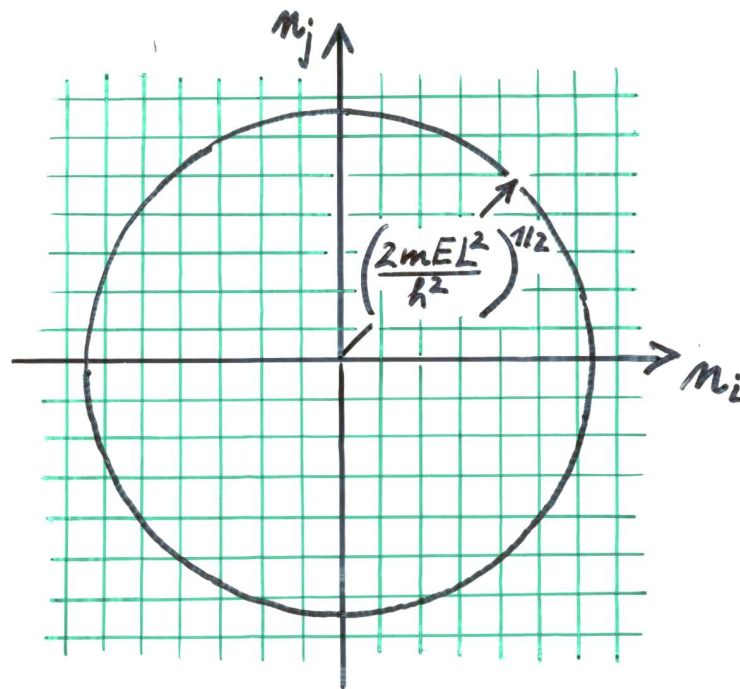
$$0 < E(n_1, n_2, \dots, n_{3N}) < E \quad (3.63)$$

durch Integration über Kugel vom Radius  $(2mL^2/h^2)^{1/2}$  im  $3N$ -dimensionalen  $\vec{n}$ -Raum:

$$g = \int_{3N} d n_1 \int d n_2 \dots \int d n_{3N} \quad (3.64)$$

mit

$$\sum_{j=1} n_j^2 < 2mEL^2/h^2 .$$



• Abbildung 3.6 •

$\nu$ -dimensionale Kugel. Betrachte das Volumenintegral

$$I_\nu = \int_{-\infty}^{+\infty} dx_1 \int_{-\infty}^{+\infty} dx_2 \dots \int_{-\infty}^{+\infty} dx_\nu e^{-(x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_\nu^2)} = \pi^{\nu/2}; \quad (3.65)$$

in Polarkoordinaten gilt

$$I_\nu = \int_0^\infty dr r^{\nu-1} e^{-r^2} \Omega_\nu, \quad (3.66)$$

wobei  $\Omega_\nu$  die Oberfläche der  $\nu$ -dimensionalen Einheitskugel ist. Durch die Substitution  $r^2 = t$  erhält man

$$I_\nu = \frac{1}{2} \int_0^\infty dt e^{-t} t^{\nu/2-1} \Omega_\nu = \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{\nu}{2}\right) \Omega_\nu; \quad (3.67)$$

dabei ist die  $\Gamma$ -Funktion durch die Integraldarstellung

$$\Gamma(z) = \int_0^\infty dt e^{-t} t^{z-1} \quad (3.68)$$

gegeben. Gleichsetzen von (3.65, 67) liefert

$$\Omega_\nu = \frac{2 \pi^{\nu/2}}{\Gamma(\nu/2)} ; \quad (3.69)$$

damit folgt für das Volumen der  $\nu$ -dimensionalen Kugel vom Radius  $R$ :

$$\begin{aligned} V_\nu &= \Omega_\nu \int_0^R dr r^{\nu-1} \\ &= \frac{\Omega_\nu R^\nu}{\nu} \\ &= \frac{\pi^{\nu/2}}{\Gamma(\nu/2 + 1)} R^\nu , \end{aligned} \quad (3.70)$$

wobei  $z \Gamma(z) = \Gamma(z+1)$  benutzt wurde. Verifiziere für  $\nu = 2, 3$  die bekannten Formeln!

*Anmerkung 1:* Das Volumen einer  $\nu$ -dimensionalen Kugelschale mit den Radien  $R - \varepsilon$  und  $R$  ist ( $0 < \varepsilon < R$ ):

$$\begin{aligned} \tilde{V}_\nu &= \Omega_\nu \int_{R-\varepsilon}^R dr r^{\nu-1} \\ &= V_\nu \left( 1 - \left( \frac{R-\varepsilon}{R} \right)^\nu \right) \xrightarrow{\nu \rightarrow \infty} V_\nu \end{aligned} \quad (3.71)$$

unabhängig von  $\varepsilon$ . Für großes  $\nu$  liegt das Volumen der  $\nu$ -dimensionalen Kugel praktisch ganz an der Oberfläche.

Mit  $\nu = 3N$ ,  $R = (2mEL^2/h^2)^{1/2}$  folgt aus (3.64, 70):

$$g = \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(3N/2 + 1)} \left( \frac{2mEL^2}{h^2} \right)^{3N/2} . \quad (3.72)$$

Benutzt man die Stirling-Formel (1.39) in der Gestalt

$$\Gamma(n+1) = n! \simeq \left( \frac{n}{e} \right)^n \quad (3.73)$$

und setzt man  $V = L^3$ , so erhält man schließlich

$$g = \left( \frac{emE}{3\pi\hbar^2 N} \right)^{3N/2} V^N . \quad (3.74)$$

Berücksichtigung der *Nichtunterscheidbarkeit* der Teilchen durch Division durch  $N! \simeq (N/e)^N$ :

$$g = \left( \frac{m}{3\pi\hbar^2} \frac{E}{N} \right)^{3N/2} \left( \frac{V}{N} \right)^N e^{5N/2} = g(E, N, V). \quad (3.75)$$

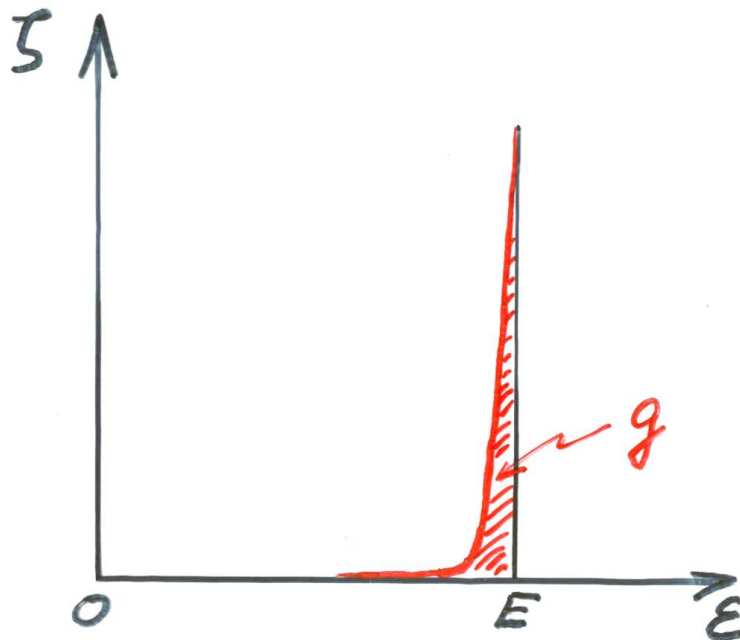
Die korrekte quantenstatistische Behandlung des idealen Bose- und des idealen Fermi-Gases erfolgt später. Das hier gewonnene Resultat entspricht dem *klassischen Grenzfall* der Quantenstatistik: Klassische Statistik mit „Phasenraumparzellierung“ in Zellen vom Volumen  $h^{3N}$ .

*Anmerkung 2:* Verteilung der Zustände im Intervall (3.63) gemäß *Zustandsdichte*

$$\zeta(\varepsilon, N, V) = \begin{cases} \frac{\partial}{\partial \varepsilon} g(\varepsilon, N, V), & 0 < \varepsilon < E \\ 0 & \text{sonst,} \end{cases} \quad (3.76)$$

d. h.  $\zeta(\varepsilon, N, V) d\varepsilon$  ist die Anzahl der Quantenzustände im Energieintervall  $d\varepsilon$  bei  $\varepsilon$ ; somit ist

$$g(E, N, V) = \int_0^E \zeta(\varepsilon, N, V) d\varepsilon. \quad (3.77)$$



• Abbildung 3.7 •

Für große  $N$  hat die Termdichte (3.76) bei  $\varepsilon = E$  einen außerordentlich scharfen Peak: Fast alle Zustände aus dem Intervall (3.63) liegen unmittelbar unterhalb von  $\varepsilon = E$ . Betrachtet man nämlich statt (3.63) ein Intervall  $E - \Delta E < \varepsilon < E$ ,  $\Delta E \ll E$ , so hat man damit fast alle  $g$  Zustände erfasst; denn

$$\frac{g(E - \Delta E, N, V)}{g(E, N, V)} = \left(1 - \frac{\Delta E}{E}\right)^{3N/2} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0, \quad (3.78)$$

d. h. im Limes  $N \rightarrow \infty$  verschwindet der Bruchteil der Zustände aus (3.63), die *nicht* in  $(E - \Delta E, E)$  liegen – selbst bei beliebig kleinem  $\Delta E$ !

Betrachte eine Gesamtheit idealer Gase von der obigen Art. Schreibt man vor, dass die Energie im Intervall (3.63) liegen soll, so bedeutet das praktisch: Vorgabe der Energie  $E$  mit verschwindend kleiner Unschärfe  $\Delta E$ . Damit handelt es sich – bei festem  $N$  und  $V$  – um eine mikrokanonische Gesamtheit mit der Zustandssumme (3.75) (wegen (3.52)):

$$Z_m(E, N, V) = \left( \left( \frac{m}{3\pi\hbar^2} \frac{E}{N} \right)^{3/2} \frac{V}{N} e^{5/2} \right)^N. \quad (3.79)$$

Die Wahl des Intervalles  $(0, E)$  statt des Intervalles  $(E - \Delta E, E)$  ist für die Berechnung von  $Z_m$  bequemer, am Resultat ändert sich wegen (3.78) praktisch nichts.

Aus (3.79) lässt sich gemäß (3.58, 59) die *Entropie* des idealen Gases (im klassischen Grenzfall) berechnen:

$$S(E, N, V) = kN \left( \ln \left( \left( \frac{m}{3\pi\hbar^2} \frac{E}{N} \right)^{3/2} \frac{V}{N} \right) + \frac{5}{2} \right). \quad (3.80)$$

Das ist eine homogene Funktion vom Grade 1:

$$S(\alpha E, \alpha N, \alpha V) = \alpha S(E, N, V), \quad (3.81)$$

woraus – am speziellen Beispiel – erhellt, dass die Entropie eine *extensive* Zustandsgröße ist.

**2. Kanonische Gesamtheit.** Siehe Beispiel 2 gemäß Abb. 3.2. Ein System aus  $N$  Teilchen im Volumen  $V$  befinde sich in schwacher Wechselwirkung mit seiner Umgebung. Die Wechselwirkung spiele sich nur im Bereich der Oberfläche ab; dieser Bereich sei klein gegen das Volumen des Systems. Dann ist die Wechselwirkungsenergie vernachlässigbar gegen die mittlere Energie des Systems.

Makroskopisch sei die Umgebung als Wärmebad der Temperatur  $T$  gekennzeichnet. Im Gleichgewicht nimmt das betrachtete System – evtl. nach einer gewissen Übergangszeit – dieselbe Temperatur  $T$  an.

Das System habe die Quantenzustände  $|i\rangle$  zur Energie  $E_i$ . Befindet sich das System anfangs in einem dieser Zustände, so geht es in Folge der Wechselwirkung mit der Umgebung – thermodynamisch: Energieaustausch in Form von Wärme – in alle anderen Quantenzustände über. Im Gleichgewicht befindet sich das System mit der Wahrscheinlichkeit  $\rho_i$  im Mikrozustand  $|i\rangle$ . Der Makrozustand schreibt gemäß (3.8) die mittlere Energie vor:

$$E = \sum_i \rho_i E_i . \quad (3.82)$$

Zur Bestimmung der  $\rho_i$ -Verteilung stellt sich somit die Aufgabe, die Informationsentropie (3.28) unter den Nebenbedingungen (3.29, 30) zur maximieren:

$$\delta \left\{ -k \sum_i \rho_i \ln \rho_i + k(\Omega + 1) \left( \sum_i \rho_i - 1 \right) - k\beta \left( \sum_i \rho_i E_i - E \right) \right\} = 0 \quad (3.83)$$

mit den Lagrange-Parametern  $-k(\Omega + 1)$  bzw.  $k\beta$ . Es folgt:

$$\frac{\partial}{\partial \rho_j} \left\{ \dots \right\} = 0 \quad \Rightarrow \quad -\ln \rho_j + \Omega - \beta E_j = 0 \\ \rho_j = e^{\Omega - \beta E_j} . \quad (3.84)$$

$\Rightarrow$  Aus der Normierungsbedingung  $\sum_i \rho_i = 1$  folgt

$$e^{\Omega} = \left( \sum_i e^{-\beta E_i} \right)^{-1} \quad \Rightarrow \quad \Omega = -\ln \left( \sum_i e^{-\beta E_i} \right) ; \quad (3.85)$$

damit erhält man für die Wahrscheinlichkeitsverteilung der kanonischen Gesamtheit (keine Gleichverteilung!):

$$\rho_j = \frac{e^{-\beta E_j}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} . \quad (3.86)$$

Die in (3.85, 86) auftretende Summe

$$Z_k = \sum_i e^{-\beta E_i} \quad (3.87)$$

bezeichnet man als *kanonische Zustandssumme*. Sie hängt von  $\beta$ ,  $N$  und  $V$  ab:

$$Z_k = Z_k(\beta, N, V) \quad (3.88)$$



und evtl. von anderen makroskopischen Zustandsgrößen.

Der **statistische Operator der kanonischen Gesamtheit** ist

$$\rho = \frac{e^{-\beta \mathcal{H}}}{\text{Spur } e^{-\beta \mathcal{H}}} . \quad (3.89)$$

Er erfüllt die drei Forderungen  $\rho = \rho^+$ ,  $\rho \geq 0$  und  $\text{Spur } \rho = 1$  sowie die Gleichgewichtsbedingung  $[\rho, \mathcal{H}] = 0$ . Seine Eigenwerte sind die Besetzungszahlen  $\rho_j$  gemäß (3.86); seine Eigenvektoren sind die Energiezustände  $|j\rangle$  zu den Energien  $E_j$ .

Der Lagrange-Multiplikator  $\beta$  lässt sich mit Hilfe der Nebenbedingung  $\sum_i \rho_i E_i = E$  zugunsten der Energie eliminieren. Aus (3.85, 82) folgt nämlich:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Omega}{\partial \beta} &= \frac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} \\ &= \sum_i E_i \rho_i \\ &= E ; \end{aligned} \quad (3.90)$$

somit ist

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_k(\beta, N, V) . \quad (3.91)$$

Man kann hieraus im Prinzip  $\beta$  als Funktion von  $E, N, V$  gewinnen:

$$\beta = \beta(E, N, V) \quad (3.92)$$

und damit auch die Zustandssumme durch diese Variablen ausdrücken:

$$Z_k = Z_k(E, N, V) . \quad (3.93)$$

Die **Entropie der kanonischen Gesamtheit** ergibt sich mit (3.84) zu

$$\begin{aligned} S &= -k \sum_i e^{\Omega - \beta E_i} (\Omega - \beta E_i) \\ &= -k \underbrace{\Omega \sum_i e^{\Omega - \beta E_i}}_{= 1} + k \beta \underbrace{\sum_i E_i e^{\Omega - \beta E_i}}_{= E} \\ &= -k (\Omega - \beta E) . \end{aligned} \quad (3.94)$$

Ausgedrückt durch die Zustandssumme, erhält man:

$$S = k (\ln Z_k + \beta E) , \quad (3.95)$$

wobei  $S$  – je nach dem, ob man (3.88) oder (3.93) wählt – als Funktion von  $\beta$ ,  $N$ ,  $V$  bzw.  $E$ ,  $N$ ,  $V$  angesehen werden kann:

$$S = S(\beta, N, V) \quad \text{bzw.} \quad S = S(E, N, V) . \quad (3.96)$$

Man kann den Zusammenhang (3.92) zwischen  $\beta$  und  $E$  auch durch  $S$  ausdrücken. Aus (3.94) folgt bei festem  $N$ ,  $V$ :

$$\begin{aligned} dS &= -k \left( \underbrace{\left( \frac{\partial \Omega}{\partial \beta} - E \right)}_{= \frac{\partial S}{\partial \beta}} d\beta - \beta dE \right) = k \beta dE \\ \Rightarrow \beta &= \frac{1}{k} \frac{\partial S(E, N, V)}{\partial E} . \end{aligned} \quad (3.97)$$

Der Übergang von der Funktion  $\Omega(\beta, N, V)$  zu der Funktion  $-\frac{1}{k} S(E, N, V)$  gemäß (3.94) zusammen mit (3.90, 97) entspricht einer *Legendre-Transformation*; siehe unten.

Der Lagrange-Parameter  $\beta$  hängt eng mit der *absoluten Temperatur*  $T$  zusammen:

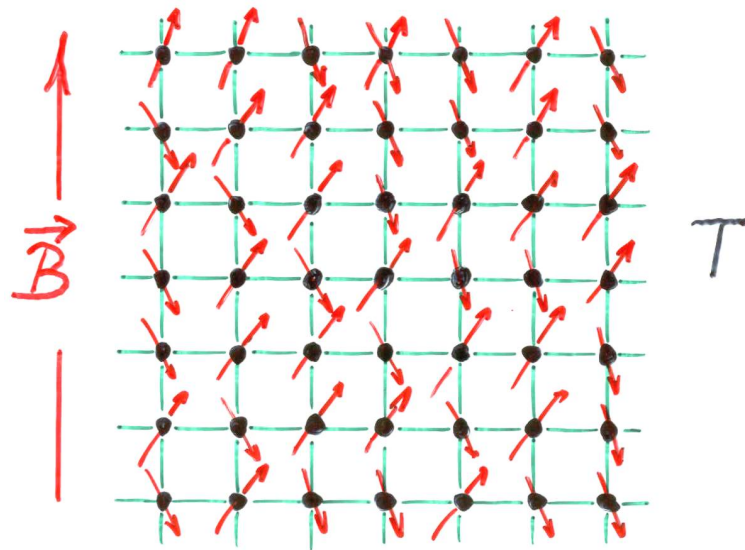
$$\beta = \frac{1}{kT} , \quad (3.98)$$

wo

$$k = 1.38 \dots \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \quad (3.99)$$

die *Boltzmann-Konstante* ist. Dieser wichtige Zusammenhang wird im Rahmen der folgenden Beispiele plausibel gemacht und später bei der Zusammenführungen von Statistischer Mechanik und Thermodynamik bewiesen.

**Beispiel: Paramagnetismus.** Vgl. das Beispiel in Kap. 1. Betrachte ein System von  $N$  Atomen mit dem Spin  $1/2$  und dem magnetischen Moment  $\mu$  im Magnetfeld  $B$ . Jedes Atom hat entweder die Energie  $-\mu B$  oder die Energie  $+\mu B$  entsprechend Parallel- bzw. Antiparallelstellung des magnetischen Dipols zum Feld.



• Abbildung 3.8 •

Die Wechselwirkung zwischen den Atomen sei vernachlässigbar, z. B. seien die Atome auf genügend weit voneinander entfernten Gitterplätzen eines Festkörpers lokalisiert. Ferner werde – einfachheitshalber – eine evtl. Identität der Teilchen (Pauli-Prinzip) vernachlässigt. Das System habe die Temperatur  $T$  – infolge Einbettung in ein entsprechendes Wärmebad.

Die Energiewerte des Systems sind

$$E_n = -n \mu B + (N - n) \mu B, \quad (3.100)$$

$n = 0, 1, 2, \dots, N$ .  $n =$  Anzahl der Atome in Parallelstellung  $\Rightarrow N - n =$  Anzahl der Atome in Antiparallelstellung. Die Energiewerte hängen nicht vom Volumen ab. Jedes Energieniveau ist  $g_n$ -fach entartet mit

$$g_n = \binom{N}{n} = \binom{N}{N - n}. \quad (3.101)$$

Kanonische Zustandssumme – nach (3.87):

$$\begin{aligned} Z_k &= \sum_{n=0}^N g_n e^{-\beta(-n \mu B + (N - n) \mu B)} \\ &= \sum_{n=0}^N \binom{N}{n} (e^{\beta \mu B})^n (e^{-\beta \mu B})^{N - n} \end{aligned}$$

$$= (e^{\beta \mu B} + e^{-\beta \mu B})^N, \quad (3.102)$$

d. h. Faktorisierung der Zustandssumme bei statistisch unabhängigen Teilsystemen:

$$Z_k(\beta, N) = (\zeta_k(\beta))^N, \quad (3.103)$$

wo

$$\zeta_k(\beta) = e^{\beta \mu B} + e^{-\beta \mu B} \quad (3.104)$$

die kanonische Zustandssumme des einzelnen Atoms ist.

Die (mittlere) *Energie* des Systems ist – nach (3.91):

$$\begin{aligned} E &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_k(\beta, N) \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln (e^{\beta \mu B} + e^{-\beta \mu B})^N \\ &= -\mu B N \frac{e^{\beta \mu B} - e^{-\beta \mu B}}{e^{\beta \mu B} + e^{-\beta \mu B}} \\ &= -\mu B N \tanh(\beta \mu B). \end{aligned} \quad (3.105)$$

Dieser Ausdruck lässt sich nach  $\beta$  auflösen (die Ausnahme):

$$\beta = -\frac{1}{\mu B} \operatorname{artanh} \left( \frac{E}{\mu B N} \right). \quad (3.106)$$

Aus (3.105) folgt mit (3.98) die *T-Abhängigkeit der Magnetisierung* einer paramagnetischen Substanz im  $B$ -Feld. Das mittlere magnetische Moment der Atome ist:

$$\bar{\mu} = -\frac{E}{B N} = \mu \tanh \left( \frac{\mu B}{k T} \right). \quad (3.107)$$

Zwei Grenzfälle sind zu betrachten:

- $\frac{\mu B}{k T} \rightarrow 0$  :

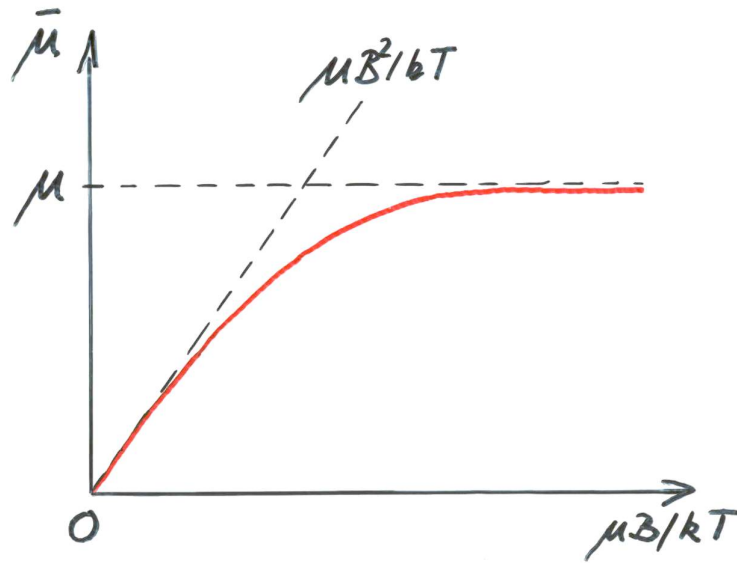
$$\tanh \left( \frac{\mu B}{k T} \right) \rightarrow \frac{\mu B}{k T} \quad \Rightarrow \quad \bar{\mu} \rightarrow \frac{\mu^2 B}{k T}.$$

Das ist das *Curiesche Gesetz*:  $\bar{\mu} \sim T^{-1}$  bei hohen Temperaturen.

- $\frac{\mu B}{k T} \rightarrow \infty$  :

$$\tanh \left( \frac{\mu B}{k T} \right) \rightarrow 1 \quad \Rightarrow \quad \bar{\mu} \rightarrow \mu$$

Vollständige Ausrichtung bei hohem  $B$  und niedrigem  $T$ .



• Abbildung 3.9 •

Für die *Entropie* erhält man schließlich – nach (3.95)

$$\begin{aligned}
 S(\beta, N) &= k (\ln Z_k(\beta, N) + \beta E(\beta, N)) \\
 \Rightarrow S(E, N) &= k N \left( -\frac{E}{\mu B N} \operatorname{artanh} \left( \frac{E}{\mu B N} \right) \right. \\
 &\quad \left. + \ln \left( e^{\operatorname{artanh} \left( \frac{E}{\mu B N} \right)} + e^{-\operatorname{artanh} \left( \frac{E}{\mu B N} \right)} \right) \right). \quad (3.108)
 \end{aligned}$$

Mit

$$\operatorname{artanh} x = \ln \left( \frac{1+x}{1-x} \right)^{1/2}, \quad |x| < 1 \quad (3.109)$$

formt man (3.108) wie folgt um:

$$S(E, N) = k N \ln \left( 2 \left( 1 + \frac{E}{\mu B N} \right)^{-\frac{1}{2} \left( 1 + \frac{E}{\mu B N} \right)} \left( 1 - \frac{E}{\mu B N} \right)^{-\frac{1}{2} \left( 1 - \frac{E}{\mu B N} \right)} \right). \quad (3.110)$$

Diese Funktion ist – wie in (3.81) – homogen vom Grade 1 in den Variablen  $E, N$ :  $S(\alpha E, \alpha N) = \alpha S(E, N)$ .

Das Resultat (3.110) kann man auch durch Betrachtung einer mikrokanonischen Gesamtheit, wo statt der Temperatur die Energie vorgegeben ist, im Grenzfall hoher Teilchenzahl herleiten. Übung!

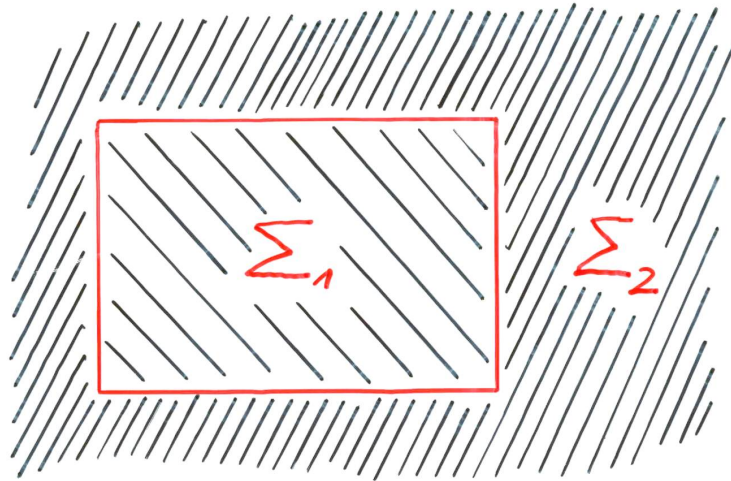
Anmerkungen:

1. Wesentlich für die kanonische Gesamtheit ist die schwache energetische Kopplung des betrachteten Systems ( $\Sigma_1$ , Hamilton-Operator  $\mathcal{H}_1$ ) an die Umgebung ( $\Sigma_2$ , Hamilton-Operator  $\mathcal{H}_2$ ). Daraus folgt für den Hamilton-Operator  $\mathcal{H}$  des Gesamtsystems:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 ; \quad (3.111)$$

für den statistischen Operator ist anzusetzen:

$$\rho = \rho(\mathcal{H}) = \rho(\mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2) \quad (3.112)$$



• Abbildung 3.10 •

Die vernachlässigbare Wechselwirkung impliziert statistische Unabhängigkeit:

$$\rho(\mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2) = \rho(\mathcal{H}_1) \rho(\mathcal{H}_2) . \quad (3.113)$$

Diese Funktionalgleichung hat die Lösung

$$\rho(\mathcal{H}) = \text{konst.} e^{\text{konst.} \cdot \mathcal{H}} \quad (3.114)$$

sowohl für das System als auch für die Umgebung. (Indizes  $i = 1, 2$  weggelassen.) Die Konstanten sind aus den Bedingungen  $\text{Spur } \rho = 1$  und  $\text{Spur } (\rho \mathcal{H}) = E$  zu berechnen. Siehe oben.

2. Eine kanonische Gesamtheit enthält Systeme *aller* Energien  $E_i$ . Die relative Häufigkeit mit der  $E_i$  vorkommt, ist durch

$$\rho_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{Z_k}, \quad Z_k = \sum_i e^{-\beta E_i} \quad (3.115)$$

gegeben. Wir haben den Mittelwert

$$\langle \mathcal{H} \rangle = \sum_i \rho_i E_i = E \quad (3.116)$$

als *die* Energie des vorliegenden Systems betrachtet. Inwieweit ist diese Vorstellung gerechtfertigt?  $\langle \mathcal{H} \rangle$  repräsentiert deshalb die Energie des Systems, weil man zeigen kann, dass fast alle Systeme der Gesamtheit energetisch bei diesem Mittelwert liegen: die *relative Schwankung* der Energie verschwindet im Limes hoher Teilchenzahl wie  $N^{-1/2}$ ; denn

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{H} \rangle &= \frac{1}{Z_k} \sum_i E_i e^{-\beta E_i} \\ &= -\frac{1}{Z_k} \frac{\partial}{\partial \beta} Z_k = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_k \end{aligned} \quad (3.117 \text{ a})$$

und

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{H}^2 \rangle &= \frac{1}{Z_k} \sum_i E_i^2 e^{-\beta E_i} \\ &= \frac{1}{Z_k} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} Z_k \\ &= e^{-\ln Z_k} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} e^{\ln Z_k} \\ &= e^{-\ln Z_k} \frac{\partial}{\partial \beta} \left( e^{\ln Z_k} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_k \right) \\ &= \left( \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_k \right)^2 + \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z_k, \end{aligned} \quad (3.117 \text{ b})$$

folglich

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{H}^2 \rangle &= \langle \mathcal{H} \rangle^2 - \frac{\partial}{\partial \beta} \langle \mathcal{H} \rangle \frac{\partial}{\partial \beta} \langle \mathcal{H} \rangle \\ (\Delta \mathcal{H})^2 &= \langle \mathcal{H}^2 \rangle - \langle \mathcal{H} \rangle^2 = -\frac{\partial}{\partial \beta} \langle \mathcal{H} \rangle \\ \Rightarrow \left( \frac{\Delta \mathcal{H}}{\langle \mathcal{H} \rangle} \right)^2 &= -\frac{\partial \langle \mathcal{H} \rangle / \partial \beta}{\langle \mathcal{H} \rangle^2} \sim \frac{1}{N}, \end{aligned} \quad (3.117 \text{ c})$$

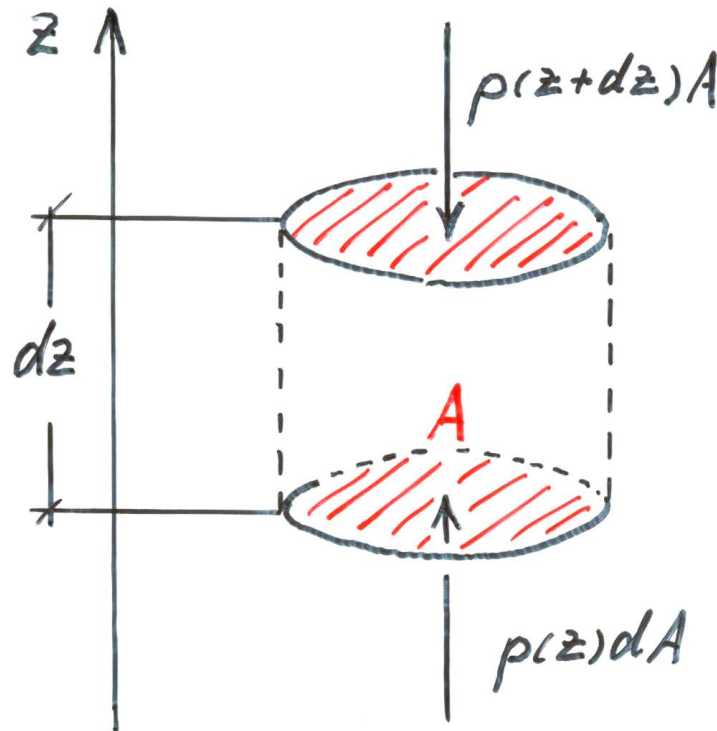
da  $\langle \mathcal{H} \rangle$  sowie  $\partial \langle \mathcal{H} \rangle / \partial \beta$  proportional zu  $N$  anwachsen. Gesetz der großen Zahlen!

Die **klassische kanonische Verteilung** ist

$$\rho(q, p) = \frac{e^{-\beta H(q, p)}}{\int e^{-\beta H(q', p')} dq' dp'} ; \quad (3.118)$$

diese ist reell, nicht-negativ, auf 1 normiert und befriedigt die Gleichgewichtsbedingung  $\{\rho, H\} = 0$ ; sie ist plausibel im Hinblick auf (3.89). Bei der Herleitung von (3.118) steht im Folgenden nicht das Prinzip der Maximierung der Informationsentropie im Vordergrund; dieser Weg könnte in voller Analogie zu den bisherigen Überlegungen bestritten werden. Vielmehr wird ein heuristischer (Rate-) Weg eingeschlagen. Dabei wird sich (erneut) zeigen, dass der Lagrange-Parameter  $\beta$  gemäß (3.98) mit der Temperatur des betrachteten Systems verknüpft ist.

Die **barometrische Höhenformel** beschreibt die Abhängigkeit des Luftdruckes  $p$  bzw. der Teilchendichte  $n$  von der Höhe  $z$ .



• Abbildung 3.11 •

Kräftegleichgewicht in einer Luftsäule vom Querschnitt  $A$ :

$$-p(z + dz)A + p(z)A - mn(z)Adzg = 0 , \quad (3.119)$$



wo  $m$  die (mittlere) Masse der Luftmoleküle,  $g$  die Schwerefeldstärke ist. Luft als ideales Gas bei der Temperatur  $T$  genügt der (thermischen) Zustandsgleichung

$$p = n k T . \quad (3.120)$$

Aus (3.119, 120) folgt für die Teilchendichte die Differentialgleichung

$$\frac{dn(z)}{dz} = -\frac{mg}{kT} n(z) . \quad (3.121)$$

Lösung:

$$n(z) = n(0) e^{-\frac{mg}{kT} z} , \quad (3.122)$$

d. h. exponentieller Abfall der Teilchendichte mit der Höhe und damit des Druckes – unter der Voraussetzung konstanter Temperatur, was natürlich nur beschränkt gültig ist.

*Statistische Interpretation* von (3.122): Die Wahrscheinlichkeit, ein bestimmtes Luftmolekül im Intervall  $dz$  bei  $z$  zu finden, ist

$$\rho(z) dz = \rho_0 e^{-\frac{V(z)}{kT}} dz ; \quad (3.123)$$

dabei ist

$$V(z) = mgz \quad (3.124)$$

die potentielle Energie des Teilchens. Die Konstante  $\rho_0$  ist so zu wählen, dass die Normierungsbedingung

$$\int_0^{\infty} \rho(z) dz = 1 \quad (3.125)$$

erfüllt ist. Im vorliegenden Fall ist

$$\rho_0 = \frac{mg}{kT} . \quad (3.126)$$

*Verallgemeinerung* auf beliebige dreidimensionale Potentiale  $V(\vec{x})$ : Die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen im Bereich  $d^3x$  bei  $\vec{x}$  anzutreffen, ist  $\rho(\vec{x}) d^3x$  mit

$$\rho(\vec{x}) = \frac{e^{-V(\vec{x})/kT}}{\int e^{-V(\vec{x}')/kT} d^3x'} . \quad (3.127)$$

Unter der **Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung** versteht man die Verteilung der Geschwindigkeiten der Moleküle eines idealen Gases:  $f(\vec{v}) d^3 v$  sei die Anzahl der Gasmoleküle pro Einheitsvolumen im Geschwindigkeitsintervall  $d^3 v$  bei  $\vec{v}$ . Es folgt

$$\int f(\vec{v}) d^3 v = n, \quad (3.128)$$

wo  $n = N/V$  die Teilchendichte ist. *Annahmen über  $f(\vec{v})$ :*

1. Isotropie der Verteilung:

$$f(\vec{v}) = g(v^2). \quad (3.129)$$

2. Statistische Unabhängigkeit der  $\vec{v}$ -Komponenten:

$$f(\vec{v}) = h(v_x) h(v_y) h(v_z). \quad (3.130)$$

Aus 1. und 2. folgt

$$g(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = k(v_x^2) k(v_y^2) k(v_z^2). \quad (3.131)$$

Logarithmische Ableitung nach  $v_x^2, v_y^2, v_z^2$  ergibt

$$\frac{g'(v^2)}{g(v^2)} = \frac{k'(v_x^2)}{k(v_x^2)} = \frac{k'(v_y^2)}{k(v_y^2)} = \frac{k'(v_z^2)}{k(v_z^2)} = -a \quad (3.132)$$

mit einer von  $v_x, v_y, v_z$  unabhängigen Konstanten  $a$ . ' bedeutet Ableitung nach dem jeweiligen Argument  $v^2, v_x^2, v_y^2, v_z^2$ . Aus (3.132) folgt

$$g'(v^2) = -a g(v^2) \quad (3.133)$$

mit der Lösung

$$f(\vec{v}) = b e^{-a v^2}, \quad b, a = \text{konstant}. \quad (3.134)$$

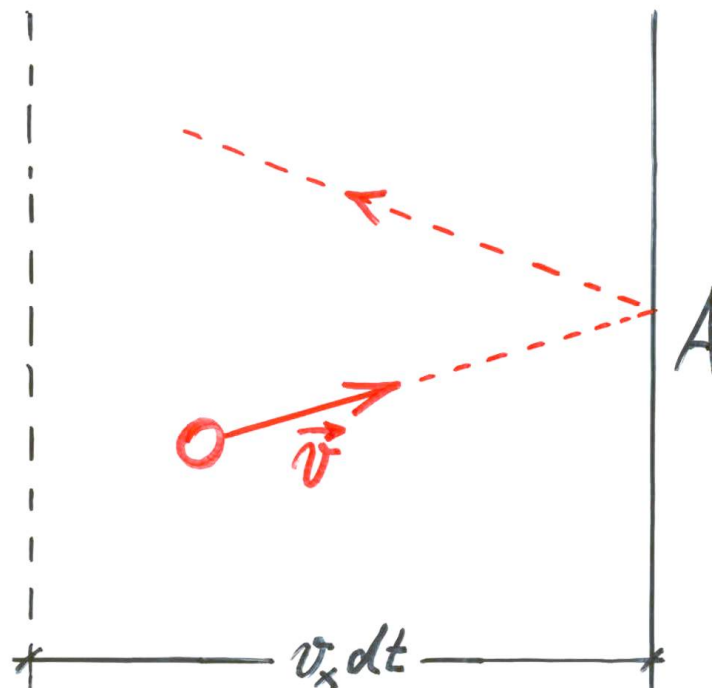
*Bestimmung der Konstanten  $a$  und  $b$ :*

1. Normierung von  $f(\vec{v})$ . Aus (3.128) folgt

$$4 \pi b \int_0^\infty v^2 e^{-a v^2} dv = n. \quad (3.135)$$

Damit das Integral konvergiert, ist  $a > 0$  erforderlich.

2. Kinematische Überlegung:



• Abbildung 3.12 •

Anzahl der Teilchen, die im Zeitintervall  $dt$  mit einer  $x$ -Komponente der Geschwindigkeit  $v_x$  aus dem Intervall  $dv_x$  die Wandfläche  $A$  erreichen und dort reflektiert werden:

$$dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z f(\vec{v}) (A v_x dt) ; \quad (3.136)$$

von diesen Teilchen auf  $A$  übertragener Impuls:

$$dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z f(\vec{v}) (A v_x dt) (2 m v_x) . \quad (3.137)$$

Kraft auf  $A$  (Impuls / Zeit), verursacht durch Teilchen mit beliebigem  $v_x > 0$ :

$$F = 2 m A \int_0^{\infty} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z f(\vec{v}) v_x^2 . \quad (3.138)$$

Druck  $p = F / A$ ; mit (3.134) folgt:

$$\begin{aligned}
 p &= m b \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z e^{-a(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} v_x^2 \\
 &= \frac{m b}{3} \int (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) e^{-a(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} d^3 v \\
 &= \frac{4 \pi m b}{3} \int_0^{\infty} v^4 e^{-a v^2} dv .
 \end{aligned} \tag{3.139}$$

Die Integrale (3.135, 139) sind von dem für die Statistische Physik sehr wichtigen Typ

$$I_s(a) = \int_0^{\infty} v^s e^{-a v^2} dv , \tag{3.140}$$

$s = 0, 1, 2, \dots$ . Substitution  $v = \sqrt{t/a}$  führt mit (3.68) auf

$$\begin{aligned}
 I_s(a) &= \frac{1}{2} a^{-(s+1)/2} \int_0^{\infty} t^{(s-1)/2} e^{-t} dt \\
 &= \frac{1}{2} a^{-(s+1)/2} \Gamma\left(\frac{s+1}{2}\right) .
 \end{aligned} \tag{3.141}$$

Wegen  $\Gamma(z+1) = z \Gamma(z)$  folgt

$$\Gamma\left(\frac{s+1}{2}\right) = \frac{s-1}{2} \Gamma\left(\frac{s-1}{2}\right) = \frac{s-1}{2} \cdot \frac{s-3}{2} \Gamma\left(\frac{s-3}{2}\right) = \dots ; \tag{3.142}$$

mit  $\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}$ ,  $\Gamma(1) = 1$  erhält man schließlich

$$\begin{aligned}
 I_0 &= \frac{\sqrt{\pi}}{2} a^{-1/2} , & I_1 &= \frac{1}{2} a^{-1} , \\
 I_2 &= \frac{\sqrt{\pi}}{4} a^{-3/2} , & I_3 &= \frac{1}{2} a^{-2} , \\
 I_4 &= \frac{3\sqrt{\pi}}{8} a^{-5/2} , & I_5 &= a^{-3} , \dots
 \end{aligned} \tag{3.143}$$

Setzt man die Werte für  $I_2$  bzw. für  $I_4$  in (3.135, 139) ein, so ergibt sich

$$b \left(\frac{\pi}{a}\right)^{3/2} = n \tag{3.144}$$

bzw.

$$p = \frac{m b}{2} \left(\frac{\pi}{a}\right)^{3/2} \frac{1}{a} = \frac{m n}{2 a} . \quad (3.145)$$

Für ein ideales Gas gilt aber die Zustandsgleichung (3.120), somit folgt

$$a = \frac{m}{2 k T} . \quad (3.146)$$

Ferner folgt aus (3.144):

$$b = n \left(\frac{a}{\pi}\right)^{3/2} = n \left(\frac{m}{2 \pi k T}\right)^{3/2} . \quad (3.147)$$

Für die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung erhält man schließlich aus (3.134, 146, 137) den Ausdruck:

$$f(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2 \pi k T}\right)^{3/2} e^{-\frac{m v^2}{2 k T}} . \quad (3.148)$$

*Statistische Interpretation* von (3.148). Die Gesamtzahl der Teilchen aus dem Geschwindigkeitsintervall  $d^3 v$  bei  $\vec{v}$  erhält man durch Integration über das Volumen  $V$ :

$$\int_V (f(\vec{v}) d^3 v) d^3 x = V f(\vec{v}) d^3 v = N \left(\frac{m}{2 \pi k T}\right)^{3/2} e^{-\frac{m v^2}{2 k T}} d^3 v . \quad (3.149)$$

Die Wahrscheinlichkeit, ein bestimmtes Teilchen mit dieser Geschwindigkeit zu finden, ist also gleich  $\rho(\vec{v}) d^3 v$  mit

$$\rho(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2 \pi k T}\right)^{3/2} e^{-\frac{m v^2}{2 k T}} ; \quad (3.150)$$

die Normierung ist

$$\int \rho(\vec{v}) d^3 v = 1 . \quad (3.151)$$

Für die Wahrscheinlichkeitsverteilung im Impulsraum erhält man wegen  $\vec{p} = m \vec{v}$  den Ausdruck

$$\rho(\vec{p}) = \left(\frac{1}{2 \pi m k T}\right)^{3/2} e^{-\frac{p^2}{2 m k T}} , \quad (3.152)$$

der ebenfalls auf 1 normiert ist:

$$\int \rho(\vec{p}) d^3 p = 1 . \quad (3.153)$$

Gegeben sei nun ein System aus  $N$  nicht wechselwirkenden Teilchen. Befinden sich diese Teilchen in einem äußeren Kraftfeld mit der potentiellen Energie  $V(\vec{x})$ , so ist wegen

der statistischen Unabhängigkeit von Teilchenort und Teilchenimpuls für die *simultane Orts-Impuls-Wahrscheinlichkeitsverteilung* anzusetzen:

$$\rho(\vec{x}, \vec{p}) = C e^{-\frac{\vec{p}^2/2m + V(\vec{x})}{kT}}; \quad (3.154)$$

vgl. (3.127, 152).  $\rho(\vec{x}, \vec{p}) d^3x d^3p$  ist die Wahrscheinlichkeit dafür, ein bestimmtes der insgesamt  $N$  Teilchen im Ortsintervall  $d^3x$  bei  $\vec{x}$  und im Impulsintervall  $d^3p$  bei  $\vec{p}$  zu finden. Die Konstante  $C$  ist so zu wählen, dass wiederum gilt:

$$\int \rho(\vec{x}, \vec{p}) d^3x d^3p = 1. \quad (3.155)$$

*Verallgemeinerung.* Die einzelnen Teilchen des Systems mögen innere Freiheitsgrade haben. Es handele sich z. B. um mehratomige Moleküle mit Freiheitsgraden der Vibration und der Rotation. Allgemein sei jedes Teilchen durch  $f$  generalisierte Koordinaten  $(q_1, q_2, \dots, q_f) = q$  beschrieben; die konjugierten Impulse seien  $(p_1, p_2, \dots, p_f) = p$ . Dann ist der Zustand eines derartigen Teilchens durch einen Punkt  $(q, p)$  des  $2f$ -dimensionalen  $\mu$ -Raumes ( $\mu$  wie Molekül) gegeben. Sei  $h(q, p)$  die Hamilton-Funktion dieses Teilchens, dann ist in Verallgemeinerung von (3.154, 155) für die Wahrscheinlichkeitsverteilung über den  $\mu$ -Raum anzusetzen:

$$\rho(q, p) = \frac{e^{-\frac{h(q,p)}{kT}}}{\int e^{-\frac{h(q',p')}{kT}} dq' dp'} \quad (3.156)$$

Diese Funktion wird als **Maxwell-Boltzmann-Verteilung** bezeichnet.

Betrachte nun das gesamte  $N$ -Teilchensystem:  $(q^{(i)}, p^{(i)})$  sei der Zustand des  $i$ -ten Teilchens,  $i = 1, \dots, N$ . Dann wird das Gesamtsystem durch den Punkt  $(q^{(1)}, p^{(1)}, \dots, q^{(N)}, p^{(N)}) = (q, p)$  des  $2Nf$ -dimensionalen  $\Gamma$ -Raumes ( $\Gamma$  wie Gas) beschrieben. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung auf dem  $\Gamma$ -Raum ist dann wegen der statistischen Unabhängigkeit der einzelnen Teilchen als Produkt der  $\mu$ -Raum-Verteilungen für diese Teilchen anzusetzen:

$$\rho(q, p) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{H(q,p)}{kT}} \quad (3.157)$$

mit der Hamilton-Funktion des Gesamtsystems

$$H(q, p) = \sum_{i=1}^N h(q^{(i)}, p^{(i)}) \quad (3.158)$$

und dem Zustandintegral

$$Z = \int e^{-\frac{H(q', p')}{kT}} dq' dp' . \quad (3.159)$$

Es ist naheliegend, die Verteilung (3.157, 159) auf  $N$ -Teilchensysteme *mit* Wechselwirkung zu verallgemeinern, wobei (3.158) um die entsprechenden Wechselwirkungsterme zu erweitern ist. (3.157, 159) ist dann die – herzuleitende – klassische kanonische Wahrscheinlichkeitsverteilung (3.118, 98) •

**Anwendung: Gleichverteilungssatz.** Fester Körper (Kristall) aus  $N$  Atomen der Masse  $m$ . Hamilton-Funktion:

$$H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2m} p_i^2 + V(x_1, \dots, x_{3N}) . \quad (3.160)$$

Sei  $V(0, \dots, 0) = 0$ . *Harmonische Näherung* bei Schwingungen mit kleiner Amplitude (Minimum sei  $V$  bei 0):

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} V_{ij} x_i x_j \quad (3.161)$$

mit

$$V_{ij} = V_{ji} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} (0, \dots, 0) . \quad (3.162)$$

*Diagonalisierung* durch geeignete Wahl (orthogonale Transformation) der  $x_i$  ergibt

$$V = \sum_{i=1}^{3N} \frac{k_i}{2} x_i^2 \quad (3.163)$$

$$\Rightarrow H = \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{1}{2m} p_i^2 + \frac{k_i}{2} x_i^2 \right) ; \quad (3.164)$$

das sind  $3N$  entkoppelte eindimensionale harmonische Oszillatoren.

$H$  ist homogen quadratische Funktion in den  $x_i$  und  $p_i$ . Nach dem *Eulerschen Satz* folgt

$$\sum_{i=1}^{3N} \left( x_i \frac{\partial H}{\partial x_i} + p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \right) = 2H . \quad (3.165)$$

Betrachte den Mittelwert

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_i} \right\rangle = \frac{1}{Z} \int_{-\infty}^{+\infty} dx_1 \dots \int_{-\infty}^{+\infty} dp_{3N} x_i \frac{\partial H}{\partial x_i} e^{-\frac{H(x_1, \dots, p_{3N})}{kT}} \quad (3.166)$$

mit

$$Z = \int_{-\infty}^{+\infty} dx_1 \dots \int_{-\infty}^{+\infty} dp_{3N} e^{-\frac{H(x_1, \dots, p_{3N})}{kT}} . \quad (3.167)$$

Integrationsgrenzen  $x_i \rightarrow \pm \infty$  und harmonische Näherung  $x_i \rightarrow 0$  verträglich wegen des exponentiellen Abfalls des Integranden  $e^{-\frac{H}{kT}}$ . Wegen

$$\frac{\partial H}{\partial x_i} e^{-\frac{H}{kT}} = -kT \frac{\partial}{\partial x_i} e^{-\frac{H}{kT}} \quad (3.168)$$

ist

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} dx_i x_i \frac{\partial H}{\partial x_i} e^{-\frac{H}{kT}} &= -kT \int_{-\infty}^{+\infty} dx_i x_i \frac{\partial}{\partial x_i} e^{-\frac{H}{kT}} \\ &= -kT \left( \underbrace{x_i e^{-\frac{H}{kT}} \Big|_{-\infty}^{+\infty}}_{=0} - \int_{-\infty}^{+\infty} dx_i e^{-\frac{H}{kT}} \right) \\ &= kT \int_{-\infty}^{+\infty} dx_i e^{-\frac{H}{kT}} ; \end{aligned} \quad (3.169)$$

folglich

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_i} \right\rangle = kT , \quad i = 1, 2, \dots, 3N . \quad (3.170)$$

Entsprechend kann man zeigen:

$$\left\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\rangle = kT , \quad i = 1, 2, \dots, 3N . \quad (3.171)$$

Für die (mittlere) Energie erhält man also nach *Dulong-Petit*:

$$\langle H \rangle = 3N kT , \quad (3.172)$$

d. h. jede der  $6N$  kanonischen Variablen  $x_1, \dots, p_{3N}$  liefert (im Mittel) einen Beitrag von

$$\frac{1}{2} \left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_i} \right\rangle = \frac{k_i}{2} \langle x_i^2 \rangle = \frac{1}{2} kT \quad (3.173 \text{ a})$$

bzw.

$$\frac{1}{2} \left\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\rangle = \frac{1}{2m} \langle p_i^2 \rangle = \frac{1}{2} kT , \quad (3.173 \text{ b})$$



$i = 1, 2, \dots, 3N$ , zur (mittleren) Energie des Festkörpers.

*Anmerkung:* Versagen des Dulong-Petitschen Gesetzes bei tiefen Temperaturen: Quantenstatistik (Bose-Einstein-Statistik) erforderlich. Bei sehr hohen Temperaturen ist die Anharmonizität der Gitterschwingungen zu berücksichtigen.

**3. Großkanonische Gesamtheit.** Siehe Beispiel 3 gemäß Abb. 3.3. Fest vorgegeben ist hier nur das Volumen des Systems. Die Wechselwirkung mit der Umgebung legt die Energie nur im Mittel über die Quantenzustände des Systems fest (wie bei der kanonischen Gesamtheit). Hinzu kommt jetzt die Möglichkeit des Teilchenaustausches mit der Umgebung: Teilchenreservoir, chemisches Potenzial  $\mu$ .

*Beispiele:* Gleichgewicht von Gas- und Flüssigkeitsphase einer bestimmten Substanz. Eine wichtige Anwendung liegt auch in der Beschreibung chemischer Reaktionen. Dazu hat man die Theorie auf die Berücksichtigung verschiedener Teilchensorten zu verallgemeinern.

Die Teilchenzahl ist nicht länger als Konstante des Systems zu betrachten. Man kann nur sagen, dass das System mit der Wahrscheinlichkeit  $\rho_i$  aus  $N_i$  Teilchen besteht. Die Mikrozustände  $|i\rangle$  sind jetzt simultane Eigenzustände des Hamilton-Operators  $\mathcal{H}$  zur Energie  $E_i$  und des Teilchenzahlorperators  $\mathcal{N}$  zur Teilchenzahl  $N_i$  – beachte  $[\mathcal{H}, \mathcal{N}] = 0$ :

$$\mathcal{H}|i\rangle = E_i|i\rangle \quad (3.174)$$

bzw.

$$\mathcal{N}|i\rangle = N_i|i\rangle. \quad (3.175)$$

Die Mittelwerte von Energie und Teilchenzahl sind durch den Makrozustand des Systems gegeben (3.8, 9):

$$E = \sum_i \rho_i E_i \quad (3.176)$$

bzw.

$$N = \sum_i \rho_i N_i. \quad (3.177)$$

Die  $\rho_i$ -Verteilung wird wieder so bestimmt, dass die Informationsentropie unter den Nebenbedingungen (3.176, 177) maximal wird, sowie natürlich  $\sum_i \rho_i = 1$ . Die Berechnung erfolgt analog zum mikrokanonischen bzw. kanonischen Ensemble. Man erhält für die Wahrscheinlichkeitsverteilung der großkanonischen Gesamtheit

$$\rho_j = \frac{e^{-\beta E_j - \alpha N_j}}{\sum_i e^{-\beta E_i - \alpha N_i}}, \quad (3.178)$$

wobei  $k\beta$  und  $k\alpha$  die Lagrange-Multiplikatoren der Bedingungen (3.176, 177) sind. Die Summe

$$Z_g = \sum_i e^{-\beta E_i - \alpha N_i} \quad (3.179)$$

wird als *großkanonische Zustandssumme* bezeichnet. Sie hängt von  $\beta$ ,  $\alpha$  und  $V$  ab:

$$Z_g = Z_g(\beta, \alpha, V) . \quad (3.180)$$

Analog zu (3.91) gilt für die Energie des Systems

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_g(\beta, \alpha, V) \quad (3.181)$$

und für die Teilchenzahl des Systems

$$N = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln Z_g(\beta, \alpha, V) . \quad (3.182)$$

Die **Entropie der großkanonischen Gesamtheit** ist in Erweiterung von (3.95) durch

$$S = k(\ln Z_g + \beta E + \alpha N) \quad (3.183)$$

gegeben. Hier ist  $S$  zunächst eine Funktion von  $\beta$ ,  $\alpha$  und  $V$ :

$$S = S(\beta, \alpha, V) . \quad (3.184)$$

Man kann aber bei Bedarf – wie im kanonischen Fall – mit Hilfe von (3.181, 182)  $\beta$ ,  $\alpha$  zugunsten von  $E$ ,  $N$  eliminieren:

$$S = S(E, N, V) . \quad (3.185)$$

Analog zu (3.97) hat man ferner

$$\beta = \frac{1}{k} \frac{\partial S(E, N, V)}{\partial E} \quad (3.186)$$

$$\alpha = \frac{1}{k} \frac{\partial S(E, N, V)}{\partial N} . \quad (3.187)$$

Der Übergang

$$\Omega(\beta, \alpha, V) = -\ln Z_g(\beta, \alpha, V) \rightarrow -\frac{1}{k} S(E, N, V) .$$

entspricht einer doppelten Legendre-Transformation.

Der Lagrange-Parameter  $\beta$  ist gemäß (3.98) mit der Temperatur verknüpft. Entsprechend hängt der Lagrange-Parameter  $\alpha$  eng mit dem chemischen Potential (und der Temperatur) zusammen:

$$\alpha = -\frac{\mu}{kT}, \quad (3.188)$$

wo  $k$  wieder die Boltzmann-Konstante ist. Der Zusammenhang (3.188) wird später bei der Verknüpfung von Statistischer Mechanik und Thermodynamik bewiesen.

Der **statistische Operator der großkanonischen Gesamtheit** ist

$$\rho = \frac{e^{-\beta\mathcal{H} - \alpha\mathcal{N}}}{\text{Spur}(e^{-\beta\mathcal{H} - \alpha\mathcal{N}})}. \quad (3.189)$$

Er erfüllt die drei Forderungen (2.54) und die Gleichgewichtsbedingung (2.83). Seine Eigenwerte sind die Besetzungszahlen  $\rho_i$  in (3.178); seine Eigenvektoren sind die  $\mathcal{H}$ ,  $\mathcal{N}$ -Eigenzustände  $|i\rangle$  in (3.174, 175). Es ist  $[\rho, \mathcal{H}] = [\mathcal{H}, \mathcal{N}] = [\mathcal{N}, \rho] = 0$ .

Im **klassischen Fall** arbeitet man nicht mit einer Verteilungsfunktion  $\rho(q, p)$ , sondern mit unendlich vielen Verteilungsfunktionen  $\rho_n(q_1, \dots, p_{3N})$  entsprechend den Teilchenzahlen  $n = 0, 1, 2, \dots$ , die im System möglich sind. Das Scharmittel ist dann nicht ein einziges Phasenraumintegral, sondern besteht aus einer  $\sum_{n=0}^{\infty}$ -Summe über  $\mathbb{R}^{6N}$ -Integrale. Wir gehen hier nicht näher darauf ein.

**Fugazitätentwicklung** der großkanonischen Zustandssumme. Wegen  $N_i = 0, 1, 2, \dots, n, \dots$  schreibt man (3.179) wie folgt um:

$$Z_g = \sum_{n=0}^{\infty} \left( \sum_j e^{-\beta E_{j,n}} \right) e^{-\alpha n}; \quad (3.190)$$

dabei sind  $E_{j,n}$  die zum  $n$ -Teilchensystem gehörigen Energieniveaus. Bei Einführung der *Fugazität*

$$\zeta = e^{-\alpha} \quad (3.191)$$

erhält man die folgende Potenzreihenentwicklung:

$$Z_g = \sum_{n=0}^{\infty} Z_k(n) \zeta^n, \quad (3.192)$$

wo

$$Z_k(n) = \sum_j e^{-\beta E_{j,n}} \quad (3.193)$$

die kanonische Zustandssumme des  $n$ -Teilchensystems ist. Für  $\zeta = e^{\mu/kT} \ll 1$  genügt es, sich in (3.192) auf wenige Summanden niedriger Ordnung zu beschränken. Diese Methode wird bedeutsam sein für die Analyse idealer Quantengase; siehe unten.

Zum Abschluss des Kapitels zwei *Anmerkungen*:

1. Die Entropiefunktion  $S(E, N, V)$  wurde in (3.59) für die mikrokanonische Gesamtheit, in (3.95) für die kanonische Gesamtheit, in (3.183) für die großkanonische Gesamtheit berechnet. Diese drei Grundfunktionen sind im Allgemeinen verschieden voneinander! Im *thermodynamischen Limes*:  $E \rightarrow \infty$ ,  $N \rightarrow \infty$ ,  $V \rightarrow \infty$  so, dass die Verhältnisse dieser Variablen konstant bleiben, gehen die drei obigen  $S(E, N, V)$ -Funktionen jedoch ineinander über.

2. Das vorstehend beschriebene Verfahren zur Konstruktion der  $\rho_i$ -Verteilung, damit des statistischen Operators  $\rho$  (bzw. der klassischen Verteilungsfunktion), für die drei wichtigen Spezialfälle des mikrokanonischen, kanonischen, großkanonischen Ensembles lässt sich auf andere Gleichgewichtssituationen übertragen. Das *allgemeine Schema* zur Konstruktion von  $\rho$ ,  $Z$ ,  $S$ , ... bei beliebig vielen weiteren Nebenbedingungen sowie weitere Beispiele mechanischer und elektromagnetischer Natur finden sich z. B. in Brenig (1983), Kap. 6.4, 9, 12, 13.

## 4 Thermodynamik des Gleichgewichts

Im **thermischen Gleichgewicht** nehmen die makroskopischen Observablen  $A_r$  des betrachteten physikalischen Systems zeitlich konstante Werte  $a_r$  an – bis auf spontane Fluktuationen (durch Austausch mit einem entsprechenden Reservoir; oder sie werden von vornherein auf konstante Werte gesetzt). Diese Gleichgewichtswerte charakterisieren den Makrozustand des Systems; man bezeichnet sie als *Zustandsvariablen*, *Zustandsgrößen*.  $r = 1, 2, \dots, s$ ; dabei ist  $s$  die Anzahl von Zustandsvariablen, die in einer bestimmten experimentellen Situation für eine vollständige Zustandsbeschreibung erforderlich sind. In der Regel handelt es sich dabei um eine Zahl, die verschwindend klein ist (Größenordnung  $10^1$ ) gegen die Anzahl der Freiheitsgrade des Systems (Größenordnung  $10^{23}$ ).

*Beispiel:* Energie  $\mathcal{H}$ , Teilchenzahl  $\mathcal{N}$ , Volumen  $\mathcal{V}$  mit den Gleichgewichtswerten  $E$ ,  $N$  bzw.  $V$ , also  $s = 3$ . Das Volumen wird zumeist durch Wände auf den Wert  $V$  festgesetzt; dieser kann sich aber prinzipiell auch durch Austausch mit einem Reservoir als Gleichgewichtswert einpendeln.

Die Zustandsgrößen des Beispiels sind *extensive* Variablen. Sie sind „Menge“ des Systems proportional. Im Unterschied dazu gibt es *intensive* Variablen, die von der „Menge“ des Systems unabhängig sind, z. B. Temperatur, Druck, ... Es ist immer möglich, zur Beschreibung des Makrozustandes einen Satz von extensiven Größen zu wählen – diese Eigenschaft wird von den  $a_r$  im Folgenden vorausgesetzt.

Die Gleichgewichtswerte  $a_r$  werden in der statistischen Mechanik als Mittelwerte über eine statistische Gesamtheit makroskopisch äquivalenter Systeme berechnet. Die statistische Gesamtheit wird durch einen statistischen Operator  $\rho$  (bzw. durch eine Verteilungsfunktion  $\rho(q, p)$ ) charakterisiert.  $\rho$  beschreibt die Verteilung der Systeme der Gesamtheit auf die mit dem Makrozustand verträglichen Mikrozustände. Es gilt:

$$a_r = \langle A_r \rangle = \text{Spur} (\rho A_r), \quad r = 1, 2, \dots, s, \quad (4.1)$$

im Falle des Austausches; daneben gibt es  $A_r$ , die durch „hemmende Wände“ bei einem festen Wert  $a_r$  gehalten werden. Wir stellen uns im Folgenden vor, dass sich *alle*  $A_r$  durch Austausch auf die gemäß (4.1) zu berechnenden  $a_r$ -Werte einpendeln.

In Kap. 3 wurde der statistische Operator für verschiedene physikalische Gleichgewichtssituationen abgeleitet, z. B. abgeschlossenes System, System in thermischem Kontakt mit einem Wärmebad usw. Dabei wurde der folgende Weg eingeschlagen:

Zu beliebigem  $\rho$  gibt es – als quantitatives Maß des Nichtwissens über die durch  $\rho$

beschriebene statistische Gesamtheit – die Informationsentropie

$$S' = -k \text{Spur} (\rho \ln \rho) = -k \langle \ln \rho \rangle . \quad (4.2)$$

Nach dem **Prinzip der geringsten Voreingenommenheit** ist  $\rho$  so zu wählen, dass  $S'$  maximal wird – unter den Nebenbedingungen (4.1). Der zu maximalem  $S'$  gehörige *statistische Operator* ist

$$\rho = e^{\Omega - \sum_{r=1}^s \lambda_r A_r} . \quad (4.3)$$

Die Normierungsbedingung  $\text{Spur} \rho = 1$  legt  $\Omega$  fest:

$$\Omega = -\ln Z \quad (4.4)$$

mit der *Zustandssumme*

$$Z = \text{Spur} \left( e^{-\sum_r \lambda_r A_r} \right) . \quad (4.5)$$

Die  $\lambda_r$  sind die Lagrange-Parameter der Bedingungen (4.1);  $\Omega$  hängt von diesen Größen ab:

$$\Omega = \Omega(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_s) . \quad (4.6)$$

Den Maximalwert von  $S'$  bezeichnet man als (thermodynamische) *Entropie*  $S$  des Systems:

$$S = \text{Max } S' \text{ unter den Bedingungen (4.1)} . \quad (4.7)$$

Mit (4.2, 7) erhält man für die Entropie

$$\begin{aligned} S &= -k \text{Spur} \left( \rho \left( \Omega - \sum_r \lambda_r A_r \right) \right) \\ &= -k \left( \Omega \underbrace{\text{Spur} \rho}_{=1} - \sum_r \lambda_r \underbrace{\text{Spur} (\rho A_r)}_{=a_r} \right) \\ &= -k \left( \Omega - \sum_r \lambda_r a_r \right) \\ &= k \left( \ln Z + \sum_r \lambda_r a_r \right) . \end{aligned} \quad (4.8)$$

Die *Lagrange-Parameter*  $\lambda_r$  lassen sich – unter Benutzung der Bedingungen (4.1) – durch

die Zustandsvariablen  $a_r$  ausdrücken:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \Omega}{\partial \lambda_r} &= -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \lambda_r} \\
 &= \frac{1}{Z} \text{Spur} \left( A_r e^{-\sum_{r'} \lambda_{r'} A_{r'}} \right) \\
 &= \text{Spur} \left( A_r \underbrace{e^{-\sum_{r'} \lambda_{r'} A_{r'}}}_{= \rho} \right) \\
 &= a_r, \quad r = 1, 2, \dots, s;
 \end{aligned} \tag{4.9}$$

daraus folgt:

$$\lambda_r = \lambda_r(a_1, a_2, \dots, a_s). \tag{4.10}$$

Durch Einsetzen von (4.10) in (4.8) erhält man die Entropie als Funktion der Zustandsgrößen  $a_r$ :

$$S = S(a_1, a_2, \dots, a_s). \tag{4.11}$$

Die *Zustandsfunktion* (4.11) enthält die gesamte Information über das betrachtete System: Sie legt die Lagrange-Parameter  $\lambda_r$  fest, folglich gemäß (4.6) die Größe  $\Omega$  und somit den statistischen Operator (4.3). Aus (4.8) folgt nämlich einerseits

$$dS = -k d\Omega + k \sum_r \lambda_r da_r + k \sum_r a_r d\lambda_r; \tag{4.12}$$

mit

$$d\Omega = \sum_r \frac{\partial \Omega}{\partial \lambda_r} d\lambda_r \tag{4.13}$$

erhält man

$$\begin{aligned}
 dS &= -k \sum_r \underbrace{\left( \frac{\partial \Omega}{\partial \lambda_r} - a_r \right)}_{= 0} d\lambda_r + k \sum_r \lambda_r da_r \\
 &= k \sum_r \lambda_r da_r.
 \end{aligned} \tag{4.14}$$

Andererseits ist nach (4.11)

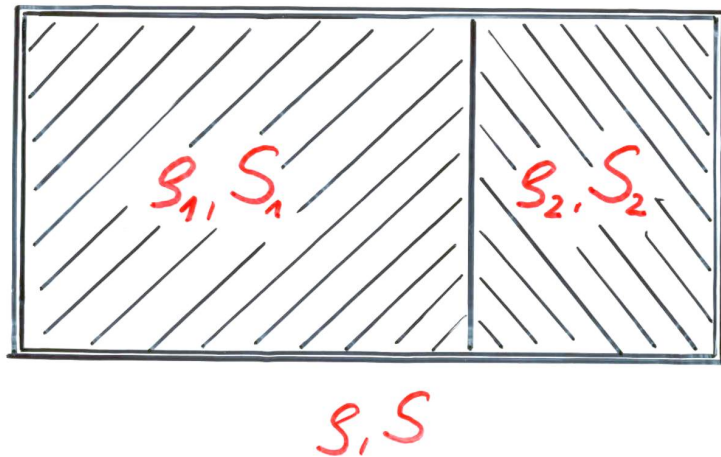
$$dS = \sum_r \frac{\partial S}{\partial a_r} da_r; \tag{4.15}$$

somit folgt schließlich

$$\lambda_r = \frac{1}{k} \frac{\partial S}{\partial a_r}, \tag{4.16}$$

woraus man  $\Omega$  und  $\rho$  berechnen kann. Im Gleichgewicht ist – mit den  $a_r$  – auch  $S$  zeitlich konstant – bis auf spontane Fluktuationen – und somit als *Zustandsgröße* des Systems zu betrachten.

Die Entropie ist eine *extensive Größe*. Betrachte ein makroskopisches System mit dem statistischen Operator  $\rho$  und der Entropie  $S$ . Zerlege das System in Gedanken in zwei Teilsysteme mit den statistischen Operatoren  $\rho_1, \rho_2$ , sowie den Entropien  $S_1, S_2$ :



• Abbildung 4.1 •

Die Wechselwirkung zwischen den beiden Teilsystemen spielt sich nur in der Trennfläche ab und ist gegen die Energie des Gesamtsystems verschwindend klein. Daher sind die beiden Teilsysteme als statistisch unabhängig anzusehen:

$$\rho = \rho_1 \rho_2 . \quad (4.17)$$

Daraus folgt für die Entropie:

$$S = -k \sum_{i,j} \langle i, j | \rho_1 \rho_2 \ln (\rho_1 \rho_2) | i, j \rangle . \quad (4.18)$$

Hier bilden die Zustände  $|i\rangle$  ein VONS im Teilsystem 1, die Zustände  $|j\rangle$  ein VONS im



Teilsystem 2 und die Zustände  $|i, j\rangle$  ein VONS im Gesamtsystem. Man erhält

$$\begin{aligned}
 S &= -k \sum_i \langle i | \rho_1 \ln \rho_1 | i \rangle \underbrace{\sum_j \langle j | \rho_2 | j \rangle}_{=1} \\
 &\quad - k \sum_j \langle j | \rho_2 \ln \rho_2 | j \rangle \underbrace{\sum_i \langle i | \rho_1 | i \rangle}_{=1}
 \end{aligned} \tag{4.19}$$

$$S = S_1 + S_2 . \tag{4.20}$$

$\Rightarrow$  Die Entropie des Gesamtsystems setzt sich also additiv aus den Entropien der Teilsysteme zusammen.

Auch die Lagrange-Parameter  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_s$  sind Zustandsvariablen des Systems. Sie bieten eine zu den Zustandsgrößen  $a_1, a_2, \dots, a_s$  alternative Beschreibungsmöglichkeit des Makrozustandes. Der Zusammenhang zwischen den beiden Variablensätzen ist durch die *Zustandsgleichungen* (4.9, 16) gegeben. Die Zustandsfunktion  $\Omega(\lambda_1, \dots, \lambda_s)$  enthält wie  $S(a_1, \dots, a_s)$  die gesamte Information über das System.

Weitere Beschreibungsmöglichkeiten für den Makrozustand sind „gemischte“ Darstellungen aus  $a$ - und  $\lambda$ -Variablen (insgesamt  $s$  Variablen). Zu jeder derartigen Variablenwahl gibt es eine Zustandsfunktion, welche die gesamte Information über das System enthält. Die verschiedenen Zustandsfunktionen werden *thermodynamische Potenziale* genannt. Sie sind durch Legendre-Transformationen miteinander verknüpft; siehe unten.

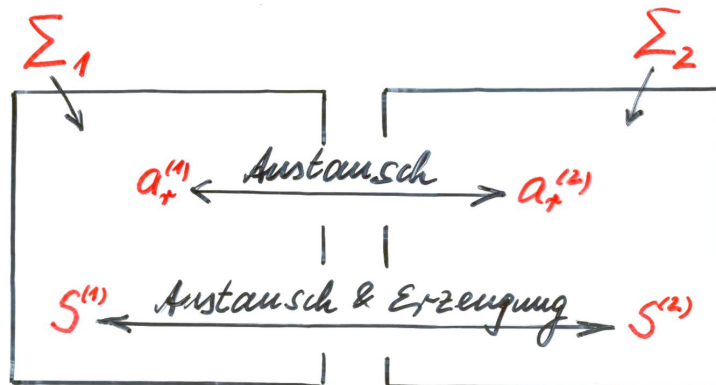
Im Unterschied zu den extensiven Größen  $a_r$  sind die  $\lambda_r$  *intensive Größen*. Sie haben die physikalische Bedeutung von „Kontaktvariablen“. Betrachte zwei gleichartige Systeme  $\Sigma_1$  und  $\Sigma_2$ , die beide durch denselben Variablensatz  $\{a_1, \dots, a_s\}$  und dieselbe Entropiefunktion  $S(a_1, \dots, a_s)$  beschrieben werden. Die beiden Systeme mögen sich in den Zuständen  $\{a_1^{(1)}, \dots, a_s^{(1)}\}$  bzw.  $\{a_1^{(2)}, \dots, a_s^{(2)}\}$  befinden und die Entropien  $S^{(1)} = S(a_1^{(1)}, \dots, a_s^{(1)})$  bzw.  $S^{(2)} = S(a_1^{(2)}, \dots, a_s^{(2)})$  besitzen.  $\Sigma_1$  und  $\Sigma_2$  werden als ein Gesamtsystem  $\Sigma$  betrachtet mit

$$a_r = a_r^{(1)} + a_r^{(2)} , \quad r = 1, \dots, s , \tag{4.21}$$

bzw.

$$S = S^{(1)} + S^{(2)} . \tag{4.22}$$

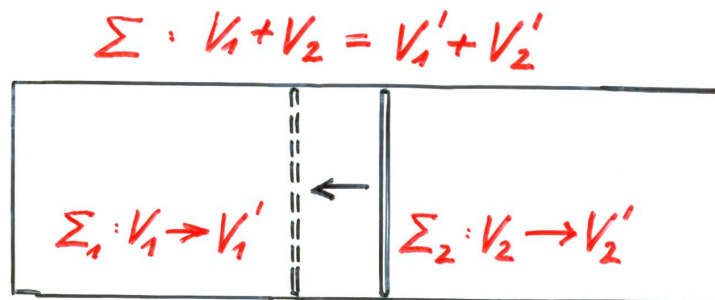
$\Sigma_1$  und  $\Sigma_2$  mögen nun in Wechselwirkung miteinander treten. Das Gesamtsystem  $\Sigma$  befindet sich dann zunächst im Allgemeinen nicht im Gleichgewicht. Die Einstellung des Gleichgewichts erfolgt durch *Austausch* der Größen  $a_r$ :



• Abbildung 4.2 •

Die  $a_r^{(i)}$  ändern dabei i. a. ihren Wert – jedoch so, dass ihre Summe gemäß (4.20) erhalten bleibt, falls man für die Größe  $a_r$  außer der Additivität ihre Erhaltung fordert (was im Folgenden geschieht).

*Beispiel:* Energie, Teilchenzahl, Volumen (siehe Skizze):



• Abbildung 4.3 •

Das *Gleichgewicht* ist im Sinne von Kap. 3 dadurch gekennzeichnet, dass die Entropie (4.22) von  $\Sigma$  maximal wird unter den Nebenbedingungen (4.21):

$$S = \underset{a_r^{(1)} + a_r^{(2)} = a_r}{\text{Max}} (S^{(1)} + S^{(2)}) . \quad (4.23)$$

Diese Extremalbedingung entspricht dem „Variationsprinzip“

$$\delta \left\{ S(a_1^{(1)}, \dots, a_s^{(1)}) + S(a_1^{(2)}, \dots, a_s^{(2)}) - k \sum_r \eta_r (a_r^{(1)} + a_r^{(2)} - a_r) \right\} = 0 \quad (4.24)$$

mit unabhängiger Variation der Variablen  $a_r^{(i)}$  und der Lagrangeschen Multiplikatoren  $\eta_r$ . Es folgt

$$\frac{\partial}{\partial a_r^{(1)}} \{ \dots \} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial S^{(1)}}{\partial a_r^{(1)}} - k \eta_r = 0 \quad (4.25)$$

$$\frac{\partial}{\partial a_r^{(2)}} \{ \dots \} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial S^{(2)}}{\partial a_r^{(2)}} - k \eta_r = 0 \quad (4.26)$$

$$\frac{\partial}{\partial \eta_r} \{ \dots \} = 0 \quad \Rightarrow \quad a_r^{(1)} + a_r^{(2)} - a_r = 0 . \quad (4.27)$$

(4.27) ist identisch mit (4.21). Die  $2s$  neuen Gleichgewichtswerte  $a_r^{(1)}$  und  $a_r^{(2)}$  sowie die Lagrange-Parameter  $\eta_r$  können aus den  $3s$  Gln. (4.25, 26, 27) bestimmt werden.

Aus (4.25, 26) folgt

$$\frac{1}{k} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial a_r^{(1)}} = \frac{1}{k} \frac{\partial S^{(2)}}{\partial a_r^{(2)}} = \eta_r ; \quad (4.28)$$

mit (4.16) erhält man

$$\lambda_r^{(1)} = \lambda_r^{(2)} = \eta_r . \quad (4.29)$$

Das Gleichgewicht zwischen  $\Sigma_1$  und  $\Sigma_2$  ist also dadurch gekennzeichnet, dass die Teilsysteme gleiche Werte der Zustandsvariablen  $\lambda_r$  annehmen, was vor der Kontaktierung der Systeme natürlich nicht der Fall zu sein brauchte: daher die Bezeichnung *Kontaktvariablen*.

Der Austausch bezüglich der Variablen  $a_r$  kann durch eine geeignete Vorrichtung „gehemmt“ werden. Z. B. kann der Volumenaustausch durch Blockierung der beweglichen Trennwand verhindert werden; entsprechend können Energie- und Teilchenaustausch durch geeignete hemmende „Wände“ verhindert werden. Sind also einige der  $a_r$  gehemmt, so stellt sich nur ein *partielles Gleichgewicht* ein, und zwar bezüglich der enthemmten  $a_r$ : nur für die dazu gehörigen Kontaktvariablen tritt Angleichung ein, für die anderen nicht.

Bei der *Einstellung des Gleichgewichtes* in  $\Sigma$  nimmt die Entropie  $S = S^{(1)} + S^{(2)}$  i. a. zu. Zumindest kann  $S$  nach (4.23) nicht abnehmen. Denn entweder ist  $S^{(1)} + S^{(2)}$  bereits vor der Kontaktierung von  $\Sigma_1$  und  $\Sigma_2$  maximal, dann ändert sich  $S$  durch die Wechselwirkung nicht; oder aber  $S^{(1)} + S^{(2)}$  ist noch nicht maximal, dann werden die (nicht-gehemmten) Größen  $a_r$  so lange ausgetauscht, bis  $S$  seinen größten Wert erreicht hat unter den Bedingungen (4.21). Bei diesem Austauschprozess kann die Entropie in dem einen oder anderen der Teilsysteme, d. h.  $S^{(1)}$  in  $\Sigma_1$  oder  $S^{(2)}$  in  $\Sigma_2$ , durchaus auch abnehmen – aber nicht ihre das Gesamtsystem betreffende Summe. In  $\Sigma$  gilt also für  $S$  ein „halber“ Erhaltungssatz:

$$\Delta S \geq 0 . \quad (4.30)$$

Entropie wird i. a. zwischen  $\Sigma_1$  und  $\Sigma_2$  nicht nur *ausgetauscht*, sondern in  $\Sigma$  auch *erzeugt* – niemals *vernichtet*. (4.30) lässt sich auf die Zusammenführung von beliebig vielen Teilsystemen verallgemeinern. Schließlich kann man sich alle thermodynamischen Prozesse in einem abgeschlossenen System als Ausgleichsvorgänge der obigen Art zwischen den Teilen des Systems vorstellen. Auf diese Weise gelangt man zum **2. Hauptsatz der Thermodynamik**:

|| Die Entropie in einem *abgeschlossenen* System kann nicht abnehmen. ||

Die Entropie in einem abgeschlossenen System kann also höchstens konstant bleiben oder aber zunehmen:

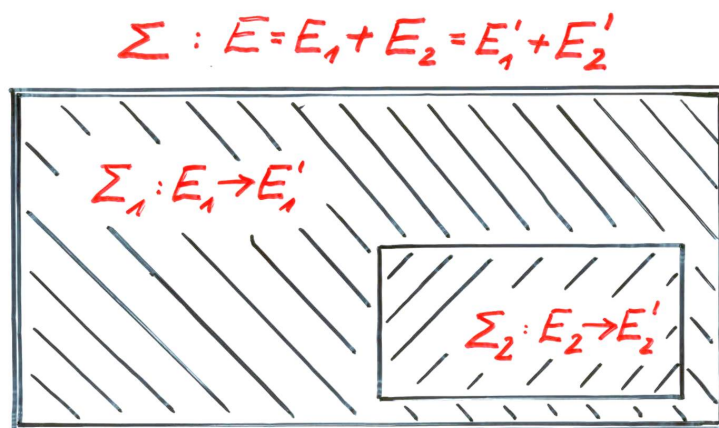
1. Übergänge mit

$$\Delta S > 0 \quad (4.31)$$

im abgeschlossenen System sind nach dem 2. Hauptsatz *irreversibel*. Ohne äußeren Eingriff sind diese Prozesse nicht umkehrbar. Die Umkehrung würde  $\Delta S < 0$  erfordern, was von allein nicht möglich ist. Eine solche Umkehr entspräche einer spontanen Rückkehr aus dem Gleichgewichtszustand in den anfänglichen Nichtgleichgewichtszustand, was in der Natur nicht beobachtet wird. Die Ausdrücke „ohne äußeren Einfluss“, „nicht von allein“ und „spontan“ umschreiben die für (4.30) wesentliche Voraussetzung der Abgeschlossenheit des Systems. Durch Einwirkung von außen und damit Zerstörung der Abgeschlossenheit kann der Anfangszustand prinzipiell wieder hergestellt werden.

**Beispiel: Energieaustausch durch thermischen Kontakt**, d. h. Wärmeaustausch:

$$E = E_1 + E_2 = E'_1 + E'_2 . \quad (4.32)$$



## • Abbildung 4.4 •

Der Endzustand ist durch Angleichung der anfangs i. a. verschiedenen Werte der Kontaktvariablen  $\beta$  gekennzeichnet:

$$\beta_1 \neq \beta_2 \quad \longrightarrow \quad \beta'_1 = \beta'_2 = \beta' ; \quad (4.33)$$

das bedeutet im Hinblick auf (3.98) Temperaturangleichung. Es lässt sich ausrechnen, um wieviel die Entropie bei diesem Prozess zunimmt:

Nach (3.97) bewirkt eine Energieänderung  $dE$  bei fester Teilchenzahl und festem Volumen eine Entropieänderung  $dS$ :

$$dS = k \beta dE . \quad (4.34)$$

Experimentell findet man (u. U.)

$$dE = C dT \quad \Rightarrow \quad dE = -C \frac{d\beta}{k \beta^2} , \quad (4.35)$$

$C$  = Wärmekapazität; aus (4.34, 35) folgt

$$dS = -C \frac{d\beta}{\beta} . \quad (4.36)$$

Auf Grund der Energieerhaltung (4.32) gewinnt man für den Gleichgewichtswert  $\beta' = 1/kT'$  der Kontaktvariablen die Gleichung

$$\int_{\beta_1}^{\beta'} \frac{dE_1}{d\beta} d\beta + \int_{\beta_2}^{\beta'} \frac{dE_2}{d\beta} d\beta = 0 ; \quad (4.37)$$

daraus ergibt sich schließlich mit (4.35):

$$\frac{C_1 + C_2}{\beta'} = \frac{C_1}{\beta_1} + \frac{C_2}{\beta_2} , \quad (4.38)$$

was einer Mischungstemperatur von  $T' = (C_1 T_1 + C_2 T_2) / (C_1 + C_2)$  entspricht.

Die Entropieänderung in  $\Sigma$  ist

$$\Delta S = \int_{\beta_1}^{\beta'} \frac{dS_1}{d\beta} d\beta + \int_{\beta_2}^{\beta'} \frac{dS_2}{d\beta} d\beta ; \quad (4.39)$$

daraus folgt mit (4.36):

$$\Delta S = C_1 \ln \frac{\beta_1}{\beta'} + C_2 \ln \frac{\beta_2}{\beta'}. \quad (4.40)$$

Nimmt man zur Vereinfachung  $C_1 = C_2 = C$  an, so erhält man aus (4.38, 40) das Resultat:

$$\Delta S = C \ln \frac{(\beta_1 + \beta_2)^2}{4\beta_1\beta_2} \geq 0, \quad (4.41)$$

d. h.  $\Delta S = C \ln (T_1 + T_2)^2 / 4T_1 T_2 \geq 0$ . Die Entropie in dem abgeschlossenen System  $\Sigma$  nimmt also nicht ab.  $\Delta S = 0$  genau dann, wenn  $\beta_1 = \beta_2$ , wenn sich also die Teilsysteme  $\Sigma_1$  und  $\Sigma_2$  bei  $T_1 = T_2$  von vornherein im Gleichgewicht befinden. Ist  $\beta_1 \neq \beta_2$ , d. h.  $T_1 \neq T_2$ , so vollzieht sich unter Entropieerzeugung ein irreduzibler Übergang ins Gleichgewicht. Die Wiederherstellung des Anfangszustandes ist nur durch äußeren Eingriff möglich; sie erfolgt grundsätzlich nicht „von allein“ •

2. Übergänge mit

$$\Delta S = 0 \quad (4.42)$$

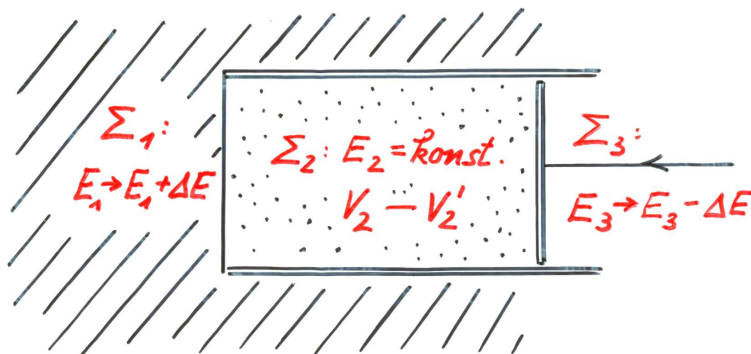
im abgeschlossenen System sind prinzipiell *reversibel*, d. h. umkehrbar. Für den umgekehrten Prozess gilt ja ebenfalls  $\Delta S = 0$ , was im Einklang mit dem 2. Hauptsatz steht. Reversible Prozesse sind nur möglich, wenn das System dabei ständig (praktisch) im Gleichgewicht bleibt; anderenfalls treten irreversible Vorgänge von der in Punkt 1 diskutierten Art auf. Eine Prozessführung durch eine Folge von (Fast-) Gleichgewichtszuständen nennt man *quasistatisch*, weil sie unendlich langsam (sehr langsam im Vergleich zur Einstellzeit des Gleichgewichtes) abgewickelt werden muss. Ein reversibler Prozess ist also nur quasistatisch zu realisieren. Die Umkehrung gilt nicht: Auch ein irreversibler, d. h.  $S$ -erzeugender Prozess kann quasistatisch realisiert werden. Bei irreversiblen Prozessen wird Entropie erzeugt und ausgetauscht, bei reversiblen Prozessen wird Entropie nur ausgetauscht.

**Beispiel: Isoenergetische Kompression eines idealen Gases.**

$\Sigma_1$ : Wärmereservoir, quasistatische Energiezufuhr  $\Delta E$  (Wärme);

$\Sigma_2$ : ideales Gas;

$\Sigma_3$ : Arbeitsreservoir, quasistatische Energieentnahme  $-\Delta E$  (Arbeit).



• Abbildung 4.5 •

$\Sigma_2$  ist während des Prozesses sowohl mit  $\Sigma_1$  als auch mit  $\Sigma_3$  ständig im Gleichgewicht.  $\Sigma_1, \Sigma_2, \Sigma_3$  werden als *ein* abgeschlossenes System betrachtet. In diesem System ist die gesamte Entropieänderung gleich null. Dagegen nimmt die Entropie in  $\Sigma_2$  um

$$\Delta S^{(2)} = Nk \ln V_2' / V_2 < 0 \quad (4.43)$$

ab, während sie in  $\Sigma_1$  um den gleichen Betrag zunimmt ( $S$ -Austausch) und in  $\Sigma_3$  unter geeigneten Bedingungen (keine Reibung) konstant bleibt.

*Begründung* für (4.43): Für  $dE = dN = 0$  gilt

$$dS = \frac{\partial S(E, N, V)}{\partial V} dV. \quad (4.44)$$

In der Thermodynamik zeigt man (siehe unten):

$$\frac{\partial S(E, N, V)}{\partial V} = \frac{p}{T}. \quad (4.45)$$

Für das ideale Gas hat man die *thermische Zustandsgleichung*

$$pV = NkT. \quad (4.46)$$

Folglich ist die isoenergetische Entropieänderung des idealen Gases bei Kompression gegeben durch

$$dS = Nk dV / V, \quad (4.47)$$

woraus durch Integration (4.43) folgt •

**Standardvariablen.** Im Folgenden Beschränkung auf die extensiven Zustandsvariablen  $a_1 = E$  (Energie),  $a_2 = V$  (Volumen) und  $a_3 = N$  (Teilchenzahl), sowie die Entropie

$$S = S(E, V, N). \quad (4.48)$$

Die entsprechenden intensiven Kontaktvariablen sind nach (4.16):

$$\begin{aligned}\lambda_1 &= \frac{\partial S(E, V, N)}{k \partial E} = \beta(E, V, N) \\ \lambda_2 &= \frac{\partial S(E, V, N)}{k \partial V} = \gamma(E, V, N) \\ \lambda_3 &= \frac{\partial S(E, V, N)}{k \partial N} = \alpha(E, V, N) .\end{aligned}\tag{4.49}$$

Differentielle  $E$ ,  $V$ ,  $N$ -Änderungen führen also zu einer differentiellen  $S$ -Änderung

$$dS = k(\beta dE + \gamma dV + \alpha dN) .\tag{4.50}$$

*Beispiel* für eine von Energie, Volumen und Teilchenzahl abhängige Entropiefunktion  $S(E, V, N)$  in (3.80), d. h. für den klassischen Grenzfall des idealen Gases.

Die Theorie kann leicht auf Systeme aus  $n$  verschiedenen Teilchensorten erweitert werden. Seien  $N_1, N_2, \dots, N_n$  die Teilchenzahlen, dann gilt für die Entropiefunktion:

$$S = S(E, V, N_1, \dots, N_n) .\tag{4.51}$$

Zu jeder Teilchensorte gibt es eine eigene Kontaktvariable

$$\alpha_i = \frac{1}{k} \frac{\partial S(E, V, N_1, \dots, N_n)}{\partial N_i} ,\tag{4.52}$$

$i = 1, \dots, n$ . Für die differentielle Entropieänderung erhält man in diesem allgemeinen Fall:

$$dS = k \left( \beta dE + \gamma dV + \sum_{i=1}^n \alpha_i dN_i \right) .\tag{4.53}$$

Im Folgenden kehren wir wieder zu  $N$  zurück, wobei das zweierlei bedeuten kann: entweder liegt nur eine Teilchensorte vor, oder  $N$  steht als Abkürzung für  $N_1, \dots, N_n$ .

Für viele Fragestellungen – z. B. für die experimentelle (messtechnische) Definition der Kontaktvariablen – ist es vorteilhaft, (4.48) nach der Energie als abhängiger Variable aufzulösen und die Entropie als unabhängige Variable zu betrachten:

$$E = E(S, V, N) .\tag{4.54}$$

Für die Energie gilt – im Unterschied zur Entropie – ein „ganzer“ Erhaltungssatz, eben der **Energiesatz**:

|| Die Energie eines *abgeschlossenen* Systems ändert sich nicht:  $\Delta E = 0$ . ||



Diese Aussage wird im vorliegenden Zusammenhang als **1. Hauptsatz der Thermodynamik** bezeichnet.

Im Allgemeinen ist das betrachtete System *nicht abgeschlossen*, sondern in Wechselwirkung mit seiner Umgebung. Dann kann natürlich durch Änderung der Zustandsgrößen  $S$ ,  $V$  und  $N$  die Energie verändert werden:

$$dE = T dS - p dV + \mu dN . \quad (4.55)$$

Dabei wurde definiert als

- *(absolute) Temperatur:*

$$T = \frac{\partial E(S, V, N)}{\partial S} = T(S, V, N) , \quad (4.56)$$

- *Druck:*

$$p = -\frac{\partial E(S, V, N)}{\partial V} = p(S, V, N) , \quad (4.57)$$

- *chemisches Potential:*

$$\mu = \frac{\partial E(S, V, N)}{\partial N} = \mu(S, V, N) . \quad (4.58)$$

Bei mehreren Teilchensorten gibt es zu jeder Teilchensorte ein eigenes chemisches Potential.  $\mu$  ist gleich der Energie pro hinzugefügtem Teilchen.

Dass es sich bei den Definitionen (4.56, 57, 58) tatsächlich um die entsprechenden Zustandsgrößen der phänomenologischen Thermodynamik handelt, wird durch die nachfolgende Entwicklung der Theorie deutlich. – Eine ausführliche Beschreibung von Messverfahren für die hier eingeführten Größen  $S$ ,  $E$ ,  $V$ ,  $N$ ,  $T$ ,  $p$  und  $\mu$  findet sich z. B. in Stumpf & Rieckers (1976), Kap. 2.5.

Auflösen von (4.55) nach  $dS$  ergibt

$$dS = \frac{1}{T} (dE + p dV - \mu dN) . \quad (4.59)$$

Durch Vergleich mit (4.50) erhält man für die Kontaktvariablen (4.49):

$$\beta = \frac{1}{kT} , \quad \gamma = \frac{p}{kT} , \quad \alpha = -\frac{\mu}{kT} . \quad (4.60)$$

Die Ausdrücke für  $\beta$  und  $\alpha$  wurden bereits in (3.98, 188) erraten; der Ausdruck für  $\gamma$  ist durch (4.45) vorweggenommen.

**Diverse Gleichgewichte:**

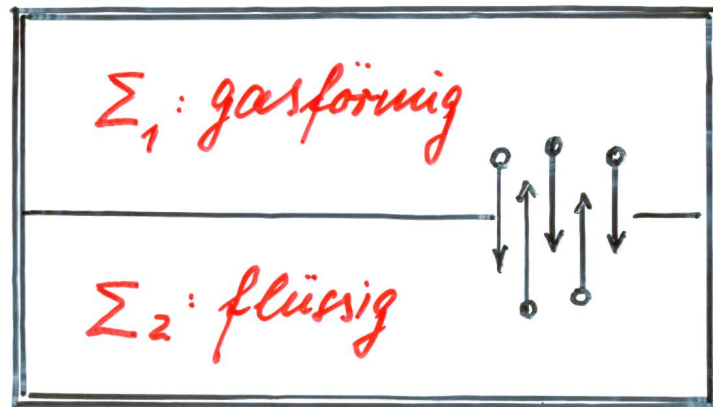
- $\beta$ -Angleichung zweier Systeme bei reinem Energieaustausch – kein  $V$ -, kein  $N$ -Austausch; vgl. das obige Beispiel – entspricht also dem Temperatenausgleich bei rein thermischem Kontakt.
- Reiner Volumenaustausch zweier Systeme (kein  $E$ -, kein  $N$ -Austausch) führt im Gleichgewicht auf eine Angleichung der Variablen  $\gamma$ , d. h. des Quotienten  $p/T$ . Für *ideale Gase* mit der thermischen Zustandsgleichung (4.46) bedeutet das: Die Volumina stellen sich im Gleichgewicht so ein, dass die Teilchendichten  $N/V$  in beiden Systemen gleich werden. Für ideale Gase gilt ferner die *kalorische Zustandsgleichung*:

$$E = \frac{f}{2} N k T , \quad (4.61)$$

wo  $f$  die Anzahl der Freiheitsgrade der Gasmoleküle ist (z. B.  $f = 3$  für Atome). Deshalb bedeutet Konstanz der Energien der beiden kontaktierenden Systeme Konstanz der Temperaturen (der beiden idealen Gase). Schwierige Realisierung bei reinem  $V$ -Austausch; Gedankenexperiment.

- Falls Volumen- *und* Energieaustausch erlaubt sind, erfolgt Angleichung sowohl des Druckes, als auch der Temperatur – nicht nur des Quotienten aus beiden Größen.
- Entsprechendes gilt für die Kontaktvariable  $\alpha$ : Bei reinem Teilchenaustausch (kein  $E$ -, kein  $V$ -Austausch) erhält man Angleichung des Quotienten  $\mu/T$ . Teilchen- *und* Energieaustausch haben im Gleichgewicht die Gleichheit des chemischen Potentials und der Temperatur in beiden Systemen zur Folge; bei zusätzlichem Volumenaustausch auch noch die Gleichheit des Druckes.

*Beispiel: Phasengleichgewicht* zwischen flüssiger und gasförmiger Phase irgendeiner Substanz (z. B.  $\text{H}_2\text{O}$ ):



• Abbildung 4.6 •

Das Gleichgewicht ist gekennzeichnet durch

$$T_1 = T_2, \quad p_1 = p_2, \quad \mu_1 = \mu_2. \quad (4.62)$$

**Eulerscher Satz über homogene Funktionen.** Sei  $y = y(x_1, \dots, x_n)$  homogen vom Grade  $k$ :

$$y(\eta x_1, \dots, \eta x_n) = \eta^k y(x_1, \dots, x_n). \quad (4.63)$$

Ableitung nach dem Parameter  $\eta$  ergibt

$$x_1 \frac{\partial y}{\partial \eta x_1} + \dots + x_n \frac{\partial y}{\partial \eta x_n} = k \eta^{k-1} y. \quad (4.64)$$

Setzt man  $\eta = 1$ , so folgt

$$x_1 \frac{\partial y}{\partial x_1} + \dots + x_n \frac{\partial y}{\partial x_n} = k y. \quad (4.65)$$

Ein System wird als **homogen** (vom Grade 1), auch als **Phase** bezeichnet, wenn neben dem Zustand  $(E, V, N)$  auch  $(\eta E, \eta V, \eta N)$  ein möglicher Zustand des Systems ist ( $\eta > 0$ ) und wenn für die Entropie gilt:

$$S(\eta E, \eta V, \eta N) = \eta S(E, V, N). \quad (4.66)$$

Dann folgt aus (4.65) mit  $k = 1$  für  $S$  die Darstellung

$$S = \frac{\partial S(E, V, N)}{\partial E} E + \frac{\partial S(E, V, N)}{\partial V} V + \frac{\partial S(E, V, N)}{\partial N} N . \quad (4.67)$$

Mit (4.49, 60) erhält man daraus den Zusammenhang

$$S = \frac{1}{T} (E + pV - \mu N) \quad (4.68)$$

bzw.

$$E = TS - pV + \mu N . \quad (4.69)$$

Hieraus ergibt sich mit (4.55) die **Gibbs-Duhem-Relation** für Phasen:

$$S dT - V dp + N d\mu = 0 . \quad (4.70)$$

$T, p, \mu$  sind also für homogene Systeme nicht unabhängig voneinander. Für diese ist der Systemzustand durch Angabe von drei unabhängigen Zustandsgrößen (im Rahmen der Beschränkung auf  $S, E, V, N, T, p, \mu$ ) eindeutig bestimmt. Dabei darf es sich jedoch nicht nur um intensive Zustandsvariablen handeln; diese können nicht die Quantität des Systems ausdrücken.

Für homogene Systeme lässt sich explizit zeigen, dass die Temperatur, der Druck und das chemische Potenzial *intensive* Zustandsvariablen sind. Nach (4.69) gilt nämlich in den unabhängigen Variablen  $S, V, N$  die Identität

$$E(S, V, N) = T(S, V, N)S - p(S, V, N)V + \mu(S, V, N)N ; \quad (4.71)$$

also gilt auch für den Variablensatz  $(\eta S, \eta V, \eta N)$ :

$$E(\eta S, \eta V, \eta N) = T(\eta S, \eta V, \eta N)\eta S - p(\eta S, \eta V, \eta N)\eta V + \mu(\eta S, \eta V, \eta N)\eta N . \quad (4.72)$$

Aufgrund der Homogenizität des Systems ist aber

$$E(\eta S, \eta V, \eta N) = \eta E(S, V, N) . \quad (4.73)$$

Aus (4.72, 73) folgt

$$E(S, V, N) = T(\eta S, \eta V, \eta N)S - p(\eta S, \eta V, \eta N)V + \mu(\eta S, \eta V, \eta N)N . \quad (4.74)$$

Der Vergleich von (4.74) mit (4.71) ergibt

$$\begin{aligned} T(\eta S, \eta V, \eta N) &= T(S, V, N) \\ p(\eta S, \eta V, \eta N) &= p(S, V, N) \\ \mu(\eta S, \eta V, \eta N) &= \mu(S, V, N) , \end{aligned} \quad (4.74)$$

d. h.  $T, p, \mu$  sind invariant gegen eine Dilatation  $S, V, N \rightarrow \eta S, \eta V, \eta N$  des Systems.

(4.55) wird als **Gibbssche Fundamentalform** des System bezeichnet. Sie gibt an, aus welchen Beiträgen – *Energieformen* – sich die auf das System übertragene Energie zusammensetzt. Es ist üblich,

$$\delta Q = T dS \quad (4.75)$$

als die auf das System übertragene *Wärme* zu bezeichnen und alle anderen Beiträge als *Arbeit*:

$$\delta A = -p dV + \mu dN . \quad (4.76)$$

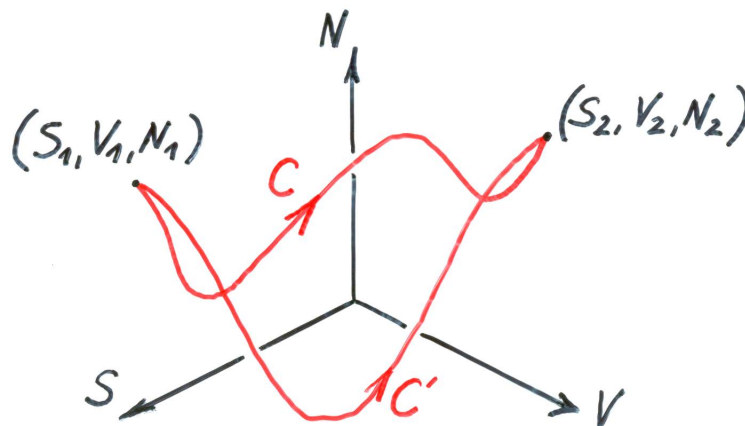
Damit setzt sich die Energieänderung des Systems aus der zugeführten Wärme und der zugeführten Arbeit zusammen:

$$dE = \delta Q + \delta A . \quad (4.77)$$

Diese Bilanzgleichung ist eine alternative Formulierung des 1. Hauptsatzes der Thermodynamik.  $dE$  ist das totale Differential der Energiefunktion  $E(S, V, N)$ . Dagegen sind die Summanden  $\delta Q$  und  $\delta A$  keine totalen Differentiale – was durch die Querstriche symbolisiert werden soll.  $E$  ist eine Zustandsgröße,  $Q$  und  $A$  sind *keine* Zustandsgrößen des Systems!

*Anmerkung:* In der Definition (4.75) ist es egal, wie  $dS$  realisiert wird: ob durch Austausch (reversibel) oder durch Erzeugung (irreversibel). Viele Autoren sprechen nur dann von „Wärme“, wenn  $dS$  aus einem Austausch resultiert.

Eine beliebige **endliche Energieänderung** ist – bei quasistatistischer Prozessführung – als Linienintegral über  $dE$  im dreidimensionalen Raum der Zustände  $(S, V, N)$  zu berechnen:



• Abbildung 4.7 •

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_2 - E_1 \\ &= \int_{E_1}^{E_2} dE \end{aligned} \quad (4.78)$$

$$= \int_{(S_1, V_1, N_1)}^{(S_2, V_2, N_2)} (T dS - p dV + \mu dN) . \quad (4.78)$$

Dabei ist der Wert des Integrals, d. h. die Differenz der Energie in den Zuständen 2 und 1, unabhängig von dem zwischen 1 und 2 eingeschlagenen Weg. Wählt man statt eines Weges  $C$  einen Weg  $C'$ , so kommt dasselbe heraus:

$$\oint_1^2 dE = \oint_1^2 dE . \quad (4.79)$$

Insbesondere gilt für einen **Kreisprozess** längs eines beliebigen geschlossenen Weges:

$$\oint dE = 0 . \quad (4.80)$$

In den mathematischen Ausdrücken (4.79, 80) spiegelt sich die physikalische Eigenschaft der Energie als Zustandsgröße wieder.

*Anmerkung:* In realen, d. h. nicht quasistatisch geführten Prozessen verlässt das System beim Übergang von 1 nach 2 den Zustandsraum. Es durchläuft eine Folge von Nichtgleichgewichtszuständen, die mit den Methoden der hier beschriebenen Thermodynamik nicht erfassbar sind. Der zu 2 gehörige Energiewert  $E_2$  ist aber unabhängig davon, auf welchem Wege – quasistatisch oder nicht – das System dort hingelangt ist. Darum denkt man sich zur Berechnung von  $E_2$  aus  $E_1$  einen quasistatischen „Ersatzprozess“ mit einem passenden (rechnerisch bequemen) Weg von 1 nach 2. Das Resultat ist unabhängig von der Wahl von  $C$ . Es spielt für die Berechnung der Zustandsänderung auch keine Rolle, wie die  $dS$ -Beiträge realisiert werden: ob reversibel oder irreversibel oder teils/teils.

Wärme und Arbeit besitzen – im Unterschied zur Energie – die Eigenschaft der  $C$ -Unabhängigkeit nicht: keine Zustandsgrößen! Beide Energieformen hängen wesentlich davon ab, welchen Weg man für die Realisierung der Zustandsänderung wählt.

**Wärme.** Das System werde – quasistatisch – auf dem Wege  $C$  vom Zustand 1 in Zustand 2 gebracht. Dann wird die Wärme

$$Q = \int_1^2 T dS \quad (4.81)$$

zugeführt. Ein anderer Weg  $C'$  zwischen denselben beiden Zuständen ist i. a. mit einer anderen Wärmezufuhr verbunden:

$$\oint_1^2 T dS \neq \oint_1^2 T dS . \quad (4.82)$$

Insbesondere ist also die gesamte bei einem Kreisprozess zugeführte Wärme i. a. von Null verschieden:

$$\oint T dS \neq 0 . \quad (4.83)$$

Ohne Angabe von  $C$  lässt sich keine Aussage über  $Q$  machen!

**Wichtige Prozesse:** Wärmezufuhr bei konstantem Volumen oder bei konstantem Druck und jeweils festgehaltener Teilchenzahl. Unter der *Wärmekapazität* des System versteht man die pro Temperatureinheit (1 Kelvin) zugeführte Wärme (Einheit: 1 Joule). Dabei ist die Art der Zustandsänderung mit anzugeben, z. B.

- *konstantes Volumen:*

$$C_V = \left. \frac{dQ}{dT} \right|_{V,N} = T \frac{\partial S(T, V, N)}{\partial T} , \quad (4.84)$$

- *konstanter Druck:*

$$C_p = \left. \frac{dQ}{dT} \right|_{p,N} = T \frac{\partial S(T, p, N)}{\partial T} . \quad (4.85)$$

Aus der statistischen Theorie sei die Entropiefunktion  $S(E, V, N)$  bekannt. Durch Auflösen erhält man die Energiefunktion  $E(S, V, N)$ ; siehe (4.54). Durch (4.56) wird die Temperatur  $T(S, V, N)$  eingeführt. Elimination von  $S$  zu Gunsten von  $T$  liefert  $E(T, V, N)$  – die *kalorische Zustandsgleichung*. Durch Einsetzen derselben in die Entropiefunktion erhält man  $S(T, V, N)$ . Diese Funktion ist in (4.84) gemeint. (Wenn man an  $E(T, V, N)$  nicht interessiert ist, kann man  $T(S, V, N)$  auch direkt nach  $S(T, V, N)$  auflösen.)

In (4.85) wird  $S(T, p, N)$  benötigt. Man gelangt dazu, indem man durch (4.57) den Druck  $p(S, V, N)$  einführt, damit aus  $E(S, V, N)$  und  $T(S, V, N)$  die Entropie  $S$  eliminiert, nach  $E(T, p, N)$  und  $V(T, p, N)$  – die *thermische Zustandsgleichung* – auflöst und in  $S(E, V, N)$  einsetzt. (Wenn man an  $E(T, p, N)$  und  $V(T, p, N)$  nicht interessiert ist, kann man aus  $p(S, V, N)$  und  $T(S, V, N)$  durch Elimination von  $V$  auch direkt  $S(T, p, N)$  berechnen.)

Mit

$$dQ = dE + p dV - \mu dN \quad (4.86)$$

sowie  $E(T, V, N)$  lässt sich  $C_V$  auch in der Gestalt

$$C_V = \frac{\partial E(T, V, N)}{\partial T} \quad (4.87)$$

darstellen. Für ein *ideales Gas* mit der kalorischen Zustandsgleichung (4.61) ist

$$C_V = \frac{f}{2} N k . \quad (4.88)$$

Die bei einer *isochoren Temperaturerhöhung*  $T_1 \rightarrow T_2$  zugeführte Wärmemenge ist gegeben durch

$$Q_V = \int_{T_1}^{T_2} C_V(T, V, N) dT = E(T_2, V, N) - E(T_1, V, N) . \quad (4.89)$$

Ist speziell  $C_V$  eine Konstante, so erhält man

$$Q_V = C_V (T_2 - T_1) . \quad (4.90)$$

*Achtung:* Im Unterschied zu  $E$  ist  $Q_V$  keine Variable des Systems (keine Zustandsfunktion), sondern eine unter ganz bestimmten Prozessbedingungen übertragene Energiemenge!

Bei Einführung der *Enthalpie* des Systems (s. u.)

$$H = E + pV \quad (4.91)$$

erhält man aus (4.86) für die Wärmezufuhr den Ausdruck

$$dQ = dH - V dp - \mu dN . \quad (4.92)$$

Das ergibt für  $C_p$  den alternativen Ausdruck

$$C_p = \frac{\partial H(T, p, N)}{\partial T} . \quad (4.93)$$

Hier ist  $H(T, p, N)$  aus (4.91) mit  $E(T, p, N)$  und  $V(T, p, N)$  zu berechnen. Für ein *ideales Gas* mit der thermischen Zustandsgleichung (4.46) gilt

$$H = \frac{f + 2}{2} N k T , \quad (4.94)$$



folglich

$$C_p = \frac{f + 2}{2} N k . \quad (4.95)$$

Die bei einer *isobaren Temperaturerhöhung*  $T_1 \rightarrow T_2$  zugeführte Wärmemenge ist gegeben durch

$$Q_p = \int_{T_1}^{T_2} C_p(T, p, N) dT = H(T_2, p, N) - H(T_1, p, N) . \quad (4.96)$$

Ist speziell  $C_p$  eine Konstante, so erhält man

$$Q_p = C_p(T_2 - T_1) . \quad (4.97)$$

*Achtung:* Im Unterschied zu  $H$  ist  $Q_p$  keine Variable des Systems (keine Zustandsfunktion), sondern eine unter ganz bestimmten Prozessbedingungen übertragene Enthalpiemenge!

Für das *ideale Gas* folgt aus (4.88, 95):

$$C_p - C_V = N k ; \quad (4.98)$$

*allgemein* gilt dagegen nur:

$$C_p - C_V > 0 . \quad (4.99)$$

*Erklärung:* Bei  $p = \text{konstant}$  wird (im Unterschied zu  $V = \text{konstant}$ ) vom System Arbeit abgegeben, die durch eine erhöhte Wärmezufuhr zu kompensieren ist.

Die **Differenz**  $C_p - C_V$  lässt sich vollständig durch die *thermische Zustandsgleichung*

$$f(p, V, T) = 0 \quad (4.100)$$

und ihre partiellen Ableitungen ausdrücken (Argument  $N$  weggelassen): den (*isobaren*) *Ausdehnungskoeffizienten*

$$\alpha = \frac{1}{V} \frac{\partial V(T, p)}{\partial T} , \quad (4.101)$$

den (*isochoren*) *Spannungskoeffizienten*

$$\beta = \frac{1}{p} \frac{\partial p(T, V)}{\partial T} , \quad (4.102)$$

die (*isotherme*) Kompressibilität

$$\kappa = -\frac{1}{V} \frac{\partial V(T, p)}{\partial p}. \quad (4.103)$$

Für das ideale Gas mit  $pV - NkT = 0$  ist z. B.  $\alpha = \beta = \frac{1}{T}$ ,  $\kappa = \frac{1}{p}$ . Bevor  $C_p - C_V$  berechnet wird, sind einige

**Rechenregeln für partielle Ableitungen** zu erörtern. Betrachte die Funktion

$$z = z(x, y); \quad (4.104)$$

ferner die Funktionen

$$x = x(u, v), \quad y = y(u, v). \quad (4.105)$$

Einsetzen ergibt

$$z = z(x(u, v), y(u, v)) = z(u, v). \quad (4.106)$$

*Achtung:*  $z(x, y)$  und  $z(u, v)$  sind i. a. verschiedene Funktionen ihrer Argumente; andererseits ist  $z$  in beiden Fällen eine und dieselbe physikalische Größe; daher kein neues Symbol; an den Argumenten ist klar, welche Funktion gemeint ist.

*Kettenregel für partielle Ableitungen:*

$$\begin{aligned} \frac{\partial z(u, v)}{\partial u} &= \frac{\partial z(x, y)}{\partial x} \frac{\partial x(u, v)}{\partial u} + \frac{\partial z(x, y)}{\partial y} \frac{\partial y(u, v)}{\partial u} \\ \frac{\partial z(u, v)}{\partial v} &= \frac{\partial z(x, y)}{\partial x} \frac{\partial x(u, v)}{\partial v} + \frac{\partial z(x, y)}{\partial y} \frac{\partial y(u, v)}{\partial v}. \end{aligned} \quad (4.107)$$

*Spezialfälle* der Gln. (4.107) liefern *Regeln* (R 1, R 2, ...) für die Umformung thermodynamischer Ausdrücke:

a)  $x = x(u, v) = u$ . Aus (4.107) folgt

$$\text{R 1:} \quad \frac{\partial z(u, v)}{\partial u} = \frac{\partial z(u, y)}{\partial u} + \frac{\partial z(u, y)}{\partial y} \frac{\partial y(u, v)}{\partial u} \quad (4.108)$$

$$\text{R 2:} \quad \frac{\partial z(u, v)}{\partial v} = \frac{\partial z(u, y)}{\partial y} \frac{\partial y(u, v)}{\partial v}$$

b)  $x = x(u, v) = u$  und  $z = z(u, v) = v$ . Aus (4.108) folgt für diesen Spezialfall von a):

$$\text{R 3:} \quad 0 = \frac{\partial v(u, y)}{\partial u} + \frac{\partial v(u, y)}{\partial y} \frac{\partial y(u, v)}{\partial u}$$

$$1 = \frac{\partial v(u, y)}{\partial y} \frac{\partial y(u, v)}{\partial v} . \quad (4.109)$$

R 4:

Aus (4.109) folgt die häufig benutzte Formel für die Verknüpfung dreier Zustandsgrößen  $y, u, v$ :

$$\frac{\partial y(u, v)}{\partial u} \frac{\partial u(v, y)}{\partial v} \frac{\partial v(y, u)}{\partial y} = -1 . \quad (4.110)$$

R 5:

Beachte das Minuszeichen auf der rechten Seite! Alle Terme in den vorstehenden Gleichungen sind als Funktionen von  $u, v$  zu lesen.

Anwendung von R 5 auf das Variablen-tripel  $p, V, T$ :

$$\frac{\partial p(V, T)}{\partial V} \frac{\partial V(T, p)}{\partial T} \frac{\partial T(p, V)}{\partial p} = -1 . \quad (4.111)$$

Mit (4.101, 102, 103) und R 4 folgt hieraus für die Koeffizienten  $\alpha, \beta, \kappa$  die Beziehung

$$\alpha = \beta \kappa p . \quad (4.112)$$

Die Gültigkeit dieser Gleichung für das ideale Gas verifiziert man mit Hilfe der nach (4.103) angegebenen  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\kappa$ -Werte.

Berechnung von  $C_p - C_V$ . Mit R 1 folgt zunächst

$$\frac{\partial S(T, p)}{\partial T} = \frac{\partial S(T, V)}{\partial T} + \frac{\partial S(T, V)}{\partial V} \frac{\partial V(T, p)}{\partial T} . \quad (4.113)$$

Multiplikation mit  $T$  führt wegen (4.85, 84) sowie (4.101) auf

$$C_p - C_V = \alpha T V \frac{\partial S(T, V)}{\partial V} . \quad (4.114)$$

Hieraus ist nun  $S$  zu eliminieren. Betrachte die *freie Energie*

$$F = E - T S \quad (4.115)$$

des Systems (s. u.) mit dem Differential

$$dF = dE - d(TS) = -S dT - p dV \quad (4.116)$$

(ohne  $\mu dN$ -Term), woraus die Integrabilitätsbedingung

$$\frac{\partial S(T, V)}{\partial V} = \frac{\partial p(T, V)}{\partial T} \quad (4.117)$$

folgt. Mit (4.117, 102, 112) erhält man aus (4.114) schließlich

$$C_p - C_V = \frac{\alpha^2}{\kappa} T V > 0, \quad (4.118)$$

da  $\kappa > 0$ . Die Beziehung kann direkt experimentell verifiziert werden. Für  $\alpha = \frac{1}{T}$ ,  $\kappa = \frac{1}{p}$  und  $pV = NkT$  (ideales Gas) geht (4.118) in (4.98) über •

$C_p$  und  $C_V$  hängen noch von der Teilchenzahl  $N$  ab. Es ist üblich und sinnvoll, die Wärmekapazitäten auf eine bestimmte Teilchenzahl zu beziehen, z. B. auf *ein* Teilchen oder auf ein *Mol*. Man gelangt dann z. B. zur *molaren Wärmekapazität*

$$c_\pi = \frac{1}{\nu} \left. \frac{dQ}{dT} \right|_\pi \quad (4.119)$$

mit der *Molzahl*  $\nu = N/L$ . Hierbei ist  $L = 6.02 \times 10^{23}$  die *Loschmidt-Zahl*, und der Index  $\pi$  spezifiziert den Prozess der Wärmezufuhr. Für das *ideale Gas* folgt

$$c_p - c_V = R \quad (4.120)$$

mit der *universellen Gaskonstanten*  $R = kL = 8.31 \text{ J/K}$ .

**Arbeit.** Was zuvor über die Energieform Wärme gesagt wurde, gilt sinngemäß auch für die Energieform Arbeit. Die bei einer Zustandsänderung  $1 \rightarrow 2$  dem System zugeführte Arbeit hängt vom Weg  $C$  ab. Bei quasistatischer Prozessführung ist

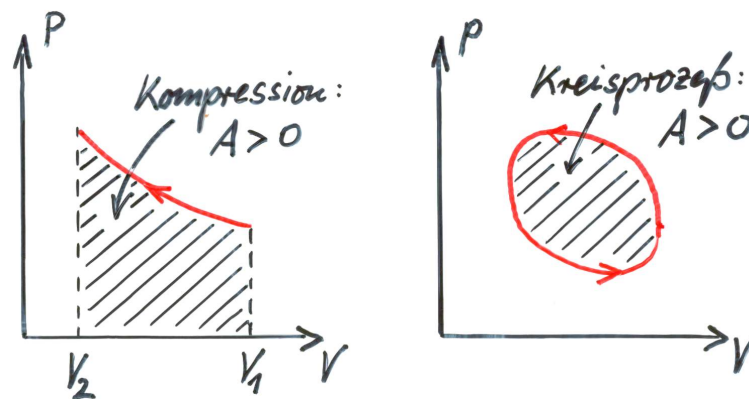
$$A = \int_1^2 (-p dV + \mu dN). \quad (4.121)$$

Die Arbeit ist also keine Zustandsgröße! Bei einem Kreisprozess ist die gesamte Arbeit i. a. ungleich Null.

Im Folgenden soll nur die *Volumenarbeit* diskutiert werden – feste Teilchenzahl  $\Rightarrow dN = 0$ :

$$A = - \int_1^2 p dV \quad (4.122)$$

Die Art der Prozessführung – der Weg  $C$  – legt  $p(V)$  fest. Die Arbeit kann als Fläche in einem  $pV$ -*Diagramm* veranschaulicht werden:



• Abbildung 4.8 •

**Wichtige Prozesse:** Arbeit bei konstanter Entropie oder bei konstanter Temperatur.

a) Arbeit bei *konstanter Entropie*. Prozesse mit  $dS = 0$  nennt man *isentrop*. Die Isentropie kann auf verschiedene Weisen realisiert werden:

- Entropie wird weder erzeugt, noch ausgetauscht. Einen Prozess ohne Entropieaustausch nennt man *adiabatisch*; Realisierung durch Einschluss in wärmeundurchlässige Wände. *Adiabatisch-reversible Realisierung*.
- Entropie wird erzeugt und in gleichem Maße abgeführt. *Irreversible Realisierung*.

Für die folgenden Betrachtungen ist die Art der Realisierung von  $dS = 0$  ohne Bedeutung. Für die *isentropen Kompression* gilt

$$\begin{aligned}
 A_S &= - \int_{V_1}^{V_2} p(S, V) dV \\
 &= \int_{V_1}^{V_2} \frac{\partial E(S, V)}{\partial V} dV = E(S, V_2) - E(S, V_1) .
 \end{aligned} \tag{4.123}$$

Argument  $N$  wieder unterdrückt. *Achtung:* Im Unterschied zu  $E$  ist auch  $A_S$  (wie  $Q_V$ ) keine Variable des Systems (keine Zustandsfunktion), sondern eine unter ganz bestimmten Prozessbedingungen übertragene Energiemenge!

Bei isentroper Volumenänderung ändert sich i. a. die Temperatur. Das Ausmaß der Temperaturänderung wird wesentlich durch das Verhältnis

$$\gamma = C_p / C_V , \tag{4.124}$$

den sog. *Adiabateneponenten* bestimmt. Mit R 3, 4 sowie (4.114, 84, 124) erhält man

$$\begin{aligned}\frac{\partial T(S, V)}{\partial V} &= -\frac{\partial S(T, V)/\partial V}{\partial S(T, V)/\partial T} \\ &= -\frac{1}{\alpha V} \frac{C_p - C_V}{C_V} \\ &= -\frac{\gamma - 1}{\alpha V} .\end{aligned}\quad (4.125)$$

Wegen  $\gamma > 1$  nimmt  $T$  bei isentroper Kompression zu (z. B. Luftpumpe, Dieselmotor, ...) und bei isentroper Expansion ab – sofern  $\alpha > 0$  ist.

*Ideales Gas.* Wegen  $\alpha = 1/T$  ergibt sich aus (4.125) für die Funktion  $T(V)$  bei festem  $S$  die Differentialgleichung 1. Ordnung

$$\frac{dT}{dV} = -(\gamma - 1) \frac{T}{V} .\quad (4.126)$$

Lösung durch Separation der Variablen:

$$\begin{aligned}\frac{dT}{T} &= -(\gamma - 1) \frac{dV}{V} \\ \ln T &= \frac{T}{V}(\gamma - 1) \ln V + \text{konstant} \\ \Rightarrow \ln T V^{\gamma-1} &= \text{konstant} \\ \Rightarrow T V^{\gamma-1} &= \text{konstant}\end{aligned}\quad (4.127)$$

Mit  $T \sim pV$  erhält man aus (4.127) als  $p(V)$ -Abhängigkeit bei isentroper Volumenänderung:

$$pV^\gamma = \text{konstant} .\quad (4.128)$$

b) Arbeit bei *konstanter Temperatur*. Prozesse mit  $dT = 0$  nennt man *isotherm*.  $p(T, V)$  gewinnt man entweder durch Auflösen der thermischen Zustandsgleichung – für ein ideales Gas ist das  $p = NkT/V$  – oder als partielle Ableitung der freien Energie (4.115, 116):

$$p = -\frac{\partial F(T, V)}{\partial V} .\quad (4.129)$$

Damit folgt für die *isotherme Kompression*:

$$\begin{aligned}A_T &= -\int_{V_1}^{V_2} p(T, V) dV \\ &= \int_{V_1}^{V_2} \frac{\partial F(T, V)}{\partial V} dV = F(T, V_2) - F(T, V_1) .\end{aligned}\quad (4.130)$$

*Achtung:* Im Unterschied zu  $F$  ist auch  $A_T$  (wie  $Q_p$ ) keine Variable des Systems (keine Zustandsgröße), sondern eine unter ganz bestimmten Prozessbedingungen übertragene Menge an freier Energie!

Wegen (4.115) lässt sich (4.130) auch wie folgt schreiben:

$$A_T = \Delta F = \Delta E - T \Delta S . \quad (4.131)$$

Die isotherme Kompressionsarbeit ist also mit Energieaustausch in Form von Wärme verbunden – wie entsprechend die isobare Erwärmung mit Energieaustausch in Form von Kompressionsarbeit verbunden war:

$$Q_p = \Delta H = \Delta E + p \Delta V , \quad (4.132)$$

was aus (4.96, 91) folgt.

In jedem Fall gilt die **Energiebilanz**

$$\Delta E = Q_c + A_c . \quad (4.133)$$

Die Energieänderung ergibt sich als Summe von zugeführter Wärme und zugeführter Arbeit. Im Unterschied zu  $\Delta E$ , das allein durch Anfangs- und Endzustand beschrieben ist, hängen  $Q$  und  $A$  von dem durchlaufenen Wege  $C$  ab.

Das Gleichgewicht zwischen zwei Systemen wurde in (4.23) durch das **Maximum der Entropie**  $S = S_1 + S_2$  des Gesamtsystems unter den Austauschbedingungen  $E_1 + E_2 = E, \dots$  gekennzeichnet. Man kann das Gleichgewicht zwischen den beiden Systemen auch durch das **Minimum der Energie**  $E = E_1 + E_2$  des Gesamtsystems unter den Austauschbedingungen  $S_1 + S_2 = S, \dots$  charakterisieren:

$$E = \text{Min}(E_1 + E_2) \quad (4.134)$$

$$S_1 + S_2 = S, \dots$$

Dabei bedeutet ... Bedingungen wie  $V_1 + V_2 = V, N_1 + N_2 = N$  usw. Zur Begründung von (4.134) sei einfachheitshalber der Austausch ... unterdrückt. Den beiden Teilsystemen kann Energie nur in Form von Wärme zugeführt werden; also hat man insgesamt

$$dE = dE_1 + dE_2 = T_1 dS_1 + T_2 dS_2 . \quad (4.135)$$

Die Austauschbedingung  $S_1 + S_2 = S$  impliziert

$$dS = dS_1 + dS_2 = 0 . \quad (4.136)$$

Aus den beiden vorstehenden Bilanzgleichungen folgt

$$dE = (T_1 - T_2) dS_1 . \quad (4.137)$$

Im Falle  $T_1 = T_2$ , d. h. im Gleichgewicht ist  $dE = 0$ , die Energie hat in diesem Zustand einen Extremwert. Dass es sich um ein Minimum handelt, sieht man wie folgt: Für  $T_1 > T_2$  führt  $dS_1 < 0$  ( $\Sigma_1$  gibt Wärme ab), also  $dE < 0$ , näher ans Gleichgewicht heran; für  $T_1 < T_2$  führt  $dS_1 > 0$  ( $\Sigma_1$  nimmt Wärme auf), also ebenfalls  $dE < 0$ , näher ans Gleichgewicht heran. In jedem Fall ist die Annäherung an das Gleichgewicht mit Abnahme der Gesamtenergie verbunden. Q. E. D.

*Anmerkungen und Erläuterungen:*

1. Das Minimumprinzip der Energie kann aus dem Maximumprinzip der Entropie streng bewiesen werden, und zwar bei beliebig vielen Austauschbedingungen  $a_r^{(1)} + a_r^{(2)} = a_r$ , unter denen sich  $S_1 + S_2 = S$  befindet. Das technische Hilfsmittel dazu ist die Methode der Lagrangeschen Multiplikatoren. Siehe Stumpf & Rieckers (1976).

2. Das Minimumprinzip der Energie macht keine Aussage darüber, *wie* die Bedingung  $S_1 + S_2 = S$  realisiert wird:

- keine Entropie erzeugen,
- Entropie erzeugen und abführen.

3. Jeder thermische Gleichgewichtszustand kann gleichermaßen aufgefasst werden als ein Zustand minimaler Energie beim Austausch von Entropie und als ein Zustand maximaler Entropie beim Austausch von Energie (in Form von Wärme). Die beiden Prinzipien beinhalten jedoch eine unterschiedliche Art des Überganges vom Nichtgleichgewicht in das betrachtete Gleichgewicht. Im ersten Fall ist Energie abzuführen (zum Zwecke der Verminderung von  $E$ ) sowie eventuell erzeugte Entropie (um  $S$  konstant zu halten). Im zweiten Fall bleibt die Energie unverändert, was am einfachsten durch Abgeschlossenheit realisierbar ist; die Entropie nimmt zu, was ebenfalls ohne Eingriff von außen „von selbst“ realisiert wird. Darum ist das Maximumprinzip der Entropie der Anschauung im Allgemeinen zugänglicher als das Minimumprinzip der Energie.

4. Geht man umgekehrt von einem und demselben Nichtgleichgewichtszustand aus, so führen die beiden Prinzipien wegen der unterschiedlichen Prozessbedingungen auf verschiedene Gleichgewichtszustände. Die Einstellung des thermischen Gleichgewichtes führt auf unterschiedliche Gleichgewichtstemperaturen. Betrachte zwei Systeme mit – einfachheitshalber – gleicher Wärmekapazität. Man erhält durch Maximierung von  $S$



bei festem  $E$  gemäß (4.38) die Gleichgewichtstemperatur

$$T = \frac{1}{2} (T_1 + T_2) ; \quad (4.138)$$

durch Minimierung von  $E$  bei festem  $S$  gemäß Aufgabe 28 die Gleichgewichtstemperatur

$$T' = \sqrt{T_1 T_2} \quad (4.139)$$

mit  $T' \leq T$  wegen  $\Delta E = 0$  im ersten,  $\Delta E \leq 0$  im zweiten Fall. Das Gleichheitszeichen steht genau dann, wenn der Anfangszustand ein Gleichgewichtszustand ist; dann ist  $T_1 = T_2 = T = T'$ . Das erste Gleichgewicht stellt sich von selbst ein (kann jedoch mit Hilfe der Umgebung auch reversibel realisiert werden); das zweite Gleichgewicht kann nur unter Zuhilfenahme weiterer Systeme erreicht werden.

**Carnotscher Kreisprozess.** Betrachte ein „Arbeitssystem“  $\Sigma$  (z. B. ein Gas, einen Paramagneten, ... ) mit der Energiegrundfunktion

$$E = E(S, X) , \quad (4.140)$$

d. h. mit der Gibbsschen Fundamentalform

$$dE = T dS + \xi dX \quad (4.141)$$

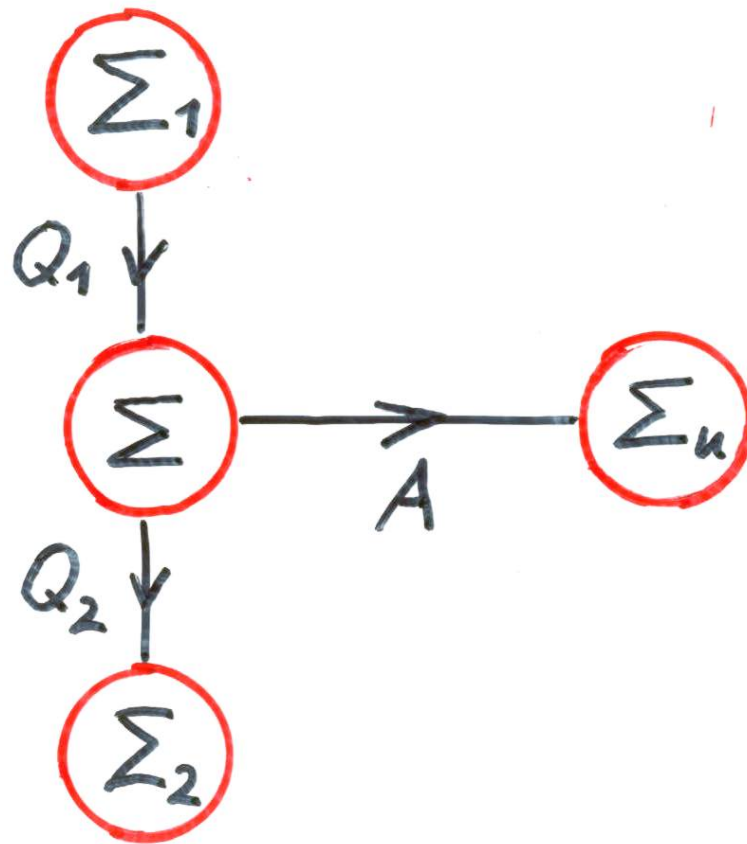
(z. B.  $\xi dX = -p dV, \vec{B} \cdot d\vec{m}, \dots$ ). Ferner zwei Wärmereservoirire  $\Sigma_1$  und  $\Sigma_2$  mit Temperaturen  $T_1$  bzw.  $T_2$  ( $T_1 > T_2$ ). Das System  $\Sigma$  durchlaufe einen *reversiblen Kreisprozess*, wobei es Wärme nur bei der

- Temperatur  $T_1$  aus  $\Sigma_1$  aufnehme:

$$Q_1 = T_1 \Delta S_1 > 0 , \quad (4.142 \text{ a})$$

- Temperatur  $T_2$  an  $\Sigma_2$  abgebe:

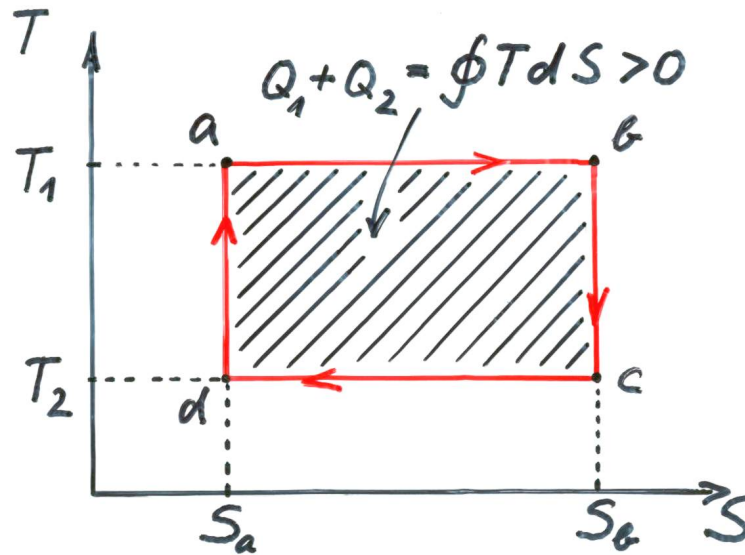
$$Q_2 = T_2 \Delta S_2 < 0 . \quad (4.142 \text{ b})$$



• Abbildung 4.9 •

Somit ist die insgesamt zugeführte Wärme gleich  $Q_1 + Q_2 > 0$ . Weiterhin werde bei dem Kreisprozess die Arbeit  $A < 0$  dem System  $\Sigma$  zugeführt, d. h. an die Umgebung (Verbraucher)  $\Sigma_u$  abgeführt.

$T S$ -Diagramm:



• Abbildung 4.10 •

$a \rightarrow b$ : Isotherme  $T = T_1$ :

$$Q_{ab} = \int_a^b T dS = T_1 (S_b - S_a) = T_1 \Delta S_1 = Q_1$$

$$A_{ab} = \int_a^b \xi dX < 0 ; \quad (4.143 \text{ a})$$

$b \rightarrow c$ : Isentrope  $S = S_b$ :

$$Q_{bc} = 0$$

$$A_{bc} = \int_b^c \xi dX < 0 ; \quad (4.143 \text{ b})$$

$c \rightarrow d$ : Isotherme  $T = T_2$ :

$$Q_{cd} = \int_c^d T dS = T_2 (S_a - S_b) = T_2 \Delta S_2 = Q_2$$

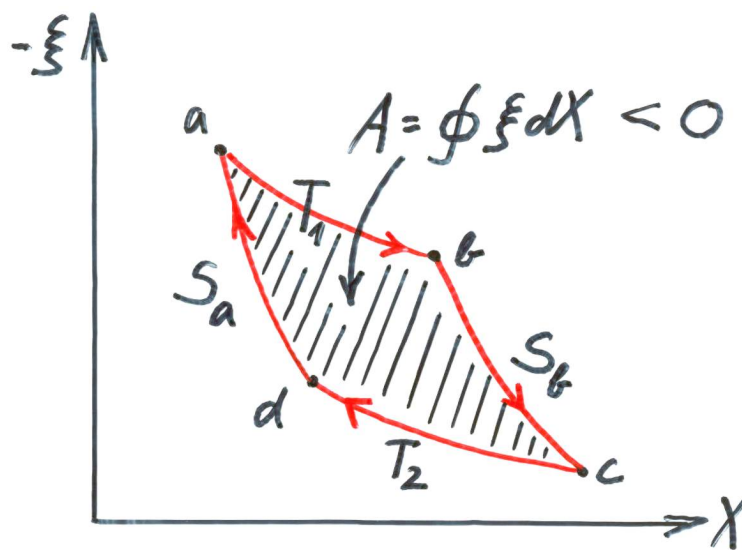
$$A_{cd} = \int_c^d \xi dX > 0 ; \quad (4.143 \text{ c})$$

$d \rightarrow a$ : Isentrope  $S = S_a$ :

$$Q_{da} = 0$$

$$A_{da} = \int_d^a \xi dX > 0 . \quad (4.143 \text{ d})$$

Übertragung ins  $\xi X$ -Diagramm (z. B.  $\xi = -p$ ,  $X = V$ ):



• Abbildung 4.11 •

Für die gesamte *Energieänderung* beim Kreisprozess gilt

$$\oint dE = \oint T dS + \oint \xi dX$$

$$= Q_1 + Q_2 + A = 0 ; \quad (4.144)$$

für die gesamte *Entropieänderung* beim Kreisprozess gilt

$$\oint dS = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 0. \quad (4.145)$$

Fasst man das System als **Wärmekraftmaschine** auf, d. h. als Maschine zur Umwandlung von Wärme in Arbeit, so folgt für den *Wirkungsgrad*:

$$\begin{aligned} \eta &= -\frac{A}{Q_1} \\ &= \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} \\ &= 1 + \frac{T_2 \Delta S_2}{T_1 \Delta S_1} \\ &= 1 - \frac{T_2}{T_1}. \end{aligned} \quad (4.146)$$

*Folgerungen und Anmerkungen:*

1. Das Verhältnis  $T_2/T_1$  lässt sich unabhängig von der Substanz des betrachteten Arbeitssystems (nicht notwendig ein Gas, schon gar nicht ein ideales) aus dem Wirkungsgrad eines Carnotschen Kreisprozesses bestimmen; dazu Messung von  $A$  und  $Q_1$  oder von  $Q_1$  und  $Q_2$  erforderlich. Festlegung der Skala der *absoluten Temperatur* mit Hilfe des  $T_2/T_1$ -Verhältnisses aus dem Carnot-Prozess und mit Hilfe eines Fixpunktes:  $T = 273,16$  K für den *Tripelpunkt* (Dreiphasengleichgewicht gasförmig-flüssig-fest) von Wasser.

2. Bei *irreversibler Realisierung* gilt

$$Q_i < T_i \Delta S_i, \quad i = 1, 2, \quad (4.147)$$

weil die  $Q_i$  nur die ausgetauschte Entropie berücksichtigen, während in den  $\Delta S_i$  auch die erzeugte Entropie enthalten ist. Aus (4.147) folgt mit (4.145):

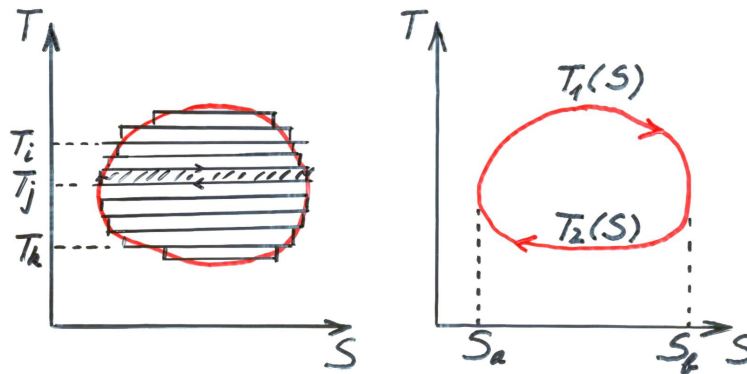
$$\begin{aligned} \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} &< \Delta S_1 + \Delta S_2 = 0 \\ \Rightarrow \frac{Q_2}{Q_1} &< -\frac{T_2}{T_1} \end{aligned}$$

$$\eta_{irr} < \eta . \quad (4.148)$$

⇒

$\eta$  stellt also eine obere Grenze für den Wirkungsgrad einer Wärmekraftmaschine dar, die zwischen zwei Wärmereservoirien arbeitet. Die obere Grenze, d. h. die maximale Arbeit, die man aus einer bestimmten zugeführten Wärmemenge gewinnen kann, erreicht man bei reversibler Realisierung. Das gilt allgemein – nicht nur für Kreisprozesse; siehe Übungen.

3. Die Ungleichung  $\eta_{irr} < \eta$  gilt für *beliebige Kreisprozesse*, bei denen beliebig viele Wärmereservoirie beteiligt sein können mit Temperaturen ...  $T_i$ , ...  $T_j$ , ...  $T_k$ :

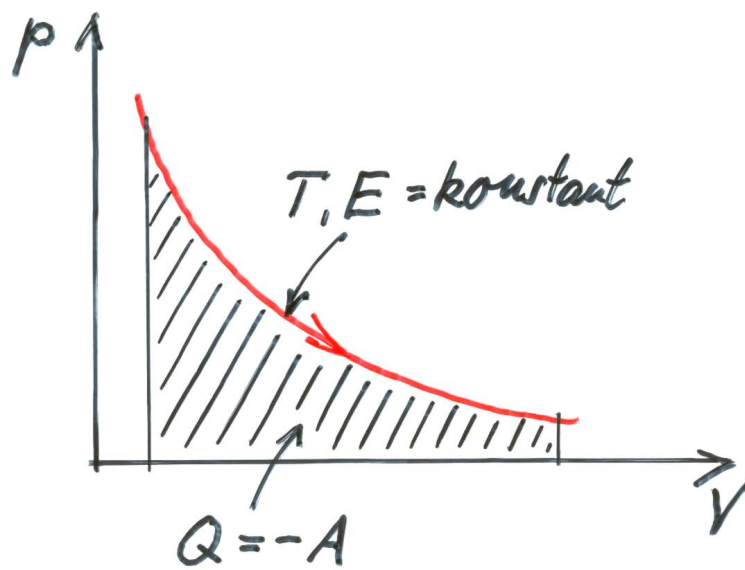


• Abbildung 4.12 •

*Begründung:* Approximation durch infinitesimale Carnotsche Kreisprozesse. Der Wirkungsgrad ist dann wie folgt definiert:

$$\eta = 1 - \frac{\int_{S_a}^{S_b} T_2(S) dS}{\int_{S_a}^{S_b} T_1(S) dS} . \quad (4.149)$$

4. Eine obere Schranke ( $\eta < 1$ ) für die Umwandelbarkeit von Wärme in Arbeit gilt nur für Kreisprozesse: *periodisch* arbeitende Wärmekraftmaschinen. Verzichtet man darauf, das System in seinen Anfangszustand zurückzubringen, so kann man Wärme u. U. vollständig in Arbeit umwandeln. *Beispiel:* Isotherme Expansion eines idealen Gases.



• Abbildung 4.13 •

Wegen  $E \sim T$  gilt:

$$\begin{aligned} \Delta T = 0 &\Rightarrow \Delta E = Q + A = 0 \\ -A = Q &\Rightarrow \eta = -\frac{A}{Q} = 1. \end{aligned} \quad (4.150)$$

$\Rightarrow$

## 5 Thermodynamische Potenziale

Alle Information über das betrachtete System ist nach dem Vorhergehenden in der Entropie-Zustandsfunktion  $S(E, V, N)$  enthalten. Äquivalent ist die Kenntnis der Energie-Zustandsfunktion  $E(S, V, N)$ . (Auflösbarkeit in beiden Richtungen wegen  $\partial S(E, V, N) / \partial E = 1/T > 0$  bzw.  $\partial E(S, V, N) / \partial S = T > 0$ .) Derartige Funktionen heißen *Gibbs-Funktionen* oder *thermodynamische Potenziale* oder *Grundfunktionen*.

Für viele Anwendungen ist jedoch die Abhängigkeit von anderen (intensiven) Variablen wichtig, z. B.  $E(T, V, N)$  zur Berechnung der isochoren Wärmekapazität:

$$C_V = \frac{\partial E(T, V, N)}{\partial T} ; \quad (5.1)$$

siehe (4.87). Der Übergang  $E(S, V, N) \rightarrow E(T, V, N)$  erfolgt durch Einführung der Temperatur gemäß (4.56):

$$T = \frac{\partial E(S, V, N)}{\partial S} = T(S, V, N) \quad (5.2)$$

und anschließende Elimination von  $S$ .  $E(T, V, N)$  ist im Unterschied zu  $E(S, V, N)$  *keine* Gibbs-Funktion, *kein* thermodynamisches Potenzial, ... !  $E(T, V, N)$  enthält weniger Information als  $E(S, V, N)$ . Bei Kenntnis von  $E(T, V, N)$  kann man daraus  $E(S, V, N)$  nicht eindeutig zurückgewinnen.

Eine Variablentransformation  $S, V, N \rightarrow T, V, N$  ohne Informationsverlust ist nur möglich, wenn man zu einer anderen abhängigen Variablen übergeht, in diesem Fall von der Energie zur freien Energie

$$F = E - TS ; \quad (5.3)$$

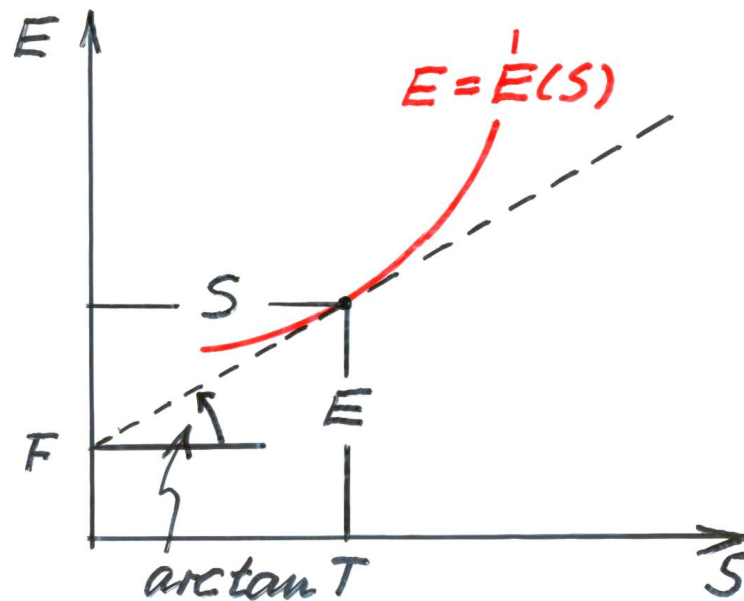
siehe (4.115).  $F(T, V, N)$  ist Gibbs-Funktion, thermodynamisches Potential, ... des Systems. Der Übergang  $E(S, V, N) \rightarrow F(T, V, N)$  zusammen mit den Beziehungen

$$T = \frac{\partial E(S, V, N)}{\partial S}, \quad S = -\frac{\partial F(T, V, N)}{\partial T}, \quad (5.4)$$

letztere aus (4.116), stellt eine **Legendre-Transformation** dar.

Zur *Erläuterung* Unterdrückung (konstant halten) der Variablen  $V, N$ ; d. h. Diskussion der Funktion  $E = E(S)$ . Kurve im  $ES$ -Diagramm.





• Abbildung 5.1 •

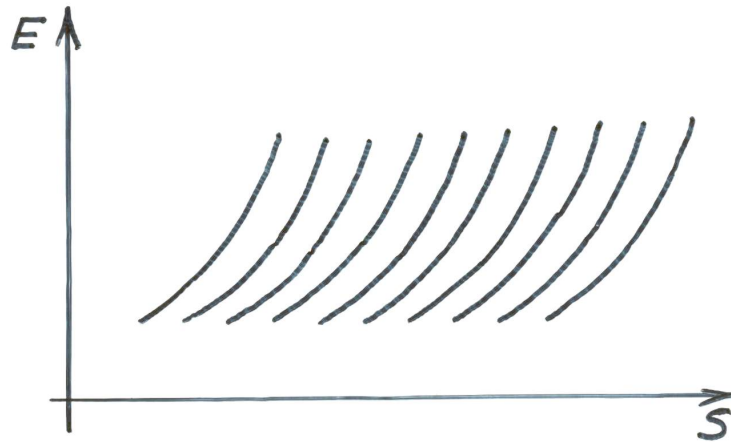
Darstellung durch die unabhängige Variable

$$\begin{aligned}
 T = \frac{dE}{dS} &\Rightarrow S = S(T) \\
 E = E(S(T)) &= f(T) .
 \end{aligned}
 \tag{5.5}$$

Die Kenntnis von  $E = f(T)$  erlaubt es aber nicht, die ursprüngliche Kurve  $E = E(S)$  zu rekonstruieren. Einsetzen von  $T = dE/dS$  in  $E = f(T)$  liefert die Differentialgleichung 1. Ordnung:

$$E = f\left(\frac{dE}{dS}\right) \Leftrightarrow \frac{dE}{dS} = f^{-1}(E) ,
 \tag{5.6}$$

zur Bestimmung von  $E = E(S)$ ;  $f^{-1}$  ist die Umkehrfunktion von  $f$ . Wegen der Unabhängigkeit der DGL von  $S$  gilt:  $E = E(S)$  Lösung  $\Rightarrow E = E(S + \text{konstant})$  Lösung. Statt einer eindeutigen Kurve erhält man eine ganze Schar von Kurven, die durch Translation in  $S$ -Richtung auseinander hervorgehen; d. i. ein Informationsverlust!



• Abbildung 5.2 •

*Alternative:* Darstellung der Kurve  $E(S)$  durch die einhüllende einparametrische Tangentschar – siehe Abb. 5.1 –

$$F = F(T) ; \quad (5.7)$$

dabei ist  $T$  die Steigung und  $F$  der Abschnitt auf der  $E$ -Achse:

$$T = \frac{E - F}{S - 0} \\ F = E - ST = E - S \frac{dE}{dS} . \quad (5.8)$$

$\Rightarrow$  Mit  $S = S(T)$  erhält man daraus  $F = F(T)$ .  $F(T)$  wird *Legendre-Transformierte* von  $E(S)$  genannt;  $T = dE/dS$  wird als *E-Konjugierte* von  $S$  bezeichnet.

Betrachte umgekehrt die Legendre-Transformierte  $\tilde{E}(S)$  von  $F(T)$ :

$$\frac{dF}{dT} = \underbrace{\left( \frac{dE}{dS} - T \right)}_{=0} \frac{dS}{dT} - S = -S \\ \tilde{E} = F - T \frac{dF}{dT} = F + TS = E . \quad (5.9)$$

$\Rightarrow$  Mit  $T = T(S)$  erhält man demnach die ursprüngliche Funktion  $E(S)$  zurück.  $-S = dF/dT$  ist die *F-Konjugierte* von  $T$ . Man bezeichnet  $(S, T)$  als *konjugiertes Paar*:  $S \rightarrow T, T \rightarrow -S$ .

**Verallgemeinerung:**  $y = y(x_1, \dots, x_n)$ . Die *y-Konjugierte* von  $x_j$  ist

$$\xi_j = \frac{\partial y(x_1, \dots, x_n)}{\partial x_j} \quad (5.10)$$

$\Rightarrow x_j = x_j(x_1, \dots, \xi_j, \dots, x_n)$ . Die entsprechende *Legendre-Transformierte* ist

$$\begin{aligned} y^{(j)} &= y - x_j \frac{\partial y(x_1, \dots, x_j, \dots, x_n)}{\partial x_j} \\ &= y - x_j \xi_j \\ &= y^{(j)}(x_1, \dots, \xi_j, \dots, x_n) . \end{aligned} \tag{5.11}$$

Die  $y^{(j)}$ -Konjugierten von  $\xi_j$  und von  $x_k$  ( $k \neq j$ ) gewinnt man wie folgt:

$$\begin{aligned} dy &= \xi_j dx_j + \sum_{k(\neq j)} \xi_k dx_k \\ d(\xi_j x_j) &= x_j d\xi_j + \xi_j dx_j \\ \Rightarrow dy^{(j)} &= d(y - \xi_j x_j) \\ &= \sum_{k(\neq j)} \xi_k dx_k - x_j d\xi_j , \end{aligned} \tag{5.12}$$

somit

$$\begin{aligned} \frac{\partial y^{(j)}(x_1, \dots, \xi_j, \dots, x_n)}{\partial \xi_j} &= -x_j \\ \frac{\partial y^{(j)}(x_1, \dots, \xi_j, \dots, x_n)}{\partial x_k} &= \xi_k . \end{aligned} \tag{5.13}$$

Die  $y^{(j)}$ -Konjugierte von  $\xi_j$  ist also  $-x_j$ , die  $y^{(j)}$ -Konjugierten der  $x_k$  ( $k \neq j$ ) sind die  $\xi_k$ . Die Legendre-Transformierte von  $y^{(j)}$  bezüglich der Variablen  $\xi_j$  ist wieder  $y$ ; bezüglich der Variablen  $x_k$  sind es neue Funktionen  $y^{(jk)}$ .

**Legendre-Transformationen** sind bezüglich jeder Variablen möglich. Folglich gibt es zu  $y$  insgesamt  $2^n$  verschiedene Legendre-Transformierte (inkl.  $y$  selbst), von denen jedoch höchstens  $n + 1$  linear unabhängig sind (ohne Beweis):

$$\begin{aligned} y^{(j)} &= y - x_j \frac{\partial y}{\partial x_j} , \quad j = 1, \dots, n \\ y^{(jk)} &= y - x_j \frac{\partial y}{\partial x_j} - x_k \frac{\partial y}{\partial x_k} , \quad j < k = 1, \dots, n \\ &\dots\dots\dots \\ y^{(1\dots n)} &= y - \sum_{i=1}^n x_i \frac{\partial y}{\partial x_i} . \end{aligned} \tag{5.14}$$

Alle Legendre-Transformationen von  $y$  liefern dieselbe Konjugationspaarung der Variablen  $x_i$  und  $\xi_i$  (ohne Beweis):  $(x_1, \xi_1) \dots (x_n, \xi_n)$ .

**Anwendung** auf die **Thermodynamik**.  $E(S, V, N)$  thermodynamisches Potential  $\Rightarrow$  alle Legendre-Transformierten von  $E$  thermodynamische Potenziale. Ausnahme:  $E^{(SVN)} = 0$  für homogene Systeme wegen (4.69). Jede Auswahl von drei Variablen aus den konjugierten Paaren  $(S, T)$ ,  $(V, -p)$ ,  $(N, \mu)$  derart, dass jedem Paar nur eine entnommen wird (bis auf die obige Ausnahme, wo alle intensiven Variablen gewählt werden), stellt einen vollständigen Satz zur Beschreibung des Systemzustandes dar: Koordinaten des Systems. Die zugehörige Legendre-Transformierte als Funktion der ausgewählten Variablen ist Gibbs-Funktion. Sie enthält die gesamte Information über das System. – Weitere Gibbs-Funktionen durch Auflösung nach der einen oder der anderen unabhängigen Variablen, z. B.  $E(S, V, N) \Rightarrow S(E, V, N)$ . Dazu erneut Bildung von Legendre-Transformierten usw. Im Folgenden Betrachtung der Legendre-Transformierten von  $E(S, V, N)$ .

**Energie:**

$$\begin{aligned} E &= E(S, V, N) \\ \Rightarrow dE &= T dS - p dV + \mu dN \\ \Rightarrow \frac{\partial E(S, V, N)}{\partial S} &= T(S, V, N) \\ \Rightarrow \frac{\partial E(S, V, N)}{\partial V} &= -p(S, V, N) \\ \frac{\partial E(S, V, N)}{\partial N} &= \mu(S, V, N); \end{aligned} \tag{5.15}$$

siehe (4.54 – 58). Die *Integrabilitätsbedingungen* für das totale Differential  $dE = \dots$ , nämlich

$$\frac{\partial^2 E(S, V, N)}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 E(S, V, N)}{\partial V \partial S} \tag{5.16}$$

usw., führen auf die sog. *Maxwell-Relationen*:

$$\begin{aligned} \frac{\partial T(S, V, N)}{\partial V} &= -\frac{\partial p(S, V, N)}{\partial S} \\ -\frac{\partial p(S, V, N)}{\partial N} &= \frac{\partial \mu(S, V, N)}{\partial V} \\ \frac{\partial \mu(S, V, N)}{\partial S} &= \frac{\partial T(S, V, N)}{\partial N}. \end{aligned} \tag{5.17}$$

Daraus folgen mit R 4 die reziproken Beziehungen

$$\frac{\partial V(T, S, N)}{\partial T} = -\frac{\partial S(p, V, N)}{\partial p} \quad (5.18)$$

usw.

**Freie Energie.** Ersetzung von  $S$  durch  $T$ :

$$F = E^{(S)} = E - TS = F(T, V, N)$$

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN$$

$\Rightarrow$

$$\frac{\partial F(T, V, N)}{\partial T} = -S(T, V, N) \quad (5.19 \text{ a})$$

$\Rightarrow$

$$\frac{\partial F(T, V, N)}{\partial V} = -p(T, V, N) \quad (5.19 \text{ b})$$

$$\frac{\partial F(T, V, N)}{\partial N} = \mu(T, V, N) ; \quad (5.19 \text{ c})$$

*Maxwell-Relationen:*

$$\frac{\partial S(T, V, N)}{\partial V} = \frac{\partial p(T, V, N)}{\partial T}$$

$$-\frac{\partial p(T, V, N)}{\partial N} = \frac{\partial \mu(T, V, N)}{\partial V} \quad (5.20)$$

$$\frac{\partial \mu(T, V, N)}{\partial T} = -\frac{\partial S(T, V, N)}{\partial N} .$$

Die erste dieser drei Gleichungen kam schon in (4.117) vor. Ferner ist

$$\frac{\partial V(S, T, N)}{\partial S} = \frac{\partial T(p, V, N)}{\partial p} \quad (5.21)$$

usw. Siehe auch (4.129).

Für  $dT = 0$  ( $T = \text{konstant}$ ) und  $dN = 0$  ( $N = \text{konstant}$ ) folgt

$$dF|_{T, N} = -pdV . \quad (5.22 \text{ a})$$

Die Änderung der freien Energie bei einem *isothermen Prozess* für ein System mit fester Stoffmenge ist gleich der bei diesem Prozess zugeführten Arbeit (Kompressionsenergie). Vgl. (4.130).

Die Bezeichnung „freie Energie“ beruht darauf, dass die *maximale Arbeit*  $A'_{max}$ , die ein System  $\Sigma$  bei fester Temperatur und reversibler Prozessrealisierung an die Umgebung  $\Sigma'$  abzugeben vermag, durch  $-\Delta F$  gegeben ist:

$$\begin{aligned} A' &= \Delta E' - T \Delta S' , & \Delta E' + \Delta E &= 0 , & \Delta S' + \Delta S &\geq 0 \\ A' &\leq -\Delta E + T \Delta S & \Rightarrow & A'_{max} = -\Delta F . \end{aligned} \quad (5.22 \text{ b})$$

$\Rightarrow$

Das Gleichgewicht zwischen zwei Systemen beim Austausch von Volumen und Teilchen(zahl), aber fester Temperatur ist gekennzeichnet durch ein **Minimum der freien Energie** des Gesamtsystems:

$$\begin{aligned} F(T, V, N)_{T_1=T_2} \underset{V_1, N_1}{\text{Min}} (F_1(T_1, V_1, N_1) + F_2(T_2, V_2, N_2)) . \\ V_1 + V_2 = V, N_1 + N_2 = N \end{aligned} \quad (5.23)$$

Beweis mit Hilfe des Minimumprinzips der Energie oder des Maximumprinzips der Entropie.

Eine Beziehung, die wie (4.129, 5.19 b) den Druck  $p$ , die Temperatur  $T$  und das Volumen  $V$  (sowie die Teilchenzahl  $N$ ) verknüpft, heißt *thermische Zustandsgleichung*:

$$p = p(T, V, N) . \quad (5.24)$$

Sie ist der unmittelbaren experimentellen Beobachtung zugänglich. Eine weitere wichtige Beziehung ist die *kalorische Zustandsgleichung*:

$$E = E(T, V, N) , \quad (5.25)$$

welche den Zusammenhang mit der Energie des Systems herstellt. Experimentell leichter zugänglich als die Energie ist die *Wärmekapazität bei festem Volumen*:

$$C_V = \frac{\partial E(T, V, N)}{\partial T} = C_V(T, V, N) . \quad (5.26)$$

Jede der beiden Funktionen  $p(T, V, N)$  und  $C_V(T, V, N)$  enthält weniger Information über das System als ein thermodynamisches Potenzial wie  $S(E, V, N)$ ,  $E(S, V, N)$ ,  $F(T, V, N)$ , ... Zwar lassen sich (5.24, 26) aus jedem dieser Potenziale herleiten; aber weder (5.24) allein, noch (5.26) allein reichen aus, ein thermodynamisches Potenzial für das System zu konstruieren. Vielmehr sind *beide* Funktionen (5.24, 26) dazu notwendig und hinreichend; siehe unten.

Nach Vorgabe von  $p(T, V)$  können weder  $E(T, V)$  noch  $C_V(T, V)$  in beliebiger Weise von  $T$  und  $V$  abhängen ( $N$  fest, weggelassen):

$$\begin{aligned} E(T, V) &= E(S(T, V), V) \\ \Rightarrow \frac{\partial E(T, V)}{\partial V} &= \frac{\partial E(S, V)}{\partial S} \frac{\partial S(T, V)}{\partial V} + \frac{\partial E(S, V)}{\partial V} \\ &= T \frac{\partial S(T, V)}{\partial V} - p. \end{aligned} \quad (5.27)$$

(5.15):

Mit der Maxwell-Relation (4.117) folgt

$$\frac{\partial}{\partial V} E(T, V) = \left( T \frac{\partial}{\partial T} - 1 \right) p(T, V). \quad (5.28)$$

Die thermische und die kalorische Zustandsgleichung sind also nicht unabhängig voneinander, sondern durch (5.28) miteinander verknüpft!

Differentiation von (5.28) nach  $T$  (bei festem  $V$ ) führt auf

$$\frac{\partial^2 E(T, V)}{\partial T \partial V} = T \frac{\partial^2 p(T, V)}{\partial T^2}; \quad (5.29)$$

andererseits ist

$$\frac{\partial^2 E(T, V)}{\partial V \partial T} = \frac{\partial C_V(T, V)}{\partial V}. \quad (5.30)$$

Wegen  $\partial^2 E / \partial T \partial V = \partial^2 E / \partial V \partial T$  folgt die Beziehung

$$\frac{\partial C_V(T, V)}{\partial V} = T \frac{\partial^2 p(T, V)}{\partial T^2}. \quad (5.31)$$

In der phänomenologischen Thermodynamik stellt sich typischerweise die folgende **Aufgabe**:  $p(T, V, N)$  und  $C_V(T, V, N)$  seien durch experimentelle Beobachtung bekannt. Die Gültigkeit der Hauptsätze erzwingt die Gültigkeit der Verknüpfungsgleichung (5.31). Berechne die freie Energie  $F(T, V, N)$ ! Dieses thermodynamische Potenzial enthält die gesamte Information über das System. Durch Legendre-Transformation gelangt man zu den Gibbs-Funktionen  $E(S, V, N)$  und  $S(E, V, N)$  ...

Wegen  $C_V = T \partial S(T, V, N) / \partial T$  gilt für die *Entropie*:

$$S(T, V, N) = \int_{T_0}^T \frac{1}{T'} C_V(T', V, N) dT' + f(V, N) \quad (5.32)$$

mit einer unbestimmten Funktion  $f$ . Aufgrund von (5.19 a) folgt für die *freie Energie*:

$$\begin{aligned} F(T, V, N) &= - \int_{T_0}^T S(T', V, N) dT' + g(V, N) \\ &= - \int_{T_0}^T \left( \int_{T_0}^{T'} \frac{1}{T''} C_V(T'', V, N) dT'' \right) dT' - (T - T_0) f(V, N) + g(V, N) \end{aligned} \quad (5.33)$$

mit einer weiteren unbestimmten Funktion  $g$ . Damit erhält man für die *Energie*:

$$\begin{aligned} E(T, V, N) &= F(T, V, N) + T S(T, V, N) \\ &= - \int_{T_0}^T \left( \int_{T_0}^{T'} \frac{1}{T''} C_V(T'', V, N) dT'' \right) dT' \\ &\quad + T \int_{T_0}^T \frac{1}{T'} C_V(T', V, N) dT' + T_0 f(V, N) + g(V, N) \\ &= \int_{T_0}^T C_V(T', V, N) dT' + T_0 f(V, N) + g(V, N) \end{aligned} \quad (5.34)$$

durch partielle Integration beim Übergang zur letzten Zeile.

Bestimmung von  $f$  und  $g$ : Mit (5.19 b, 33) folgt

$$\begin{aligned} p(T, V, N) &= \int_{T_0}^T \left( \int_{T_0}^{T'} \frac{\partial C_V(T'', V, N)}{\partial V} \frac{dT''}{T''} \right) dT' \\ &\quad + (T - T_0) \frac{\partial f(V, N)}{\partial V} - \frac{\partial g(V, N)}{\partial V}. \end{aligned} \quad (5.35)$$

Der Integralterm lässt sich mit (5.31) umformen; er ist gleich

$$\begin{aligned} &\int_{T_0}^T \left( \int_{T_0}^{T'} \frac{\partial^2 p(T'', V, N)}{\partial T''^2} dT'' \right) dT' \\ &= p(T, V, N) - p(T_0, V, N) - (T - T_0) \frac{\partial p(T_0, V, N)}{\partial T_0}. \end{aligned} \quad (5.36)$$



Aus den beiden vorstehenden Gleichungen erhält man

$$\left( \frac{\partial f(V, N)}{\partial V} - \frac{\partial p(T_0, V, N)}{\partial T_0} \right) (T - T_0) - \frac{\partial g(V, N)}{\partial V} - p(T_0, V, N) = 0. \quad (5.37)$$

Diese Gleichung ist identisch in  $T$  erfüllt, folglich muss gelten:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(V, N)}{\partial V} &= \frac{\partial p(T_0, V, N)}{\partial T_0} \\ \frac{\partial g(V, N)}{\partial V} &= -p(T_0, V, N) \\ \Rightarrow \quad f(V, N) &= f_0(N) + \int_{V_0}^V \frac{\partial p(T_0, V', N)}{\partial T_0} dV' \\ g(V, N) &= g_0(N) - \int_{V_0}^V p(T_0, V', N) dV' \end{aligned} \quad (5.38)$$

mit unbestimmten Funktionen  $f_0, g_0$  •

Für das **monoatomare ideale Gas** mit  $p = NkT/V$  und  $C_V = 3Nk/2$  berechnet man zunächst aus (5.38):

$$\begin{aligned} f(V, N) &= f_0(N) + Nk \ln \frac{V}{V_0} \\ g(V, N) &= g_0(N) - NkT_0 \ln \frac{V}{V_0}. \end{aligned} \quad (5.39)$$

Für die *Entropie* folgt hiermit aus (5.32):

$$S(T, V, N) = Nk \ln \left( \left( \frac{T}{T_0} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{V}{V_0} \right) + S_0 \quad (5.40)$$

mit  $S_0 = f_0(N) = S(T_0, V_0, N)$ . Wegen der Extensivität der Entropie ist

$$S_0 = Nk\sigma_0 \quad (5.41)$$

mit einer aus den vorliegenden Angaben nicht näher bestimmbaren Konstanten  $\sigma_0$ . Aus (5.40, 41) folgt schließlich

$$S(T, V, N) = Nk \left( \ln \left( \left( \frac{T}{T_0} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{V}{V_0} \right) + \sigma_0 \right). \quad (5.42)$$

Dieses Ergebnis entspricht genau dem Resultat in Kap. 3: Berücksichtigt man hier noch (wie dort) die *Nichtunterscheidbarkeit* der Teilchen, indem man von (5.42) die *Mischungsentropie*  $k \ln N! \simeq k N (\ln N - 1)$  subtrahiert, so gelangt man mit  $T \sim E/N$  zur Entropiefunktion (3.80) – bis auf die Spezifikation der Konstanten  $\sigma_0$ .

Für die *freie Energie* berechnet man aus (5.33) mit (5.39):

$$F(T, V, N) = -N k T \ln \left( \left( \frac{T}{T_0} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{V}{V_0} \right) + (T - T_0) \left( \frac{3}{2} N k - S_0 \right) + F_0 \quad (5.43)$$

mit  $F_0 = g_0(N) - T_0 f_0(N) = F(T_0, V_0, N)$ . Hierbei wurde die Identität

$$\int_{T_0}^T dT' \ln \frac{T'}{T_0} = T \ln \frac{T}{T_0} - (T - T_0) \quad (5.44)$$

benutzt (partielle Integration). Analog zu (5.41) ( $F$  extensiv) gilt

$$F_0 = N k T_0 \varphi_0 \quad (5.45)$$

mit einer aus den vorliegenden Angaben nicht näher bestimmbar Konstanten  $\varphi_0$ . Fordert man jedoch  $F = 0$  für  $T = 0$ , so erzwingt dies

$$\varphi_0 = \frac{3}{2} - \sigma_0, \quad (5.46)$$

und aus (5.43, 41, 45, 46) folgt schließlich:

$$F(T, V, N) = -N k T \left( \ln \left( \left( \frac{T}{T_0} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{V}{V_0} \right) + \sigma_0 - \frac{3}{2} \right). \quad (5.47)$$

Für die *Energie* erhält man wegen  $E = F + T S$  aus (5.42, 47):

$$E(T, V, N) = \frac{3}{2} N k T. \quad (5.48)$$

Das ist die bekannte kalorische Zustandsgleichung des idealen Gases: Gl. (4.61) mit  $f = 3$  im monoatomaren Fall.

Bemerkenswert ist, dass für das ideale Gas (sonst i. a. nicht!) die Energie nicht vom Volumen abhängt:

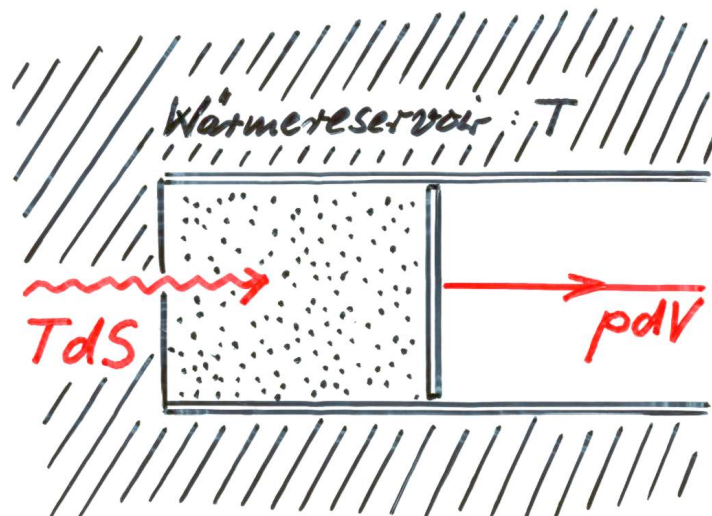
$$\frac{\partial E(T, V, N)}{\partial V} = 0. \quad (5.49)$$

Dieses Resultat folgt auch bereits aus der Beziehung (5.28) mit der thermischen Zustandsgleichung  $pV = NkT$ . Experimentelle Verifizierung durch *Gay-Lussac-Expansion*; s. u.

Das thermodynamische Potenzial  $F$  ist in (5.47) als Funktion seiner „natürlichen“ Zustandsvariablen  $T, V, N$  angegeben. Die Potenziale  $S$  in (5.42) und  $E$  in (5.48) hängen von den „falschen“ Zustandsvariablen ab. Man kann aber aus den beiden Gln. (5.42, 48)  $T$  eliminieren und erhält dadurch die Gibbs-Funktionen  $S(E, V, N)$  und  $E(S, V, N)$ . Die Integrationskonstante  $\sigma_0$  ist durch Wahl des Nullpunktes von  $S$  festzulegen – siehe *Satz von Nernst*.

Der hier aufgezeigte Weg zur Berechnung thermodynamischer Potenziale nach Vorgabe empirisch ermittelter Zustandsgleichungen wird in der Statistischen Mechanik in umgekehrter Richtung durchschritten. Dort steht die modellabhängige Berechnung der Potenziale (über eine Berechnung der Zustandssumme) im Vordergrund, woraus dann die Zustandsgleichungen abgeleitet werden.

**Gay-Lussac-Expansion.** Es geht um die experimentelle Verifikation von (5.49), d. h. um das Verschwinden der *Energieänderung bei isothermer Expansion* beim idealen Gas.



• Abbildung 5.3 •

Feste Stoffmenge:  $dN = 0$ , Argument  $N$  weggelassen. Wegen  $dE = TdS - pdV$  hat man  $dE \gtrless 0$  für  $TdS \gtrless pdV$ . Die Schwierigkeit der experimentellen Überprüfung liegt weniger bei der Arbeit  $pdV$  als vielmehr bei der Wärme  $TdS$ .

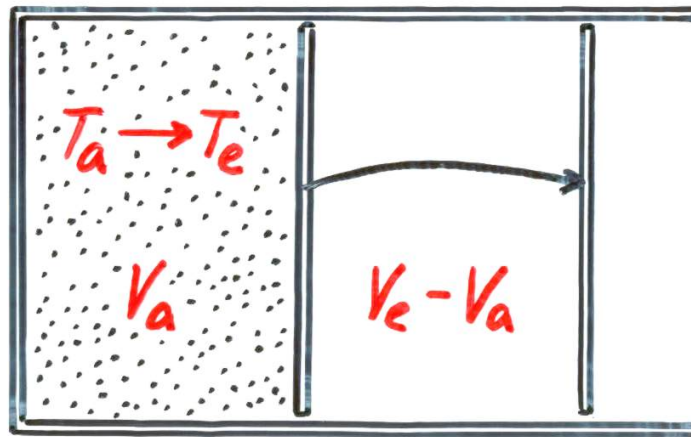
Daher: Statt der Energieänderung bei isothermer Expansion Messung der *Temperaturänderung bei isoenergetischer Expansion*. Nach R 4, 5 gilt

$$\begin{aligned} \frac{\partial E(T, V)}{\partial V} &= -\frac{\partial E(T, V)}{\partial T} \frac{\partial T(E, V)}{\partial V} \\ &= -C_V \frac{\partial T(E, V)}{\partial V}. \end{aligned} \quad (5.50)$$

(5.26):

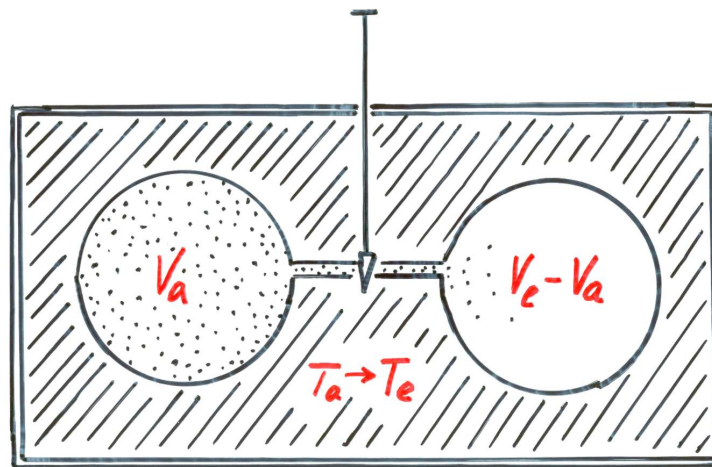
Genau dann verschwindet also  $\partial E(T, V)/\partial V$ , wenn  $\partial T(E, V)/\partial V$  verschwindet ( $C_V \neq 0$ ).

Prinzip der experimentellen Anordnung: **Expansion ins Vakuum:**



• Abbildung 5.4 •

Die Expansion  $V_a \rightarrow V_e$  muss so schnell erfolgen, dass keine Kompressionsenergie abgeführt wird: schnell gegen die Schallgeschwindigkeit (größenordnungsmäßig). Realistisch(er)e Anordnung:



• Abbildung 5.5 •

Überströmen nach Öffnen des Hahnes. Messung der Temperaturdifferenz  $T_e - T_a$ :

$$T_e \neq T_a \Leftrightarrow \frac{\partial T(E, V)}{\partial V} \neq 0 \Leftrightarrow \frac{\partial E(T, V)}{\partial V} \neq 0. \quad (5.51)$$

Bei idealen Gasen gilt das Gleichheitszeichen: Keine Temperaturänderung bei isoenergetischer Expansion.  $\Leftrightarrow$  Keine Energieänderung bei isothermer Expansion.

*Gay-Lussac-Koeffizient:*

$$\begin{aligned} \zeta &= \frac{\partial T(E, V)}{\partial V} \\ (5.50): \quad &= -\frac{1}{C_V} \frac{\partial E(T, V)}{\partial V} \\ (5.28): \quad &= -\frac{1}{C_V} \left( T \frac{\partial}{\partial T} - 1 \right) p(T, V) \\ &= -\frac{T^2}{C_V} \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{p(T, V)}{T} \right). \end{aligned} \quad (5.52)$$

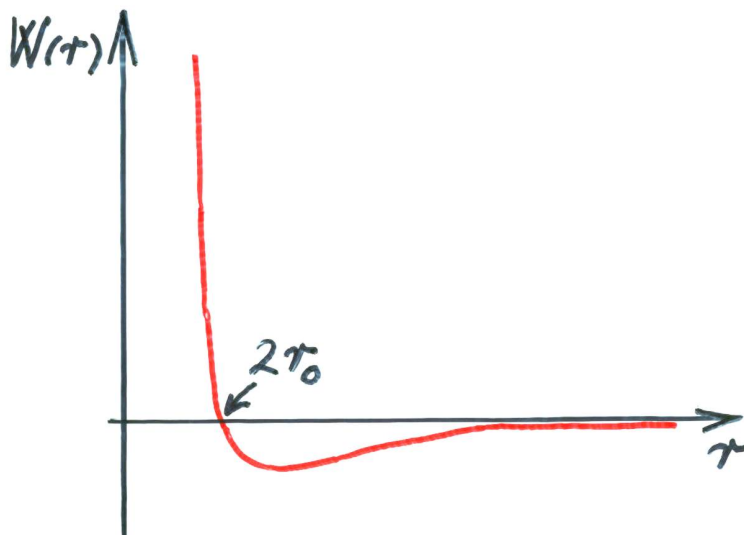
Für das *ideale Gas* gilt  $p/T = Nk/V$ , folglich ist

$$\zeta_{ideal} = 0. \quad (5.53)$$

**Reale Gase.** Das ideale Gas ist das Modell eines Vielteilchensystems im Grenzfall unendlicher Verdünnung. In diesem Grenzfall kann die Wechselwirkung zwischen den Gasmolekülen (Teilchen) vernachlässigt werden. Bei realen Gasen darf die Wechselwirkung *nicht* vernachlässigt werden. Sie äußert sich u. a. in der thermischen Zustandsgleichung. Statt  $pV = NkT$  für das ideale Gas hat man z. B. als eine von vielen möglichen Approximation – die **van der Waalssche Zustandsgleichung**:

$$\left( p + a \left( \frac{N}{V} \right)^2 \right) \left( 1 - b \frac{N}{V} \right) = \frac{N}{V} kT . \quad (5.54)$$

Die Konstanten  $a$  und  $b$  hängen mit der intermolekularen Wechselwirkung  $W(r)$  zusammen:



• Abbildung 5.6 •

$$a = -2\pi \int_{2r_0}^{\infty} W(r) r^2 dr > 0 \quad (5.55)$$

berücksichtigt den attraktiven Anteil der Wechselwirkung und impliziert eine Verminderung von  $p$  bei festem  $N/V$  und  $T$ .

$$b = 16\pi r_0^3 / 3 , \quad (5.56)$$

d. i. das vierfache „Eigenvolumen“ der Gasmoleküle, berücksichtigt den repulsiven Anteil der Wechselwirkung und impliziert eine Erhöhung von  $p$  bei festem  $N/V$  und  $T$ . Im Grenzfall verschwindender Teilchendichte  $N/V \rightarrow 0$  geht die van der Waals-Gleichung (5.54) in die thermische Zustandsgleichung des idealen Gases über.

Der *Gay-Lussac-Koeffizient* des van der Waals-Gases ergibt sich nach (5.52, 54) zu

$$\begin{aligned}\zeta_{vdW} &= -\frac{T^2}{C_V} \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{N}{V} k \left( 1 - b \frac{N}{V} \right)^{-1} - \frac{a}{T} \left( \frac{N}{V} \right)^2 \right) \\ &= -\frac{a}{C_V} \left( \frac{N}{V} \right)^2 < 0,\end{aligned}\quad (5.57)$$

d. h. Abkühlung bei isoenergetischer Expansion: umso stärker, je größer die Teilchendichte ist und je stärker die intermolekulare Attraktion ist. Bei adiabatischer Expansion ins Vakuum Abnahme der kinetischen Energie der Teilchen, damit Abnahme der Temperatur.

**Enthalpie.** Ersetzung von  $V$  durch  $-p$ :

$$\begin{aligned}H &= E^{(V)} = E + pV = H(S, p, N) \\ \Rightarrow \quad \frac{dH}{dH(S, p, N)} &= T dS + V dp + \mu dN \\ \Rightarrow \quad \frac{\partial H(S, p, N)}{\partial S} &= T(S, p, N) \\ \frac{\partial H(S, p, N)}{\partial p} &= V(S, p, N) \\ \frac{\partial H(S, p, N)}{\partial N} &= \mu(S, p, N).\end{aligned}\quad (5.58)$$

Daraus folgen die *Maxwell-Relationen*

$$\begin{aligned}\frac{\partial T(S, p, N)}{\partial p} &= \frac{\partial V(S, p, N)}{\partial S} \\ \frac{\partial V(S, p, N)}{\partial N} &= \frac{\partial \mu(S, p, N)}{\partial p} \\ \frac{\partial \mu(S, p, N)}{\partial S} &= \frac{\partial T(S, p, N)}{\partial N};\end{aligned}\quad (5.59)$$

ferner

$$\frac{\partial p(S, T, N)}{\partial T} = \frac{\partial S(V, p, N)}{\partial V}\quad (5.60)$$

usw.

Für  $dp = 0$  ( $p = \text{konstant}$ ) und  $dN = 0$  ( $N = \text{konstant}$ ) folgt

$$dH|_{p,N} = T dS . \quad (5.61)$$

Die Änderung der Enthalpie bei einem *isobaren Prozess* für ein System mit fester Stoffmenge ist gleich der bei diesem Prozess zugeführten Wärme. Vgl. (4.96).

Das Gleichgewicht zwischen zwei Systemen beim Austausch von Entropie und Teilchen(zahl), aber festem Druck ist gekennzeichnet durch ein **Minimum der Enthalpie** des Gesamtsystems:

$$H(S, p, N) = \underset{p_1=p_2=p}{\text{Min}} (H_1(S_1, p_1, N_1) + H_2(S_2, p_2, N_2)) . \quad (5.62)$$

$$S_1 + S_2 = S , \quad N_1 + N_2 = N$$

Beweis mit Hilfe des Minimumprinzips der Energie oder des Maximumprinzips der Entropie.

**Joule-Thomson-Expansion.** Expansion eines Gases bei konstanter Enthalpie. Eine feste Gasmenge ( $N = \text{konstant}$ , Argument  $N$  weggelassen) mit Anfangsvolumen  $V_1$  und Anfangstemperatur  $T_1$  wird bei konstantem Druck  $p_1$  durch eine poröse Wand in einen Raum mit konstant gehaltenem Druck  $p_2$  gedrückt:



$$p_1 > p_2$$

• Abbildung 5.7 •

Das Endvolumen sei  $V_2$ , die Endtemperatur sei  $T_2$ . Das gesamte System sei adiabatisch abgeschlossen, folglich ist

$$E_2 - E_1 = -(p_2 V_2 - p_1 V_1)$$

$$\Rightarrow H_1 = H_2 . \quad (5.63)$$

$\Rightarrow$



Es handelt sich also um einen Prozess konstanter Enthalpie. Die Temperaturänderung ist durch den *Joule-Thomson-Koeffizienten* gegeben:

$$\mu = \frac{\partial T(p, H)}{\partial p}. \quad (5.64)$$

Sei  $dp < 0$ . Man bezeichnet

- Abkühlung als positiven Joule-Thomson-Effekt:  $dT < 0 \Rightarrow \mu > 0$ ;
- Erwärmung als negativen Joule-Thomson-Effekt:  $dT > 0 \Rightarrow \mu < 0$ .

*Berechnung von  $\mu$*  – vgl. die Berechnung des Gay-Lussac-Koeffizienten  $\zeta$  in (5.52) –

$$\begin{aligned} \text{R 5:} \quad & \frac{\partial T(p, H)}{\partial p} \frac{\partial p(H, T)}{\partial H} \frac{\partial H(T, p)}{\partial T} = -1 \\ \Rightarrow \quad & \mu = - \frac{\frac{\partial H(T, p)}{\partial T}}{\frac{\partial H(T, p)}{\partial p}}. \end{aligned} \quad (5.65)$$

$$\begin{aligned} \text{R 1:} \quad & \frac{\partial H(T, p)}{\partial p} = \frac{\partial H(S, p)}{\partial p} + \frac{\partial H(S, p)}{\partial S} \frac{\partial S(T, p)}{\partial p} \\ (5.58): \quad & = V(T, p) + T \frac{\partial S(T, p)}{\partial p}. \end{aligned} \quad (5.66)$$

Das Differential (s. u.: freie Enthalpie)

$$d(E - TS + pV) = -S dT + V dp \quad (5.67)$$

liefert die Integrabilitätsbedingung

$$-\frac{\partial S(T, p)}{\partial p} = \frac{\partial V(T, p)}{\partial T}. \quad (5.68)$$

Mit (4.93, 5.66, 68) folgt aus (5.65):

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{T}{C_p} \left( \frac{\partial V(T, p)}{\partial T} - \frac{V(T, p)}{T} \right) \\ &= \frac{T^2}{C_p} \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{V(T, p)}{T} \right). \end{aligned} \quad (5.69)$$

Für das *ideale Gas* gilt  $V/T = Nk/p$ , folglich

$$\mu_{ideal} = 0, \quad (5.70)$$

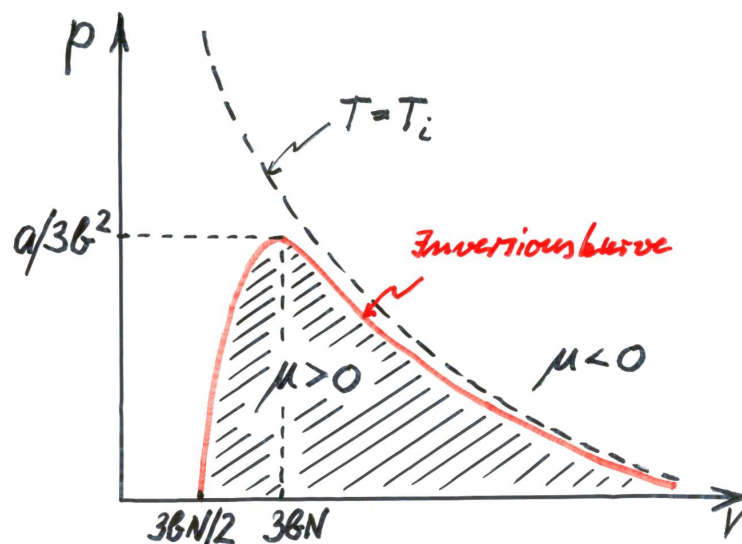
d. h. bei Joule-Thomson-Expansion findet hier keine Temperaturänderung statt.

Für ein *reales Gas* ist im Allgemeinen  $\mu \neq 0$ , und zwar sind sowohl positive (Abkühlung) als auch negative (Erwärmung)  $\mu$ -Werte möglich. Die Zustände mit

$$\begin{aligned} \mu = 0 &\Leftrightarrow \frac{\partial V(T, p)}{\partial T} = \frac{V(T, p)}{T} \\ &\Leftrightarrow \frac{\partial N k T(V, p)}{\partial V} = \frac{N k T(V, p)}{V} \end{aligned} \quad (5.71)$$

definieren im  $pV$ -Diagramm die *Inversionskurve*. Für das *van der Waals-Gas* (5.54) führt Bedingung (5.71) auf

$$\begin{aligned} p + a \frac{N^2}{V^2} - 2a \frac{N^2}{V^2} \left(1 - b \frac{N}{V}\right) &= \left(p + a \frac{N^2}{V^2}\right) \left(1 - b \frac{N}{V}\right) \\ \Rightarrow p &= a \frac{N}{V} \left(\frac{2}{b} - 3 \frac{N}{V}\right). \end{aligned} \quad (5.72)$$



• Abbildung 5.8 •

Beim Überqueren der Inversionskurve gelangt man von Gebieten mit positivem (negativem) Joule-Thomson-Effekt in Bereiche mit negativem (positivem) Joule-Thomson-Effekt. Abkühlung ( $\mu > 0$ ) ist für Drucke oberhalb  $p = a/3b^2$  nicht möglich. Für große  $V$  (geringe Dichten bei festem  $N$ ) ist die Inversionskurve durch die Isotherme

$$p = \frac{2a}{b} \frac{N}{V} = \frac{N}{V} k T_i \quad (5.73)$$

mit der *Inversionstemperatur*

$$T_i = \frac{2a}{bk} \quad (5.74)$$

gegeben. Ein positiver Joule-Thomson-Effekt ist also nur unterhalb  $T_i$  (z. B.  $T_i = 193 \text{ K}$  für  $\text{H}_2$ ) möglich (notwendig; hinreichend nur im Grenzfall unendlicher Verdünnung).

Die Joule-Thomson-Expansion ist mit *Entropieerzeugung* verbunden ( $dp < 0$ ):

$$\begin{aligned} dH &= T dS + V dp = 0 \\ dS &= -\frac{V}{T} dp > 0, \end{aligned} \quad (5.75)$$

$\Rightarrow$  d.h. irreversibler Prozess. Wegen der adiabatischen Abgeschlossenheit kann  $S$  nicht durch Austausch mit der Umgebung, sondern nur durch Erzeugung anwachsen.

**Freie Enthalpie.** Ersetzung von  $S$  durch  $T$  und von  $V$  durch  $-p$ :

$$G = E^{(S,V)} = E - TS + pV = G(T, p, N)$$

$$dG = -S dT + V dp + \mu dN$$

$\Rightarrow$

$$\frac{\partial G(T, p, N)}{\partial T} = -S(T, p, N) \quad (5.76 \text{ a})$$

$\Rightarrow$

$$\frac{\partial G(T, p, N)}{\partial p} = V(T, p, N) \quad (5.76 \text{ b})$$

$$\frac{\partial G(T, p, N)}{\partial N} = \mu(T, p, N). \quad (5.76 \text{ c})$$

Die entsprechenden *Maxwell-Relationen* sind

$$\frac{\partial S(T, p, N)}{\partial p} = -\frac{\partial V(T, p, N)}{\partial T}$$

$$\frac{\partial V(T, p, N)}{\partial N} = \frac{\partial \mu(T, p, N)}{\partial p} \quad (5.77)$$

$$\frac{\partial \mu(T, p, N)}{\partial T} = -\frac{\partial S(T, p, N)}{\partial N}$$

sowie

$$\frac{\partial p(T, S, N)}{\partial S} = -\frac{\partial T(V, p, N)}{\partial V} \quad (5.78)$$

usw.

Für  $dT = 0$  ( $T = \text{konstant}$ ) und  $dp = 0$  ( $p = \text{konstant}$ ) folgt:

$$dG|_{T,p} = \mu dN . \quad (5.79)$$

Die Änderung der freien Enthalpie bei einem *isotherm-isobaren Prozess* ist gleich der bei diesem Prozess zugeführten chemischen Energie. Wichtig bei chemischen Reaktionen.

Die freie Enthalpie wird häufig auch als *Gibbssches Potenzial* bezeichnet.

Das Gleichgewicht zwischen zwei Systemen beim Austausch von chemischer Energie, aber fester Temperatur und festem Druck ist gekennzeichnet durch ein **Minimum der freien Enthalpie** des Gesamtsystems:

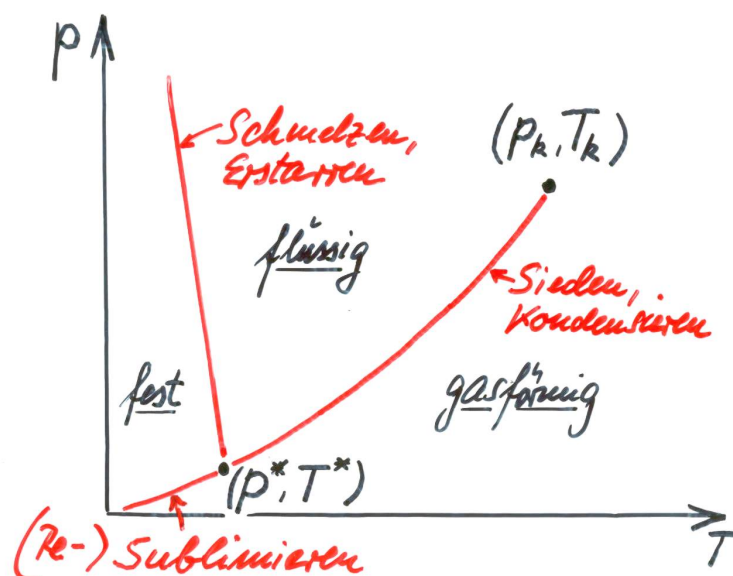
$$G(T, p, N) = \underset{T_1=T_2=T, \quad p_1=p_2=p}{\text{Min}}_{N_1+N_2=N} (G_1(T_1, p_1, N_1) + G_2(T_2, p_2, N_2)) . \quad (5.80)$$

Beweis mit Hilfe des Minimumprinzips der Energie oder des Maximumprinzips der Entropie.

Für eine *Phase* hat die freie Enthalpie wegen (4.69) die einfache Gestalt

$$G(T, p, N) = \mu(T, p) N . \quad (5.81)$$

**Phasengleichgewicht:** Gleichgewicht zwischen zwei (oder mehreren) Phasen, siehe z. B. das *pT-Diagramm des Wassers*:



• Abbildung 5.9 •

*Tripelpunkt:* Dreiphasengleichgewicht bei  $p^* = 0,0061$  bar,  $T^* = 273,16$  K; *kritischer Punkt* bei  $p_k = 197,2$  bar,  $T_k = 637,3$  K.

Bei der Temperatur  $T$  und dem Druck  $p$  ist das Gleichgewicht zwischen zwei Phasen I und II durch eine Minimum der freien Enthalpie des Gesamtsystems gekennzeichnet. In diesem Zustand sind folglich die chemischen Potentiale der beiden Phasen gleich:

$$\mu^I(T, p) = \mu^{II}(T, p) . \quad (5.82)$$

*Begründung:* Wegen (5.80) ist im Gleichgewicht bei festem  $T, p$  und  $N = N_1 + N_2$ :

$$\begin{aligned} dG &= \frac{\partial G^I(T, p, N_1)}{\partial N_1} dN_1 + \frac{\partial G^{II}(T, p, N_2)}{\partial N_2} dN_2 = 0 \\ &\Rightarrow \left( \frac{\partial G^I(T, p, N_1)}{\partial N_1} - \frac{\partial G^{II}(T, p, N_2)}{\partial N_2} \right) dN_1 = 0 \\ &\Rightarrow \frac{\partial G^I(T, p, N_1)}{\partial N_1} = \frac{\partial G^{II}(T, p, N_2)}{\partial N_2} , \end{aligned} \quad (5.83)$$

da  $dN_1$  beliebig. Aus (5.83) folgt mit (5.76 c) die *Behauptung*.

(5.82) bedeutet:  $T$  und  $p$  sind im Zweiphasengleichgewicht nicht unabhängig voneinander. Die Gleichgewichtspunkte  $p(T)$  bilden im  $pT$ -Diagramm die *Koexistenzkurve*, z. B. die Siedekurve, ... der beiden Phasen. Es gilt die **Clausius-Clapeyron-Gleichung**:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Q}{T(V^{II} - V^I)} . \quad (5.84)$$

$Q$  ist die für den Phasenübergang  $I \rightarrow II$  erforderliche Wärme, z. B. die Verdampfungswärme, ... bei der Temperatur  $T$ .  $V^{II}$  und  $V^I$  sind die Volumina in den beiden Phasen II bzw. I bei der Temperatur  $T$ . Feste Stoffmenge.

*Beweis:* Einsetzen von  $p(T)$  in (5.82) und Ableitung nach  $T$  ergibt

$$\frac{\partial \mu^I(T, p)}{\partial T} + \frac{\partial \mu^I(T, p)}{\partial p} \frac{dp}{dT} = \frac{\partial \mu^{II}(T, p)}{\partial T} + \frac{\partial \mu^{II}(T, p)}{\partial p} \frac{dp}{dT} . \quad (5.85)$$

Wegen (5.81, 76 a, b) ist aber

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mu(T, p)}{\partial T} &= \frac{1}{N} \frac{\partial G(T, p, N)}{\partial T} = -\frac{1}{N} S(T, p, N) \\ \frac{\partial \mu(T, p)}{\partial p} &= \frac{1}{N} \frac{\partial G(T, p, N)}{\partial p} = \frac{1}{N} V(T, p, N) . \end{aligned} \quad (5.86)$$

Mit (5.86) folgt aus (5.85):

$$-\frac{S^I}{N} + \frac{V^I}{N} \frac{dp}{dT} = -\frac{S^{II}}{N} + \frac{V^{II}}{N} \frac{dp}{dT}$$

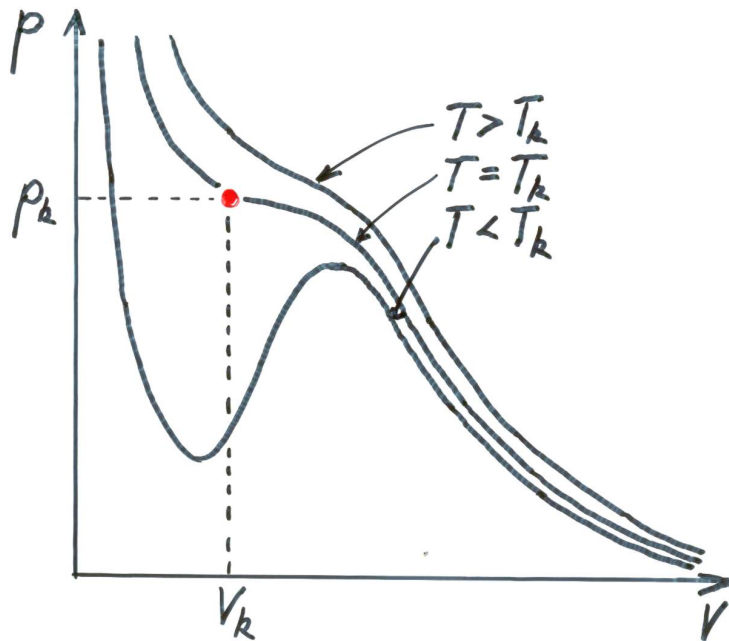
$$\Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{S^{II} - S^I}{V^{II} - V^I} \quad (5.87)$$

Beim Phasenübergang  $I \rightarrow II$  ist die Wärme

$$Q = T(S^{II} - S^I) \quad (5.88)$$

zuzuführen. Mit (5.88) folgt aus (5.87) die *Behauptung*.

Als Beispiel betrachten wir den **Phasenübergang flüssig  $\rightarrow$  gasförmig** für das **van der Waals-Gas**. Skizziert sind die Isothermen ( $T = \text{konstant}$ ) im  $pV$ -Diagramm:



• Abbildung 5.10 •

*kritische Temperatur:*

$$T_k = \frac{8a}{27kb}$$

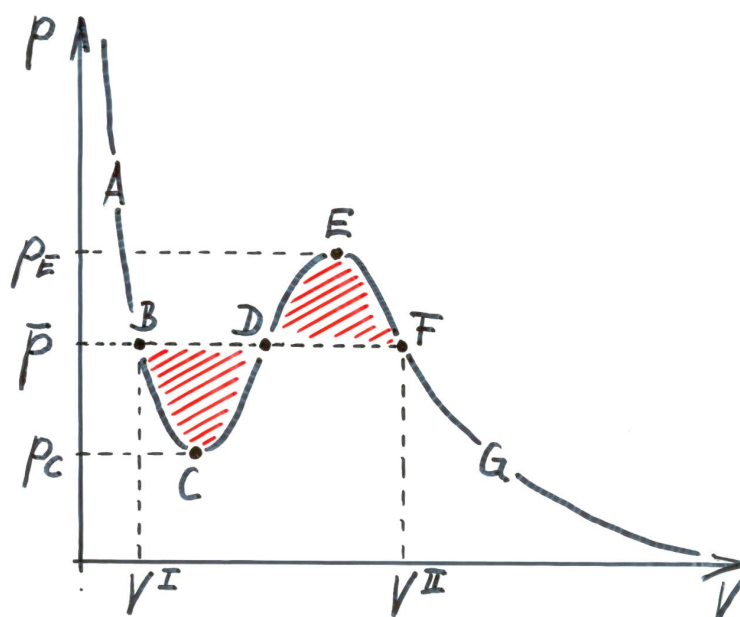
*kritischer Druck:*

$$p_k = \frac{a}{27b^2}$$

*kritisches Volumen:*

$$V_k = 3bN$$

Unterhalb  $T_k$  hat man zwei Extrema (Minimum, Maximum), bei  $T_k$  ein Extremum (Wendepunkt), oberhalb  $T_k$  kein Extremum. Wir beschränken uns auf den Bereich  $T < T_k$ :  $ABC$  flüssig,  $EFG$  gasförmig,  $CDE$  instabil ( $\partial p(T, V) / \partial V > 0$ ):



• Abbildung 5.11 •

Zu jedem Druck aus dem Intervall  $p_C \leq p \leq p_E$  gibt es zwei Volumina:  $V^I$  für die flüssige Phase,  $V^{II}$  für die gasförmige Phase. Bei welchem  $p = \bar{p}$  erfolgt der Phasenübergang? Bei Expansion von  $A$  ausgehend: an welcher Stelle  $B$  beginnt die Flüssigkeit zu siedeln? Bei Kompression von  $G$  ausgehend: an welcher Stelle  $F$  beginnt der Dampf zu kondensieren? Antwort: Bei demjenigen Druck  $p = \bar{p}$ , der bei der Temperatur  $T$  Koexistenz von Dampf und Flüssigkeit gestattet, dem zu  $T$  gehörigen *Dampfdruck*. Für den Zusammenhang von  $\bar{p}$  und  $T$  ist die CC-Gleichung (5.84) maßgeblich mit  $V^I =$  Flüssigkeitsvolumen,  $V^{II} =$  Dampfvolumen und  $Q =$  Verdampfungswärme.

**Maxwell-Regel.**  $\bar{p}$  kann so konstruiert werden, dass die Flächen  $BCD$  und  $DEF$  gleich sind:

$$\int_{V^I}^{V^{II}} p(T, V) dV = \bar{p}(V^{II} - V^I). \quad (5.89)$$

*Beweis:* Zu zeigen ist

$$M = \int_{V^I}^{V^{II}} p dV - \bar{p}(V^{II} - V^I) = 0. \quad (5.90)$$

Mit Hilfe der Differentiationsregel

$$\frac{d}{dt} \int_{a(t)}^{b(t)} y(x, t) dx = \dot{b}(t) y(b(t), t) - \dot{a}(t) y(a(t), t) + \int_{a(t)}^{b(t)} \frac{\partial}{\partial t} y(x, t) dx \quad (5.91)$$

findet man zunächst

$$\frac{d}{dT} \int_{V^I}^{V^{II}} p dV = \bar{p} \frac{d}{dT} (V^{II} - V^I) + \int_{V^I}^{V^{II}} \frac{\partial p(T, V)}{\partial T} dV ; \quad (5.92)$$

hierbei wurde noch

$$p(T, V^{II}) = p(T, V^I) = \bar{p}(T) \quad (5.93)$$

berücksichtigt. Wegen des Zusammenhanges (5.28) zwischen thermischer und kalorischer Zustandsgleichung erhält man weiter aus (5.92):

$$\begin{aligned} & \frac{d}{dT} \left( \int_{V^I}^{V^{II}} p dV - \bar{p} (V^{II} - V^I) \right) \\ &= -\frac{d\bar{p}}{dT} (V^{II} - V^I) + \frac{1}{T} \int_{V^I}^{V^{II}} \left( \frac{\partial E(T, V)}{\partial V} + p \right) dV . \end{aligned} \quad (5.94)$$

Mit

$$\int_{V^I}^{V^{II}} \frac{\partial E(T, V)}{\partial V} dV = E(T, V^{II}) - E(T, V^I) = Q - \bar{p} (V^{II} - V^I) \quad (5.95)$$

und der obigen  $M$ -Definition folgt schließlich aus (5.94):

$$\frac{dM}{dT} - \frac{M}{T} = -\frac{d\bar{p}}{dT} (V^{II} - V^I) + \frac{Q}{T} = 0 \quad (5.96)$$

wegen Clausius-Clapeyron. Also ist

$$\frac{d}{dT} \left( \frac{M}{T} \right) = 0 . \quad (5.97)$$

Hieraus folgt:  $M/T$  ist unabhängig von  $T$ . Also ist entweder  $M = 0$  (1. Fall) oder  $M \sim T$  (2. Fall). Der 2. Fall ist auszuschließen, da  $M \rightarrow 0$  für  $T \rightarrow T_k$ ; folglich gilt der 1. Fall, d. i. die *Behauptung*.



## 6 Ideale Gase

Nach den Ausführungen der letzten beiden Kapiteln werden thermodynamische Systeme im Gleichgewicht durch gewisse Zustandsfunktionen (thermodynamische Potentiale) vollständig beschrieben:  $S(E, V, N)$  bzw.  $E(S, V, N)$  oder  $F(T, V, N)$  oder ... Die Kenntnis *einer* dieser Zustandsfunktionen erlaubt im Prinzip die Berechnung beliebiger Zustandsänderungen, d. h. beliebiger Prozesse.

Die *phänomenologische Thermodynamik* kann die Zustandsfunktionen  $E(S, V, N)$ ,  $F(T, V, N)$ ,  $H(S, p, N)$ , ... im günstigsten Fall aus geeigneten Messungen rekonstruieren. Zum Beispiel erhält man aus der thermischen Zustandsgleichung  $f(p, V, T, N) = 0$  die partielle Ableitung  $\partial F(T, V, N) / \partial V = -p$ . Durch weiteren experimentellen Aufwand sind auch die anderen partiellen Ableitungen  $\partial F(T, V, N) / \partial T = -S$  und  $\partial F(T, V, N) / \partial N = \mu$  im Prinzip messbar. Daraus ist schließlich die freie Energie  $F(T, V, N)$  selbst rekonstruierbar – bis auf einen Nullpunktswert. Vgl. die Ausführungen zur Berechnung von  $F(T, V, N)$  aus  $p(T, V, N)$  und  $C_V(T, V, N)$  in Kap. 5. Dagegen kann die phänomenologische Thermodynamik die Zustandsfunktionen und die daraus ableitbaren Konsequenzen, wie z. B. die thermische Zustandsgleichung, *nicht* aus der atomaren Struktur des betrachteten Systems begründen.

Diese Begründung aus der atomaren Struktur ist die Aufgabe der *Statistischen Mechanik*. Die formalen Hilfsmittel dazu wurden in Kap. 3 hergeleitet. Die entscheidende Größe ist der statistische Operator der betrachteten Gleichgewichtsgesamtheit (in der QUM; die Verteilungsfunktion in der KLM). Daraus resultiert die Zustandssumme (bzw. das Zustandsintegral), welche das Bindeglied zur phänomenologischen Thermodynamik darstellt: Aus der Zustandssumme (bzw. dem Zustandsintegral) ergibt sich die Entropiefunktion, und die Entropiefunktion liefert nach Kap. 4 die gesamte Gleichgewichtsthermodynamik.

Der hier skizzierte Weg ist im Prinzip für jedes thermodynamische System gangbar. Er soll in diesem Kapitel an einem einfachen Modellsystem demonstriert werden, dem **Modell des idealen Gases**. Darunter versteht man ein Vielteilchensystem von gleichartigen Mikroteilchen mit vernachlässigbarer gegenseitiger Wechselwirkung in einem Volumen  $V$ . *Beispiele*: Edelgas bei nicht zu tiefer Temperatur (Atome); verdünntes Wasserstoffgas (Moleküle); Leitungselektronen in einem Stück Metall; Photonen in einem „schwarzen Kasten“. Außer der „Wand“ von  $V$  mögen keine äußeren Kräfte auf die Teilchen einwirken.

Der *Hamilton-Operator*  $\mathcal{H}$  des idealen Gases, das aus  $n$  Atomen bestehen möge, setzt sich additiv aus den – einander gleichen – Hamilton-Operatoren  $h(i)$  der einzelnen Gasatome

zusammen:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^n h(i) . \quad (6.1)$$

$h$  besitze ein diskretes Eigenwertspektrum von Energien  $\varepsilon_\nu$  in stationären Zuständen  $|\nu\rangle$ :

$$h|\nu\rangle = \varepsilon_\nu|\nu\rangle , \quad \nu = 1, 2, \dots \quad (6.2)$$

Die *stationären Zustände* des Gesamtsystems können durch die Besetzungszahlen  $n_\nu$  der Einteilchenniveaus spezifiziert werden:  $|n_1, n_2, \dots, n_\nu, \dots\rangle$ . Dabei ist  $n_\nu$  die Anzahl der Atome im Einteilchenzustand  $|\nu\rangle$ , also ist

$$n = \sum_{\nu} n_\nu . \quad (6.3)$$

Die Zustände  $|n_1, \dots, n_\nu, \dots\rangle$  sind simultane Eigenvektoren des Hamilton-Operators  $\mathcal{H}$  zum Eigenwert  $\varepsilon$ :

$$(\mathcal{H} - \varepsilon)|n_1, n_2, \dots, n_\nu, \dots\rangle = 0 \quad (6.4)$$

mit

$$\varepsilon = \sum_{\nu} n_\nu \varepsilon_\nu \quad (6.5)$$

sowie des Teilchenzahloperators  $\mathcal{N}$  zum Eigenwert  $n$ :

$$(\mathcal{N} - n)|n_1, n_2, \dots, n_\nu, \dots\rangle = 0 , \quad (6.6)$$

wobei  $n$  durch (6.3) gegeben ist. Die Normierung der Zustände  $|n_1, n_2, \dots, n_\nu, \dots\rangle$

$$\langle n'_1, n'_2, \dots, n'_\nu, \dots | n_1, n_2, \dots, n_\nu, \dots \rangle = \delta_{n'_1 n_1} \delta_{n'_2 n_2} \dots \delta_{n'_\nu n_\nu} . \quad (6.7)$$

Die Zustandsspezifizierung durch die  $n_\nu$  nennt man *Besetzungszahldarstellung*. Die Zustandsvektoren  $|n_1, n_2, \dots, n_\nu, \dots\rangle$  sind Elemente des *Fock-Raumes*. Das ist ein Hilbert-Raum, der als direkte Summe aller möglichen  $n$ -Teilchen-Hilbert-Räume gebildet wird:

$$\mathcal{H}_{Fock} = \mathcal{H}_0 \oplus \mathcal{H}_1 \oplus \dots \mathcal{H}_n \oplus \dots . \quad (6.8)$$

Siehe Quantentheorie-Skript, Kap. 14!

Das betrachtete ideale Gas befinde sich in (schwacher) Wechselwirkung mit seiner Umgebung, mit der es Energie (in Form von Wärme) und Teilchen austauschen kann. Im thermischen Gleichgewicht mit der Umgebung hat das System die mittlere Energie

$$E = \langle \mathcal{H} \rangle = \text{Spur} (\rho \mathcal{H}) \quad (6.9)$$

und die mittlere Teilchenzahl

$$N = \langle \mathcal{N} \rangle = \text{Spur} (\rho \mathcal{N}) . \quad (6.10)$$

Dabei erfolgt die Mittelung über eine *großkanonische Gesamtheit* makroskopisch äquivalenter idealer Gase.

Der entsprechende *statistische Operator* ist nach Kap. 3 durch

$$\rho = e^{\Omega - \beta \mathcal{H} - \alpha \mathcal{N}} \quad (6.11)$$

gegeben. Die Normierungsbedingung  $\text{Spur} \rho = 1$  impliziert

$$\Omega = -\ln Z \quad (6.12)$$

mit der *großkanonischen Zustandssumme*

$$Z = \text{Spur} (e^{-\beta \mathcal{H} - \alpha \mathcal{N}}) \quad (6.13)$$

(Index  $g$  gegenüber Kap. 3 weggelassen). Die Bedeutung von  $\beta$ ,  $\alpha$  ist durch (4.60) gegeben.

*Anmerkung:* Obwohl die kanonische Situation ( $N$  fest) dem Experiment im Allgemeinen besser entspricht als die großkanonische Situation ( $N$  variabel) arbeiten wir mit  $Z_g$  statt mit  $Z_k$ , weil damit der formale (rechnerische) Anschluss an die Thermodynamik leichter gelingt (siehe unten). Beide Formulierungen führen im thermodynamischen Limes auf dieselben Endresultate. Siehe Anmerkung 1. am Schluss von Kap. 3!

In der Basis der  $|n_1, \dots, n_\nu, \dots\rangle$  erhält man

$$Z = \sum_{n_1, \dots, n_\nu, \dots} \langle n_1, \dots, n_\nu, \dots | e^{-\beta \mathcal{H} - \alpha \mathcal{N}} | n_1, \dots, n_\nu, \dots \rangle . \quad (6.14)$$

Die Summation erstreckt sich über alle  $n$ -Teilchenzustände des Fock-Raumes. Mit (6.3 - 7) folgt:

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{n_1, \dots, n_\nu, \dots} e^{\sum_{\nu} (-\beta \varepsilon_\nu - \alpha) n_\nu} \\ &= \sum_{n_1, \dots, n_\nu, \dots} \prod_{\nu} (e^{-\beta \varepsilon_\nu - \alpha})^{n_\nu} \\ &= \prod_{\nu} \sum_{n_\nu} (e^{-\beta \varepsilon_\nu - \alpha})^{n_\nu} . \end{aligned} \quad (6.15)$$

Aus (6.15) lässt sich die mittlere Teilchenzahl im Zustand  $|\nu\rangle$  berechnen:

$$\begin{aligned}
 \langle n_\nu \rangle &= \sum_{n_1, n_2, \dots} n_\nu \langle n_1, n_2, \dots | \rho | n_1, n_2, \dots \rangle \\
 (6.11): \quad &= \sum_{n_1, n_2, \dots} n_\nu e^{-\sum_{\nu'} (\beta \varepsilon_{\nu'} + \alpha) n_{\nu'}} e^\Omega \\
 (6.12): \quad &= -\frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial}{\partial \varepsilon_\nu} \underbrace{\sum_{n_1, n_2, \dots} e^{-\sum_{\nu'} (\beta \varepsilon_{\nu'} + \alpha) n_{\nu'}}}_{= Z} \right) \frac{1}{Z} \\
 &= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_\nu} \ln Z \\
 &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial \Omega}{\partial \varepsilon_\nu} . \tag{6.16}
 \end{aligned}$$

An dieser Stelle ist der Unterschied von Bosonen (Teilchen mit ganzzahligem Spin) und Fermionen (Teilchen mit halbzahligem Spin) zu berücksichtigen. Nach dem *Pauli-Prinzip* sind für Fermionen nur die Besetzungszahlen  $n_\nu = 0, 1$  möglich, während es für Bosonen keine derartige Beschränkung gibt:  $n_\nu = 0, 1, 2, 3, \dots$

### A. Bosonensysteme

Für Bosonen folgt aus (6.15, 12):

$$\begin{aligned}
 Z &= \prod_{\nu} \frac{1}{1 - e^{-\beta \varepsilon_\nu - \alpha}} \\
 \Omega &= \sum_{\nu} \ln \left( 1 - e^{-\beta \varepsilon_\nu - \alpha} \right) . \tag{6.17}
 \end{aligned}$$

⇒

Daraus kann man nach (3.181, 182) die *mittlere Energie*  $E$  und die *mittlere Teilchenzahl*  $N$  des idealen Bose-Gases berechnen:

$$\begin{aligned}
 E &= \frac{\partial \Omega}{\partial \beta} = \sum_{\nu} \varepsilon_\nu \frac{e^{-\beta \varepsilon_\nu - \alpha}}{1 - e^{-\beta \varepsilon_\nu - \alpha}} \\
 &= \sum_{\nu} \frac{\varepsilon_\nu}{e^{\beta \varepsilon_\nu + \alpha} - 1} \tag{6.18}
 \end{aligned}$$

bzw.

$$N = \frac{\partial \Omega}{\partial \alpha} = \sum_{\nu} \frac{1}{e^{\beta \varepsilon_{\nu} + \alpha} - 1}. \quad (6.19)$$

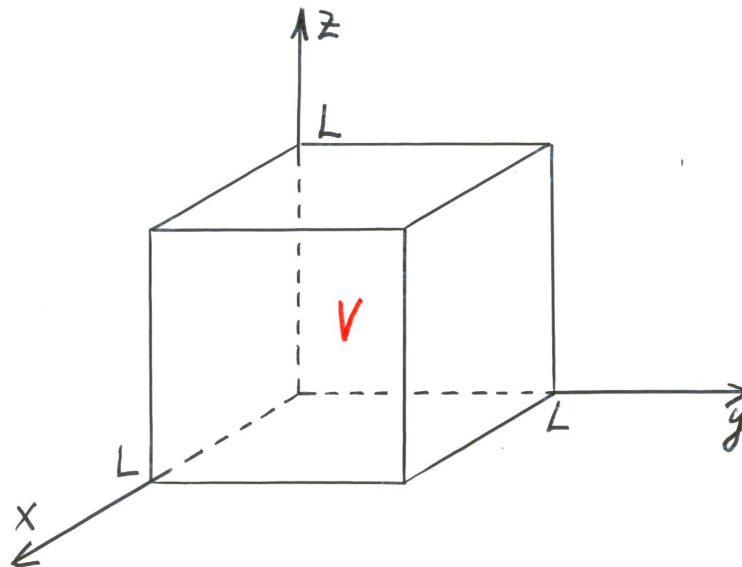
Für die mittlere Teilchenzahl im Zustand  $|\nu\rangle$  erhält man aus (6.16, 17) die *Bose-Einstein-Verteilung*:

$$\begin{aligned} \langle n_{\nu} \rangle &= \frac{1}{e^{\beta \varepsilon_{\nu} + \alpha} - 1} \\ &= \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_{\nu} - \mu}{kT}} - 1}. \end{aligned} \quad (6.20)$$

Im Hinblick auf (6.20) schreibt man (6.18, 19) wie folgt:

$$E = \sum_{\nu} \varepsilon_{\nu} \langle n_{\nu} \rangle, \quad N = \sum_{\nu} \langle n_{\nu} \rangle. \quad (6.21)$$

**Beispiel:** Ideales Bose-Gas in einem würfelförmigen Kasten der Kantenlänge  $L$ , also  $V = L^3$ . Keine innere Struktur der Teilchen (Masse  $m$ ); kein äußeres Potenzial – abgesehen von den Kastenwänden:



• Abbildung 6.1 •

Die Einteilchen-Schrödinger-Gleichung (6.2) in der Ortsdarstellung ist

$$\left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \varepsilon_\nu \right) \langle x y z | \nu \rangle = 0 \quad (6.22)$$

mit der Lösung (Verschwinden von  $\langle x y z | \nu \rangle$  auf dem Rand)

$$\langle x y z | \nu \rangle = \left( \frac{2}{L} \right)^{3/2} \sin \left( \frac{\pi \nu_1 x}{L} \right) \sin \left( \frac{\pi \nu_2 y}{L} \right) \sin \left( \frac{\pi \nu_3 z}{L} \right) \quad (6.23)$$

sowie

$$\varepsilon_\nu = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (\nu_1^2 + \nu_2^2 + \nu_3^2), \quad \nu_1, \nu_2, \nu_3 > 0 \text{ ganz.} \quad (6.24)$$

Zu jedem  $\varepsilon_\nu = \vec{p}_\nu^2 / 2m$  gehören – mit gleicher Wahrscheinlichkeit von je  $1/8$  – die acht dem Betrage nach gleichen Impulse

$$\vec{p}_\nu = \hbar \frac{\pi}{L} (\pm \nu_1, \pm \nu_2, \pm \nu_3). \quad (6.25)$$

Daraus folgt mit (6.17)

$$\Omega = \frac{1}{8} \sum_{\nu_1, \nu_2, \nu_3 = -\infty}^{+\infty'} \ln \left( 1 - e^{-\frac{\beta}{2m} \vec{p}_\nu^2 - \alpha} \right). \quad (6.26)$$

' bedeutet:  $\nu_i \neq 0$  für  $i = 1, 2, 3$ . Wenn man ' weglässt, macht man einen vernachlässigbaren Fehler.

Ersetzung der Summe durch ein Integral über den Impulsraum:

$$\sum_{\nu_1, \nu_2, \nu_3} \dots \longrightarrow \left( \frac{L}{\pi \hbar} \right)^3 \int d^3 p \dots \quad (6.27)$$

ergibt

$$\begin{aligned} \Omega &= \frac{V}{h^3} \int d^3 p \ln \left( 1 - e^{-\frac{\beta}{2m} p^2 - \alpha} \right) \\ &= 4\pi \frac{V}{h^3} \left( \frac{2m}{\beta} \right)^{3/2} \int_0^\infty dy y^2 \ln \left( 1 - e^{-y^2 - \alpha} \right), \end{aligned} \quad (6.28)$$

wobei  $y = \sqrt{\beta/2m} p$  substituiert wurde.

Die Reihenentwicklung des Logarithmus:

$$\ln(1-x) = -\frac{x}{1} - \frac{x^2}{2} - \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} - \dots, \quad -1 \leq x < 1,$$

führt für  $e^{-\alpha} < 1$  auf die *Fugazitätsentwicklung* (vgl. (3.190))

$$\begin{aligned} \Omega &= -4\pi \frac{V}{h^3} \left(\frac{2m}{\beta}\right)^{3/2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-\alpha n}}{n} \underbrace{\int_0^{\infty} dy y^2 e^{-ny^2}}_{= \frac{1}{4} \sqrt{\pi} n^{-3/2}} \quad (3.14) \\ &= -\frac{V}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\alpha n} n^{-5/2}. \end{aligned} \quad (6.29)$$

Daraus folgt für die mittlere Energie (6.18):

$$E = \frac{3}{2} \frac{V}{h^3} \frac{1}{2\pi m} \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{5/2} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\alpha n} n^{-5/2} \quad (6.30)$$

und für die mittlere Teilchenzahl (6.19):

$$N = \frac{V}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\alpha n} n^{-3/2}. \quad (6.31)$$

Zur Berechnung der Entropie-Grundfunktion  $S(E, V, N)$  gemäß (3.183 - 185) – siehe unten – hat man mit Hilfe von (6.30, 31) die Variablen  $\alpha$  und  $\beta$  zu Gunsten von  $E$  und  $N$  zu eliminieren. Das gelingt in geschlossener Form nur im **klassischen Grenzfall**, der durch

$$e^{-\alpha} \ll 1 \quad (6.32)$$

gekennzeichnet ist. Unter der Voraussetzung (6.32) kann man sich nämlich in den Reihenentwicklungen (6.30, 31) auf die Terme niedrigster Ordnung beschränken.

Aus (6.31) folgt mit (4.60) zunächst

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{V} h^3 \left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{3/2} = \frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi m k T}\right)^{3/2} = \left(\frac{\lambda}{d}\right)^3. \quad (6.33)$$

Dabei ist

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k T}} \quad (6.34)$$

die sog. *thermische Wellenlänge*. Sie ist bis auf einen Faktor der Größenordnung 1 gleich der *de Broglie-Wellenlänge*  $\lambda_0$  eines Teilchens der Energie  $3kT/2$ :

$$\lambda_0 = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mE}} = \frac{h}{\sqrt{3mkT}} = \sqrt{\frac{2\pi}{3}} \lambda. \quad (6.35)$$

Ferner wurde definiert:

$$d = \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}; \quad (6.36)$$

das ist der mittlere Teilchenabstand im Gas.

Der klassische Grenzfall liegt also vor, wenn die de Broglie-Wellenlänge der Gasatome klein gegen den mittleren Teilchenabstand ist, d. h. wenn das Plancksche Wirkungsquantum klein gegen eine für das System typische Wirkung ist:  $h \ll pd$ . Das ist der Fall bei hoher Temperatur, niedriger Dichte und großer Masse der Teilchen. Dagegen sind bei niedriger Temperatur, hoher Dichte und kleiner Teilchenmasse Quanteneffekte zu erwarten. Das äußert sich formal darin, dass in (6.30, 31) auch Terme höherer Ordnung in  $e^{-\alpha}$  zu berücksichtigen sind.

Einsetzen der Näherung (6.33) in die niedrigste Ordnung von (6.30) ergibt sodann für die Energie des idealen (Bose-) Gases in klassischer Näherung:

$$E = \frac{3N}{2\beta} = \frac{3}{2} N k T. \quad (6.37)$$

Das ist die *kalorische Zustandsgleichung* des klassischen idealen Gases. Der Einfluss der Bose-Statistik – wie auch später der Fermi-Statistik – geht unter der Voraussetzung (6.32) völlig verloren. Das Pauli-Prinzip spielt im klassischen Grenzfall keine Rolle mehr! Falls jedoch (6.32) *nicht* erfüllt ist, treten in (6.37) Zusatzterme auf – entsprechend Termen höherer Ordnung in  $e^{-\alpha}$ .

Für die *Entropie* erhält man nach (3.183) mit (6.29, 33, 37) im klassischen Grenzfall:

$$\begin{aligned} S &= -k(\Omega - \beta E - \alpha N) \\ &= -k \left( -\frac{V}{h^3} \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} e^{-\alpha} - \beta \frac{3N}{2\beta} - \alpha N \right) \\ &= k \left( N + \frac{3}{2} N + \ln \left( \frac{V}{N} \left( \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} \right) N \right) \\ (4.60): \quad &= k N \left( \ln \left( \frac{V}{N} \left( \frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \right) + \frac{5}{2} \right); \quad (6.38) \end{aligned}$$



das ist die Formel von *Sackur-Tetrode*. Ersetzt man in (6.38) die Temperatur durch die Energie, so erhält man als Entropiefunktion des Systems:

$$S(E, V, N) = k N \left( \ln \left( \left( \frac{4 \pi m E}{3 h^2 N} \right)^{3/2} \frac{V}{N} \right) + \frac{5}{2} \right). \quad (6.39)$$

Diese Funktion ist homogen vom 1. Grade.  $S$  ist eine extensive Zustandsgröße. (6.39) stimmt mit (3.80) überein.

**Thermische Zustandsgleichung.** Für homogene Systeme gilt nach (4.69)

$$S = \frac{1}{T} (E + p V - \mu N). \quad (6.40)$$

Durch den Vergleich mit (6.38) folgt bei Berücksichtigung von (4.60):

$$\frac{p V}{k T} = -\Omega. \quad (6.41)$$

Mit (6.29, 34) folgt weiter:

$$\frac{p V}{k T} = \frac{V}{\lambda^3} \left( e^{-\alpha} + \frac{1}{2^{5/2}} e^{-2\alpha} + \frac{1}{3^{5/2}} e^{-3\alpha} + \dots \right). \quad (6.42)$$

Aus (6.31, 34) erhält man:

$$N = \frac{V}{\lambda^3} \left( e^{-\alpha} + \frac{1}{2^{3/2}} e^{-2\alpha} + \frac{1}{3^{3/2}} e^{-3\alpha} + \dots \right). \quad (6.43)$$

Bei Beschränkung auf Terme der Ordnung  $(e^{-\alpha})^2$  lässt sich  $e^{-\alpha}$  aus (6.42, 43) wie folgt eliminieren:

$$\begin{aligned} \frac{p V}{k T} &= \frac{V}{\lambda^3} \left( e^{-\alpha} + \frac{1}{2^{3/2}} e^{-2\alpha} - \frac{1}{2^{5/2}} e^{-2\alpha} \right) \\ &= \frac{V}{\lambda^3} \left( e^{-\alpha} + \underbrace{\frac{1}{2^{3/2}} e^{-2\alpha}}_{= \frac{N}{V} \lambda^3} - \underbrace{\frac{1}{2^{5/2}} e^{-2\alpha}}_{= \left( \frac{N}{V} \lambda^3 \right)^2} \right) \\ \Rightarrow \frac{p}{k T} &= \frac{N}{V} \left( 1 - \frac{1}{2^{5/2}} \left( \frac{N}{V} \frac{h^2}{2 \pi m k T} \right)^{3/2} \frac{N}{V} \right). \quad (6.44) \end{aligned}$$

Die Quanteneffekte wirken sich also beim idealen Bosonengas in erster Näherung wie eine Attraktion zwischen den Gasatomen aus. Vgl. das van der Waals-Gas bei geringer Teilchendichte:

$$\frac{p}{k T} = \frac{N}{V} \left( 1 - \left( \frac{a}{k T} - b \right) \frac{N}{V} \right). \quad (6.45)$$

Bei verschwindender Teilchendichte  $N/V$  gehen (6.44, 45) in die thermische Zustandsgleichung

$$\frac{p}{kT} = \frac{N}{V} \quad (6.46)$$

des klassischen idealen Gases über.

**Maxwell-Boltzmann-Verteilung.** Im klassischen Grenzfall (6.32) folgt aus (6.20) für die mittlere Teilchenzahl im Zustand  $|\nu\rangle$ :

$$\langle n_\nu \rangle = e^{-\beta \varepsilon_\nu - \alpha} . \quad (6.47)$$

Mit (4.60, 6.33) erhält man für die Besetzungswahrscheinlichkeit  $\rho_\nu$  des Zustandes  $|\nu\rangle$ :

$$\rho_\nu = \frac{\langle n_\nu \rangle}{N} = \frac{h^3}{V} \frac{1}{(2\pi m k T)^{3/2}} e^{-\frac{\varepsilon_\nu}{kT}} . \quad (6.48)$$

Das bedeutet für das Beispiel: Die Wahrscheinlichkeit dafür, in dem Gas ein Teilchen mit einem der Impulse  $\vec{p}_\nu$  gemäß (6.25) anzutreffen, ist

$$\rho_\nu = 8 \left( \frac{\pi \hbar}{L} \right)^3 \frac{1}{(2\pi m k T)^{3/2}} e^{-\vec{p}_\nu^2 / 2 m k T} . \quad (6.49)$$

Folglich ist – wegen (6.27) – die Wahrscheinlichkeit dafür, dass der Impuls im Bereich  $\Pi$  des Impulsraumes liegt, durch  $\int_{\Pi} \rho(\vec{p}) d^3 p$  gegeben mit

$$\rho(\vec{p}) = \frac{1}{(2\pi m k T)^{3/2}} e^{-\vec{p}^2 / 2 m k T} . \quad (6.50)$$

Das ist die klassische Impulsverteilung (3.152).

**Plancksches Strahlungsgesetz.** Elektromagnetisches Strahlungsfeld in einem Hohlraum vom Volumen  $V = L^3$  als ideales Bosonengas. (Photonen haben den Spin 1.) Im thermischen Gleichgewicht mit den Gefäßwänden (Temperatur  $T$ ) ist die mittlere Energie des Photonengases durch (6.18) gegeben, d. h. mit (4.60):

$$E = \sum_{\nu} \frac{\varepsilon_\nu}{e^{\frac{\varepsilon_\nu - \mu}{kT}} - 1} . \quad (6.51)$$

Die Photonenenergien  $\varepsilon_\nu$  sind durch die in dem Hohlraum möglichen Strahlungsfrequenzen  $\omega_\nu$  gegeben:

$$\varepsilon_\nu = \hbar \omega_\nu . \quad (6.52)$$

Bei *periodischen Randbedingungen* für die elektromagnetischen Wellen in dem würfelförmigen Hohlraum sind deren Wellenvektoren durch

$$\vec{k}_\nu = \frac{2\pi}{L} (\nu_1, \nu_2, \nu_3) \quad (6.53)$$

mit  $-\infty < \nu_1, \nu_2, \nu_3 < +\infty$ , ganze Zahlen, gegeben. Folglich ist

$$\omega_\nu = c |\vec{k}_\nu| = \frac{2\pi c}{L} \sqrt{\nu_1^2 + \nu_2^2 + \nu_3^2}. \quad (6.54)$$

Für Photonen ist weiterhin für das *chemische Potenzial*

$$\mu = 0 \quad (6.55)$$

zu setzen. Begründung (siehe Übungen):

$$F = F(T, V, N) = -\frac{1}{3} \sigma T^4 V \quad \text{unabhängig von } N \quad \Rightarrow \quad \mu = \frac{\partial F(T, V, N)}{\partial N} = 0.$$

$N$  ist keine unabhängige Variable des Systems: stellt sich nach Vorgabe von  $T, V$  im Gleichgewicht ein;  $\alpha = 0$  zu setzen. Man arbeitet so – obwohl die physikalische Situation einer großkanonischen Gesamtheit entspricht – mit den Formeln für ein kanonisches Ensemble.

Aus den vorstehenden Gleichungen folgt

$$\begin{aligned} E &= \sum_\nu \frac{\varepsilon_\nu}{e^{\varepsilon_\nu/kT} - 1} \\ &= \sum_\nu \frac{\hbar \omega_\nu}{e^{\hbar \omega_\nu/kT} - 1} \\ &= 2 \sum_{\nu_1, \nu_2, \nu_3 = -\infty}^{+\infty} \frac{2\pi \hbar c}{L} \sqrt{\nu_1^2 + \nu_2^2 + \nu_3^2} \left( \exp \left( \frac{2\pi \hbar c}{kTL} \sqrt{\nu_1^2 + \nu_2^2 + \nu_3^2} \right) - 1 \right)^{-1}. \end{aligned} \quad (6.56)$$

Der zusätzliche Faktor 2 berücksichtigt die Tatsache, dass es zu jedem  $\vec{k}$ -Vektor, d. h. zu jedem  $\nu_i$ -Tripel, zwei linear unabhängige Polarisationsrichtungen für das Photon gibt.

Analog zu (6.27) wird die Summe in (6.56) durch ein Integral über  $\omega$  ersetzt:

$$\sum_{\nu_1, \nu_2, \nu_3} \dots = \int d^3 \nu \dots$$

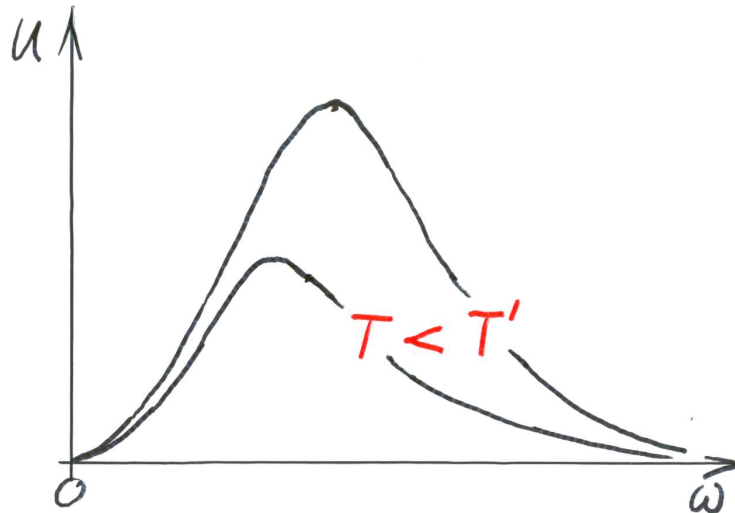
$$\begin{aligned}
 (6.54): \quad &= \left( \frac{L}{2\pi c} \right)^3 \int d^3 \omega \dots \\
 &= \frac{V}{(2\pi c)^3} 4\pi \int_0^\infty d\omega \omega^2 \dots \quad (6.57)
 \end{aligned}$$

Man erhält also

$$E = \int_0^\infty d\omega u(\omega; T, V) \quad (6.58)$$

mit der Spektralfunktion (Energie / Frequenz)

$$u(\omega; T, V) = \frac{\hbar V}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \quad (6.59)$$



• Abbildung 6.2 •

Das ist das *Plancksche Gesetz*. Das Maximum der Verteilung ist mit wachsender Temperatur zu höheren Frequenzen, d. h. zu höheren Photonenenergien hin verschoben. Die Fläche unter der Verteilung, d. h. die gesamte elektromagnetische Feldenergie im Hohlraum, nimmt mit wachsender Temperatur zu.

Das Integral (6.58) lässt sich exakt auswerten. Mit

$$\begin{aligned}
 \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} &= \int_0^{\infty} \frac{e^{-x} x^3 dx}{1 - e^{-x}} \\
 &= \int_0^{\infty} e^{-x} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx} x^3 dx \\
 &= \sum_{n=1}^{\infty} \underbrace{\int_0^{\infty} e^{-nx} x^3 dx}_{= \frac{3!}{n^4}} = \frac{\pi^4}{15}
 \end{aligned} \tag{6.60}$$

erhält man die *kalorische Zustandsgleichung*:

$$E = \frac{\pi^2 k^4}{15 \hbar^3 c^3} V T^4 ; \tag{6.61}$$

diese ist unabhängig von der Photonenzahl  $N$ .

Für die Intensität (Energie / (Zeit  $\times$  Fläche  $\times$  Raumwinkel)) der von dem Hohlraumstrahler emittierten Energie gilt wegen der Isotropie der Strahlung:

$$I = \frac{c}{4\pi} \frac{E}{V} = \sigma T^4 \tag{6.62}$$

mit

$$\sigma = \frac{\pi k^4}{60 \hbar^3 c^2} . \tag{6.63}$$

Das ist das *Stefan-Boltzmannsche Strahlungsgesetz*.

**Spezifische Wärme fester Körper.** Gitterschwingungen in einem Kristall als Bewegung von Phononen (Schallquanten). Behandlung des Systems als ideales Bosonengas. (Phononen haben den Spin 0.) Phononenenergien

$$\varepsilon_{\nu} = \hbar \omega_{\nu} . \tag{6.64}$$

Dabei sind  $\omega_{\nu}$  die Frequenzen der Schwingungen bzw. der daraus resultierenden Schallwellen, die in dem betrachteten Kristall vom Volumen  $V$  möglich sind. Vgl. (6.52).

Weitgehende formale Übereinstimmung mit dem Photonengas, jedoch folgende Unterschiede:

1. Elektromagnetische Wellen sind transversale Wellen, und folglich gibt es nur *zwei* linear unabhängige Polarisationszustände. Dagegen gibt es sowohl transversale, als auch longitudinale Schallwellen und folglich *drei* linear unabhängige Schwingungszustände pro  $\vec{k}$ -Vektor.
2. Die Lichtgeschwindigkeit  $c$  ist durch die Schallgeschwindigkeit  $v$  zu ersetzen.
3. Im elektromagnetischen Fall sind Frequenzen im Bereich  $0 < \omega < \infty$  möglich. Bei den Schallwellen gibt es jedoch wegen der endlich vielen Freiheitsgrade des Systems ( $f = 3N$  bei  $N$  Atomen) eine maximale Frequenz  $\omega'$ , also ist  $0 < \omega < \omega'$ .

Zur Vereinfachung machen wir die Annahme

$$\omega(\vec{k}) = v |\vec{k}| \quad (6.65)$$

mit einer von  $\vec{k}$  unabhängigen Schallgeschwindigkeit  $v$ , die auch für alle drei Schwingungsmoden ( $2 \times$  transversal,  $1 \times$  longitudinal) gleich sei. In Wirklichkeit ist die quantitative Analyse komplizierter: Im Allgemeinen ist ein kompliziertes System von *akustischen* und *optischen Dispersionsrelationen*  $\omega^{(i)}(\vec{k})$  zu berücksichtigen mit unterschiedlichen Schallgeschwindigkeiten  $\vec{v}^{(i)} = \partial \omega^{(i)} / \partial \vec{k}$ .

Bei periodischen Randbedingungen sind die  $\vec{k}$ -Vektoren wiederum durch (6.53) gegeben. Zu jedem  $\vec{k}$  gibt es drei Schwingungsmoden. Die Gesamtzahl der Schwingungsmoden ist also gleich dreimal der Gesamtzahl der  $\vec{k}$ -Vektoren, die im Integral  $0 < \omega < \omega'$  möglich sind. Mit (6.57) ist diese Anzahl durch

$$3 \frac{V}{(2\pi v)^3} 4\pi \int_0^{\omega'} d\omega \omega^2 \quad (6.66)$$

gegeben. Andererseits ist die Anzahl linear unabhängiger Schwingungsmoden gleich der Anzahl  $3N$  der Freiheitsgrade des Kristalls. Also hat man

$$\Rightarrow \frac{4\pi V}{(2\pi v)^3} \omega'^3 = 3N$$

$$\omega' = v \left( 6\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3}. \quad (6.67)$$

Achtung:  $N$  ist hier nicht die (mittlere) Phononenzahl, sondern die Anzahl der Atome, aus denen der Festkörper besteht.

Berücksichtigt man die Punkte 1., 2., 3., so erhält man statt (6.58, 59) für die (mittlere) Energie des Kristalls im thermischen Gleichgewicht mit einer Umgebung der Temperatur  $T$ :

$$E = \frac{3 \hbar V}{2 \pi^2 v^3} \int_0^{\omega'} d\omega \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}. \quad (6.68)$$

Die Auswertung dieses Integrals ist im Unterschied zu (6.58, 59) in geschlossener Form nicht möglich. Daher Diskussion der Grenzfälle niedriger und hoher Temperatur.

*Debye-Temperatur:*

$$\Theta = \hbar \omega' / k_{\Theta/T} \quad (6.69)$$

$$\Rightarrow E = \frac{3 \hbar V}{2 \pi^2 v^3} \left( \frac{kT}{\hbar} \right)^4 \int_0^{\Theta/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}. \quad (6.70)$$

$T \ll \Theta$ . In diesem Fall kann die obere Integrationsgrenze in (6.70) durch  $\infty$  ersetzt werden. Das Integral hat dann nach (6.60) den konstanten Wert  $\pi^4/15$ . Man erhält

$$E = \frac{\pi^2 k^4}{10 \hbar^3 v^3} V T^4, \quad (6.71)$$

vgl. (6.61). Von besonderem Interesse ist die Wärmekapazität bei konstantem Volumen:

$$\begin{aligned} C_V &= \frac{\partial E(T, V)}{\partial T} \\ &= \frac{2 \pi^2 k^4}{5 \hbar^3 v^3} V T^3 \\ (6.71): & \\ (6.67, 69): & \\ &= \frac{5 \hbar^3 v^3}{12 \pi^4} N k \left( \frac{T}{\Theta} \right)^3. \end{aligned} \quad (6.72)$$

Das ist das für niedrige Temperaturen gültige *Debyesche  $T^3$ -Gesetz*.

$T \gg \Theta$ . In diesem Fall kann der Integrand in (6.70) wegen  $x \ll 1$  durch

$$\frac{x^3}{e^x - 1} \simeq x^2 \quad (6.73)$$

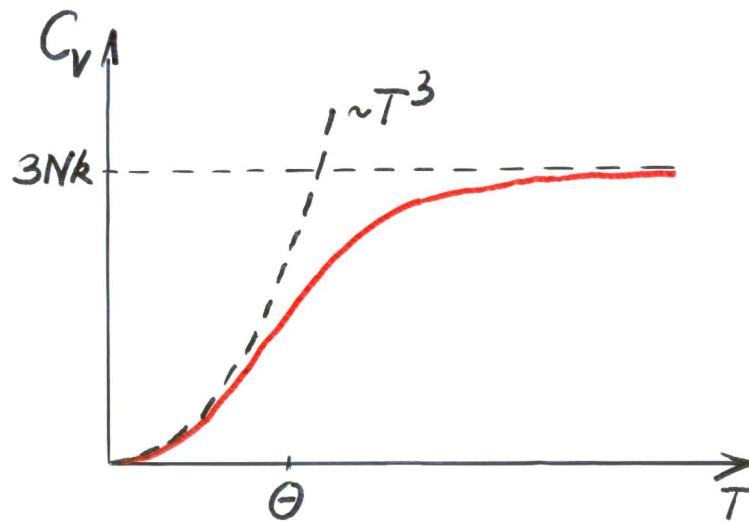
ersetzt werden. Dann erhält man (vgl. (3.172))

$$E = \frac{3 k^4}{2 \pi^2 \hbar^3 v^3} V T^4 \frac{1}{3} \left( \frac{\Theta}{T} \right)^3 = 3 N k T, \quad (6.74)$$

folglich

$$C_V = 3 N k. \quad (6.75)$$

Das ist das für hohe Temperaturen gültige *Dulong-Petitsche Gesetz*.



• Abbildung 6.3 •

Bei mittleren Temperaturen, wo weder (6.72), noch (6.75) gelten, ist das Integral in (6.70) numerisch auszuwerten.

### B. Fermionensysteme

Für Fermionen folgt mit  $n_\nu = 0, 1$  aus (6.15, 12):

$$\begin{aligned} Z &= \prod (1 + e^{-\beta \varepsilon_\nu - \alpha}) \\ \Omega &= - \sum_\nu \ln (1 + e^{-\beta \varepsilon_\nu - \alpha}) . \end{aligned} \quad (6.76)$$

⇒

Daraus lässt sich mit (6.16) die mittlere Teilchenzahl im Zustand  $|\nu\rangle$  berechnen. Man erhält die *Fermi-Dirac-Verteilung*:

$$\langle n_\nu \rangle = \frac{1}{e^{\beta \varepsilon_\nu + \alpha} + 1} . \quad (6.77)$$

Auch die Fermi-Dirac-Verteilung geht – wie die Bose-Einstein-Verteilung – im klassischen Grenzfall (6.32) in die Maxwell-Boltzmann-Verteilung (6.47) über. Im klassischen Grenzfall verschwindet also der Unterschied zwischen Bosonen und Fermionen.

**Beispiel:** Für die weitere Diskussion betrachten wir ein ideales Fermi-Gas in einem kubischen Behälter vom Volumen  $V$ . Die Einteilchenenergien  $\varepsilon_\nu$  sind durch (6.24) gegeben. Die Berechnung von  $\Omega$  gemäß (6.76) ergibt in Analogie zum Bosonenfall (6.28):

$$\Omega = -2 \frac{V}{h^3} \int d^3 p \ln \left( 1 + e^{-\frac{\beta}{2m} p^2 - \alpha} \right) . \quad (6.78)$$



Faktor 2: Für Fermionen mit dem Spin  $1/2$  (z. B. Elektronen) gibt es zu jedem Energieniveau zwei energetisch nicht unterschiedene Spinstellungen.

Bei Einführung der thermischen Wellenlänge  $\lambda$  gemäß (6.34) und der *Jonquièreschen Funktion*

$$g_s(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{x^n}{n^s} \quad (6.79)$$

kann man (6.78) vereinfacht darstellen:

$$\begin{aligned} \Omega &= \frac{8}{\sqrt{\pi}} \frac{V}{\lambda^3} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} (-\zeta)^n \int_0^{\infty} dy y^2 e^{-ny^2} \\ &= 2 \frac{V}{\lambda^3} \sum_{n=1}^{\infty} (-\zeta)^n n^{-5/2} \\ &= 2 \frac{V}{\lambda^3} g_{5/2}(-\zeta), \end{aligned} \quad (6.80)$$

wo  $\zeta = e^{-\alpha}$  die bereits in (3.191) eingeführte Fugazität ist.

Aus (6.80) folgt für die mittlere *Teilchenzahl*:

$$N = \frac{\partial \Omega}{\partial \alpha} = -2 \frac{V}{\lambda^3} g_{3/2}(-\zeta) \quad (6.81)$$

wegen  $g'_s(x) = g_{s-1}(x)/x$ . Für die mittlere *Energie* erhält man aus (6.80):

$$E = \frac{\partial \Omega}{\partial \beta} = -\frac{3V}{\beta \lambda^3} g_{5/2}(-\zeta) \quad (6.82)$$

wegen  $\lambda'(\beta) = \lambda(\beta)/2\beta$ .

Die *Entropie* des Systems ergibt sich mit Hilfe der vorstehenden Formeln zu

$$\begin{aligned} S &= -k(\Omega - \beta E - \alpha N) \\ &= -k \frac{V}{\lambda^3(\beta)} (5 g_{5/2}(-\zeta(\alpha)) + 2\alpha g_{3/2}(-\zeta(\alpha))). \end{aligned} \quad (6.83)$$

In (6.83) hat man  $S(\beta, \alpha, V)$  vorliegen. Um die Entropiefunktion  $S(E, V, N)$  zu bekommen, muss man  $\beta$  und  $\alpha$  mit Hilfe von (6.82, 81) zu Gunsten von  $E$  und  $N$  eliminieren. Das gelingt in geschlossener Form, wie bei den Bosonen, auch bei den Fermionen nur im klassischen Grenzfall  $\zeta \rightarrow 0$ .

Berücksichtigt man die Quanteneffekte in niedrigster Ordnung, so erhält man z. B. für die **thermische Zustandsgleichung** in Analogie zu (6.44):

$$\frac{p}{kT} = \frac{N}{V} \left( 1 + \frac{1}{2^{7/2}} \left( \frac{h^2}{2\pi m kT} \right)^{3/2} \frac{N}{V} \right). \quad (6.84)$$

Fermionen verhalten sich also in erster Ordnung repulsiv zueinander – und zwar unabhängig von der evtl. Existenz einer derartigen Wechselwirkung, vielmehr allein auf Grund der Quantenstatistik.

Im Folgenden soll der dem klassischen Grenzfall entgegengesetzte **Limes maximaler Entartung**:

$$\zeta = e^{-\alpha} \longrightarrow \infty \quad \alpha \stackrel{\Longleftrightarrow}{=} -\beta\mu \quad \beta\mu \longrightarrow \infty, \quad (6.85)$$

diskutiert werden; also niedrige Temperatur und hoher Wert des chemischen Potentials, d. h. hohe Dichte, niedrige Teilchenmasse (siehe unten: (6.101)). Dazu ist eine Entwicklung nach Potenzen von  $\zeta$  wie in (6.81, 82) ungeeignet. Stattdessen sollen  $E$  und  $N$  nach Potenzen von  $kT/\mu$  entwickelt werden. Dazu kehren wir zum Integral(6.78) zurück:

Differentiation nach  $\beta$  ergibt für die Energie

$$\begin{aligned} E &= 2 \frac{V}{h^3} \int d^3 p \frac{p^2}{2m} \frac{e^{-\beta\left(\frac{p^2}{2m} - \mu\right)}}{1 + e^{-\beta\left(\frac{p^2}{2m} - \mu\right)}} \\ &= 2 \frac{V}{h^3} 4\pi \int_0^\infty dp p^2 \frac{\frac{p^2}{2m}}{e^{\beta\left(\frac{p^2}{2m} - \mu\right)} + 1}. \end{aligned} \quad (6.86)$$

Mit der Substitution

$$y = \frac{p^2}{2m} \Rightarrow dp = \left(\frac{m}{2y}\right)^{1/2} dy \quad (6.87)$$

folgt

$$E = 4\pi \frac{V}{h^3} (2m)^{3/2} \underbrace{\int_0^\infty dy \frac{y^{3/2}}{e^{\beta(y-\mu)} + 1}}_{= I}. \quad (6.88)$$

Die weitere Substitution:

$$z = \beta(y - \mu) \Rightarrow dy = \frac{1}{\beta} dz, \quad (6.89)$$

ergibt

$$\begin{aligned}
 I &= \frac{1}{\beta} \int_{-\beta\mu}^{\infty} dz \frac{\left(\mu + \frac{z}{\beta}\right)^{3/2}}{e^z + 1} \\
 &= \frac{1}{\beta} \left( \int_0^{\beta\mu} dz \frac{\left(\mu - \frac{z}{\beta}\right)^{3/2}}{e^{-z} + 1} + \int_0^{\infty} dz \frac{\left(\mu + \frac{z}{\beta}\right)^{3/2}}{e^z + 1} \right). \quad (6.90)
 \end{aligned}$$

Mit

$$\frac{1}{e^{-z} + 1} = 1 - \frac{1}{e^z + 1} \quad (6.91)$$

folgt weiter:

$$I = \frac{1}{\beta} \left( \int_0^{\beta\mu} dz \left(\mu - \frac{z}{\beta}\right)^{3/2} - \int_0^{\beta\mu} dz \frac{\left(\mu - \frac{z}{\beta}\right)^{3/2}}{e^z + 1} + \int_0^{\infty} dz \frac{\left(\mu + \frac{z}{\beta}\right)^{3/2}}{e^z + 1} \right). \quad (6.92)$$

Substituiert man im ersten Integral

$$w = \mu - \frac{z}{\beta} \Rightarrow dz = -\beta dw, \quad (6.93)$$

so erhält man im Grenzfall  $\beta\mu \rightarrow \infty$ :

$$I = \int_0^{\mu} dw w^{3/2} + \frac{1}{\beta} \int_0^{\infty} dz \frac{\left(\mu + \frac{z}{\beta}\right)^{3/2} - \left(\mu - \frac{z}{\beta}\right)^{3/2}}{e^z + 1}. \quad (6.94)$$

Das erste Integral hat den Wert  $\frac{2}{5}\mu^{5/2}$ . Unter Benutzung der Binominalreihen für die 3/2-Potenzen erhält man für das zweite Integral:

$$\begin{aligned}
 &\frac{\mu^{3/2}}{\beta} \int_0^{\infty} \frac{dz}{e^z + 1} \left( \left(1 + \frac{z}{\beta\mu}\right)^{3/2} - \left(1 - \frac{z}{\beta\mu}\right)^{3/2} \right) \\
 &= \frac{\mu^{3/2}}{\beta} \int_0^{\infty} \frac{dz}{e^z + 1} \sum_{n=0}^{\infty} \binom{3/2}{n} \left( \left(\frac{z}{\beta\mu}\right)^n - \left(-\frac{z}{\beta\mu}\right)^n \right) \\
 &= \frac{\mu^{3/2}}{\beta} \sum_{n=0}^{\infty} \binom{3/2}{n} (1 - (-1)^n) \frac{1}{(\beta\mu)^n} \int_0^{\infty} \frac{dz z^n}{e^z + 1} \\
 &= \frac{2}{\beta} \mu^{3/2} \sum_{n=1}^{\infty} \binom{3/2}{2n-1} \frac{1}{(\beta\mu)^{2n-1}} \int_0^{\infty} \frac{dz z^{2n-1}}{e^z + 1}. \quad (6.95)
 \end{aligned}$$

Die Integrale in dieser Reihe ergeben den Wert

$$\int_0^{\infty} \frac{dz z^{2n-1}}{e^z + 1} = \frac{2^{2n-1} - 1}{2n} \pi^{2n} B_{2n}, \quad (6.96)$$

wo  $B_n$  die *Bernoullischen Zahlen* sind. Somit erhält man insgesamt:

$$I = \frac{2}{5} \mu^{5/2} \left( 1 + 5 \sum_{n=1}^{\infty} \binom{3/2}{2n-1} \frac{2^{2n} - 1}{2n} \pi^{2n} B_{2n} \left( \frac{1}{\beta \mu} \right)^{2n} \right) \quad (6.97)$$

Das ist die gesuchte Reihenentwicklung nach Potenzen von  $1/\beta \mu$ .

Bei Beschränkung auf den Term  $n = 1$  folgt mit  $B_2 = 1/6$  aus (6.88, 97) für die *Energie* des Systems:

$$E = 4\pi \frac{V}{h^3} (2m)^{3/2} \frac{2}{5} \mu^{5/2} \left( 1 + \frac{5\pi^2}{8\beta^2 \mu^2} \right). \quad (6.98)$$

Allgemein gilt für ideale Fermi-Gase die Beziehung

$$N = \frac{2}{3} \frac{\partial}{\partial \mu} E, \quad (6.99)$$

die unmittelbar aus (6.81, 82) folgt. Anwendung von (6.99) auf die Näherung (6.98) liefert für die *Teilchenzahl* den näherungsweise Ausdruck:

$$N = 4\pi \frac{V}{h^3} (2m)^{3/2} \frac{2}{3} \mu^{3/2} \left( 1 + \frac{\pi^2}{8\beta^2 \mu^2} \right). \quad (6.100)$$

**Iterationsverfahren** zur Auflösung dieser Gleichung nach  $\mu$ . In 0. Ordnung ist

$$N = 4\pi \frac{V}{h^3} (2m)^{3/2} \frac{2}{3} \mu_0^{3/2}$$

$$\Rightarrow \mu_0 = \frac{h^2}{2m} \left( \frac{3}{8\pi} \frac{N}{V} \right)^{2/3}; \quad (6.101)$$

in 1. Ordnung hat man

$$N = 4\pi \frac{V}{h^3} (2m)^{3/2} \frac{2}{3} \mu_1^{3/2} \left( 1 + \frac{\pi^2}{8\beta^2 \mu_0^2} \right)$$

$$\Rightarrow \mu_1 = \mu_0 \left( 1 + \frac{\pi^2}{8\beta^2 \mu_0^2} \right)^{-2/3} = \mu_0 \left( 1 - \frac{\pi^2}{12\beta^2 \mu_0^2} \right) \quad (6.102)$$

bei Beschränkung auf Korrekturterme niedrigster Ordnung in der  $(1 + \pi^2 / 8 \beta^2 \mu_0^2)^{-2/3}$ -Entwicklung. In  $n$ . Ordnung ersetze man in (6.102)  $\mu_1$  durch  $\mu_n$  und  $\mu_0$  durch  $\mu_{n-1}$ .

Im Folgenden wird mit dem 1. Iterationsschritt  $\mu = \mu_1$  gearbeitet. Substitution von (6.102) in (6.98, 100) ergibt

$$\begin{aligned} \frac{E}{N} &= \frac{3}{5} \mu \frac{1 + \frac{5\pi^2}{8\beta^2 \mu^2}}{1 + \frac{\pi^2}{8\beta^2 \mu^2}} \\ &= \frac{3}{5} \mu_0 \left(1 - \frac{\pi^2}{12\beta^2 \mu_0^2}\right) \left(1 + \frac{5\pi^2}{8\beta^2 \mu_0^2}\right) \left(1 - \frac{\pi^2}{8\beta^2 \mu_0^2}\right) \\ &= \frac{3}{5} \mu_0 \left(1 + \frac{5\pi^2}{12\beta^2 \mu_0^2}\right) \end{aligned} \quad (6.103)$$

– sofern nur jeweils die Korrekturterme niedrigster Ordnung ( $(\beta \mu_0)^{-2}$ -Terme) mitgenommen werden.

Mit  $\beta = 1/kT$  folgt aus (6.103) die **kalorische Zustandsgleichung** des idealen Fermi-Gases im Grenzfall maximaler Entartung:

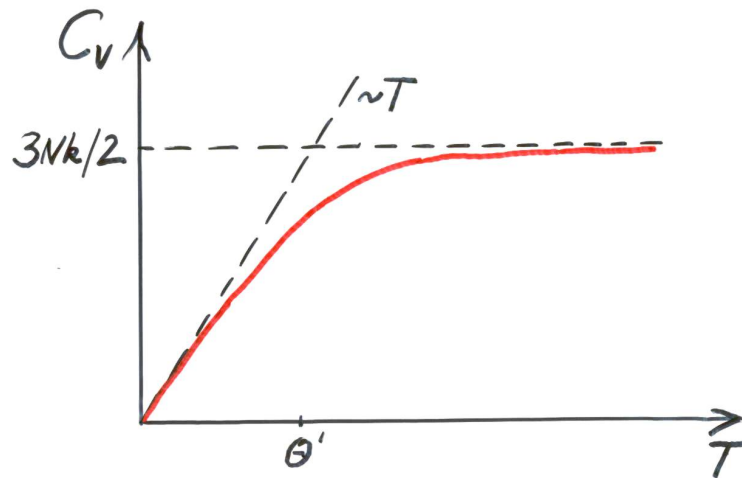
$$E = \left( \frac{3}{5} \mu_0(V, N) + \frac{\pi^2 k^2}{4 \mu_0(V, N)} T^2 \right) N, \quad (6.104)$$

wo  $\mu_0(V, N)$  durch (6.101) gegeben ist. Daraus berechnet man die Wärmekapazität des Systems bei festem Volumen zu

$$C_V = \frac{\partial E(T, V, N)}{\partial T} = \frac{\pi^2}{2} N k \frac{T}{\Theta'} \quad (6.105)$$

mit der *Fermi-Temperatur*

$$\Theta' = \frac{\mu_0(V, N)}{k}. \quad (6.106)$$



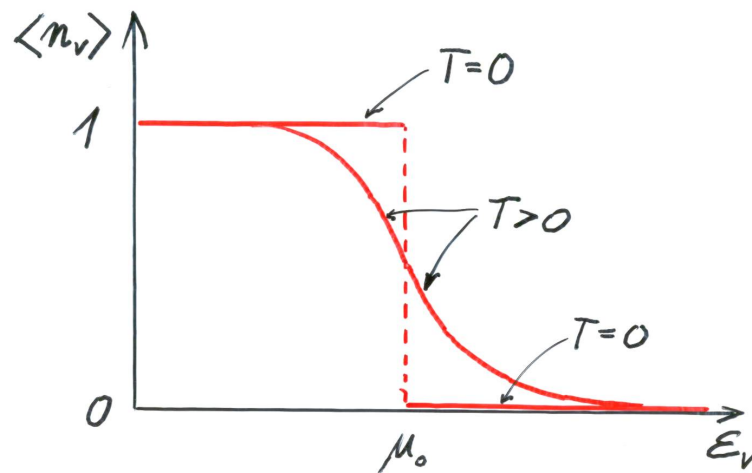
• Abbildung 6.4 •

Im klassischen Grenzfall dagegen gilt die kalorische Zustandsgleichung  $E = \frac{3}{2} N k T$ , folglich die Wärmekapazität  $C_V = \frac{3}{2} N k$ .

Beachte das unterschiedliche Tieftemperaturverhalten von Bosonensystemen ( $C_V \sim T^3$ ) und Fermionensystemen ( $C_V \sim T$ )! Die Ursache liegt in der unterschiedlichen Statistik. Für Fermionen gilt nach (6.77):

$$\begin{aligned} \lim_{T \rightarrow 0} \langle n_\nu \rangle &= \lim_{T \rightarrow 0} \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_\nu - \mu_0}{kT}} + 1} \\ &= \begin{cases} 1 & \text{für } \varepsilon_\nu < \mu_0 \\ 0 & \text{für } \varepsilon_\nu > \mu_0, \end{cases} \end{aligned} \quad (6.107)$$

d. h. im Limes  $T \rightarrow 0$  sind die Energieniveaus bis zur *Fermi-Energie*  $\mu_0$  mit je einem Teilchen (je zwei Teilchen, falls Spin 1/2 und energetische Entartung der beiden möglichen Spinstellungen) besetzt, die darüberliegenden Energieniveaus sind unbesetzt:



• Abbildung 6.5 •

Bei Bosonen dagegen gibt es keine derartige Grenzenergie; alle Teilchen des Systems können in beliebig niedrige Energieniveaus  $\geq \epsilon_1$  übergehen (Bose-Einstein-Kondensation).

**Beispiel** für ein ideales Fermi-Gas: **Leitungselektronen** im Metall. Die Wärmekapazität  $C_V$  von Metallen setzt sich bei Vernachlässigung der Kopplung von Elektronen- und Gitterbewegung bei tiefen Temperaturen additiv aus den Beiträgen (6.105) für die Elektronen und (6.72) für die Phononen zusammen.

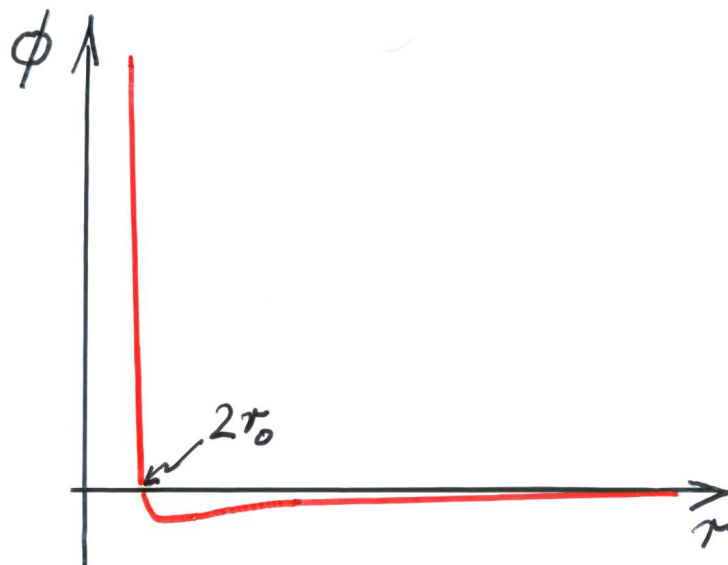
## 7 Reale Gase

Das Modell des idealen Gases stellt den idealisierten Grenzfall eines realistischeren Modells dar, in dem die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen des Systems *nicht* vernachlässigt wird: *Modell des realen Gases*.

Einfachheitshalber (oder: zur Abwechslung) legen wir der folgenden Diskussion die *klassisch-mechanische* Dynamik zu Grunde. Die Hamilton-Funktion eines Systems aus  $N$  Atomen der Masse  $m$  ohne innere Freiheitsgrade im Volumen  $V$  ist

$$H(\vec{x}, \vec{p}) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{i < j=1}^N \phi(|\vec{x}_i - \vec{x}_j|) + H_a. \quad (7.1)$$

$\phi(r)$  ist die potenzielle Energie der Wechselwirkung zweier Atome im Abstand  $r$ :



• Abbildung 7.1 •

Repulsion bei kleinen Abständen ( $r < 2r_0$ ,  $r_0 = \text{Atomradius}$ ), Attraktion bei großen Abständen: vgl. Abb. 5.6.  $H_a$  ist die potenzielle Energie der Wechselwirkung mit der Gefäßwand; sie kann durch Beschränkung der Ortskoordinaten  $\vec{x}_i$  auf das Volumen  $V$  ersetzt werden.



Ein besonders wichtiges Problem ist die Herleitung der *thermischen Zustandsgleichung*. Für  $\phi = 0$ , d. h. im Falle des idealen Gases, hat man

$$p = kT \frac{N}{V} ; \quad (7.2)$$

für  $\phi \neq 0$  dagegen, d. h. im Falle eines realen Gases, ist auf der rechten Seite eine kompliziertere Funktion von  $T$  und  $N/V$  zu erwarten:

$$p = f(T, N/V) . \quad (7.3)$$

Sowohl für die theoretische Berechnung, als auch für die experimentelle Analyse ist eine Entwicklung von  $f$  nach Potenzen von  $N/V$  zweckmäßig. **Virialentwicklung:**

$$p = kT \frac{N}{V} \left( 1 + B_1(T) \left( \frac{N}{V} \right) + B_2(T) \left( \frac{N}{V} \right)^2 + \dots \right) . \quad (7.4)$$

Bei verschwindender Dichte erhält man die thermische Zustandsgleichung (7.1) des idealen Gases zurück. Es stellt sich das Problem, die *Virialkoeffizienten*  $B_1(T)$ ,  $B_2(T)$ , ... zu berechnen bzw. zu messen.

*Virialsatz.* Newtonsche Bewegungsgleichungen der  $N$  Atome:

$$m \ddot{\vec{x}}_i = \vec{F}_i , \quad i = 1, 2, \dots N ,$$

mit

$$\begin{aligned} \vec{F}_i &= \sum_{j=1(\neq i)}^N \vec{F}_{ij} + \vec{F}_{i,a} , \\ \vec{F}_{ij} &= -\frac{\partial}{\partial \vec{x}_i} \phi(|\vec{x}_i - \vec{x}_j|) = -\vec{F}_{ji} , \\ \vec{F}_{i,a} &= -\frac{\partial}{\partial \vec{x}_i} H_a , \quad i, j = 1, 2, \dots N . \end{aligned} \quad (7.5)$$

$\vec{F}_i$  ist die Kraft auf das  $i$ . Atom;  $\vec{F}_{ij}$  ist die Kraft des  $j$ . Atoms auf das  $i$ . Atom;  $\vec{F}_{i,a}$  ist die Kraft, welche die Wand auf das  $i$ . Atom ausübt.

Multiplikation der Newtonschen Gleichungen mit  $\vec{x}_i$  und Summation über alle Teilchen ergibt

$$\sum_i m \vec{x}_i \cdot \ddot{\vec{x}}_i = \frac{d}{dt} \sum_i m \vec{x}_i \cdot \dot{\vec{x}}_i - \sum_i m \dot{\vec{x}}_i^2 = \sum_i \vec{x}_i \cdot \vec{F}_i . \quad (7.6)$$

Betrachte den zeitlichen Mittelwert über die vorstehende Gleichung:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \left( \sum_i m \dot{\vec{x}}_i^2 + \sum_i \vec{x}_i \cdot \vec{F}_i \right) dt = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \sum_i \vec{x}_i \cdot \vec{p}_i \Big|_0^T . \quad (7.7)$$

Wenn makroskopisch Gleichgewicht herrscht, führt die Größe  $\sum_i \vec{x}_i \cdot \vec{p}_i$  nur kleine Schwankungen um einen Mittelwert aus; sie ist also jedenfalls beschränkt. Daher verschwindet die rechte Seite von (7.7), und man hat

$$2 E_{kin} + W = 0 . \quad (7.8)$$

Dabei ist

$$E_{kin} = \overline{\sum_i \frac{m}{2} \dot{\vec{x}}_i^2} = \frac{3}{2} N k T \quad (7.9)$$

die mittlere kinetische Energie (Gleichverteilungssatz), und

$$W = \overline{\sum_i \vec{x}_i \cdot \vec{F}_i} \quad (7.10)$$

wird als *Virial* des Systems bezeichnet.

Wegen (7.5) zerfällt  $W$  in einen von den inneren Kräften  $\vec{F}_i$  und einen von den durch die Gefäßwand ausgeübten Kräften  $\vec{F}_{i,a}$  herrührenden Anteil:

$$W = W^{(1)} + W^{(2)} \quad (7.11)$$

mit

$$\begin{aligned} W^{(1)} &= \overline{\sum_{i,j (i \neq j)} \vec{x}_i \cdot \vec{F}_{ij}} \\ &= \frac{1}{2} \overline{\sum_{i,j (i \neq j)} (\vec{x}_i \cdot \vec{F}_{ij} + \vec{x}_j \cdot \vec{F}_{ji})} \\ \vec{F}_{ji} = -\vec{F}_{ij} &= \overline{\sum_{i < j} \vec{x}_{ij} \cdot \vec{F}_{ij}} \\ &= -\overline{\sum_{i < j} x_{ij} \phi'(x_{ij})} , \end{aligned} \quad (7.12)$$

wo zur Abkürzung  $\vec{x}_{ij} = \vec{x}_i - \vec{x}_j$  gesetzt wurde; ferner

$$\begin{aligned} W^{(2)} &= \overline{\sum_i \vec{x}_i \cdot \vec{F}_{i,a}} \\ &= - \oint_{S(V)} \vec{x} \cdot p d\vec{S}; \end{aligned} \quad (7.13)$$

denn die Kräfte  $\vec{F}_{i,a}$  wirken nur auf die Atome, welche sich an der Oberfläche  $S(V)$  befinden, und ihre Summe am Flächenelement  $d\vec{S}$  beträgt  $-p d\vec{S}$ , wo  $p$  der Druck im Gas ist. Mit Hilfe des Gaußschen Integralsatzes erhält man aus (7.13):

$$W^{(2)} = -p \int_V \operatorname{div} \vec{x} dV = -3pV \quad (7.14)$$

wegen  $\operatorname{div} \vec{x} = 3$ .

Zusammenfassung der obigen Gleichungen führt auf

$$pV = NkT - \frac{1}{3} \overline{\sum_{i < j} x_{ij} \phi'(x_{ij})}. \quad (7.15)$$

Wirken keine Kräfte zwischen den Atomen ( $\phi = 0 \Rightarrow \phi' = 0$ ), so erhält man die Zustandsgleichung (7.2) des idealen Gases. Bei vorhandener Wechselwirkung zwischen den Atomen ermöglicht eine Auswertung des Virials  $W^{(1)}$  im Prinzip die Berechnung der realen Zustandsgleichung (7.3, 4). Siehe Stumpf & Rieckers (1976), Kap. 3.5.

Sämtliche thermodynamischen Eigenschaften des realen Gases ergeben sich aus der Zustandssumme  $Z$ . Thermischer Kontakt mit der Umgebung der Temperatur  $T$ , Vernachlässigung von Teilchenfluktuationen ( $N$  fest), festes Volumen  $V \Rightarrow$  kanonisches Ensemble  $\Rightarrow$  kanonische Zustandssumme; bei klassischer Behandlung *kanonisches Zustandsintegral*:

$$Z = \frac{1}{N!} \int e^{-\beta H(\vec{x}, \vec{p})} d^{3N} x d^{3N} p \quad (7.16)$$

mit der Hamilton-Funktion (7.1). Vgl. (3.159). Der Faktor  $1/N!$  trägt der Nichtunterscheidbarkeit der Teilchen Rechnung. Mit

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta p^2 / 2m} dp = \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{1/2} \quad (7.17)$$

folgt

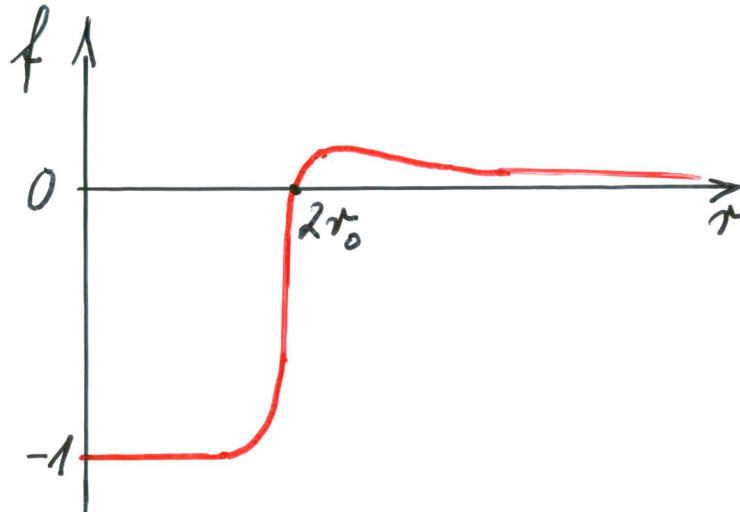
$$Z = \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3N/2} \frac{1}{N!} \int \prod_{i < j} e^{-\beta \phi(|\vec{x}_i - \vec{x}_j|)} d^{3N} x . \quad (7.18)$$

Berücksichtigung des Terms  $H_a$  durch Beschränkung der  $\vec{x}$ -Integration auf das Volumen  $V$ .

Zur angenäherten Auswertung des  $3N$ -dimensionalen Konfigurationsraumintegrals (7.18) ist es vorteilhaft, die Funktion

$$f_{ij} = f(|\vec{x}_i - \vec{x}_j|) = e^{-\beta \phi(|\vec{x}_i - \vec{x}_j|)} - 1 \quad (7.19)$$

einzuführen:



• Abbildung 7.2 •

Substitution in (7.18) liefert

$$Z = \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3N/2} \frac{1}{N!} \int \prod_{i < j} (1 + f_{ij}) d^{3N} x . \quad (7.20)$$

Entwicklung des Produkts in (7.20) ergibt eine Potenzreihe in den  $f_{ij}$ . Größenordnungsmäßig liefert ein Integral über  $f_{ij}$  den Beitrag des Molekülvolumens. Da dieses sehr klein gegen das Gesamtvolumen des Gases ist, braucht man näherungsweise nur

die *linearen* Glieder der Entwicklung zu berücksichtigen und kann alle höheren Potenzen vernachlässigen:

$$\begin{aligned} Z &= \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3N/2} \frac{1}{N!} \int \left(1 + \sum_{i<j} f_{ij}\right) d^{3N}x \\ &= \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3N/2} \frac{1}{N!} \left(V^N + \frac{1}{2}N(N-1)V^{N-2} \times \right. \\ &\quad \left. \times \int \int f(|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|) d^3x_1 d^3x_2\right). \end{aligned} \quad (7.21)$$

Mit  $\vec{x} = \vec{x}_1 - \vec{x}_2$ ,  $|\vec{x}| = r$  und bei Vernachlässigung von Randeffekten sowie  $N-1 \simeq N$  erhält man

$$Z = \left(\frac{2m\pi}{\beta}\right)^{3N/2} \frac{V^N}{N!} \left(1 + \frac{1}{2} \frac{N^2}{V^2} \int_0^\infty f(r) 4\pi r^2 dr V\right). \quad (7.22)$$

Die weitere Näherung

$$f(r) = \begin{cases} -1 & \text{für } 0 < r < 2r_0 \\ -\beta\phi(r) & \text{für } 2r_0 < r < \infty \end{cases} \quad (7.23)$$

führt schließlich auf den Ausdruck

$$Z = \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3N/2} \frac{V^N}{N!} \left(1 + c \frac{N}{V}\right), \quad (7.24)$$

wobei

$$c = (a\beta - b)N \quad (7.25)$$

gesetzt wurde. Die Konstanten  $a$ ,  $b$  haben dieselbe Bedeutung wie in (5.55, 56):

$$a = -2\pi \int_{2r_0}^\infty \phi(r) r^2 dr \quad (7.26)$$

$$b = 16\pi r_0^3/3. \quad (7.27)$$

$a$  ist ein Maß für die interatomare Attraktion,  $b$  für die interatomare Repulsion (Eigenvolumen).

Unter Verwendung der Stirlingschen Formel  $N! \simeq (N/e)^N$  erhält man

$$\begin{aligned} -\Omega &= \ln Z \\ &= \frac{3}{2} N \ln \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right) + N \ln \frac{V}{N} + N + \ln \left( 1 + c \frac{N}{V} \right). \end{aligned} \quad (7.28)$$

Daraus folgt für die *Entropie*:

$$\begin{aligned} S &= -k (\Omega - \beta E) \\ &= k \left( \frac{3}{2} N \ln \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right) + N \ln \frac{V}{N} + N + \ln \left( 1 + c \frac{N}{V} \right) + \beta E \right). \end{aligned} \quad (7.29)$$

Zur Elimination von  $\beta$  kann man im Prinzip den Ausdruck

$$E = \frac{\partial \Omega}{\partial \beta} = \frac{3}{2} \frac{N}{\beta} - \frac{aN^2}{V + (a\beta - b)N^2} \quad (7.30)$$

für die *Energie* benutzen. Das ist die **kalorische Zustandsgleichung** für das reale Gas:

$$E = \frac{3}{2} N k T - \frac{aN^2}{V + (a/kT - b)N^2}. \quad (7.31)$$

Für  $\phi = 0 \Rightarrow a = 0$  folgt  $E = \frac{3}{2} N k T$ , d. i. die kalorische Zustandsgleichung des (monoatomaren) idealen Gases.

Da die Relation (7.30) jedoch nur umständlich nach  $\beta$  aufgelöst werden kann, ist es zweckmäßig, in  $S$  an Stelle der Variablen  $E, V, N$  die Variablen  $\beta, V, N \Rightarrow T, V, N$  zu benutzen. Mit (7.30) kann  $E$  direkt aus (7.29) eliminiert werden:

$$\begin{aligned} S &= S(T, V, N) \\ &= S_0(T, V, N) + k \left( \ln \left( 1 + \frac{(a/kT - b)N^2}{V} \right) - \frac{(a/kT)N^2}{V + (a/kT - b)N^2} \right), \end{aligned} \quad (7.32)$$

wobei  $S_0(T, V, N)$  die Entropie des klassischen (monoatomaren) idealen Gases ist:

$$S_0 = k N \left( \ln (2\pi m k T)^{3/2} + \ln \frac{V}{N} + \frac{5}{2} \right). \quad (7.33)$$

Anmerkung: Dieser rein klassische Ausdruck ist zu unterscheiden vom klassischen Grenzfall des idealen Quantengases; zur Sackur-Tetrode-Formel (6.38) gelangt man durch die Ersetzung  $Z \rightarrow Z/h^{3N}$ .

Die **thermische Zustandsgleichung** des realen Gases gewinnt man am leichtesten aus der freien Energie:

$$\begin{aligned}
 (7.29): \quad F &= E - T S \\
 &= E + k T \left( \Omega - \frac{E}{k T} \right) \\
 &= k T \Omega .
 \end{aligned} \tag{7.34}$$

Wegen  $p = -\partial F(T, V, N) / \partial V$  folgt

$$p = -k T \frac{\partial \Omega(T, V, N)}{\partial V} . \tag{7.35}$$

Zusammen mit (7.28) führt (7.35) auf

$$p = \frac{N k T}{V} \left( 1 - \frac{c/V}{1 + cN/V} \right) . \tag{7.36}$$

Im Grenzfall geringer Dichte mit  $N/V \ll 1/c$  gilt näherungsweise

$$\begin{aligned}
 (7.25): \quad p &= \frac{N k T}{V} \left( 1 - \frac{c}{V} \right) \\
 &= \frac{N k T}{V} \left( 1 + \left( b - \frac{a}{k T} \right) \frac{N}{V} \right) .
 \end{aligned} \tag{7.37}$$

Diese Darstellung der thermischen Zustandsgleichung entspricht einer Virialentwicklung 1. Ordnung; vgl. (7.4). Der erste Virialkoeffizient ist

$$B_1(T) = b - \frac{a}{k T} . \tag{7.38}$$

Gegenüber dem idealen Gas wirkt die Berücksichtigung des Eigenvolumens der Atome (Konstante  $b$ ) druckerhöhend, während die Berücksichtigung der attraktiven Wechselwirkung der Atome (Konstante  $a$ ) druckmindernd wirkt – bei festem  $T$  und  $N/V$ .

Die empirisch gefundene *van der Waalsche Zustandsgleichung* (5.54) hat eine Virialentwicklung, deren 1. Ordnung mit (7.37) übereinstimmt:

$$\begin{aligned}
 p &= \frac{N k T}{V} \frac{1}{1 - b \frac{N}{V}} - a \left( \frac{N}{V} \right)^2 \\
 &= \frac{N k T}{V} \left( 1 + b \frac{N}{V} + b^2 \left( \frac{N}{V} \right)^2 + \dots - \frac{a}{k T} \frac{N}{V} \right) \\
 &= \frac{N k T}{V} \left( 1 + \left( b - \frac{a}{k T} \right) \frac{N}{V} + b^2 \left( \frac{N}{V} \right)^2 + \dots \right) ;
 \end{aligned} \tag{7.39}$$

vgl. (6.45).

## **Danksagung**

Ich danke Herrn Daniel Ebbeler für die sorgfältige und geduldige Erstellung der  $\text{\LaTeX}$ -Dateien nach meinen Wünschen sowie Herrn Dipl.-Phys. Achim Schulte für die Einrichtung und Verwaltung der Web-Seite.

P. Eckelt