

Inhaltsverzeichnis

1 Phänomenologische Thermodynamik	4
1.1 Begriffsbildung und Nullter Hauptsatz	4
1.2 Arbeit und Wärme	7
1.3 Ideales Gas	7
1.4 Erster Hauptsatz	9
1.5 Adiabatische Prozesse	10
1.6 Carnot'scher Kreisprozess 1824	12
1.7 Entropie	15
1.8 Der zweite Hauptsatz	17
2 Statistische Grundlagen der Thermodynamik	21
2.1 Das Grundpostulat der statistischen Physik	21
2.2 Aspekte phänomenologischer Thermodynamik - mikroskopisch betrachtet . .	24
2.3 Statistische Definition der Temperatur	29
2.4 Statistische Definition der Entropie	33
3 Thermodynamische Anwendungen	37
3.1 Thermodynamische Funktionen	37
3.2 Gleichgewicht & Stabilität	43
3.3 Responsefunktionen des idealen Gases	45
3.4 Chemisches Potential und Phasenübergänge	47
4 Ensembles und Zustandssummen	52
4.1 Ensembles	52
4.2 Kanonische Zustandssumme	53
4.3 Großkanonische Zustandssumme	60
5 Einfache Modelle für magnetische Systeme	66
5.1 Magnetisierung eines Paramagneten	66
5.2 Das eindimensionale Ising-Modell	68
5.3 Das Curie-Weiss-Modell	70
6 Quantenstatistik	75
6.1 Der Dichteoperator	75
6.2 Besetzungszahldarstellung	77
6.3 Ideale Quantengase	81
6.4 Ideale Fermi-Gase	84
6.5 Ideale Bose-Gase	90
6.6 Relativistische ideale Quantengase	95

Einleitung

Thermodynamik und Statistische Physik sind nicht zwei Vorlesungen in einer, sondern zwei Seiten derselben Medaille. Historisch stand die Thermodynamik am Anfang. Sie wurde entwickelt, um Wärmekraftmaschinen zu verstehen. Sie hat dabei eine weitreichende, wenn nicht sogar universelle Wirkung entfaltet, die in viele physikalische Bereiche hineinreicht, weil sie sich nicht um die mikroskopischen Vorgänge kümmert, sondern Systeme mit sehr vielen Freiheitsgraden makroskopisch in den Blick nimmt. Konzeptionell findet die Thermodynamik allerdings in der Statistischen Physik ihren Ursprung, d. h. die Eigenschaften makroskopischer Zustände können auf die statistischen Eigenschaften ihrer mikroskopischen Realisierungen zurückgeführt werden. In dieser Vorlesung sei mit der Thermodynamik begonnen, nicht um den historischen Weg nachzuzeichnen, sondern um die Stärke der Thermodynamik bei der Beschreibung von Systemen zu verdeutlichen, ohne, dass sie Bezug auf die mikroskopischen Bausteine nimmt. Die Thermodynamik wird auf drei Axiomen, den Hauptsätzen, aufgebaut, die Erfahrungstatsachen widerspiegeln. Mit diesen Hauptsätzen kann die Thermodynamik den Energieaustausch zwischen physikalischen Systemen mit vielen Freiheitsskalen und ihrer Umgebung beschreiben. Dies gelingt mit Hilfe von Zustandsgrößen, die als makroskopische Eigenschaften solcher Systeme messbar sind, z. B. als Temperatur, Druck, Volumen oder Teilchenzahl. Zustandsgrößen haben in der Regel in der mikroskopischen Beschreibung keine Anwendung, so lässt sich für ein einzelnes Atom keine Temperatur oder kein Druck angeben.

1 Phänomenologische Thermodynamik

1.1 Begriffsbildung und Nullter Hauptsatz

Bereits in der Einleitung war allgemein und abstrakt von physikalischen Systemen die Rede. Ein solches System ist ein wohldefinierter Ausschnitt der Natur, der von seiner Umgebung abgegrenzt werden kann, aber ggf. dennoch einen definierbaren Austausch mit der Umgebung zulässt.

Mit der mikroskopischen Natur ihrer Systeme knüpft die Thermodynamik Kontakt durch den Begriff der Stoffmenge. Diese bezeichnet die Anzahl der Teilchen eines Systems. Sie wird in Mol angegeben, was der Avogadro-Zahl entspricht:

$$N_A = 6,022\,140\,76 \cdot 10^{23} \text{ Teilchen/mol.} \quad (1.1)$$

Die entsprechende Stoffmenge n eines Systems aus N Teilchen ist also

$$n = \frac{N}{N_A}. \quad (1.2)$$

Der Begriff der Temperatur fasst die alltägliche Erfahrung von Wärme/Kälte in einer Äquivalenzrelation auf der Menge aller Systeme zusammen.

Nullter Hauptsatz der Thermodynamik

Makroskopischen Systemen wird eine Temperatur zugeordnet. Zwei Systeme sind im thermischen Gleichgewicht, wenn sich ihre Temperaturen im gegenseitigen Kontakt angeglichen haben.

Der Nullte Hauptsatz bringt auf diese Weise eine Messvorschrift mit. Thermometer vermessen Temperaturen von Systemen, indem sie:

1. mit den Systemen in thermischen Kontakt gebracht werden und ihre Temperaturen sich angeglichen haben
2. die Temperatur in eine geometrische Eigenschaft übersetzen (Volumenausdehnung einer Flüssigkeit)

Zustandsgrößen kennzeichnen den Zustand von Systemen, allerdings ist nicht jede denkbare Observable eine Zustandsgröße. Zur Präzisierung dieses Begriffs wird eine infinitesimale Änderung der Temperatur eines Systems dT betrachtet, die sich durch entsprechend kleine Änderungen zweier weiterer Variablen x und y ergebe:

$$dT = Xdx + Ydy \quad (1.3)$$

$$X = \frac{\partial T}{\partial x} \quad \text{und} \quad Y = \frac{\partial T}{\partial y}. \quad (1.4)$$

Unter Voraussetzung des Satzes von Schwarz gilt:

$$\frac{\partial X}{\partial y} = \frac{\partial^2 T}{\partial y \partial x} = \frac{\partial^2 T}{\partial x \partial y} = \frac{\partial Y}{\partial x}. \quad (1.5)$$

Gleichung (1.5) ist notwendig und hinreichend dafür, dass dT ein vollständiges Differential ist. Dies bedeutet, dass Linienintegrale der Ebene wegunabhängig sind

$$\int_{P_0}^P dT = \int_{P_0}^P (Xdx + Ydy) = T(P) - T(P_0). \quad (1.6)$$

Entsprechend folgt für jeden beliebigen Kreisprozess

$$\oint (Xdx + Ydy) = 0. \quad (1.7)$$

Dies stellt das Besondere der Zustandsgrößen dar. Sie kennzeichnen Systeme unabhängig davon, wie das System in seinen Zustand gelangt ist. Zustandsgrößen entsprechen mathematischen Funktionen, von denen vollständige Differentiale gebildet werden können.

Es wird zwischen intensiven Zustandsgrößen, die nicht von der Stoffmenge des Systems abhängen (Temperatur, Druck) und extensiven Zustandsgrößen, die proportional zur Stoffmenge sind (Volumen, Energie, Entropie), unterschieden.

Der kleinstmögliche Satz von Zustandsgrößen, der zur kompletten Beschreibung eines Systems notwendig ist, heißt *vollständig*. In der Regel gibt es verschiedene Möglichkeiten einen vollständigen Satz von Zustandsgrößen zu wählen. Die verbleibenden Zustandsgrößen sind dann abhängige Funktionen der Zustandsgröße des vollständigen Satzes. Die Werte der Zustandsgrößen lassen sich als „Koordinaten im Raum aller Zustände“ auffassen.

Zustandsgleichungen

Das ideale Gas kann Zustände annehmen, die durch Druck p , Volumen V , Temperatur T und Teilchenzahl N charakterisiert werden können. Nur drei der Größen sind unabhängig. Der Druck lässt sich als Funktion von T, V, N bestimmen. Allgemein lassen sich solche Abhängigkeiten in der Form

$$f(p, V, T, N) = 0 \quad (1.8)$$

zum Ausdruck bringen. Diese Zusammenhänge werden als *Zustandsgleichung* bezeichnet.

Prozessgrößen

Nicht alle Größen sind vollständige Differentiale. Ein offensichtliches Beispiel stelle eine periodisch arbeitende Wärmekraftmaschine dar, die entlang eines geschlossenen Weges im Zustandsraum Wärme aufnehmen kann und Arbeit verrichtet. Das geschlossene Wegintegral verschwindet nicht. Im Allgemeinen wird der Wert solcher Größen wegunabhängig sein, welche als *Prozessgrößen* bezeichnet werden. Zur Unterscheidung von vollständigen Differentialen werden für infinitesimale Wärmemengen δQ und für infinitesimale Arbeit δW verwendet.

Systeme und Zustandsänderungen

Die Umgebung wird in der Regel als praktisch unveränderlich angenommen, selbst wenn eine endliche Wärmemenge ins System geflossen ist (Wärmebad oder Reservoir). Ein System heißt:

- offen: alle Austauschprozesse erlaubt

- geschlossen: kein Teilchenaustausch, $dN = 0$
- abgeschlossen: weder Teilchen- noch Energieaustausch, $dN, dE = 0$
- (adiabatisch) isoliert: kein Wärmeaustausch, $\delta Q = 0$
- thermisch isoliert: weder Wärme noch Arbeit ausgetauscht, $\delta Q, \delta W = 0$
- anergisch: keine Arbeit ausgetauscht, $\delta W = 0$

Eine Zustandsänderung $Z_1 \rightarrow Z_2$ heißt *quasistatisch*, wenn die äußeren Bedingungen sich so langsam ändern, dass das System zu jedem Zeitpunkt näherungsweise im Gleichgewicht ist (Zustandsgleichungen der Form (1.8) bleiben bei der Änderung immer erfüllt). Eine Zustandsänderung heißt *reversibel*, wenn die zeitliche Umkehr der Änderung der äußeren Bedingungen der Umkehr der Folge der Zustandsänderungen entspricht. Nicht jeder quasistatische Prozess ist reversibel, jedoch ist jeder reversible Prozess quasistatisch. Ein Prozess $Z_1 \rightarrow Z_2$ heißt *irreversibel*, wenn bei der umgekehrten Änderung $Z_2 \rightarrow Z_1$ die Umgebung verändert zurückbleibt.

Gay-Lussac-Versuch

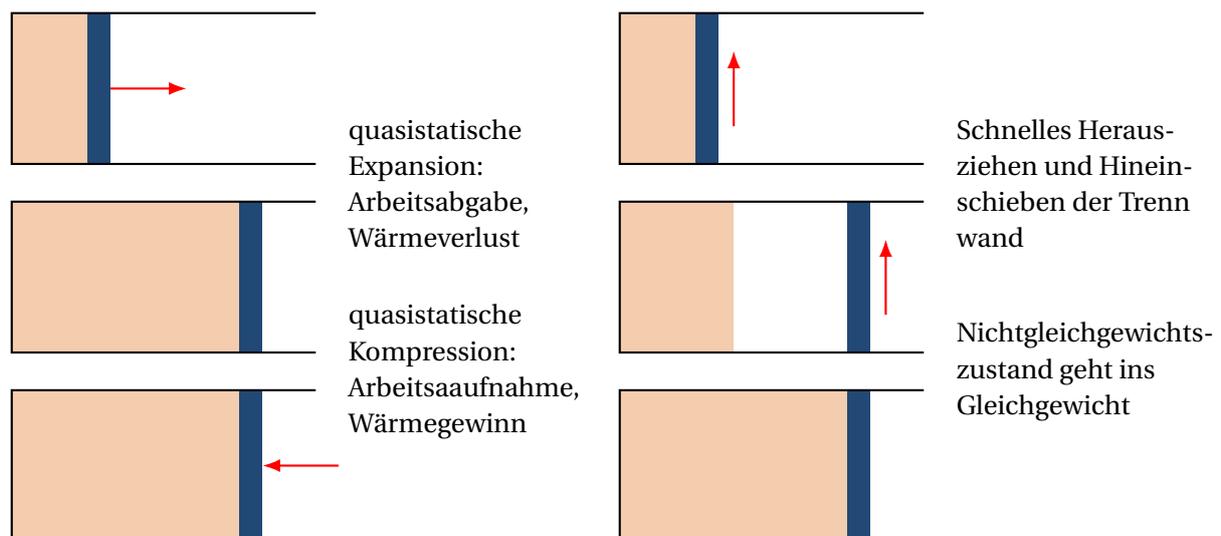


Fig. 1: Links: Reversible Zustandsänderung eines Gases, quasistatische Expansion (oben) oder quasistatische Kompression (unten). Rechts: Irreversible Zustandsänderung. Das Gas dehnt sich plötzlich aus und geht dann in einen neuen Gleichgewichtszustand über.

1.2 Arbeit und Wärme

Durch Verschiebung der Trennwand verrichtet das Gas die Arbeit

$$\delta W = p A dx = p dV. \quad (1.9)$$

Die Gleichung gilt für beliebige Volumenänderungen. Für negatives dV (Kompression) wird δW negativ, es wird gegen den Druck p Arbeit am Gas verrichtet. δW ist im Allgemeinen kein vollständiges Differential

$$\oint \delta \omega = \oint p dV \neq 0.$$

Solch ein Kreisprozess ist für Dampfmaschinen im pV -Diagramm darstellbar. Nach einem Umlauf kann der Arbeitsbetrag nur auf Kosten der zugeführten Wärme zustande gekommen sein

$$\oint \delta Q = \oint \delta W. \quad (1.10)$$

Die Wärme, die ein Körper pro Masseneinheit bei einer Temperaturänderung ΔT aufnehmen kann, heißt *spezifische Wärmekapazität* c . Wird Wärme bei konstantem Volumen zugeführt, bewirkt sie eine Temperatur- oder Druckerhöhung. Wird sie hingegen bei konstantem Druck zugeführt, kann der Körper expandieren und die Wärme z. T. einsetzen um Arbeit an der Umgebung zu verrichten. Deshalb wird sich die Temperatur bei fester Wärmezufuhr bei konstantem Druck weniger ändern als bei konstantem Volumen. Daher müssen die spezifischen Wärmen bei konstantem Druck c_p und bei konstantem Volumen c_V unterschieden werden (insbesondere bei Gasen)

$$\Delta Q_V = m c_V \Delta T, \quad \Delta Q_p = m c_p \Delta T. \quad (1.11)$$

Es folgt nun für ein Gas/Flüssigkeit der Masse m , dass

$$c_p > c_V. \quad (1.12)$$

Ebenso gebräuchlich sind die auf die Stoffmenge bezogenen spezifischen Wärmen

$$\Delta Q_V = n c_V^{\text{mol}} \Delta T, \quad \Delta Q_p = n c_p^{\text{mol}} \Delta T. \quad (1.13)$$

Spezifische Wärmen sind Beispiele für „Response“-Funktionen, die charakterisieren, wie ein System auf Änderung der Zustandsgrößen reagiert.

1.3 Ideales Gas

Experimente zeigen, dass sich Gase sehr ähnlich verhalten, wenn sie stark verdünnt werden. Mikroskopisch werden in diesem Limes die Eigenschaften und Wechselwirkungen der Atome oder Moleküle immer unbedeutender. Der Limes, in dem die thermodynamischen Eigenschaften gar nicht von der Art des Gases abhängen, wird als ideal angesehen und zum Prinzip erhoben. Die Zustandsgleichung des idealen Gases ergibt sich experimentell aus den

Befunden von BOYLE (verifiziert und quantifiziert von TOWNLEY) um 1660 und MARIOTTE 1676,

$$pV = \text{const.} \quad \text{bei } T = \text{const.} \quad (1.14)$$

sowie den Experimenten von GAY-LUSSAC um 1808:

$$\begin{aligned} p &\sim T && \text{bei } V = \text{const.} \\ V &\sim T && \text{bei } p = \text{const.} \end{aligned} \quad (1.15)$$

Diese Befunde (zusammen mit der Extensivität des Volumens) lassen sich zusammenfassen als

$$pV = nR(T - T_0). \quad (1.16)$$

Hier tritt als Proportionalitätsfaktor die allgemeine Gaskonstante R auf. Ihr Wert hängt offensichtlich von der Wahl der Temperaturskala ab. Im Folgenden wird die Kelvin-Skala verwendet, bei der der Nullpunkt $T_0 = 0\text{K}$ gewählt wird und als Skalenmaß die Einteilung zwischen Gefrier- und Siedepunkt des Wassers bei $p = 1,013\text{ bar}$ in 100° verwendet wird. In Celsius gemessen beträgt $T_0 = -273,15^\circ\text{C}$. Mit der Kelvin Skala lautet die *Zustandsgleichung des idealen Gases*

$$\boxed{p \cdot V = n \cdot R \cdot T}. \quad (1.17)$$

Nebenbemerkung: Bei $T = 0$ verschwindet pV . Dies ist als Pathologie des idealen Gases zu werten. Jedes reale Gas verflüssigt sich bei einer Temperatur $T > 0$, sodass (1.17) nicht mehr anwendbar ist. Die oben beschriebene historische Festlegung der Kelvin-Skala wurde mittlerweile ersetzt durch die Definition des Temperaturwerts des Tripelunkt des Wassers bei $T = 273,16\text{K}$.

Die Gaskonstante hat den empirischen Wert

$$R = 8,3145 \frac{\text{J}}{\text{molK}} = \frac{1,013\text{ bar} \cdot 22,41 \frac{\text{dm}^3}{\text{mol}}}{273,15\text{ K}}, \quad (1.18)$$

d. h. ein Mol eines idealen Gases nimmt bei $T = 0^\circ\text{C}$ und $P = 1,013\text{ bar}$ ein Volumen von $22,4\text{ L}$ ein. Wird statt der Stoffmenge $n = \frac{N}{N_A}$ die Teilchenzahl N verwendet, lautet die Gasgleichung

$$pV = N k_B T \quad (1.19)$$

mit der *Boltzmann-Konstanten*

$$k_B := \frac{R}{N_A} = 1,380649 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}} \approx 8,62 \cdot 10^{-5} \frac{\text{eV}}{\text{K}}. \quad (1.20)$$

Nebenbemerkung: Die BOLTZMANN-Konstante ermöglicht die Umrechnung von Temperatur in Energieeinheiten. Da die Temperaturdefinition eine willkürliche Skalenwahl ist, wird ab dem 20. Juni 2019 das Kelvin von nun an durch die exakte Festlegung von k_B definiert.

1.4 Erster Hauptsatz

Jedem thermodynamischen System wird die Zustandsgröße der inneren Energie U zugeordnet. Nimmt ein geschlossenes System die Wärme δQ auf und verrichtet die Arbeit δW , so gilt

$$dU = \delta Q - \delta W. \quad (1.21)$$

Da der erste Hauptsatz differentiell formuliert wird, ist die innere Energie nur bis auf eine additive Konstante bestimmt. Wie die Notation andeutet, ist die innere Energie eine Zustandsgröße und dU somit ein vollständiges Differential. Es gilt somit für Kreisprozesse

$$\oint dU = 0. \quad (1.22)$$

Spezialfälle

- abgeschlossenes System: $\delta Q = 0, \delta W = 0 \Rightarrow dU = 0$. Die innere Energie ist erhalten.
- adiabatisches System: $\delta Q = 0, dU = -\delta W$. Prozesse, die schneller ablaufen, als ein Wärmeaustausch stattfinden kann.
- anergisches System: $\delta W = 0 \Rightarrow dU = \delta Q$. Das Differential der Wärme ist vollständig.

Für einen Kreisprozess gilt nach (1.22) für geschlossene Systeme

$$\oint \delta Q = \oint \delta W, \quad (1.23)$$

das heißt die vom System verrichtete Arbeit muss als Wärme zugeführt werden. Aus dem ersten Hauptsatz folgt unmittelbar:

Es gibt kein perpetuum mobile erster Art, d. h. es gibt keine periodisch arbeitende Maschine, die während eines Umlaufs Energie abgibt und in den Anfangszustand zurückkehrt, $\oint dU = 0$.

Im Folgenden sei die innere Energie am Beispiel des idealen Gases diskutiert. Es wird ein System mit fester Teilchenzahl N betrachtet, sowie Volumen V und Temperatur T als vollständigen Satz von Zustandsgrößen verwendet. Damit lässt sich das vollständige Differential der inneren Energie schreiben als

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT. \quad (1.24)$$

Die Notation $(\dots)_T$ bedeutet, dass bei der partiellen Ableitung die Temperatur T als konstant betrachtet werden soll. Es soll nochmal das in Abschnitt (1.1) besprochene Beispiel betrachtet werden, in dem ein Gas in einem adiabatisch isolierten System durch Herausziehen einer Trennwand von V auf $V + \Delta V$ expandiert. Das System nimmt weder Wärme auf ($\delta Q = 0$), noch verrichtet es Arbeit ($\delta W = 0$), sodass $\Delta U = 0$ gelten muss.

Eine Messung zeigt empirisch, dass sich die Temperatur des Gases nicht ändert ($\Delta T = 0$),

unabhängig von der Volumenänderung ΔV . Mit (1.24) folgt somit, dass U nur von der Temperatur abhängen kann:

$$U = U(T) \quad \text{bei festem } N \text{ für ideale Gase.} \quad (1.25)$$

Es wird das Resultat nun mit Hilfe der Molwärme betrachtet. Dafür wird zunächst die Temperatur des Systems um dT bei $V = \text{const.}$ erhöht

$$dU = \delta Q \Big|_{V=\text{const.}} = n \cdot c_V^{\text{mol}} dT. \quad (1.26)$$

Für die gleiche Temperaturerhöhung bei $p = \text{const.}$ geht der Zustand mit (V, T) nun über in $(V + dV, T + dT)$, d. h. das System verrichtet Arbeit

$$dU = \delta Q \Big|_{p=\text{const.}} - pdV = n \cdot c_p^{\text{mol}} dT - pdV. \quad (1.27)$$

Nach dem idealen Gasgesetz (1.17) gilt bei festem p und n

$$pdV = nRdT \quad (1.28)$$

$$\Rightarrow dU = n(c_p^{\text{mol}} - R)dT \quad \text{bei } p = \text{const.} \quad (1.29)$$

Da die innere Energie nur von T abhängen kann, folgt aus (1.26) und (1.29)

$$\boxed{c_p^{\text{mol}} - c_V^{\text{mol}} = R}. \quad (1.30)$$

Dies verknüpft die materialabhängigen Response-Koeffizienten auf der linken Seite mit einer universellen Größe (rechts) im idealisierten Limes.

1.5 Adiabatische Prozesse

Für einen adiabatischen Prozess gilt $\delta Q = 0$, sodass $dU = -\delta W$. Es wird sich zudem auf reversible Prozesse beschränkt. Hier bedeutet dies, dass die Arbeit, welche das System verrichten kann, voll ausgenutzt wird. Für ein ideales Gas gilt dann

$$n \cdot c_V^{\text{mol}} dT = -pdV. \quad (1.31)$$

Aus der Zustandsgleichung (1.17) ergibt sich (bei fester Stoffmenge)

$$nRdT = pdV + Vdp \Rightarrow ndT = \frac{1}{R}(pdV + Vdp). \quad (1.32)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \frac{c_V^{\text{mol}}}{R}(pdV + Vdp) &= -pdV \\ \Rightarrow (c_V^{\text{mol}} + R)pdV + c_V^{\text{mol}}Vdp &= 0. \end{aligned} \quad (1.33)$$

Mit Gleichung (1.30) folgt: $c_p^{\text{mol}} = c_V^{\text{mol}} + R$.

$$\Rightarrow \boxed{\frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} = 0} \quad \text{mit dem Adiabatenindex } \gamma = \frac{c_p^{\text{mol}}}{c_V^{\text{mol}}}. \quad (1.34)$$

Da $U = U(T)$, können $c_V^{\text{mol}} = \frac{1}{n} \frac{dU}{dT}$ und $c_p^{\text{mol}} = c_V^{\text{mol}} + R$ auch nur Funktionen der Temperatur sein. $\Rightarrow \gamma = \gamma(T)$

Tatsächlich lässt sich für eine Reihe von Gasen beobachten, dass γ nur schwach temperaturabhängig ist. Im Bereich von $0 \dots 1000^\circ\text{C}$ variiert γ_{Luft} nur um wenige Prozent: $\gamma_{\text{Luft}}|_{0^\circ} \approx 1.4$, $\gamma_{\text{Luft}}|_{1000^\circ} \approx 1.365$

Für $\gamma \approx \text{const.}$ folgt aus (1.34) die POISSON'sche Gleichung des adiabatischen Zustands

$$pV^\gamma = \text{const.} \quad (1.35)$$

Mithilfe der Gasgleichung (1.17) folgt unmittelbar:

$$TV^{\gamma-1} = \text{const.} \quad Tp^{(1-\gamma)/\gamma} = \text{const.} \quad (1.36)$$

Verglichen mit dem BOYLE-MARIOTTE'schen Gesetz $pV = \text{const.}$ für isotherme Prozesse, sind die adiabatischen Kurven im pV -Diagramm für $\gamma > 1$ steiler nach unten geneigt

$$\left. \frac{dp}{dV} \right|_{\text{isotherm}} = -\frac{p}{V}, \quad \left. \frac{dp}{dV} \right|_{\text{adiabatisch}} = -\gamma \frac{p}{V}. \quad (1.37)$$

Ausdehnungs- und Verdichtungsvorgänge, die sehr rasch verlaufen, sind in guter Näherung

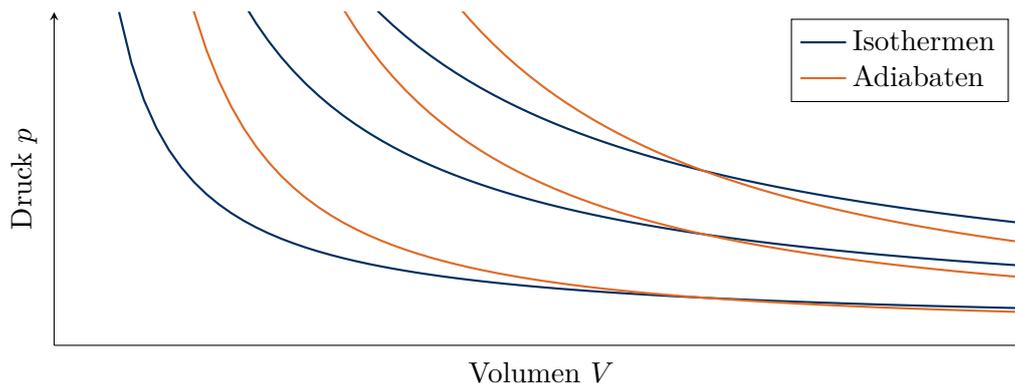


Fig. 2: Isothermen und Adiabaten ($\gamma = 1.5$) für ein ideales Gas.

adiabatisch, da die Zeit für einen Wärmeaustausch zu kurz ist.

Reicht die Wärmeisolation nicht aus, um den Austausch zu verhindern, handelt es sich um *polytrophe* Zustandsänderungen. Im pV -Diagramm liegen die Polytropen „zwischen“ den Isothermen und den Adiabaten, können also durch die polytropen Gleichungen

$$pV^\alpha = \text{const.} \quad \Rightarrow \quad TV^{\alpha-1} = \text{const.} \quad Tp^{(1-\alpha)/\alpha} = \text{const.} \quad (1.38)$$

mit dem Polytropenindex $1 \leq \alpha \leq \gamma$ beschrieben werden.

Bei adiabatischen/polytropen Prozessen kommt die Energie, mit der die Expansion des Gases Arbeit an der Umgebung verrichtet, aus der inneren Energie des Gases, das sich entsprechend abkühlen muss:

$$0 = dT V^{(\alpha-1)} + (\alpha-1)TV^{(\alpha-2)}dV \Rightarrow \frac{dT}{T} = -\frac{1}{\alpha-1} \frac{dV}{V} \quad (1.39)$$

$$\begin{aligned}\Delta W &= \int_{V_1}^{V_2} p dV = nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{T}{V} dV \\ &\stackrel{(1.39)}{=} -\frac{nR}{\alpha-1} \int_{T_1}^{T_2} dT = -\frac{nR}{\alpha-1} (T_2 - T_1).\end{aligned}\quad (1.40)$$

Bei der Expansion des Gases $\Delta W > 0$ kühlt das Gas also ab $T_2 < T_1$.

1.6 Carnot'scher Kreisprozess 1824

Gegeben sei ein warmes Reservoir mit Temperatur T_1 , sowie ein kaltes mit $T_2 < T_1$. Das Arbeitsmedium für eine Wärmekraftmaschine sei ein ideales Gas. Im pV -Diagramm lautet der Kreisprozess im Detail:

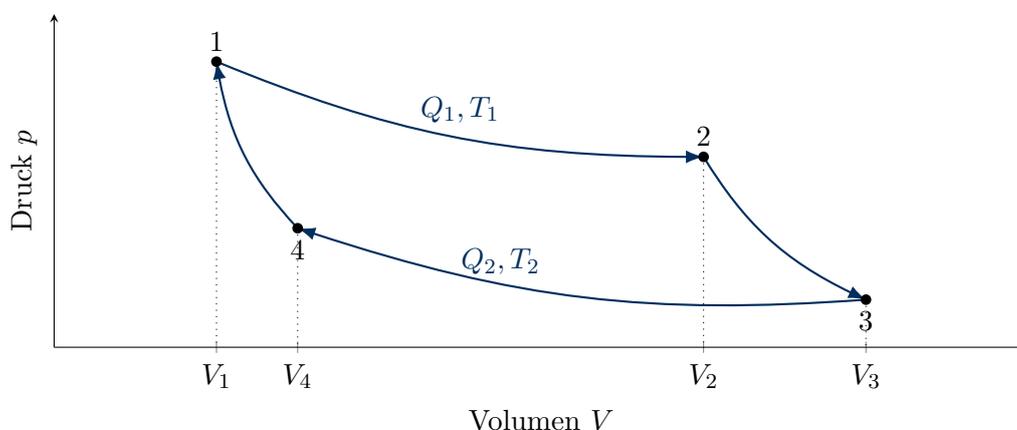


Fig. 3: Der Carnot'sche Kreisprozess im $p - V$ Diagramm.

- 1 \rightarrow 2: isotherme Expansion bei T_1 von $V_1 \rightarrow V_2$, gemäß Zustandsgleichung gilt: $pV = nRT = \text{const.}$ weil $T = T_1 = \text{const.}$
Die Maschine verrichtet die Arbeit

$$\Delta W_{12} = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (1.41)$$

- 2 \rightarrow 3: Das Gas wird von seiner Umgebung isoliert. Bei abnehmendem Druck dehnt es sich adiabatisch aus gemäß $pV^\gamma = \text{const.}$ (Adiabate).
Es verrichtet dabei die Arbeit (Vergleich (1.40))

$$\Delta W_{23} = \frac{nR}{\gamma-1} (T_1 - T_2), \quad \gamma > 1 \quad (1.42)$$

und kühlt dabei von T_1 nach T_2 ab.

- 3 \rightarrow 4: isotherme Kompression bei $T = T_2 = \text{const.}$ von $V_3 \rightarrow V_4$. Es muss folgende Arbeit aufgewendet werden:

$$\Delta W_{34} = nRT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} = -nRT_2 \ln \frac{V_3}{V_4} < 0. \quad (1.43)$$

- 4 → 1: adiabatische Kompression $V_4 \rightarrow V_1$ des isolierten Systems bis das Gas von T_1 auf T_2 aufgeheizt ist

$$\Delta W_{41} = \frac{nR}{\gamma-1}(T_2 - T_1) = -\Delta W_{23}. \quad (1.44)$$

Die während eines Umlaufs abgegebene Arbeit ist die Summe aller Teilbeiträge, wobei bei der Expansion $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ das System Arbeit verrichtet $\Delta W_{12}, \Delta W_{23} > 0$ und bei der Kompression $3 \rightarrow 4 \rightarrow 1$ mit $\Delta W_{34}, \Delta W_{41} < 0$ Arbeit aufnimmt. Es folgt:

$$\begin{aligned} \Delta W &= \Delta W_{12} + \Delta W_{23} + \Delta W_{34} + \Delta W_{41} \\ &= \Delta W_{12} + \Delta W_{34} = nR \left(T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + T_2 \ln \frac{V_4}{V_3} \right). \end{aligned} \quad (1.45)$$

Da $2 \rightarrow 3$ und $4 \rightarrow 1$ auf Adiabaten liegen, gilt

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1} \quad \text{und} \quad T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}. \quad (1.46)$$

Daraus folgen die Verhältnisse

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \quad (1.47)$$

$$\stackrel{(1.45)}{\Rightarrow} \Delta W = nR(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1} > 0. \quad (1.48)$$

Der CARNOT'sche Kreisprozess verrichtet also Arbeit. Dies wird ermöglicht durch die Wärmehaufnahme auf der Isotherme $1 \rightarrow 2$, ΔQ_{12} , bei Temperatur T_1 und eine entsprechend geringere Wärmeabgabe auf der Isotherme $3 \rightarrow 4$, ΔQ_{34} , bei Temperatur T_2 an das kältere Bad. Entlang der Adiabaten $2 \rightarrow 3$ und $4 \rightarrow 1$ wird keine Wärme ausgetauscht, da das idealisierte System hier isoliert ist

$$\Delta Q_{23} = \Delta Q_{41} = 0. \quad (1.49)$$

Nach dem 1. Hauptsatz gilt für jeden vollständigen Umlauf

$$\Delta W = \Delta Q_{12} + \Delta Q_{34}. \quad (1.50)$$

Üblicherweise wird die bei T_1 aufgenommene Wärme mit $\Delta Q_1 := \Delta Q_{12}$ und die bei T_2 abgegebene Wärme mit $\Delta Q_2 := -\Delta Q_{34} > 0$ bezeichnet, sodass die Energiebilanz lautet:

$$\Delta W = \Delta Q_1 - \Delta Q_2 \quad (1.51)$$

Das heißt, nur die Differenz $\Delta Q_1 - \Delta Q_2$ kann in Arbeit umgewandelt werden. Entsprechend wird der *Wirkungsgrad* η_C des CARNOT-Prozesses durch das Verhältnis aus der insgesamt gewonnenen Arbeit und der insgesamt dafür zur Verfügung zu stellenden Wärmemenge definiert

$$\eta_C = \frac{\Delta W}{\Delta Q_1} = 1 - \frac{\Delta Q_2}{\Delta Q_1}. \quad (1.52)$$

Die CARNOT-Maschine durchläuft vier reversible Teilprozesse, kann also im Prinzip auch rückwärts durchlaufen werden. In diesem Fall arbeitet sie als Kältemaschine, die unter Aufwendung von Arbeit Wärme aus dem Kalten ins warme Reservoir pumpt.

Bislang wurde als Arbeitsmedium ein ideales Gas verwendet. Angenommen, es gäbe zwei reversibel arbeitende Maschinen M und M' , die mit den gleichen Wärmereservoirs T_1 und T_2 arbeiten, die gleiche Ausbeute an Arbeit ΔW liefern, aber z. B. durch die Verwendung anderer Arbeitsmedien unterschiedliche Wärmemengen aufnehmen oder abführen ($\Delta Q'_1 \neq \Delta Q_1$). Dadurch ergäben sich unterschiedliche Wirkungsgrade η_C und η'_C . Sei nun o. B. d. A. $\eta'_C < \eta_C$. Dann werden die Maschinen so gekoppelt, dass M als Wärmekraftmaschine arbeitet und mit ΔW die Maschine M' als Kältemaschine antreibt. Es gilt nach Voraussetzung

$$\begin{aligned}\eta'_C &= \frac{\Delta W}{\Delta Q'_1} < \frac{\Delta W}{\Delta Q_1} = \eta_C \\ &\Rightarrow \Delta Q'_1 > \Delta Q_1.\end{aligned}\quad (1.53)$$

Dem heißen Reservoir bei T_1 muss also durch M' mehr Wärme zugeführt werden, als M ihm entnimmt. Insgesamt wird also die Wärme $\Delta Q'_1 - \Delta Q_1 > 0$ dem kälteren Reservoir entnommen und ins Heiße gepumpt. Dies geschähe reversibel, ohne, dass Netto Arbeit verrichtet werden müsste.

Dies ist zwar nicht offensichtlich im Widerspruch zum 1. Hauptsatz, widerspricht aber der Erfahrungstatsache, dass Wärme nicht von selbst von einem niedrigeren zu einem höheren Temperaturniveau übergeht.

Diese Erfahrungstatsache hat CLAUSIUS zum ersten Mal zum *Postulat* erhoben. Die Konsequenz ist, dass

$$\eta'_C = \eta_C \quad (1.54)$$

für alle reversibel arbeitenden Wärmekraftmaschinen mit gegebenen T_1 und T_2 gelten muss. Aus (1.52) folgt, dass

$$\frac{\Delta Q_1}{\Delta Q_2} = f(T_1, T_2) \quad (1.55)$$

gelten muss, wobei f eine *universelle* Funktion ist, die vom Arbeitsmedium, der Konstruktion der Wärmemaschine, etc. unabhängig ist. Es gilt

$$f(T_1, T_2) = \frac{\Delta Q_1}{\Delta Q_2} = \frac{\Delta Q_1}{\Delta Q_0} \frac{\Delta Q_0}{\Delta Q_2} = f(T_1, T_0) f(T_0, T_2), \quad (1.56)$$

wobei eine beliebige Referenzskala T_0 eingeführt wird. Die rechte Seite entspricht einer geeigneten Kopplung von CARNOT-Maschinen mit Referenzwärme/-kältebad bei T_0 . Für $T_2 = T_1$ gilt nach (1.55): $f(T_1, T_1) = 1$ und entsprechend nach (1.56)

$$f(T_0, T_1) = \frac{1}{f(T_1, T_0)} \quad (1.57)$$

$$\stackrel{(1.56)}{\Rightarrow} f(T_1, T_2) = \frac{f(T_1, T_0)}{f(T_2, T_0)}. \quad (1.58)$$

Da T_0 beliebig ist, kann die rechte Seite defacto nicht von T_0 abhängen, d. h. es lässt sich abkürzend schreiben

$$f(T_1, T_2) = \frac{\tilde{f}(T_1)}{\tilde{f}(T_2)}. \quad (1.59)$$

Die Funktion $\tilde{f}(T)$ muss streng monoton mit T steigen, um das Verhältnis der Wärmemengen in (1.55) richtig zu beschreiben.

Der *Einfachheit* halber liegt es nahe $f(T)$ selbst als den Zahlenwert einer neuen Temperaturskala bezüglich einer Referenztemperatur T_0 zu identifizieren $T = \tilde{f}(T) T_0$.

Damit wird die Wärmemenge, die an ein Reservoir abgegeben oder daraus entnommen werden kann, proportional zur Temperatur selbst

$$\frac{\Delta Q_1}{\Delta Q_2} = \frac{T_1}{T_2}. \quad (1.60)$$

Für den Wirkungsgrad der CARNOT-Maschine bedeutet dies.

$$\eta_C = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (1.61)$$

Nebenbemerkung: Es handelt sich hierbei um den maximal möglichen Wirkungsgrad. Weil in der Praxis die Teilprozesse nur näherungsweise reversibel ablaufen, sind die tatsächlich erreichbaren Wirkungsgrade in der Regel viel kleiner.

1.7 Entropie

Inspiziert durch den CARNOT'schen Kreisprozess wird nun eine allgemeine Zustandsänderung des idealen Gases betrachtet. Aus dem 1. Hauptsatz und der (idealen) Gasgleichung ergibt sich für die Änderung der Wärme reversibler Prozesse

$$\delta Q_{\text{rev}} = dU + pdV = n \cdot c_V^{\text{mol}} dT + n \cdot R T \frac{dV}{V}. \quad (1.62)$$

δQ_{rev} ist kein vollständiges Differential. Eine Division durch T ergibt

$$\frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = n \cdot c_V^{\text{mol}} \frac{dT}{T} + n \cdot R \frac{dV}{V} \quad (1.63)$$

ein vollständiges Differential ($\sim \frac{1}{T}$ entspricht einem „integrierenden Faktor“), welches mit

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \quad (1.64)$$

bezeichnet wird. Die Integration des Differentials von einem Zustand Z_0 nach Z liefert

$$S(Z) - S(Z_0) = \int_{Z_0}^Z \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = \int_{Z_0}^Z dS, \quad (1.65)$$

eine Größe, die unabhängig vom Weg ist, also eine Zustandsgröße, die nach CLAUSIUS *Entropie* (Kunstwort für „Verwandelbarkeit“) genannt wird. Die Integration von (1.63) liefert die *Entropie des idealen Gases*

$$S(T, V) = n \cdot c_V^{\text{mol}} \ln \frac{T}{T_0} + n \cdot R \ln \frac{V}{V_0} + S_0 \quad (1.66)$$

wobei die Integrationskonstante zu $S_0 = S(T_0, V_0)$ gewählt wurde. Die Proportionalität zur Stoffmenge zeigt, dass S eine extensive Größe ist. Für allgemeine Arbeitsmedien muss bei

der Integration beachtet werden, dass c_V^{mol} von der Temperatur abhängen kann (was nichts an der Tatsache ändert, dass dS ein vollständiges Differential ist, da c_V^{mol} volumenunabhängig ist).

Für *adiabatische* Zustandsänderungen (reversibel) bleibt S konstant, da keine Wärme ausgetauscht wird $\delta Q_{\text{rev}} = 0$. Diese wird daher auch „isentrop“ genannt. Für ein ideales Gas gilt dann der Zusammenhang zwischen Temperatur und Volumenänderung

$$c_V^{\text{mol}} \ln \frac{T}{T_0} = -R \ln \frac{V}{V_0} \quad (1.67)$$

was äquivalent zu $TV^{\gamma-1} = \text{const.}$ ist.

Es wird nun ein beliebiger reversibler Kreisprozess der pV -Ebene betrachtet. Diese können durch viele beliebig schmale CARNOT-Prozesse genähert werden.

Dabei ist die Temperaturdifferenz in der Regel endlich, d. h. $\Delta T = T_1 - T_2$ ist nicht infinitesimal, während die „Breite“ der CARNOT-„Scheiben“ infinitesimal gewählt werden können. Entsprechend wird der Wärmeübertrag infinitesimal: $\Delta Q_1, \Delta Q_2 \rightarrow \delta Q_1, \delta Q_2$. Aus (1.60) folgt

$$\frac{\delta Q_1}{T} = \frac{\delta Q_2}{T}. \quad (1.68)$$

Die Integration von $\frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$ entlang der beliebigen geschlossenen Kurve kann nun durch die Summe der schmalen CARNOT-Prozesse genähert werden. Es ergibt sich

$$\oint \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = 0 \quad (1.69)$$

für jeden Kreisprozess im pV -Diagramm. Gleichung (1.69) ist notwendig und hinreichend dafür, dass (1.70) ein vollständiges Differential ist

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}. \quad (1.70)$$

⇒ Für einen *reversiblen Kreisprozess* ist die Summe aus aufgenommener und abgegebener Entropie immer gleich Null

$$\oint dS = 0. \quad (1.71)$$

Gemäß $\Delta Q_2 = T_2 \Delta S$ ist die an das kältere Reservoir wieder abzugebende Arbeit umso kleiner, je kleiner ΔS ist.

Da die Entropie wegunabhängig als Zustandsgröße ist

$$S(Z_2) - S(Z_1) = \int_{Z_1}^{Z_2} \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}, \quad (1.72)$$

können Entropieunterschiede zwischen Zuständen Z_1 und Z_2 entlang eines beliebigen Pfades im Zustandsraum berechnet werden, unabhängig davon, wie das System tatsächlich von Z_1 nach Z_2 gelangt. Es wird von „reversiblen Ersatzprozessen“ gesprochen.

Wichtig ist die Betonung auf die *Reversibilität*. Ist die Zustandsänderung irreversibel, kann sich die Entropie ändern, selbst wenn keine Wärme ausgetauscht wird, d. h. $\delta Q = 0$.

Das beste Beispiel stellt der GAY-LUSSAC Versuch dar, das System ist isoliert, beim Herausziehen der Trennwand wird keine Wärme übertragen, sodass bei der Volumenvergrößerung von $V_1 \rightarrow V_2$ gilt

$$\int_{Z_1}^{Z_2} \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (1.73)$$

Zur Berechnung der Entropieänderung muss aber nach (1.72) ein reversibler Ersatzprozess betrachtet werden. Wird als solcher die Volumenänderung entlang einer Isotherme gewählt, folgt mit (1.66)

$$\Delta S = n \cdot R \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (1.74)$$

Die Entropie eines abgeschlossenen Systems ist also nur für reversibel geführte Prozesse konstant. Der GAY-LUSSAC Versuch ist ein Beispiel für Entropieerzeugung durch einen irreversiblen Prozess.

1.8 Der zweite Hauptsatz

Ein Teil des 2. Hauptsatzes wurde in (1.70) und (1.71) bereits gezeigt:

Für reversible Prozesse ist das Differential $dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$ vollständig. Es definiert eine Zustandsgröße, die sich entlang eines reversiblen Kreisprozesses nicht ändert:

$$\oint dS = 0.$$

Der 2. Hauptsatz geht aber noch entscheidend weiter und trifft eine Aussage über irreversible Prozesse. Dazu wird wieder ein gekoppeltes System aus Wärme- und Kältemaschine betrachtet, wobei M nun irreversibel arbeite. Die Annahme $\eta > \eta'$ führt in gleicher Weise zu einem Widerspruch mit dem CLAUSIUS'schen Postulat. Da der Prozess allerdings nun zeitlich nicht umkehrbar ist (irreversibel), dürfen Wärmekraft- und Kältemaschine nun die Rollen tauschen. Der Fall $\eta < \eta'$ ist also zulässig, weil M irreversibel arbeitet. Damit stellt der Carnot-Prozess eine obere Schranke an den Wirkungsgrad aller Wärmekraftmaschinen dar. Aus

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{\Delta Q'_2}{\Delta Q'_1} = 1 - \eta' < 1 - \eta = \frac{\Delta Q_2}{\Delta Q_1} \quad (1.75)$$

$$\text{folgt } \frac{\Delta Q_1}{T_1} < \frac{\Delta Q_2}{T_2}. \quad (1.76)$$

Wird der irreversible Prozess in „schmale Bänder“ im pV -Diagramm zerlegt, so folgt mit $\Delta Q_2 < 0$ (Wärmeabgabe)

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0. \quad (1.77)$$

Sei der Kreisprozess in zwei Teile geteilt, $Z_0 \rightarrow Z$, $Z \rightarrow Z_0$ und sei angenommen, dass die zweite Zustandsänderung reversibel durchgeführt wird, so folgt

$$\begin{aligned} 0 > \int_{Z_0}^Z \frac{\delta Q}{T} + \int_Z^{Z_0} \frac{\delta Q_{rev}}{T} &= \int_{Z_0}^Z \frac{\delta Q}{T} + S(Z_0) - S(Z) \\ \Rightarrow S(Z) - S(Z_0) &> \int_{Z_0}^Z \frac{\delta Q}{T}. \end{aligned} \quad (1.78)$$

Für den Fall adiabatisch abgeschlossener Systeme ist $\delta Q = 0$ und es gilt für solche irreversible Prozesse, dass die Entropie zunimmt

$$S(Z) > S(Z_0). \quad (1.79)$$

Für reversible, adiabatische Prozesse gilt das Gleichheitszeichen.

Im Folgenden werden zwei Beispiele für Entropiezunahme betrachtet:

Wärmeleitung

Gegeben sei ein abgeschlossenes System mit zwei zunächst getrennten Untersystemen der Volumina V_1 und V_2 und Temperaturen $T_1 > T_2$. Im thermischen Kontakt geht Wärme von System 1 auf System 2 über, ohne dass sich das Volumen ändert. Der Vorgang ist irreversibel (CLAUSIUS'sches Postulat), nach dem 2. Hauptsatz wird eine Entropiezunahme erwartet. Zu dessen Berechnung wird ein reversibler Ersatzprozess betrachtet. Dieser lässt sich so vorstellen, dass die Teilsysteme jeweils mit einer Folge von infinitesimal benachbarten Wärmebädern in Kontakt gebracht werden, mit denen ein reversibler Wärmeaustausch stattfindet.

Im ersten Schritt wird beispielsweise das heißere System bei T_1 mit einem Wärmebad der Temperatur $T_1 - dT$ in Kontakt gebracht, analog dazu für das kältere System bei T_2 und einem Wärmebad bei $T_2 + dT$. Dabei wird dT so klein gewählt, dass der Vorgang als reversibel genähert werden kann. Im Ersatzprozess muss das heißere System bei T_1 die gleiche Wärmemenge δQ_{rev} abgeben, die das kältere System aufnimmt. Die Entropiezunahme ist damit

$$dS = dS_1 + dS_2 = -\frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T_1} + \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T_2} \quad (1.80)$$

$$= \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T_1 T_2} (T_1 - T_2) > 0. \quad (1.81)$$

Sei nun die Entropiedifferenz zwischen Endzustand S_f und Anfangszustand S_i explizit für ideale Gase betrachtet. Hier hängt die innere Energie nur von der Temperatur ab. Für das gesamte System ändert sich die innere Energie nicht. Die Endtemperatur T_f ergibt sich daher aus den anteiligen Stoffmengen

$$T_f = \frac{n_1}{n} T_1 + \frac{n_2}{n} T_2, \quad n = n_1 + n_2, \quad (1.82)$$

wobei angenommen wurde, dass die *spezifischen Wärmekapazitäten* der Gase gleich sind. Nach (1.66) gilt dann für die Entropiedifferenz

$$S_f - S_i = n_1 c_V^{\text{mol}} \ln \frac{T_f}{T_1} + n_2 c_V^{\text{mol}} \ln \frac{T_f}{T_2}. \quad (1.83)$$

Weil der Logarithmus eine konkave Funktion ist, gilt

$$\ln \frac{T_f}{T_1} \geq \frac{n_2}{n} \ln \frac{T_2}{T_1} \quad \text{und} \quad \ln \frac{T_f}{T_2} \geq \frac{n_1}{n} \ln \frac{T_1}{T_2} \quad (1.84)$$

und somit $S_f \geq S_i$. Das Gleichheitszeichen gilt nur für $T_1 = T_2$.

Mischung von Gasen

Gegeben sei eine Stoffmenge eines Gases n_1 in einem Volumen V_1 und eines *anderen* Gases n_2 im Volumen V_2 bei gleichem Druck p und gleicher Temperatur T . Zunächst seien die Gase getrennt, dann wird die Trennwand entfernt, sodass beiden Gasen das Volumen $V_1 + V_2$ zur Verfügung steht.

Zur Berechnung der Entropieerzeugung dieses irreversiblen Prozesses wird einem durch PLANCK formulierten Vorschlag für einen Ersatzprozess gefolgt: Die Gase seien in jeweils einem Zylinder, die ineinander geschoben werden können. Die inneren Böden seien jeweils durchlässig für die Gasart des jeweils anderen Zylinders. Durch vollständiges Ineinander-

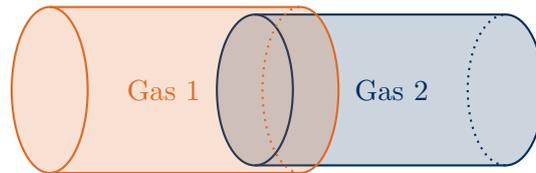


Fig. 4: Mischung von Gasen

schieben werden die Gase gemischt, durch vollständiges Herausziehen wieder entmischt. Dieser Prozess ist offensichtlich reversibel. Zum tatsächlichen Prozess besteht jedoch ein wesentlicher Unterschied: Beide Gase behalten ihre Volumina, während im tatsächlichen Mischprozess am Ende das Volumen $V_1 + V_2$ zur Verfügung steht. In dieser Änderung des Volumens steckt die Entropieerzeugung. Dazu werden gedanklich beide Zylinder auf $V_1 + V_2$ vergrößert (entlang einer Isothermen) und dann ineinandergeschoben. Die Entropieerzeugung ist folglich

$$\begin{aligned} S_f - S_i &= \Delta S_1 + \Delta S_2 \\ &= n_1 \cdot R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 \cdot R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} > 0 \end{aligned} \quad (1.85)$$

für ideale Gase, bzw. für $p, T = \text{const.}$

$$S_f - S_i = R \left(n_1 \ln \frac{n_1 + n_2}{n_1} + n_2 \ln \frac{n_1 + n_2}{n_2} \right). \quad (1.86)$$

Wird dieses Resultat auf zwei gleiche Gase angewendet, entsteht das GIBBS'sche Paradoxon: Auch für gleiche Gase gilt nach (1.86) vermeintlich $S_f - S_i > 0$. Allerdings entspricht der Prozess makroskopisch dem Herausziehen einer Trennwand, die ein Gas in einem Volumen $V_1 + V_2$ willkürlich in die Untervolumina geteilt hat. Dadurch wird offensichtlich keine Entropie erzeugt ($\delta Q_{\text{rev}} = 0$).

Nach *klassischer* Vorstellung ist die Entropiezunahme dennoch korrekt, da es klassisch vorstellbar ist, die Gasmoleküle/Atome aus dem linken/rechten Zylinder zu unterscheiden.

Tatsächlich tritt die Entropiezunahme jedoch *nicht* auf, da die richtige mikroskopische Beschreibung durch die Quantenmechanik geliefert wird, nach der die einzelnen Teilchen tatsächlich ununterscheidbar sind.

Konkavität

Der Abschnitt wird abgeschlossen mit einer grundsätzlichen Betrachtung einer Eigenschaft der Entropie, nämlich ihrer *Konkavität*: Eine reelle Funktion f ist konkav im Intervall $I \subseteq \mathbb{R}$,

wenn ihr Graph nicht unter der geraden Verbindung zweier beliebiger Punkte $x_1, x_2 \in I$ liegt:

$$f(tx_1 + (1-t)x_2) \geq tf(x_1) + (1-t)f(x_2) \quad \text{mit } 0 \leq t \leq 1. \quad (1.87)$$

Ist f auf I zweimal differenzierbar, dann ist sie konkav, wenn $\forall x \in I : f''(x) \leq 0$. Da der Logarithmus konkav ist ($f''(x) = -x^{-2}$ strikt konkav auf \mathbb{R}^+), ist die Entropie als Funktion von T und V nach (1.66) strikt konkav.

Die Konkavität von S ist allerdings noch weitergehend. Dazu wird der Zustandsraum als Funktion der inneren Energie U , des Volumens V und der Teilchenzahl N aufgefasst. Sei $X = (U, V, N)$ eine „kollektive Koordinate“ im Zustandsraum.

Nun werden 2 Systeme gleicher Substanz der Zustände $X_1(U_1, V_1, N_1)$ und $X_2(U_2, V_2, N_2)$ betrachtet. Die zugehörigen Entropien seien $S_1 = S(X_1), S_2 = S(X_2)$. Werden die Systeme in Kontakt gebracht, so stellt sich ein neues Gleichgewicht ein. Für das abgeschlossene Gesamtsystem gilt: $X = X_1 + X_2$. Nach dem zweiten Hauptsatz gilt:

$$S(X_1) + S(X_2) \leq S(X_1 + X_2). \quad (1.88)$$

Da S ebenso wie U, V und N extensiv ist, gilt zudem

$$\frac{1}{2}(S(X_1) + S(X_2)) \leq S\left(\frac{X_1 + X_2}{2}\right). \quad (1.89)$$

Dies entspricht der Konkavitätseigenschaft (1.87) für $t = \frac{1}{2}$. Da X_1, X_2 beliebig sind, lassen sich alle anderen Zwischenpunkte durch Iteration erreichen, beispielsweise führt $X_2 \rightarrow \frac{1}{2}(X_1 + X_2)$ auf

$$\frac{3}{4}S(X_1) + \frac{1}{4}S(X_2) \leq S\left(\frac{3}{4}X_1 + \frac{1}{4}X_2\right). \quad (1.90)$$

Auf diese Weise lassen sich alle rationalen Werte von t konstruieren. Aus der Stetigkeit der Zustandsgrößen folgt dann die vollständige Konkavität.

2 Statistische Grundlagen der Thermodynamik

2.1 Das Grundpostulat der statistischen Physik

Die HAMILTON'sche Formulierung der Mechanik beschreibt die Dynamik von Teilchen mit Hilfe von Trajektorien im Phasenraum Γ gegeben durch die Menge aller Orts- und Impulskoordinaten q_i und p_i mit $i = 1, \dots, F$. Hierbei ist F die Zahl der Freiheitsgrade. Für einen Massepunkt ist z. B. $F = 3$ im Raum. Der Phasenraum Γ hat entsprechend $2F$ -Koordinaten. Da die Hamiltonischen Bewegungsgleichungen

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}$$

erster Ordnung in der Zeit sind, genügt die Kenntnis aller $2F$ -Koordinaten zu *einem* Zeitpunkt, um die ganze zukünftige Evolution vorherzusagen.

Die Kenntnis aller $(q_1(t), \dots, q_F(t); p_1(t), \dots, p_F(t))$ bestimmt also den *Mikrozustand* eines klassischen Systems zum Zeitpunkt t .

Für makroskopische Systeme von vielen Teilchen übersteigt F in der Regel die Avogadrozahl, sodass der Phasenraum entsprechend hochdimensional ist. Für die Fähigkeit makroskopische Systeme zu beschreiben ist die genaue Kenntnis des Mikrozustands offensichtlich unwesentlich, sonst hätte es das erste Kapitel nicht gegeben.

Es sollte also eine Makro-Zustandsbeschreibung geben, die die genaue Kenntnis des Mikrozustands nicht benötigt. Insbesondere sollte z. B. der Makrozustand nicht vom genauen Zahlenwert einer der Phasenraumkoordinaten abhängen. Das heißt der Phasenraum Γ kann sich auch grob „gepixelt“ vorgestellt werden. Die Pixelgröße ist dabei willkürlich

$$\Delta q_i \cdot \Delta p_i = h_0, \tag{2.1}$$

wobei h_0 in der klassischen Physik beliebig klein sein darf.

Im $2F$ -dimensionalen Phasenraum Γ hat also eine Phasenraumzelle das Volumen h_0^F . Je kleiner h_0 , desto genauer wird der Phasenraum aufgelöst. Durch die Verpixelung wird der Phasenraum in Form seiner Zellen *abzählbar*.

Während die Festlegung von h_0 in der klassischen Mechanik willkürlich ist (und der Maßgenauigkeit angepasst werden könnte), erhält mit $h_0 \rightarrow h$, dem PLANCK'schen Wirkungsquantum die „Verpixelung“ in der Quantenmechanik eine konkrete Bedeutung im Zusammenhang mit der Unschärferelation. Anstelle des Zustandsraumes Γ kann zunächst auch der Einteilchen-Zustandsraum μ eingeführt werden, der in d -Dimensionen durch die $2d$ Koordinaten q_i, p_i eines Teilchens gegeben ist. Auch dieser Einteilchenraum μ kann sich als verpixelt gedacht werden. Die Zellen werden durchnummeriert, wodurch angegeben werden kann, in welcher Zelle sich das Teilchen befindet.

Im Einteilchenraum μ kann die Information, welches Teilchen in welcher Zelle ist gezielt angegeben werden und lediglich angegeben werden, wie viele Teilchen in einer Zelle sind.

Dies entspricht einer Besetzungszahldarstellung (ähnlich der Quantenmechanik).

Wird der Zusammenhang zwischen dem N -Teilchenzustandsraum Γ und dem Einteilchen-Zustandsraum μ am Beispiel eines idealen Gases, d. h. mikroskopisch einem System von N -Teilchen (nicht wechselwirkend, punktförmig) im Volumen V mit Gesamtenergie U konkretisiert. Die Zustandsgrößen $\{U, V, N\}$ beschreiben das System makroskopisch.

Mikroskopisch besitzt das i -te Teilchen den Impuls \mathbf{p}_i , die Ortskoordinate \mathbf{q}_i und muss im Volumen V liegen. Neben letzter Einschränkung an \mathbf{q}_i ist \mathbf{p}_i in seiner Richtung nicht eingeschränkt, es gilt lediglich für die Gesamtenergie

$$U = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}. \quad (2.2)$$

Der Einteilchenraum μ ist also das Produkt aus V und demjenigen Teil des Impulsraums, der kompatibel mit (2.2) jedem Teilchen zur Verfügung steht, d. h. μ ist 6-dimensional und μ kann sich unterteilt in Zellen des Volumens h_0^3 vorgestellt werden. Jedes Teilchen besetzt also eine solche Zelle in μ , alle N -Teilchen sind auf die Zellen in μ verteilt (wobei jede Zelle mehrfach besetzt sein kann).

Der N -Teilchenzustandsraum Γ ist mathematisch nun das direkte Produkt aus N Einteilchenräumen μ , wobei jeder Faktor μ nur einmal besetzt ist. Γ besteht aus Zellen des Volumens h_0^{3N} . Jedes durch $\{U, V, N\}$ bestimmte System wird genau eine Zelle in Γ besetzen.

Eine (gedachte) Menge mikroskopischer Systeme, die alle zum gleichen makroskopischen Zustand $\{U, V, N\}$ gehören, wird *Ensemble* genannt.

Das Entscheidende in der Thermodynamik ist nun nicht mehr nach den Details des Mikrozustands zu fragen, sondern nur noch danach, welche Zellen mit den makroskopischen Zustandsgrößen (allgemein $\{y_j\}$) verträglich sind. Es lässt sich nicht fragen: „In welcher Zelle von Γ sitzt das System?“, sondern: „In welchen Zellen von Γ kann das System bei gegebenen $\{y_j\}$ sitzen?“.

Während die Antwort auf die erste Frage genau eine bestimmte Zelle sein muss, erfüllen in der Regel eine sehr große Zahl von Zellen das Kriterium für die zweite Frage. Es wird dabei von den *zugänglichen* Mikrozuständen gesprochen.

Letztere bilden ein Ensemble von makroskopisch gleichartigen Systemen, die durch Messung von $\{y_j\}$ nicht unterscheidbar sind.

Ohne weitere mikroskopische Messung lässt sich allenfalls versuchen, Wahrscheinlichkeiten p_n für den Aufenthalt in einem bestimmten Mikrozustand n anzugeben, bzw. die mittlere Anzahl

$$\bar{N}_n = p_n \cdot N \quad (2.3)$$

von Mikrozuständen n in einem Ensemble aus N Systemen. Es gilt $1 = \sum_n p_n$.

Diejenigen Systeme, bei denen sich die p_n zeitlich nicht ändern werden *Systeme im Gleichgewicht* genannt.

Grundpostulat der Statistischen Physik Die statistische Physik wird nun axiomatisch auf folgendem Grundpostulat aufgebaut:

Abgeschlossene Systeme im Gleichgewicht, deren innere Energie konstant bleibt, halten sich mit gleicher Wahrscheinlichkeit in jedem der ihnen zugänglichen Mikrozustände auf.

Die zu einer inneren Energie U gehörige Anzahl von zugänglichen Mikrozuständen wird mit

$$\Omega(U) \quad (\text{mikrokanonische Zustandssumme})$$

bezeichnet. Für eine gegebene HAMILTON-Funktion $H(q, p)$ gilt

$$\begin{aligned}\Omega(U) &= \frac{1}{h_0^F} \int \prod_{i=1}^F dq_i dp_i \delta[H(q, p) - U] \\ &=: \int d\Gamma \delta[H(q, p) - U]\end{aligned}\quad (2.4)$$

mit dem Phasenraum Integralmaß

$$d\Gamma = \frac{1}{h_0^F} \prod_{i=1}^F dq_i dp_i. \quad (2.5)$$

Hier gibt es einen Widerspruch zur Diskretisierung im Phasenraum. Diese Diskretisierung durch Zellen mit Volumen h_0 pro Freiheitsgrad bedeutet streng genommen auch eine implizite „Verpixe- lung“ der Energie U . Um dieser induzierten Unschärfe gerecht zu werden, kann anstelle der Dirac- δ - Funktion in (2.4) eine um U herum „verschmierte“ δ -Funktion verwendet werden, die der Diskreti- sierung im Phasenraum angepasst ist. Notation: $\delta_{\delta U}$ um δU ausgeschmiert.

Wahrscheinlichkeit und Erwartungswert In (2.4) wurde bislang nur die innere Ener- gie vorgegeben. Nun kann noch die Wahrscheinlichkeit dafür angegeben werden, dass eine weitere Zustandsgröße y_j des makroskopischen Zustands einen bestimmten Wert annimmt. Der Einfachheit halber werden die möglichen Werte von y_j (z. B. Volumen, Teilchenzahl) durch einen diskreten Index k als abzählbar gedacht. Mit dem statistischen Grundpostulat folgt dann, dass die Wahrscheinlichkeit, dass der Werte $y_{j,k}$ angenommen wird, gegeben ist durch

$$P(y_{j,k}) = \frac{\Omega(U; y_{j,k})}{\Omega(U)}, \quad (2.6)$$

wobei $\Omega(U; y_{j,k})$ die Anzahl der Zustände mit gegebenen U und $y_{j,k}$ angibt.

$$\text{Wegen } \Omega(U) = \sum_k \Omega(U; y_{j,k}) \quad (2.7)$$

$$\text{folgt } \sum_k P(y_{j,k}) = 1. \quad (2.8)$$

Entsprechend folgt für den *Erwartungswert* der Zustandsgröße

$$\bar{y}_j = \sum_k y_{j,k} P(y_{j,k}) = \sum_k \frac{y_{j,k} \cdot \Omega(U; y_{j,k})}{\Omega(U)}. \quad (2.9)$$

Im Folgenden soll das Verhalten von $\Omega(U)$ am Beispiel des idealen Gases abgeschätzt wer- den. Es gilt

$$U = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} \stackrel{*}{=} E_{\text{kin}} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}. \quad (2.10)$$

Das Gleichheitszeichen bei (*) setzt voraus, dass keine Wechselwirkungen zwischen den Teilchen auftreten. Die Anzahl der zugänglichen Mikrozustände ist nach (2.4)

$$\Omega(U) = \int d\Gamma \delta_{\delta U}[H(q, p) - U] \quad (2.11)$$

wobei sich die δ Funktion um δU ausgeschmiert gedacht wird. Die Ortsraumintegration in $d\Gamma = \frac{1}{h_0^F} \prod_{i=1}^N dq_i dp_i$ liefert für jedes Teilchen

$$\int dq_1 dq_2 dq_3 = V, \quad (2.12)$$

d. h. für N -Teilchen den Faktor V^N . $\Omega(U)$ steigt also für makroskopische Teilchenzahlen extrem steil mit dem Volumen V an.

Wird nun als Hilfsgröße $\Phi(U)$ als die Anzahl der Zustände mit Energie $\leq U$ betrachtet, dann gilt

$$\Omega(U) = \Phi(U + \delta U) - \Phi(U) = \frac{\partial \Phi(U)}{\partial U} \delta U + \sigma(\delta U^2). \quad (2.13)$$

Mit Blick auf (2.10) definiert die Energie U einen maximalen Impuls

$$p_{\max} = \sqrt{\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}} \cdot \sqrt{2m} = \sqrt{2mU}. \quad (2.14)$$

Träge ein Teilchen die gesamte Energie (alle anderen wären in Ruhe), hätte es diesen maximalen Impuls.

Im Raum aller möglichen Impulse müssen die Zustände innerhalb einer Kugel um den Ursprung mit Radius p_{\max} liegen. Im N -Teilchenraum hat diese Kugel ein Volumen $\propto p_{\max}^F$, ($F = 3N$). Wegen des Grundpostulats sind alle Zustände innerhalb der Kugel gleichwahrscheinlich, wenn die Energie $\leq U$ sein darf, d. h.

$$\Phi(U) \propto V^N p_{\max}^F = V^N (2mU)^{F/2}. \quad (2.15)$$

Es folgt mit (2.13)

$$\begin{aligned} \Omega(U) &\propto V^N \frac{F}{2} 2m(2mU)^{\frac{F}{2}-1} \delta U \\ &\stackrel{F=3N}{=} V^N \frac{3N}{2} 2m(2mU)^{\frac{3N}{2}-1} \delta U. \end{aligned} \quad (2.16)$$

D. h. $\Omega(U)$, die Anzahl der zugänglichen Mikrozustände ist proportional zum verallgemeinerten Flächeninhalt einer Kugeloberfläche im Phasenraum, bzw. zum Volumen der entsprechenden Kugelschale mit Dicke δU , proportional zu Teilchenzahl $\propto F$ und nimmt für große Teilchenzahlen extrem steil mit U zu.

2.2 Aspekte phänomenologischer Thermodynamik - mikroskopisch betrachtet

Die mikroskopische Betrachtungsweise erlaubt eine neue Art der Unterscheidung von Wärme und mechanischer Arbeit im ersten Hauptsatz.

Dazu wird nochmals (2.10), d. h. die Energie eines idealen Gases betrachtet. Bislang wurde das System rein im zur Verfügung stehenden Volumen V betrachtet. Innerhalb gilt für die potentielle Energie $E_{\text{pot}} = 0$. Allerdings kann die Einschränkung auf das zur Verfügung stehende Volumen auch als Potentialstufe unendlicher Höhe verstanden werden.

$$E_{\text{pot}} = \begin{cases} 0 & \text{für } \mathbf{q} \in V \\ \infty & \text{für } \mathbf{q} \notin V. \end{cases} \quad (2.17)$$

In dieser globalen Betrachtung wird V zum Parameter in der HAMILTON-Funktion. Allgemein kann die HAMILTON-Funktion, die die mikroskopische Bewegung steuert, abhängig von äußeren Parametern sein, die im Folgenden mit a bezeichnet werden sollen (z. B. $a = V|_{\text{Volumen}}$, oder Stärkeparameter von elektrischen, magnetischen oder gravitativen Feldern etc.). a kann also Parametern entsprechen, die keine Zustandsgrößen sind, kann aber auch Zustandsgrößen entsprechen wie $a = V$, sofern sie die HAMILTON-Funktion direkt beeinflussen. Es ist wichtig festzuhalten, dass es jedoch auch Zustandsgrößen gibt, die keine Parameter der HAMILTON-Funktion sind, wie z. B. Temperatur T und Druck p . Letztere kommen erst als *kollektive Eigenschaft* eines Systems mit vielen Freiheitsgraden zustande. Im Allgemeinen führt eine Änderung eines solchen Parameters a nicht nur zur Änderung der mikroskopischen Dynamik (da $H = H_a$ von a abhängig ist), sondern auch zur Änderung makroskopischer Zustandsgrößen. Dies ist unmittelbar einsichtig für den Fall $a = V$ und entsprechenden Volumenänderungen des makroskopischen Systems: Eine Volumenvergrößerung verrichtet Arbeit an der Umgebung, entsprechend ändert sich die innere Energie. Für ein adiabatisch isoliertes System gilt

$$\Delta_a U = -\Delta W \quad (2.18)$$

für den Fall $a = V$, wobei $\Delta_a U$ die Änderung von U bezeichnet, die mit der Änderung von a einhergeht.

Nach dem 1. Hauptsatz ist bereits bekannt, dass (2.18) für jedes adiabatisch isolierte System gilt, d. h. die Änderung der inneren Energie ist mit der vom System verrichteten Arbeit verknüpft. Gleichung (2.18) gilt also für beliebige Parameter a , nicht nur für $a = V$.

Damit ist also die vom System verrichtete Arbeit verknüpft mit einer parametrischen Änderung der mikroskopischen HAMILTON-Funktion.

Wird nun die Einschränkung auf adiabatisch isolierte Systeme aufgegeben, kann sich die innere Energie durch Zuführung von Wärme ändern

$$\Delta U = \Delta_a U + \Delta Q. \quad (2.19)$$

Mit (2.18) folgt der erste Hauptsatz in seiner bekannten Form

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta W. \quad (2.20)$$

Damit kann aber nun die Wärmeänderung ΔQ als der Teil der inneren Energie identifiziert werden, dessen Änderung nicht mit der Änderung von äußeren Parametern der Hamilton-Funktion einhergeht.

Nun wird nochmals die Änderung der HAMILTON-Funktion durch einen äußeren Parameter betrachtet

$$dH_{(q,p)} = \frac{\partial H_{(q,p)}}{\partial a} da. \quad (2.21)$$

Das System reagiert auf die (quasistatische) Änderung, in dem es die Arbeit

$$\delta W = -\frac{\partial H_{(q,p)}}{\partial a} da := X_{(q,p)} da \quad (2.22)$$

verrichtet. Hier wurde die *verallgemeinerte Kraft* $X_{(q,p)}$ eingeführt („Arbeit = Kraft \times Weg“). Während die linke Seite eine makroskopische (Prozess-)Größe ist, bezieht sich die rechte Seite auf die mikroskopische Beschreibung, die im Detail nicht bekannt ist. Um nun auch rechts

zu einer effektiv makroskopischen Beschreibung zu gelangen, wird sich ein Ensemble vieler gleichartiger Systeme mit gleichen bzw. sich in derselben Weise ändernden Zustandsgrößen vorgestellt und der Erwartungswert

$$X := \langle X_{(q,p)} \rangle = \frac{1}{\Omega(U)} \int d\Gamma \delta[H_{(q,p)} - U] X_{(q,p)}, \quad (2.23)$$

betrachtet. Das heißt, es wird über alle mikroskopisch möglichen Realisierungen von $X_{(q,p)}$ mit gleicher Wahrscheinlichkeit gemittelt (Grundpostulat). Der Erwartungswert ist mit dem Faktor $\frac{1}{\Omega(U)}$ auf 1 normiert:

$$\langle 1 \rangle = \frac{1}{\Omega(U)} \underbrace{\int d\Gamma \delta[H_{(q,p)} - U]}_{\Omega(U)} = 1. \quad (2.24)$$

Mit anderen Worten: $\frac{1}{\Omega(U)}$ ist die Wahrscheinlichkeitsdichte im Phasenraum. Es ergibt sich für die gemittelte verallgemeinerte Kraft

$$X = - \left\langle \frac{\partial H_{(q,p)}}{\partial a} \right\rangle = - \frac{1}{\Omega(U)} \int d\Gamma \frac{\partial H_{(q,p)}}{\partial a} \delta[H_{(q,p)} - U] \quad (2.25)$$

$$=: - \int_{\Gamma} \frac{\partial H_{(q,p)}}{\partial a} d\mu, \quad (2.26)$$

wobei im letzten Schritt das *Wahrscheinlichkeitsmaß* $d\mu$ im Phasenraum als Abkürzung eingeführt wurde, bei dem für abgeschlossene Systeme über „Flächen“ konstanter Energie integriert wird.

Als Beispiel wird das ideale Gas in einem würfelförmigen Kasten mit Seitenlänge L , d. h. $V = L^3$ betrachtet. Mikroskopisch ist das ideale Gas durch wechselwirkungsfreie Massepunkte definiert. Um die Zustände leichter abzählen zu können, wird eine quantenmechanische Betrachtungsweise für Teilchen im Potentialtopf mit unendlich hohen Wänden verwendet. Die Energieeigenwerte sind dann:

$$E_{\mathbf{n}} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_{\mathbf{n}}^2}{2m} \text{ mit } \mathbf{k}_{\mathbf{n}} = \frac{\pi}{L} \mathbf{n}, \mathbf{n} \in \mathbb{N}_0^3. \quad (2.27)$$

Mit Blick auf (2.22) bis (2.25) wird berechnet, wie sich die Energieeigenwerte ändern, wenn sich das Volumen $V (= a)$ ändert:

$$\frac{\partial E_{\mathbf{n}}}{\partial V} = \frac{\partial E_{\mathbf{n}}}{\partial \mathbf{k}_{\mathbf{n}}} \frac{\partial \mathbf{k}_{\mathbf{n}}}{\partial L} \frac{\partial L}{\partial V} = \left(\frac{\hbar^2 \mathbf{k}_{\mathbf{n}}}{m} \right) \left(-\frac{\mathbf{k}_{\mathbf{n}}}{L} \right) \left(\frac{L}{3V} \right) \quad (2.28)$$

$$= -\frac{2}{3} \frac{E_{\mathbf{n}}}{V}. \quad (2.29)$$

Da $E_{\mathbf{n}}$ bereits die Energieeigenwerte bezeichnet, gilt

$$\int d\Gamma E_{\mathbf{n}} \delta[H - U] = U \int d\Gamma \delta[H - U],$$

sodass für die verallgemeinerte Kraft

$$X = - \left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle = + \frac{2U}{3V} \frac{1}{\Omega(U)} \underbrace{\int d\Gamma \delta[H-U]}_{\Omega(U)} \quad (2.30)$$

$$= + \frac{2U}{3V} \quad (2.31)$$

folgt. Die physikalische Bedeutung dieser verallgemeinerten Kraft folgt aus der Überlegung, dass es diejenige Größe sein muss, die das System einer Volumenänderung entgegenhält, nämlich der Druck p . Somit ergibt sich aus dieser mikroskopischen Überlegung der makroskopische Zusammenhang

$$p = \frac{2U}{3V}. \quad (2.32)$$

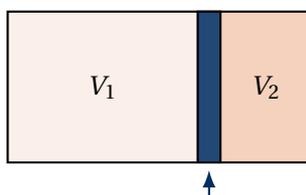
Bei Verwendung der Zustandsgleichung folgt

$$U = \frac{3}{2} pV = \frac{3}{2} N k_B T, \quad (2.33)$$

was bereits dem Gleichverteilungssatz (siehe später) für ein System mit 3 Freiheitsgraden entspricht.

Wie übersetzt sich (Ir-)Reversibilität in die mikroskopische Betrachtung?

Betrachtet werden dazu zwei Teilvolumina V_1 und V_2 eines mit Gas gefüllten Volumens, die durch eine thermisch isolierende Wand getrennt seien und sich separat im Gleichgewicht befinden.



Alle Wände, Isolierungen, etc. stellen Zwangsbedingungen an das System dar („Hemmungen“). Diese schränken die Zahl der möglichen Mikrozustände ein. Wird nun die Arretierung der Trennwand gelöst, so entfällt eine Hemmung und die Zahl der möglichen Mikrozustände des Gesamtsystems kann sich nur erhöhen,

$$\Omega_{\text{final}} \geq \Omega_{\text{initial}}, \quad (2.34)$$

weil das System durch den Wegfall von Hemmungen sicher nicht eingeschränkt ist. (Haben die Teilvolumina unterschiedliche Drücke, wird sich die Wand verschieben. Die Zahl der Zustände in einem Teilsystem mag sich ggf. verkleinern, die des Gesamtsystems plausibler Weise nicht.)

Nachdem durch den Wegfall der Hemmungen sich das System geändert hat (z. B. Trennwand verschoben), wird es nicht mehr von selbst in den Anfangszustand zurückkehren. Dazu müsste es sich spontan aus den neu zugänglichen Mikrozuständen zurückziehen.

Gleichung (2.34) erlaubt so eine mikroskopische Klassifizierung von (ir-)reversiblen Prozessen:

Eine durch Wegfall von äußeren Hemmungen veranlasste Zustandsänderung ist reversibel, wenn sich die Zahl der zugänglichen Mikrozustände nicht ändert, und irreversibel, wenn diese Zahl zunimmt.

Um dies quantitativ zu fassen, wird das Phasenraumvolumen für Zustände mit innerer Energie $\leq U$ betrachtet. Die zugehörige Funktion ist in (2.13) bereits mit $\Phi(U)$ bezeichnet worden. Ändert sich U und ein äußerer Parameter der HAMILTON-Funktion, so ändert sich $\Phi(U)$ gemäß

$$d\Phi = \frac{\partial\Phi}{\partial U}dU + \frac{\partial\Phi}{\partial a}da. \quad (2.35)$$

Nach (2.13) gilt

$$\frac{\partial\Phi}{\partial U} = \Omega(U), \quad (2.36)$$

d. h. die Ableitung von Φ ergibt das Phasenraumvolumen („Flächeninhalt“) der Energieschale bei U . Mit Hilfe der Stufenfunktion $\Theta(x)$ lässt sich Φ schreiben als

$$\Phi(U, a) = \int d\Gamma \Theta[U - H_{(q,p)}]. \quad (2.37)$$

Es folgt („ $\Theta'(x) = \delta(x)$ “)

$$\frac{\partial\Phi}{\partial a} = - \int d\Gamma \delta[H_{(q,p)} - U] \frac{\partial H}{\partial a} = -\Omega(U) \left\langle \frac{\partial H}{\partial a} \right\rangle, \quad (2.38)$$

bzw.

$$\frac{\partial\Phi}{\partial a} = X\Omega(U) \stackrel{(2.36)}{=} X \frac{\partial\Phi}{\partial U}. \quad (2.39)$$

Für *adiabatische* Prozesse ergibt sich nach (2.22) die Beziehung

$$dU = -\delta W \stackrel{(2.22)}{=} -Xda. \quad (2.40)$$

Einsetzen von (2.39) und (2.40) in (2.35) liefert

$$d\Phi = \underbrace{\frac{\partial\Phi}{\partial U}}_{\stackrel{(2.36)}{=} \Omega} \underbrace{dU}_{\stackrel{(2.40)}{=} -Xda} + \underbrace{\frac{\partial\Phi}{\partial a}}_{\stackrel{(2.39)}{=} X\Omega} da = 0. \quad (2.41)$$

bei adiabatischen Prozessen.

Diese Überlegung setzt voraus, dass die Ableitungen $\frac{\partial\Phi}{\partial U}$ und $\frac{\partial\Phi}{\partial a}$ überhaupt existieren. Dies ist bei irreversiblen Prozessen nicht mehr der Fall, wie am GAY-LUSSAC-Versuch deutlich wird. Das Herausziehen der Trennwand verändert das zugängliche Phasenraumvolumen sprunghaft, d. h. in nicht-differenzierbarer Art und Weise.

⇒ Bei adiabatisch-reversiblen Prozessen bleibt das Phasenraumvolumen konstant, bei adiabatisch-irreversiblen Prozessen wächst es an.

Der Abschnitt wird mit einer grundsätzlichen Überlegung zum Zusammenhang zwischen makroskopischen Zustandsgrößen und mikroskopischen Wahrscheinlichkeiten geschlossen: Seien die Zustandsgrößen eines Systems zunächst auf Werte $\{y_j\} = \{y \circ j\}$ eingestellt. Nun entfalle eine Hemmung, so dass die Zahl der zugänglichen Zustände ansteige $\Omega_f > \Omega_0$.

Die Wahrscheinlichkeit, für eine Zustandsgröße y_j nun einen bestimmten Wert \hat{y}_j zu messen, muss nun proportional zur Zahl der zugänglichen Zustände sein, bei denen y_j den Wert \hat{y}_j annimmt

$$p(\hat{y}_j) \sim \Omega_p(y_j = \hat{y}_j), \quad (2.42)$$

weil im Gleichgewicht alle zugänglichen Mikrozustände gleichwahrscheinlich sind.

In einem (gedachten) Ensemble gleichartiger solcher Systeme wird am häufigsten der Wert für y_j gemessen, der mit der größten Zahl zugänglicher Mikrozustände verträglich ist. Daraus lässt sich folgern, dass sich die Zustandsgrößen in einem abgeschlossenen System auf die Werte einstellen werden, die die Anzahl der zugelassenen Mikrozustände maximieren.

Aus dem statistischen Grundpostulat folgt das *Extremalprinzip*:

Im Gleichgewicht eines abgeschlossenen Systems werden sich diejenigen makroskopischen Zustandsgrößen einstellen, die die Anzahl zugänglicher Mikrozustände maximieren.

2.3 Statistische Definition der Temperatur

Im ersten Kapitel und im 0. Hauptsatz wurde die Temperatur als eine Äquivalenzrelation zwischen Systemen kennengelernt. In ähnlicher Weise wird die Temperatur auch in der mikroskopischen Betrachtung wiedergefunden.

Es wird ein Gesamtsystem mit innerer Energie U bestehend aus zwei Teilsystemen der Energie U_1 und U_2 betrachtet.

$$\text{d. h. } U = U_1 + U_2 \quad \text{bzw. } U_2 = U - U_1.$$

Beide Teilsysteme seien gegenüber der Umgebung abgeschlossen. Seien die Teilsysteme zunächst voneinander isoliert und jeweils im thermischen Gleichgewicht mit den inneren Energien U_1 und $U - U_1$. Im Sinne des vorhergehenden Abschnitts ist U_1 für das erste Teilsystem fest (d. h. eine Hemmung) und bestimmt die Zahl der möglichen Zustände für dieses Teilsystem $\Omega_1(U_1)$.

Werden nun beide Teilsysteme in thermischen Kontakt gebracht, sodass innere Energie ausgetauscht werden kann, so entfällt eine Hemmung für das erste Teilsystem, d. h. es wird erwartet, dass die Zahl der möglichen Zustände insgesamt steigt. Um die Gesamtzahl der Zustände zu bestimmen, müssen beide Teilsysteme betrachtet werden

$$\begin{aligned} \Omega(U) &= \Omega(U_1) \cdot \Omega(U_2) \\ &= \Omega(U_1) \cdot \Omega(U - U_1). \end{aligned} \quad (2.43)$$

Nach dem Extremalprinzip wird eine Aufteilung der Gesamtenergie U auf die Teilsysteme erwartet, dass $\Omega(U)$ maximiert wird. In (2.16) wurde gezeigt, dass die Zahl der zugänglichen Mikrozustände mit U extrem steil anwächst. Qualitativ ergibt sich aus (2.43) das folgende Bild.

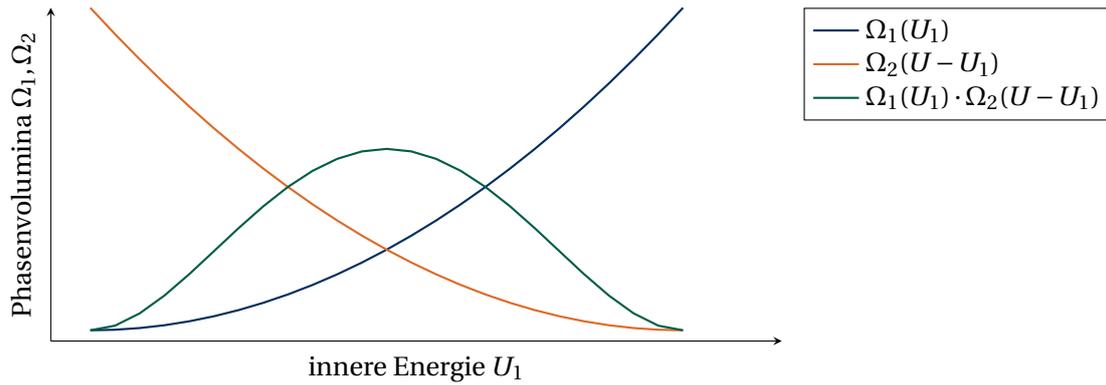


Fig. 5: Zwischen zwei gemeinsam abgeschlossenen Systemen stellt sich ein Gleichgewicht ein, sodass das Produkt der Phasenraumvolumina maximiert wird.

Das Produkt in (2.43) wird also für $0 < U_1 < U$ ein Maximum haben, das den Gleichgewichtszustand charakterisiert. Da Ω_1 und Ω_2 extrem steile Kurven sind wird das Maximum entsprechend scharf sein. Da die Ω_i sehr große Zahlen sind, ist es zweckmäßig, den Logarithmus zu betrachten

$$\ln \Omega(U) = \ln \Omega_1(U_1) + \ln \Omega_2(U - U_1). \quad (2.44)$$

Da der Logarithmus eine streng monotone Funktion ist, stimmen die Extrema von (2.43) und (2.44) überein. Der Wert von U_1 im Gleichgewicht ergibt sich also aus

$$0 = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial U_1} = \left. \frac{\partial \ln \Omega_1(U')}{\partial U'} \right|_{U'=U_1} - \left. \frac{\partial \ln \Omega_2(U')}{\partial U'} \right|_{U'=U-U_1}. \quad (2.45)$$

Mit der Definition:

$$\beta(U) := \left. \frac{\partial \ln \Omega(U')}{\partial U'} \right|_{U'=U} \quad (2.46)$$

folgt für das Gleichgewicht

$$\beta_1(U_1) = \beta_2(U - U_1). \quad (2.47)$$

Die Größe $\beta(U)$ ist also ein Kandidat für eine Äquivalenzrelation. Wird nun diese Größe am Beispiel des idealen Gases betrachtet. Nach (2.16) gilt

$$\beta = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial U} \stackrel{*}{\approx} \frac{\partial \ln U^{\frac{F}{2}-1}}{\partial U} \approx \frac{F}{2} \frac{\partial \ln U}{\partial U} = \frac{F}{2U} \quad (2.48)$$

$$= \frac{f \cdot N}{2} \frac{1}{U} \quad \text{mit } F = f \cdot N. \quad (2.49)$$

(*) Faktoren werden im Log zu additiven Konstanten, die beim differenzieren wegfallen. β fällt also mit wachsender innerer Energie, während für die Temperatur phänomenologisch das Umgekehrte gilt. Es ist also naheliegend $\beta \sim \frac{1}{T}$ zu vermuten. Da $[\beta] = (\text{Energie})^{-1}$, wird eine Konversionskonstante benötigt für die Umrechnung von Joule in Kelvin. Eine solche wurden bereits in Form der BOLTZMANN-Konstante in (1.20) formuliert. Es zeigt sich, dass die Wahl des Zusammenhangs

$$\beta = \frac{1}{k_B \cdot T} \quad (2.50)$$

nicht nur sinnvoll ist, sondern auch die phänomenologische mit der später folgenden statistischen Definition der Entropie in Einklang bringt.

Nebenbemerkung: Die mit (2.46) gefundene statistische Definition der reziproken Temperatur bringt auch eine scheinbares Paradoxon mit sich: Zwar wird in der Regel Ω mit U sehr steil zunehmen, so dass β und $T > 0$. Allerdings gibt es auch Systeme mit beschränkten Energiespektren, bei denen die Zahl von zugänglichen Zuständen mit U abnimmt (Besetzungsinversionen bei Lasern oder endlichen Spinsystemen). Typischerweise verhält sich $\beta(U)$ dann wie im folgenden Bild dargestellt.

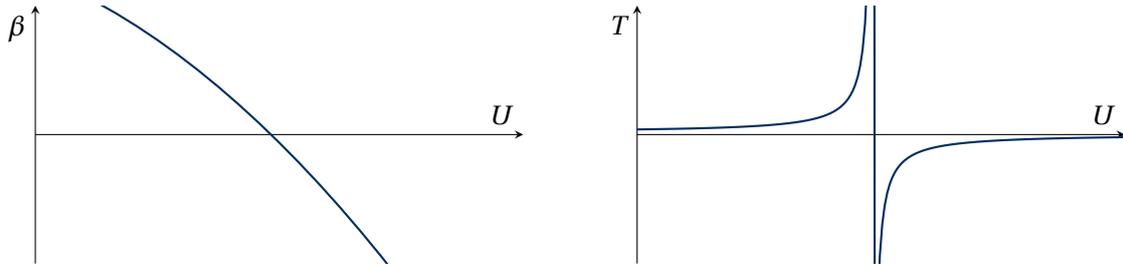


Fig. 6: Für Systeme, wo die Anzahl möglichen Zustände mit steigender innerer Energie U kleiner wird, so lässt sich eine negative Temperatur definieren.

Negative Temperaturen ergeben sich dann jenseits eines Pols als Funktion von U , d. h. Systeme mit $T < 0$ enthalten typischerweise mehr innere Energie als bei $T > 0$. Werden solche Systeme mit $T < 0$ in Kontakt mit $T > 0$ -Systemen gebracht, fließt folglich Wärme vom $T < 0$ -System ins $T > 0$ -System. Gleichung (2.49) besagt

$$U \approx \frac{f}{2} N k_B \cdot T, \quad (2.51)$$

d. h. jeder Freiheitsgrad der einzelnen Teilchen trägt $\approx \frac{1}{2} k_B T$ zur inneren Energie bei. Diese Aussage wird später im Gleichverteilungssatz nochmal auftauchen.

Nun sollen nochmal die beiden oben angesprochenen Teilsysteme betrachtet werden unter der Annahme, dass die Systeme schon infinitesimal am gemeinsamen Gleichgewicht sind. Werden sie in Kontakt gebracht, folgt nach dem Extremalprinzip

$$\begin{aligned} 0 &\leq \ln \Omega_{\text{final}} - \ln \Omega_{\text{initial}} = (\ln \Omega_{1,f} + \ln \Omega_{2,f}) - (\ln \Omega_{1,i} + \ln \Omega_{2,i}) \\ &= \left. \frac{\partial \ln \Omega_1(U')}{\partial U'} \right|_{U_{1,i}} \underbrace{(U_{1,f} - U_{1,i})}_{=\delta Q} + \left. \frac{\partial \ln \Omega_2(U')}{\partial U'} \right|_{U_{2,i}} \underbrace{(U_{2,f} - U_{2,i})}_{=-\delta Q} \\ &= (\beta_1 - \beta_2) \delta Q \end{aligned} \quad (2.52)$$

(weil $\delta W = 0$ per Konstruktion). δQ stellt die Wärmemenge dar, die ins System 1 fließt. Das System 1 kann also Wärme aufnehmen $\delta Q > 0$, wenn $\beta_1 - \beta_2 > 0$, also wenn mit $T_1 < T_2$ das System kälter System 2 ist.

Wärme fließt also auch nach der mikroskopischen Definition vom wärmeren zum kälteren System, was die Konsistenz mit der phänomenologischen Thermodynamik verdeutlicht.

Zum Abschluss sollen noch die Eigenschaften des Maximums von $\Omega(U)$ bei $U_1 = U_{\text{max}}$ untersucht werden. Am Maximum gilt für die „Krümmung“ von $\ln \Omega$

$$\lambda := - \left. \frac{\partial^2 \ln \Omega}{\partial U^2} \right|_{U_1=U_{\text{max}}} > 0. \quad (2.53)$$

In der Nähe des Maximums gilt also mit $\Delta U = U - U_{\max}$

$$\ln \Omega(U) = \ln \Omega(U_{\max}) + \beta \Delta U - \frac{\lambda}{2} \Delta U^2 + \sigma (\Delta U)^3. \quad (2.54)$$

Wird die Entwicklung für (2.43) ausgeführt, ergibt sich

$$\begin{aligned} \ln \Omega(U) &= \ln(\Omega_1(U_1) \cdot \Omega_2(U - U_1)) \\ &= \ln(\Omega_1(U_{\max}) \cdot \Omega_2(U - U_{\max})) + (\beta_1 - \beta_2) \Delta U \\ &\quad - \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2} \Delta U^2 + \sigma (\Delta U)^3. \end{aligned} \quad (2.55)$$

Im Gleichgewicht gilt $\beta_1 = \beta_2$. Zudem soll $\lambda := \lambda_1 + \lambda_2$ gelten:

$$\begin{aligned} \ln(\Omega(U, U_1)) &= \ln \Omega(U, U_{\max}) - \frac{\lambda}{2} \Delta U^2 + \sigma (\Delta U)^3 \\ \text{bzw. } \Omega(U, U_1) &= \Omega(U, U_{\max}) \exp\left(-\frac{\lambda}{2} (U_1 - U_{\max})^2\right). \end{aligned} \quad (2.56)$$

In der Nähe des Maximums hat $\Omega(U, U_1)$ als Funktion von U_1 eine GAUSS-Form. Die Breite der GAUSS-Funktion ist

$$\sigma = \frac{1}{\sqrt{\lambda}} = \left(-\frac{\partial^2 \ln \Omega}{\partial U^2}\right)^{-\frac{1}{2}} \Big|_{U_{\max}}. \quad (2.57)$$

Für das ideale Gas folgt mit (2.49)

$$\lambda = -\frac{\partial \beta}{\partial U} \Big|_{U_{\max}} \approx \frac{F}{2U_{\max}^2} \Rightarrow \sigma \approx \sqrt{\frac{2}{F}} U_{\max}. \quad (2.58)$$

Die relative Abweichung der Energie U_1 vom Maximum U_{\max} ist somit

$$\frac{|U_1 - U_{\max}|}{U_{\max}} \approx \frac{\sigma}{U_{\max}} \approx \sqrt{\frac{2}{F}}, \quad (2.59)$$

was bei einer großen Zahl von Teilchen typischerweise weit jenseits der Messgenauigkeit liegt.

Im thermischen Gleichgewicht wird ein makroskopisches System mit großer Genauigkeit die Energie einnehmen, die dem Maximum von Ω entspricht. Im „thermodynamischen Limes“ $F \rightarrow \infty$ verschwinden mögliche Abweichungen vom Maximum völlig.

Eine weitere Konsequenz ergibt sich aus dieser Betrachtung: Das Extremum ist nur dann ein Maximum, wenn

$$\lambda = -\frac{\partial \beta}{\partial U} > 0, \quad \text{d. h.} \quad \frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial T}{\partial U} > 0. \quad (2.60)$$

Im Gleichgewicht muss also die Temperatur eines Systems mit der inneren Energie zunehmen.

2.4 Statistische Definition der Entropie

Das Verhalten der Zahl zugänglicher Mikrozustände Ω , die bei adiabatisch-reversiblen Vorgängen gleichbleibt und bei irreversiblen Vorgängen zunimmt, erinnert bereits an die Entropie. Allerdings ist die Entropie extensiv, d. h. additiv bei Zusammenfügung von Teilsystemen, während Ω multiplikativ ist.

Dies schlägt die Verknüpfung durch einen Logarithmus vor. Zunächst wird vermutet

$$\boxed{S = k_B \ln \Omega}, \quad (2.61)$$

wobei k_B für die richtige Dimension $\frac{\text{Energie}}{\text{Temperatur}}$ sorgt. Beide in (2.51) steckende Vermutungen, dass $S \sim k_B$ und dass $S \sim \ln \Omega$ ist, sollen nun getestet und verifiziert werden.

Gleichung (2.61) macht bereits klar, dass Entropie weniger als Maß für Unordnung als vielmehr als Maß für Realisierungsmöglichkeiten („Gestaltenfülle“) betrachtet werden sollte. Mit Gleichung (2.48) und (2.50) ergibt sich bereits

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U}, \quad \left(\frac{1}{k_B T} = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial U} \right). \quad (2.62)$$

Diese Beziehung ist in der Tat mit dem phänomenologischen Relationen für das ideale Gas, $S(T) = u c_v^{\text{mol}} \ln \frac{T}{T_0}$, $dU = n c_v^{\text{mol}} dT$, verträglich und bestätigt somit die Wahl von k_B als Proportionalitätsfaktor in (2.61).

Ebenfalls die Betrachtungen zum Zusammenhang zwischen Irreversibilität/reversibilität und der Zunahme/Enthaltung der Zahl der zugänglichen Mikrozustände bedeutet für (2.61)

$$\Delta S \geq 0, \quad (2.63)$$

im Einklang mit dem 2. Hauptsatz.

Wird nun ein System betrachtet, das mit seiner Umgebung keine Arbeit austauscht $\delta W = 0$. Bei einer Zustandsänderung gilt also $dU = \delta Q$ und mit (2.61):

$$dS = \frac{\partial S}{\partial U} dU = \frac{dU}{T} = \frac{\delta Q}{T} \quad (2.64)$$

Dies stimmt mit dem Zusammenhang zwischen der phänomenologisch definierten Entropie, der Wärme und der Temperatur bei reversiblen Zustandsänderungen überein.

Es soll nun geprüft werden, ob der Zusammenhang auch allgemeiner bestehen bleibt, wenn ein System auch Arbeit austauscht. Mikroskopisch bedeutet letzteres, dass ein Parameter a der HAMILTON-Funktion verändert wird:

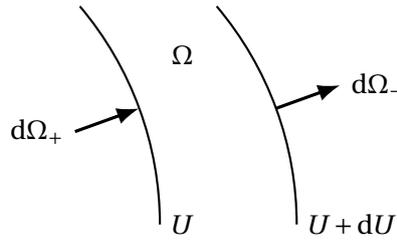
$$\delta W = X da, \quad X = -\frac{1}{\Omega} \int d\Gamma \frac{\partial H_{(q,p)}}{\partial a} \delta[H - U] \quad (2.65)$$

mit der verallgemeinerten Kraft X bei gegebener inneren Energie U , d. h. $X = X(U)$.

Es wird nun die Änderung von Ω unter Variation von a betrachtet, d. h. zunächst wird sich nur auf den Austausch von Arbeit $dU = -\delta W$ beschränkt. Wird a geändert, werden einige Zustände aus der Energieschale zwischen U und $U + \delta U$ austreten, andere eintreten. Die Anzahl der Zustände pro Energieeinheit ist $\frac{\Omega}{\delta U}$.

Die am inneren Rand der Energieschale eintretende Zahl der Zustände ist folglich

$$\begin{aligned} d\Omega_+(U) &= + \left(\frac{\Omega}{\delta U} \right) dU = - \left(\frac{\Omega}{\delta U} \right) X(U) da \\ &= - \frac{(\Omega X)_{(U)}}{\delta U} da \end{aligned} \quad (2.66)$$



Die am äußeren Rand austretenden Zustände sind

$$\begin{aligned} d\Omega_-(U) &= - \left(\frac{\Omega(U+\delta U)}{\delta U} \right) X(U+\delta U) da \\ &= - \frac{(\Omega X)_{(U+\delta U)}}{\delta U} da \end{aligned} \quad (2.67)$$

(Nebenbemerkung: Je nach Vorzeichen der Kraft X wechseln die Begriffe „eintretend“ und „austretend“ ihre Bedeutung.)

Die im gesamten sich äußernde Zahl der Zustände ist

$$\begin{aligned} d\Omega(U) &= d\Omega_+ - d\Omega_- \\ &= \frac{[(\Omega X)_{(U+\delta U)} - (\Omega X)_{(U)}]}{\delta U} da \\ &\stackrel{\delta U \rightarrow 0}{=} \frac{\partial(\Omega X)(U)}{\partial U} da \end{aligned} \quad (2.68)$$

Es folgt für die Änderung von Ω mit a :

$$\frac{\partial \Omega}{\partial a} = \frac{\partial(\Omega X)}{\partial U} = X \frac{\partial \Omega}{\partial U} + \Omega \frac{\partial X}{\partial U} \quad (2.69)$$

Für Systeme mit sehr vielen Freiheitsgraden ist $\Omega \sim U^{\frac{f}{2}}$, d. h. der erste Term in (2.69) ist i. d. R. um einen Faktor $\frac{f}{2}$ größer als der zweite. In sehr guter Näherung (exakt im thermodynamischen Limes) gilt:

$$\frac{\partial \Omega}{\partial a} = X \frac{\partial \Omega}{\partial U}. \quad (2.70)$$

Die Änderung der Phasenraumvolumens mit a ist also proportional zu der mit der Energie; die verallgemeinerte Kraft ist der Proportionalitätsfaktor.

$$\begin{aligned} \Rightarrow \frac{1}{\Omega} \frac{\partial \Omega}{\partial a} &= X \frac{1}{\Omega} \frac{\partial \Omega}{\partial U} \\ \Rightarrow \frac{\partial \ln \Omega}{\partial a} &= X \frac{\partial \ln \Omega}{\partial U} \stackrel{(2.48)}{=} \beta X \end{aligned} \quad (2.71)$$

mit der inversen Temperatur β .

Nun sollen allgemeine Änderungen (sowohl Arbeits- als auch Wärmeaustausch, bzw. mikroskopisch unabhängige Änderungen von a und U) zugelassen werden. Es gilt:

$$d \ln \Omega = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial U} dU + \frac{\partial \ln \Omega}{\partial a} da. \quad (2.72)$$

Unter der Voraussetzung, dass alle Ableitungen existieren folgt

$$d \ln \Omega = \beta dU + \beta X da = \frac{1}{k_B T} (dU + X da)$$

bzw. nach Multiplikation mit $k_B T$:

$$T dS = dU + \delta W = \delta Q. \quad (2.73)$$

Der Zusammenhang zwischen Entropieänderung und ausgetauschter Wärme bleibt also auch in der mikroskopischen Betrachtung bestehen, wenn Arbeit ausgetauscht wird. Die obige Existenzforderung an die Ableitung ist gleichbedeutend mit der Forderung, dass der Arbeitsaustausch quasistatisch verlaufen soll.

Zusammenfassung Mit $S = k_B \ln \Omega$ erweist sich die Entropie als ein (logarithmisches) Maß für die Anzahl der Mikrozustände, die einem abgeschlossenen System bei gegebener Energie und festen makroskopischen Zustandsgrößen zugänglich sind. Durch den Logarithmus wird die Entropie additiv (extensiv) und konkav.

Entsprechend erhält der *zweite Hauptsatz* eine *statistische Deutung*:

Physikalische Systeme entwickeln sich spontan so, dass das ihnen zugängliche Phasenraumvolumen nicht abnimmt.

Während in der Quantenmechanik eine natürliche (eindeutige) Wahl für die Größe der Phasenraumzellen mit $h_0 = h$ existiert, bleibt in der klassischen Betrachtung h_0 eine willkürliche Wahl. Damit hängt auch Ω direkt von der Wahl von h_0 ab. Es gilt:

$$\begin{aligned} \Omega_{h_0} &= \frac{1}{h_0^{\mathcal{F}}} \int \prod_{i=1}^{\mathcal{F}} dq_i dp_i \delta[U - H] \\ &= \left(\frac{h'_0}{h_0}\right)^{\mathcal{F}} \frac{1}{h_0'^{\mathcal{F}}} \int \prod_i dq_i dp_i \delta[U - H] \\ &= \left(\frac{h'_0}{h_0}\right)^{\mathcal{F}} \Omega_{h'_0} \end{aligned} \quad (2.74)$$

Entsprechend ist die Entropie in der klassischen Betrachtung nur bis auf eine endliche Konstante bestimmt:

$$\begin{aligned} S_{h_0} &= k_B \ln \Omega_{h_0} = k_B \ln \Omega_{h'_0} + k_B \mathcal{F} \ln \frac{h'_0}{h_0} \\ &= S_{h'_0} + \underbrace{k_B \mathcal{F} \ln \frac{h'_0}{h_0}}_{\text{const.}} \end{aligned} \quad (2.75)$$

Da in der phänomenologischen Thermodynamik nur Entropieunterschiede eine Rolle spielen, ist diese Mehrdeutigkeit in der Regel ohne Bedeutung.

Allerdings ist es auch in der klassischen Betrachtung plausibel, dass mit abnehmender innerer Energie und Temperatur nur ein (oder wenige) Zustände zugänglich bleiben, so dass $\ln \Omega \rightarrow 0$ streben sollte. Dies schlägt vor, die willkürliche Konstante in (2.75) so zu wählen, dass

$$\boxed{S \rightarrow 0 \text{ für } T \rightarrow 0}. \quad (2.76)$$

Da dies in der klassischen Betrachtung einer (axiomatischen) Festlegung des Nullpunktes der Entropie entspricht, wird (2.76) auch 3. *Hauptsatz* oder NERNSTsches Theorem genannt. Im Rahmen einer quantenmechanischen Betrachtung ist (2.76) aber eine einfache Konsequenz der Eindeutigkeit von $h_0 = h$ (und ggf. der Eindeutigkeit des Grundzustandes).

3 Thermodynamische Anwendungen

3.1 Thermodynamische Funktionen

Der Zustand eines Systems wird durch Zustandsgrößen charakterisiert. Wie bereits im ersten Kapitel diskutiert, genügt in der Regel die Kenntnis einiger Zustandsgrößen, um das Gesamtsystem zu charakterisieren, weil weitere Zustandsgrößen z. B. durch die Zustandsgleichung berechnet werden können. Es ist also zweckmäßig, jeweils einen *vollständigen* Satz von Zustandsgrößen so zu wählen, dass die Beschreibung des Systems möglichst einfach wird (aus Theorie-Sicht) oder den experimentell am leichtesten zugänglichen Größen entspricht (Experimental-Sicht). Im Folgenden soll der damit verbundene Variablen-Wechsel und die entsprechenden Thermodynamischen Funktionen kennengelernt werden.

Falls beispielsweise von der Mikroskopischen Betrachtung gestartet wird, ist es natürlich, ein Volumen V und eine innere Energie U vorzugeben. Daraus lässt sich die Zahl der Zustände Ω bestimmen, woraus schließlich die Entropie als Funktion von V und U folgt

$$S = f(U, V). \quad (3.1a)$$

Unter Verwendung der Zustandsgleichung und des Gleichverteilungssatzes wäre es nun möglich S auch als Funktion von U und p auszudrücken

$$S = \tilde{f}(U, p). \quad (3.1b)$$

Es ist offensichtlich, dass f und \tilde{f} verschiedene Funktionen in ihren Argumenten sind, d. h. verschieden von ihren Argumenten abhängig sind. Für ein gegebenes physikalisches System bezeichnen sie dennoch dieselbe Zustandsgröße S , für eine konkrete Realisierung sogar den selben Zahlenwert.

Traditionell wird in der Thermodynamik die mathematische rigorose Notation aufgegeben. Stattdessen wird die *zunächst* mathematisch mehrdeutige Notation

$$S = S(U, V) \quad \text{oder} \quad S = S(U, p)$$

verwendet, um zu verdeutlichen, dass es sich um eine Entropie handelt, auch wenn $S(U, V)$ und $S(U, p)$ mathematisch verschiedene Funktionen ihrer Argumente sind. Um dieses Mehrdeutigkeitsproblem zu kurieren, wird bei partiellen Ableitungen sorgfältig unterschieden, welche Größen konstant gehalten werden. Beispielsweise sind

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_p \quad (3.2)$$

in der Regel nicht gleich. Zuerst soll als Beispiel der Übergang zur inneren Energie U betrachtet werden. Dabei wird die bisherige Idealisierung des idealen Gases mit $U = U(T)$ aufgegeben und allgemeinere Systeme zugelassen. Aus dem ersten Hauptsatz folgt

$$\begin{aligned} \delta Q &= TdS = dU + \delta W = dU + pdV \\ \Rightarrow dU &= TdS - pdV. \end{aligned} \quad (3.3)$$

Dies legt nahe, U als Funktion von S und V aufzufassen mit dem vollständigen Differential

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV. \quad (3.4)$$

Aus dem ersten Hauptsatz folgt

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p. \quad (3.5)$$

Eine interessante Beziehung folgt aus der Vertauschbarkeit der partiellen Ableitungen (für $U \in \mathbb{C}^2$)

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} &= \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \\ \Rightarrow \left(\frac{\partial}{\partial V}\right)_S \cdot \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V &= \left(\frac{\partial}{\partial S}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \\ &\Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V. \end{aligned} \quad (3.6)$$

Dies ist das erste Beispiel einer MAXWELL-Relation.

Experimentell ist es unter Umständen leichter, den Druck zu kontrollieren. Gleichung (3.5) zeigt, dass sich der Druck als Ableitung des Volumens ergibt. Dies führt auf die allgemeine Klasse von Transformationen bei der die Information einer Funktion $f(x)$ mit Hilfe einer neuen Variablen u

$$u = \frac{df(x)}{dx} \quad (3.7)$$

und einer geeigneten Funktion $g(u)$ beschrieben wird. Dies führt auf die *Legendre-Transformation*.

Das vollständige Differential von $f(x)$ ist $df = u dx$. $g(x)$ wird nun so gewählt, dass das vollständige Differential durch

$$dg(u) = \frac{dg(u)}{du} du = \pm x du \quad (3.8)$$

gegeben ist. Das Vorzeichen kann beliebig gewählt werden und somit geeignet an die physikalische Situation angepasst werden. Es gilt

$$dg = \pm x du = \pm[(x du + u dx) - u dx] = \pm[du x - df]. \quad (3.9)$$

Gleichung (3.9) ist also erfüllt durch die Wahl

$$g(u) = \pm(ux - f) = \pm[u \cdot x(u) - f(x(u))]. \quad (3.10)$$

$g(u)$ aus (3.10) heißt *LEGENDRE-Transformierte* von $f(x)$. Aus der Konstruktion wird ersichtlich, dass $u(x) \leftrightarrow x(u)$ invertierbar ist, also $u(x)$ streng monoton verläuft, bzw. $f(x)$ streng konvex oder konkav sein muss.

Wird in (3.10) das Minuszeichen gewählt, gilt mit

$$g(u) + u \cdot x = f(x)$$

für jeden Wert u , dass $g(u)$ genau den Achsenabschnitt der Tangente an $f(x)$ angibt. Nun wird diese Transformation auf die innere Energie $U(S, V)$ als Funktion des Volumens angewendet. Mit (3.5), ergibt sich die *LEGENDRE-Transformierte* als

$$\boxed{H(S, p) = U(S, V) + p \cdot V}. \quad (3.11)$$

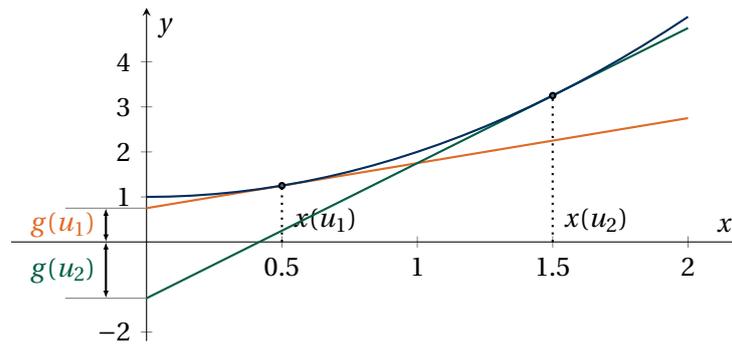


Fig. 7: Veranschaulichung der Legendre Transformation. Die Legendre-Transformierte $g(u)$ der Funktion $f(x) = x^2 + 1$ an der Stelle u wird bestimmt, indem man diejenige Berührtangente an den Graphen von f bestimmt, deren Steigung u ist. Dann ist $g(u) = f[x(u)] - ux(u)$ gleich dem Achsenabschnitt der Berührtangente auf der Ordinate.

$H(S, p)$ heißt *Enthalpie*. Das Vorzeichen der LEGENDRE-Transformation wurde so gewählt, dass $H > 0$. Mithilfe des 1. Hauptsatzes ergibt sich

$$\begin{aligned} dH &= dU + dpv = Vdp + pdV + TdS - pdV \\ &= TdS + Vdp \end{aligned} \quad (3.12)$$

das vollständige Differential von $H(S, p)$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V. \quad (3.13)$$

Das Volumen ergibt sich also aus der Ableitung nach dem Druck. Wird die Gleichheit der partiellen Ableitungen betrachtet, ergibt sich eine weitere MAXWELL-Relation

$$\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial p} = \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial S} \Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S}. \quad (3.14)$$

Nebenbemerkung: Die Enthalpie ist eine für die Technik wichtige Zustandsgröße, weil sie mit $dH = \delta Q - \delta W_{\text{tech}}$ und $\delta W_{\text{tech}} = -Vdp$ mit der „technischen“ Arbeit zusammenhängt, die die am Kolben einer Wärmekraftmaschine nutzbare Arbeit beschreibt. Sie unterscheidet sich der Arbeit δW um die Arbeitsbeträge, die verrichtet werden müssen, um die Maschine in definierte Ausgangs- und Endzustände zu versetzen.

Da es in der Regel keine Möglichkeit gibt, die Entropie des Systems einzustellen, aber die Temperatur geregelt werden kann, ist eine Transformation $(S, V) \rightarrow (T, V)$ zweckmäßig. Mit $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$ ergibt sich als LEGENDRE-Transformierte

$$\boxed{F(T, V) = U(S, V) - T \cdot S} \quad (3.15)$$

die HELMHOLTZ'sche *Freie Energie* („frei“ weil sie sich bei vorgegebener Temperatur entsprechend den Gleichgewichtsbedingungen selbst einstellt.)

$$\begin{aligned} dF(T, V) &= dU - d(TS) = TdS - pdV - SdT - TdS \\ &= -pdV - SdT. \end{aligned} \quad (3.16)$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S \quad (3.17)$$

Die entsprechende MAXWELL-Relation aus $\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V}$ lautet

$$\boxed{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T}. \quad (3.18)$$

Schließlich bleibt noch die LEGENDRE-Transformierte auf die Variablen (T, p) für die Situation, wenn Temperatur und Druck kontrolliert werden können. Mithilfe der Freien Energie $F(T, V)$ und (3.17) ergibt sie die (GIBBS'sche) *freie Enthalpie*

$$\boxed{G(T, p) = F(T, V) + p \cdot V}. \quad (3.19)$$

Dabei handelt es sich entsprechend um die „doppelte“ LEGENDRE-Transformation der inneren Energie:

$$G(T, p) = U(S, V) - T \cdot S + p \cdot V. \quad (3.20)$$

Für das vollständige Differential gilt

$$\begin{aligned} dG &= dF + dVP = -pdV - SdT + Vdp + pdV \\ &= Vdp - SdT \end{aligned} \quad (3.21)$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V. \quad (3.22)$$

Es folgt die MAXWELL-Relation

$$\boxed{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T}. \quad (3.23)$$

Zusammenfassend wurden ausgehend von $U(S, V)$ vier thermodynamische Funktionen, bzw. Potentiale gefunden, die alle die Dimension einer Energie besitzen. Sie enthalten die gleiche physikalische Information, aber können angepasst an die Situation bzw. das System gewählt werden. Die von T abhängigen Funktionen heißen „frei“, die von p abhängigen heißen *Enthalpie*.

$$\text{innere Energie: } U(S, V) \quad dU = TdS - pdV \quad (3.24a)$$

$$\text{freie Energie: } F(T, V) \quad dF = -SdT - pdV \quad (3.24b)$$

$$\text{Enthalpie: } H(S, p) \quad dH = TdS + Vdp \quad (3.24c)$$

$$\text{freie Enthalpie: } G(T, p) \quad dG = -SdT + Vdp \quad (3.24d)$$

Zudem gelten die MAXWELL-Relationen

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S &= -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V & \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \\ \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S &= \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p & \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T &= -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \end{aligned} \quad (3.25)$$

Unter welchen Voraussetzungen können die thermodynamischen Funktionen durch Messung bestimmt werden?

Es sei zunächst angenommen, dass neben der

$$\text{thermischen Zustandsgleichung } p = p(T, V) \quad (3.26a)$$

$$\text{auch die kalorische Zustandsgleichung } U = U(T, V) \quad (3.26b)$$

bekannt ist. Die natürliche thermodynamische Funktion zu den Variablen T und V ist die freie Energie

$$F(T, V) = U(T, V) - T \cdot S(T, V). \quad (3.27)$$

Es wird also $S(T, V)$ benötigt. Nach dem 1. Hauptsatz gilt $TdS = dU + pdV$

$$\begin{aligned} \Rightarrow T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \right] \\ = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + pdV. \end{aligned} \quad (3.28)$$

Da dT und dV unabhängig sind folgt

$$\begin{aligned} T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \\ T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T &= \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p. \end{aligned} \quad (3.29)$$

Sind also U und p als Funktion von T und V bekannt, kann die Entropie (bis auf eine unerhebliche Konstante) aus (3.29) bestimmt werden und damit auch die freie Energie nach (3.27).

Tatsächlich genügen jedoch bereits weniger starke Voraussetzungen als (3.26a) und (3.26b). Sei zusätzlich zur thermischen Zustandsgleichung die Wärmekapazität C_V bekannt ($C_V = mc_V = nc_V^{\text{mol}}$). Per Definition gilt

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \stackrel{v=\text{const.}}{=} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (3.30)$$

Damit ist die erste Gleichung in (3.29) bereits bekannt. Für die zweite Gleichung genügt tatsächlich mit der Relation (3.18) die Kenntnis der thermischen Zustandsgleichung $p = p(T, V)$.

\Rightarrow Die Kenntnis von C_V und der thermischen Zustandsgleichung genügen zur Bestimmung der freien Energie oder anderer thermodynamischer Funktionen.

Die Rechnung soll etwas konkreter skizziert werden, beginnend mit der inneren Energie

$$\begin{aligned} U &= U(T_0, V_0) + \int_{T_0}^T \left(\frac{\partial U}{\partial T'} \right)_V dT' + \int_{V_0}^V \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V'} \right)_T}_{\stackrel{(3.29)}{=} T \left(\frac{\partial S}{\partial V'} \right)_T - p} dV' \\ &\stackrel{(3.30)}{=} U(T_0, V_0) + \int_{T_0}^T C_V dT' + \int_{V_0}^V \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V'} - p \right] dV'. \end{aligned} \quad (3.31)$$

Bei Kenntnis von C_V und $p(T, V)$ ergibt sich damit $U(T, V)$. Es folgt für die Entropie

$$S = S(T_0, V_0) + \int_{T_0}^T \left(\frac{\partial S}{\partial T'} \right)_V dT' + \int_{V_0}^V \left(\frac{\partial S}{\partial V'} \right)_T dV' \quad (3.32)$$

$$\stackrel{(3.30)}{=} S(T_0, V_0) + \int_{T_0}^T \frac{C_V}{T'} dT' + \int_{V_0}^V \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V'} dV' \quad (3.33)$$

und damit $S(T, V)$ und folglich $F(T, V)$ nach gleichen Voraussetzungen.

aus den MAXWELL-Relationen ergeben sich auch für C_V mit folgender Beobachtung Konsequenzen. Es gilt

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T &= \left(\frac{\partial}{\partial V} \right)_T \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \right] = T \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} \\ &= T \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} \stackrel{(3.18)}{=} T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V, \end{aligned} \quad (3.34)$$

das heißt die Volumenabhängigkeit von C_V folgt ebenfalls aus der thermischen Zustandsgleichung. Insbesondere gilt, dass jedes System, dessen Druck bei konstantem Volumen nur linear von T abhängt, ein C_V hat, das nicht von V abhängt. Allgemein ergibt sich für die Volumenabhängigkeit von C_V

$$C_V(T, V) = C_V(T, V_0) + T \int_{V_0}^V \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_{V'} dV'. \quad (3.35)$$

Nebenbemerkung: Die in (3.33) benötigte T -Abhängigkeit von C_V ergibt sich aber nicht rein aus der Kenntnis der thermischen Zustandsgleichung.

Mit den Wärmekapazitäten, bzw. den spezifischen Wärmen

$$c_x = \frac{C_x}{m} \quad \text{oder} \quad c_x^{\text{mol}} = \frac{C_x}{n} \quad \text{mit } x = p, V$$

wurden bereits *Responsefunktionen* eines thermodynamischen Systems unter Temperaturveränderungen eingeführt

$$C_x = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_x \quad x = p, V. \quad (3.36)$$

Weitere wichtige Responsefunktionen beschreiben die Antwort des Systems auf Temperatur-, Druck-, oder Volumenveränderung

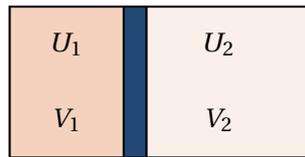
isobarer Ausdehnungskoeffizient	$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$	
isochorer Spannungskoeffizient	$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$	
isotherme Kompressibilität	$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$	(3.37)
adiabatische Kompressibilität	$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S$	

Mithilfe der MAXWELL-Relationen ergeben sich Beziehungen zwischen den Responsefunktionen:

$$\begin{aligned}\alpha &= p \cdot \beta \kappa_T \\ \kappa_T &= K_S + \frac{VT \cdot \alpha^2}{C_p} \\ C_p &= C_V + \frac{VT \cdot \alpha^2}{\kappa_T} = C_V + p \cdot VT \alpha \beta\end{aligned}\quad (3.38)$$

3.2 Gleichgewicht & Stabilität

Im vorhergehenden Abschnitt wurden die thermodynamische Funktionen konstruiert. Es soll nun verdeutlicht werden, dass diese nicht nur formal abgeleitet werden können, sondern auch die Bedeutung von thermodynamischen *Potentialen* haben, die analog zu Potentialen in der Mechanik direkte Informationen über den Gleichgewichtszustand enthalten. Es wird mit der Entropie $S(U, V)$ für zwei Teilsysteme im thermodynamischen Kontakt begonnen (Wärme und Arbeit kann ausgetauscht werden)



$$\begin{aligned}S(U, V) &= S_1(U_1, V_1) + S_2(U_2, V_2) \\ &= S_1(U_1, V_1) + S_2(U - U_1, V - V_1).\end{aligned}\quad (3.39)$$

Gemäß der Resultate in der statistischen Betrachtung wird im Gleichgewicht S maximal. Daraus folgt die Extremalbedingung

$$\begin{aligned}0 = dS &= \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial U_1}\right)_V}_{\frac{1}{T_1}} dU_1 + \underbrace{\left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2}\right)_V}_{\frac{1}{T_2}} \underbrace{dU_2}_{-dU_1} \\ &+ \underbrace{\left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1}\right)_U}_{\frac{p_1}{T_1}} dV_1 + \underbrace{\left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2}\right)_U}_{\frac{p_2}{T_2}} \underbrace{dV_2}_{-dV_1} \\ &= \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) dU_1 + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2}\right) dV_1.\end{aligned}\quad (3.40)$$

Hier wird ausgenutzt, dass für $U = \text{const.}$, $dU = 0$ gilt

$$TdS = \delta Q \stackrel{dU=0}{=} \delta W = p dV \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{p}{T}.\quad (3.41)$$

Da dU_1 und dV_1 beliebig sind, muss im *Gleichgewicht* gelten:

$$\begin{aligned}\text{Thermisches Gleichgewicht: } &T_1 = T_2 \\ \text{Mechanisches Gleichgewicht: } &p_1 = p_2\end{aligned}\quad (3.42)$$

Mikroskopisch folgt der Gleichgewichtszustand also dem Prinzip der Maximierung der Wahrscheinlichkeit, und damit der Zahl der Zustände bei vorgegebenen makroskopischen Zustandsgrößen bzw. mikroskopischen Parametern a

$$p(a) \sim \Omega(a) \sim \exp\left(\frac{S(a)}{k_B}\right). \quad (3.43)$$

Somit wird sich ein isoliertes System so einstellen, dass die *Entropie maximal* wird

$$\Rightarrow dS = 0 \text{ (extremal)} \quad \frac{\partial^2 S}{\partial a^2} \leq 0 \text{ (maximal)}. \quad (3.44)$$

Nun wird ein System betrachtet, bei dem Temperatur und Volumen vorgegeben sind. Sei also System 1 ein Wärmebad mit Temperatur T , aus dem System 2 die Wärme δQ_1 erhalten kann, ohne das Arbeit ausgetauscht wird. Aus (3.44) folgt:

$$\begin{aligned} 0 = dS &= dS_1 + dS_2 = \frac{\delta Q_1}{T} + dS_2 \\ &= -\frac{1}{T} dU_2 + dS_2 = -\frac{1}{T} (dU_2 - T dS_2) \end{aligned} \quad (3.45)$$

$$\Rightarrow dU_2 - T dS_2 = dF_2 = 0. \quad (3.46)$$

Das Extremalwerden der Entropie S des Gesamtsystems bedeutet für das System, das aus Wärmebad ausgekoppelt die freie Energie extremal wird. Das Minuszeichen in (3.45) bedeutet, dass das System 2 seine *freie Energie minimieren* möchte (wodurch die Entropie des Gesamtsystems maximiert wird).

Bei vorgegebenem T und V stellt sich ein System so ein, dass die freie Energie $F(T, V)$ minimiert wird.

Analog sei System 2 nun ans Wärmebad gekoppelt, zudem sei aber auch der Druck p vorgegeben (d. h. es muss sein Volumen ggf. ändern können).

Nach dem 1. Hauptsatz muss also die vom Wärmebad abgegebene Wärme für die benötigte Arbeit aufkommen:

$$\begin{aligned} dU_2 &= \delta Q_2 - p dV_2 = -\delta Q_1 - p dV_2 \\ \Rightarrow 0 = dS &= dS_1 + dS_2 = \frac{\delta Q_1}{T} + dS_2 \\ &= -\frac{1}{T} (dU_2 + p dV_2 - T dS_2) \\ &= -\frac{dG_2}{T}. \end{aligned} \quad (3.47)$$

Bei vorgegebener Temperatur T und Druck p stellt sich ein System so ein, dass die freie Enthalpie $G(T, p)$ minimal wird.

Der Begriff „Potential“ ist also in Analogie zu stabilen Gleichgewichtszuständen in der Mechanik für die thermodynamischen Funktionen gerechtfertigt. Diese Eigenschaft folgt aus dem Maximalprinzip für die Entropie des Gesamtsystems.

Die Stabilität von Gleichgewichtszuständen kann auf einfache Eigenschaften der Responsefunktionen abgebildet werden. Betrachtet wird dazu die innere Energie U eines *abgeschlossenen* Systems als Funktion seiner natürlichen Variablen S und V . Im Gleichgewicht muss $dU = 0$ gelten und die Hesse-Matrix

$$D^2U = \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V & \left(\frac{\partial}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \\ \left(\frac{\partial}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S & \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S \end{pmatrix} \quad (3.48)$$

muss positiv definit sein, d. h. alle Eigenwerte müssen > 0 sein. Mathematisch ist dies äquivalent zur Forderung, dass

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V > 0 \text{ und } \det(D^2U) > 0. \quad (3.49)$$

Bereits aus der ersten Bedingung folgt

$$0 < \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \stackrel{(3.30)}{=} \frac{T}{C_v}. \quad (3.50)$$

Für positive absolute Temperatur folgt, dass im Gleichgewicht

$$C_v > 0 \quad (3.51)$$

folgen muss.

Ähnliche Eigenschaften folgen für alle Responsekoeffizienten (vgl. Übungen):

Gleichgewichtszustände sind für ein abgeschlossenes System gegen kleine Störungen stabil, wenn

$$C_v > 0, C_p - C_v > 0, k_T > 0, k_S > 0. \quad (3.52)$$

3.3 Responsefunktionen des idealen Gases

Für das ideale Gas lassen sich sämtliche Responsefunktionen bestimmen. Gegeben sei die Zustandsgleichung

$$p \cdot V = n \cdot R T \quad (3.53)$$

$$\Rightarrow V dp + p dV = n \cdot R dT.$$

Bei konstantem Druck gilt daher $p dV = n \cdot R dT$, woraus sich der isobare Ausdehnungskoeffizient

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{n \cdot R}{p \cdot V} = \frac{1}{T} \quad (3.54)$$

berechnen lässt. Für den isochoren Spannungskoeffizienten wird das Volumen konstant gehalten, $V dp = n \cdot R dT$. Es folgt

$$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{n \cdot R}{p \cdot V} = \frac{1}{T}. \quad (3.55)$$

Beim idealen Gas sind also Ausdehnungs- und Spannungskoeffizient gleich. Ähnlich ergibt sich die Isochore Kompressibilität, denn bei $T = \text{const.}$ gilt $V dp + dV = 0$

$$\Rightarrow \kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{p}. \quad (3.56)$$

Damit lässt sich die allgemeine Beziehung aus (3.38) verifizieren:

$$\alpha = \frac{1}{T} = p\beta\kappa_T. \quad (3.57)$$

Nebenbemerkung: Ein Vergleich von (3.54) mit experimentellen Werten für Gase, die erst bei sehr tiefen Temperaturen kondensieren ist sehr instruktiv. Bei 0 °C ergibt sich

$$\alpha = \frac{1}{T} = \frac{1}{273,15\text{K}} = 0,00366 \frac{1}{\text{K}} \quad (3.58)$$

Experiment bei Atmosphärendruck: $\alpha_{H_2} \approx 0,0036613 \frac{1}{\text{K}}$

Aus den bisherigen Resultaten und (3.38) folgt eine bekannte Beziehung:

$$C_p - C_V = p \cdot VT \alpha \beta = \frac{p \cdot V}{T} \stackrel{(1.17)}{=} n \cdot R, \quad (3.59)$$

bzw. für die spezifischen molaren Wärmen $C_x = n c_x^{\text{mol}}$

$$c_p^{\text{mol}} - c_V^{\text{mol}} = R \quad (3.60)$$

der universelle Zusammenhang mit der Gaskonstante. Um die adiabatische Kompressibilität κ_S zu erhalten, wird nach (3.38) noch eine absolute Information über C_p bzw. C_V benötigt. Aus der Definition (3.36) ist bekannt, dass

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \stackrel{1.HS}{=} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (3.61)$$

Mit dem Gleichverteilungssatz

$$U = \frac{f}{2} N \cdot k_B \cdot T \quad (3.62)$$

für ein ideales Gas mit f Freiheitsgraden pro Teilchen folgt

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{f}{2} N \cdot k_B = \frac{f}{2} n \cdot R \quad (3.63)$$

$$c_V^{\text{mol}} = \frac{f}{2} R \Rightarrow c_p^{\text{mol}} \stackrel{(3.60)}{=} c_V^{\text{mol}} + R = \frac{f+2}{2} R. \quad (3.64)$$

Die (makroskopischen messbaren) Wärmekapazitäten hängen direkt mit der Zahl der mikroskopischen Freiheitsgrade zusammen.

Als Nebenprodukt ergibt sich eine ähnliche Eigenschaft für die adiabatische Kompressibilität:

$$\kappa_S \stackrel{(3.38)}{=} \kappa_T - \frac{VT\alpha^2}{C_p} = \frac{1}{p} - \frac{2VT}{(f+2)n \cdot R T^2} = \frac{f}{(f+2)p}. \quad (3.65)$$

Besteht das Gas aus strukturlosen Punktteilchen, besitzt es $f = 3$ Freiheitsgrade der Bewegung im 3D-Raum. Mehr Möglichkeiten ergeben sich bei komplexerer innerer Struktur. Bei 2-atomigen Gasen kommen noch 2 Rotationsfreiheitsgrade hinzu. (Für punktförmige Atome nimmt die Rotation um die Achse keine Energie auf) $\Rightarrow f = 5$.

Sind Schwingungen der Atome gegeneinander möglich, erhöht sich die Zahl auf $f = 7$ (Schwingungen zählen „doppelt“, da das Molekül neben kinetischer auch potentielle Energie aufnimmt. Beim harmonischen Oszillator gilt $\langle T \rangle = \langle V \rangle$).

Rotations- und Vibrationsfreiheitsgrade müssen allerdings erst gezählt werden, wenn sie energetisch angeregt werden können. Wegen deren Quantisierung muss dies bei niedriger Temperatur nicht unbedingt der Fall sein.

Ebenso gilt ein solcher Mikro-/Makrozusammenhang für den Adiabatenindex

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} \stackrel{(3.63)}{=} \frac{f+2}{f}. \quad (3.66)$$

Der Adiabatenindex beträgt für trockene Luft bei Normalbedingungen $\gamma \approx 1.4$. Dies entspricht $f = 5$, d. h. 3 Translations- und 2 Rotationsfreiheitsgrade (N_2, O_2). Die Vibrationsfreiheitsgrade werden erst oberhalb mehrerer 100°C angeregt. So gilt für trockene Luft bei 2000°C : $\gamma \approx 1.3 \Rightarrow f = 7$.

3.4 Chemisches Potential und Phasenübergänge

Bislang haben wir uns auf Änderungen der inneren Energie konzentriert, die mit Änderungen der Wärme oder der *mechanischen* Arbeit zusammenhängen. Dabei wurde bislang die Teilchenzahl N festgehalten. Es ist allerdings einsichtig, dass sich die innere Energie ebenso ändern kann, wenn Teilchen aus dem System ab- oder hineingegeben werden. Diese Änderung wird durch die „chemische Arbeit“ beschrieben:

$$dU = -\delta W_{\text{chem}} = +\mu \delta N \quad (3.67)$$

mit δN der Teilchenzahländerung. Die hier auftretende verallgemeinerte Kraft μ heißt „chemisches Potential“ (vgl. $\delta W_{\text{mech}} = p dV$). Diese gibt an, wieviel Arbeit aufgewendet werden muss, um ein Teilchen ins System hinzuzugeben. Bei verschiedenen Teilchensorten hat i. d. R. jede Sorte ein eigenes chemisches Potential

$$\delta W_{\text{chem}} = - \sum_{i=1}^k \mu_i \delta N_i. \quad (3.68)$$

Zusätzlich zu Entropie und Volumen ist also die Teilchenzahl N eine natürliche Variable der inneren Energie: $U = U(S, V, N)$ und es gilt

$$\mu := \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{T,S} \quad (3.69)$$

(wobei rein formell „infinitesimale“ Änderung der Teilchenzahl zugelassen werden sollen, um die Methode der Analysis nutzen zu können).

Das vollständige Differenzial der inneren Energie lautet also

$$\begin{aligned} dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} dN \\ &= T dS - p dV + \mu dN. \end{aligned} \quad (3.70)$$

Das vollständige Differenzial der Entropie ist entsprechend

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p dV}{T} - \frac{\mu dN}{T}. \quad (3.71)$$

Auch die weiteren thermodynamischen Potentiale erhalten entsprechende Zusatzterme $\sim dN$ und es können weitere Potentiale durch Legendre-Transformation mit $N \rightarrow \mu$ definiert werden.

Im Folgenden spielt der Begriff Phase eine wichtige Rolle. Als Phase wird ein chemisch und physikalisch homogener Bereich bezeichnet.

So sind z. B. Wasser und Wasserdampf chemisch gleich und chemisch homogen, jedoch sind beide nur für sich genommen physikalisch homogen. Gegeben sei nun ein isoliertes System mit zwei Phasen, die jeweils durch die Zustandsgrößen (U_1, V_1, N_1) und (U_2, V_2, N_2) gekennzeichnet sind. Die Gesamtgrößen (U, V, N) werden konstant gehalten, so dass

$$U_2 = U - U_1, V_2 = V - V_1, N_2 = N - N_1. \quad (3.72)$$

Das Gesamtsystem ist dann im Gleichgewicht, wenn die Gesamtentropie ein Maximum annimmt:

$$\begin{aligned} 0 = dS &= dS_1 + dS_2 \\ &= \underbrace{\left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1} - \frac{\partial S_2}{\partial U_1} \right)}_{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} dU_1 + \underbrace{\left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} - \frac{\partial S_2}{\partial V_1} \right)}_{\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2}} dV_1 + \underbrace{\left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1} - \frac{\partial S_2}{\partial N_1} \right)}_{\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2}} dN_1. \end{aligned}$$

Da dU_1, dV_1, dN_1 beliebig sind, folgen die Gleichgewichtsbedingungen

$$T_1 = T_2, \quad p_1 = p_2, \quad \mu_1 = \mu_2. \quad (3.73)$$

Die dritte Bedingung ist neu und beschreibt das *Phasengleichgewicht*. Neben dem Begriff der Phase ist der Begriff der *Komponenten* wichtig. Als Komponenten werden die verschiedenen chemischen Stoffe aus denen eine Phase zusammengesetzt ist bezeichnet.

Zur besseren Unterscheidung wird im Folgenden das chemische Potential einer Komponente i in einer Phase j mit $\mu_j^{(i)}$ bezeichnet.

Für das vollständige Differenzial der inneren Energie gilt:

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i,j} \mu_j^{(i)} dN_j^{(i)}. \quad (3.74)$$

Für ein System mit mehreren Phasen und ggf. mehreren Komponenten muss im Gleichgewicht die Bedingung (3.73) für jede Komponente in allen Phasen gelten:

$$\mu_j^{(i)} = \mu_k^{(i)}. \quad (3.75)$$

Existieren gleichzeitig mehr als zwei Phasen im Gleichgewicht, muss (3.75) paarweise gelten

$$\mu_1^{(i)} = \mu_2^{(i)} = \dots = \mu_{n_p}^{(i)}, \quad (3.76)$$

mit der Anzahl n_p der gleichzeitig existierenden Phasen.

Da dies für jede Komponente $i = 1, \dots, n_k$ gelten muss, entsteht ein System aus $(n_p - 1) \cdot n_k$ Gleichungen:

$$\begin{aligned} \mu_1^{(1)} &= \mu_2^{(1)} = \dots = \mu_{n_p}^{(1)} \\ \mu_1^{(2)} &= \mu_2^{(2)} = \dots = \mu_{n_p}^{(2)} \\ &\vdots \\ \mu_1^{(n_k)} &= \mu_2^{(n_k)} = \dots = \mu_{n_p}^{(n_k)}. \end{aligned} \quad (3.77)$$

Die zunächst freien Variablen sind Temperatur T und Druck p und die Teilchenzahlen N_1, \dots, N_{n_k} aller Komponenten. Vom letzteren sind aber wegen der fixierten Gesamtteilchenzahl N nur $(n_k - 1)$ unabhängig. Daraus ergibt sich die *Gibbs'sche Phasenregel*.

Zur Bestimmung der $2 + n_p(n_k - 1)$ Zustandsvariablen (wie z. B. $p, T, \underbrace{N_1, \dots, N_{n_k-1}}_{\text{in allen Phasen}}$) stehen die

$(n_p - 1)n_k$ Gleichungen (3.77) zur Verfügung. Es bleiben also

$$n_F = 2 + n_p(n_k - 1) - (n_p - 1)n_k = 2 - n_p + n_k \quad (3.78)$$

Freiheitsgrade unbestimmt.

Als direktes Anwendungsbeispiel wird reines Wasser ($n_k = 1$) betrachtet, das in drei Phasen vorliegen kann, fest, gasförmig oder flüssig. Wenn gleichzeitig zwei Phasen vorliegen sollen $n_p = 2$, gilt für die Zahl der verbleibenden Freiheitsgrade: $n_F = 1$. Die Forderung nach einem Gleichgewicht zwischen beiden Phasen legt also nicht alle Variablen eindeutig fest. In einem p, T -Diagramm kann also die Gleichgewichtsbedingung entlang einer *Linie* erfüllt werden. (\Rightarrow Dampfdruckkurve des Wassers). Sollen jedoch alle drei Phasen im Gleichgewicht stehen, $n_p = 3$, folgt $n_F = 0$. Alle Zustandsgrößen sind damit eindeutig bestimmt. Der Koexistenzpunkt aller drei Phasen ist also *ein* Punkt im Zustandsraum (Tripelpunkt des Wassers, vgl. Temperaturdefiniton).

Nun wird zur inneren Energie als Funktion von Entropie, Volumen und Teilchenzahl $U(S, V, N)$ zurückgekehrt. Alle hier auftretenden Größen sind extensiv, d. h. eine Ver- λ -fachung der Argumente führt zur Ver- λ -fachung der inneren Energie

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda U(S, V, N). \quad (3.79)$$

Es gilt also für U der in den Übungen diskutierte Eulersche Satz für homogene Funktionen vom Grad k :

$$kf(\mathbf{x}) = \mathbf{x} \cdot \nabla f(\mathbf{x})$$

$$\stackrel{k=1}{\Rightarrow} U(S, V, N^{(i)}) = S \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)}_{=T} \Big|_{V, N^{(i)}} + V \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)}_{=p} \Big|_{S, N^{(i)}} + \sum_i N^{(i)} \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial N^{(i)}} \right)}_{=\mu^{(i)}} \Big|_{S, V}. \quad (3.80)$$

Es folgt daraus unmittelbar die *Gibbs-Duhem-Beziehung*:

$$U = TS - pV + \sum_i \mu^{(i)} N^{(i)}. \quad (3.81)$$

Mit der Definition der freien Enthalpie (vgl. (3.20)) $G = U - TS + pV$ ergibt sich

$$G = \sum_i \mu^{(i)} N^{(i)}. \quad (3.82)$$

Mit nur einer Komponente ergibt sich

$$G = \mu N \text{ oder } \mu = \frac{G}{N}. \quad (3.83)$$

Daraus lässt sich ein weiteres wichtiges Resultat der phänomenologischen Thermodynamik gewinnen. Betrachtet wird dazu ein Gleichgewicht zwischen zwei Phasen in einem System mit nur einer Komponente. Es gilt

$$\mu_1 = \mu_2 \Rightarrow d\mu_1 = d\mu_2. \quad (3.84)$$

Aus dem vollständigen Differenzial der GIBBS-DUHEM-Beziehung folgt

$$\begin{aligned}
 d\mu_i &= \frac{1}{N_i} \underbrace{(dG_i)}_{\stackrel{(3.21)}{=} V_i dp - S_i dT + \underbrace{\mu_i dN_i}_{-\delta W_{\text{chem}}}} \\
 &\stackrel{(3.81)}{=} \frac{1}{N_i} (V_i dp - S_i dT) \\
 &= \frac{V_i}{N_i} dp - \frac{S_i}{N_i} dT.
 \end{aligned} \tag{3.85}$$

Dabei bezeichnet $\frac{V_i}{N_i}$ bzw. $\frac{S_i}{N_i}$ das spezifische Volumen/ Entropie pro Teilchen. Mit (3.84) folgt für das Gleichgewicht von zwei Phasen

$$\frac{V_1}{N_1} dp - \frac{S_1}{N_1} dT = \frac{V_2}{N_2} dp - \frac{S_2}{N_2} dT \tag{3.86}$$

$$\Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{\frac{S_1}{N_1} - \frac{S_2}{N_2}}{\frac{V_1}{N_1} - \frac{V_2}{N_2}}. \tag{3.87}$$

Es handelt sich hierbei um eine Form der CLAUSIUS-CLAPEYRON-Gleichung.

Diese soll auf den Fall der Verdampfung einer Flüssigkeit angewendet werden: Sei Phase 1 die Flüssigkeit und Phase 2 das Gas.

Unter Normalbedingungen nehmen Stoffe in Gasform wesentlich mehr Volumen ein als kondensierte Flüssigkeit, d. h. wird $\frac{V_1}{N_1} - \frac{V_2}{N_2} \approx -\frac{V_2}{N_2}$ genähert.

Im Zähler von (3.87) findet sich der Entropie-Unterschied pro Teilchen zwischen Gasphase $\frac{S_2}{N_2}$ und Flüssigkeit $\frac{S_1}{N_1}$. Mit $dS = \frac{\delta Q}{T}$ steckt darin also gerade die Wärme, die für die Verdampfung pro Teilchen benötigt wird. Bei vollständiger Verdampfung lässt sich der Entropieunterschied folglich durch die benötigte Verdampfungswärme $|Q|$ ausdrücken:

$$\begin{aligned}
 \frac{S_2}{N_2} - \frac{S_1}{N_1} &\xrightarrow[\text{Verdampfung}]{\text{vollständige}} \frac{|Q|}{NT} \text{ mit } N = N_2 + N_1 \\
 \Rightarrow \frac{dp}{dT} &= \frac{|Q|}{NT}.
 \end{aligned} \tag{3.88}$$

Für ideale Gase folgt ($V = \frac{nRT}{p}$)

$$dT = \frac{nRT^2}{|Q|} \frac{dp}{p}. \tag{3.89}$$

Wird diese Gleichung auf endliche Druckerhöhungen $dp \rightarrow \Delta p$ angewendet, beschreibt (3.89), wie sich der Siedepunkt ändert.

Beispiel: Um 1 g Wasser bei Normaldruck $p = 1013 \text{ bar} = 10,13 \frac{\text{N}}{\text{cm}^2}$ und bei einer Temperatur von 100°C zu verdampfen, werden 2088 J benötigt. Wasser H_2O hat ein Molekulargewicht von $\approx 18u$ (atomare Masseneinheit).

$\Rightarrow n = \frac{1}{18} \approx 0,06 \text{ mol}$ bzw. $N \approx 3,35 \cdot 10^{22}$ Teilchen.

Die Annahme lässt sich zunächst über den Volumenunterschied prüfen:

1 g flüssiges Wasser, $V = 1 \text{ cm}^3 \equiv V_1$

1 g Wasserdampf, $V = 1244 \text{ cm}^3 \equiv V_2$

$V_2 \gg V_1$.

Nach (3.89) ergibt sich als Verschiebung des Siedepunktes

$$\Delta T = \frac{0,06 \text{ mol} \cdot 8,3145 \frac{\text{J}}{\text{molK}} (373 \text{ K})^2}{2088 \text{ J}} \frac{\Delta p}{1013 \text{ mbar}} \approx 0,03 \text{ K} \frac{\Delta p}{\text{mbar}}.$$

Da Wasserdampf direkt oberhalb der Siedetemperatur noch etwas weiter vom idealen Gas-Limes entfernt ist, liegt der tatsächliche Wert bei

$$\Delta T \approx 0,022 \text{ K} \frac{\Delta p}{\text{mbar}}$$

⇒ eine Druckänderung um 45mbar bewirkt eine Siedetemperaturänderung um etwa 1°C. Dieses Prinzip wird sich in Dampfdruck- („Schnellkoch“-)töpfen zu nutze gemacht, in denen bei einem Überdruck von ~ 0,8bar bei knapp 120° gekocht werden kann. Umgekehrt wird das Kochen in größerer Höhe zum Problem. Bei einem Normaldruck von $\approx 790 \text{ mbar}$ auf 2000m Höhe kocht Wasser bereits bei $\sim 95^\circ \text{C}$.

4 Ensembles und Zustandssummen

4.1 Ensembles

Der bereits eingeführte Begriff des Ensembles soll nun weiter vertieft und das Werkzeug der Zustandssummen eingeführt werden, die als zentrale Objekte zur konzeptionellen Vereinheitlichung der Beschreibung der statistischen Physik und Thermodynamik betrachtet werden können. In der Tat zieht sich das Konzept der Zustandssummen durch große Teile der modernen Physik.

Zur Erinnerung: die statistische Betrachtungsweise beruht auf dem Grundpostulat, dass sich ein isoliertes System mit *gleicher* Wahrscheinlichkeit in jedem ihm zugänglichen Mikrozustand aufhält. Dies führt für die Begriffsbildung des Gleichgewichts zu den mikroskopischen Zuständen, die bei vorgegebenen makroskopischen Zustandsgrößen die Zahl mikroskopischer Realisierungen maximieren. Mit anderen Worten: ein System verhält sich so, dass es das Unwissen über die mikroskopische Realisierungen maximiert.

Dennoch: die Rede von Wahrscheinlichkeiten scheint auf dem ersten Blick verwirrend, wenn ein einzelnes konkretes System betrachtet wird, denn zu jeder gegebenen Zeit wird es sich in genau einem Mikrozustand aufhalten.

Hier sind nun zwei Betrachtungsweisen möglich. Da bei vorgegebenen makroskopischen Zustandsgrößen keine Detailkenntnis des mikroskopischen Zustands vorhanden ist, besteht die Möglichkeit, dass das System in *zeitlicher Folge* verschiedene mikroskopische Realisierungen durchläuft. Wenn es möglich wäre, eine Folge von „Schnappschüssen“ der mikroskopischen Zustände zu erstellen, könnten sich aus dieser Folge die Wahrscheinlichkeiten extrahieren lassen, mit denen sich das System in bestimmten Klassen von Mikrozuständen aufhält.

Alternativ ist die Vorstellung möglich, dass nicht nur eins, sondern viele makroskopisch gleichartige Systeme präpariert wurden. Jedem so präparierten System ist also derselbe Bereich des Phasenraums zugänglich. Anstelle der zeitlichen Folge könnten nun zu einer festen Zeit alle Mikrozustände vermessen werden und so wiederum aus den gemessenen Häufigkeiten bestimmter Realisierungen die Wahrscheinlichkeiten extrahiert werden.

Wird in diesen beiden Betrachtungsweisen jeweils eine Observable bestimmt, so ergibt sie sich im ersten Fall als *Zeitmittel* über eine Folge von Messungen. In der zweiten Betrachtungsweise wird von einem *Scharmittel* gesprochen.

Die Gleichheit von *Zeitmittel* und *Scharmittel* (für große Zeitreihen, bzw. eine große Schar von Systemen) ist Gegenstand der *Ergodenhypothese*.

Ein System wird *ergodisch* genannt, wenn Langzeitmittel und Scharmittel (fast) überall übereinstimmen. Dies bedeutet, dass ein System im Lauf seiner zeitlichen Entwicklung jedem Punkt im Zustandsraum beliebig nahe kommt.

Die Ergodenhypothese besagt, dass alle realistischen makroskopischen Systeme ergodisch seien. Bisher konnte dies aber nur für wenige idealisierte Systeme gezeigt werden. Im Folgenden wird von dieser Hypothese ausgegangen und nicht mehr zwischen beiden Betrachtungsweisen unterschieden. Es wird von Ensembles (oder Gesamtheiten) gesprochen unabhängig davon, ob diese aus einer zeitlichen Folge oder einer Schar identischer Systeme hervorgehen.

Wahrscheinlichkeiten ergeben sich dann als Grenzwerte relativer Häufigkeiten, mit denen bestimmte Messwerte gefunden werden. Üblicherweise wird zwischen drei Arten von Ensembles unterschieden.

1. *Mikrokanonisches Ensemble*: abgeschlossenes System, Gesamtenergie E und Teilchenzahl N fest vorgegeben
2. *Kanonisches Ensemble*: kein Teilchenaustausch, aber nicht mehr thermisch isoliert, sondern im Wärmebad „eingetaucht“ \Rightarrow Temperatur T fest vorgegeben, nur noch gemittelte Gesamtenergie ist konstant (entspricht innerer Energie)
3. *Großkanonisches Ensemble*: Systeme im Wärmebad, Teilchenaustausch erlaubt, feste Temperatur, mittlere Energie U und mittlere Teilchenzahl durch Umgebung vorgegeben

Das in Kapitel (2) betrachtete Ensemble entsprach dem mikrokanonischen Ensemble, denn Teilchenzahl, Volumen und Energie waren fest vorgegeben. Die Wahrscheinlichkeit, einen zugänglichen Mikrozustand i zu finden ist

$$P_i = \frac{1}{\Omega} \quad (\Omega : \text{Zahl zugänglicher Mikrozustände}) \quad (4.1)$$

falls $E_i = E, N_i = N$ und $P_i = 0$ sonst.

4.2 Kanonische Zustandssumme

Im folgenden wird zum kanonischen Ensemble übergegangen. Dazu wird dieses als Teilsystem 2 eines mikrokanonischen Ensembles aufgefasst, bei dem ein größeres Teilsystem 1 als Wärmebad dient. Das heißt, die Gesamtenergie ist vorgegeben, es gilt $E = E_1 + E_2$. Die Wahr-

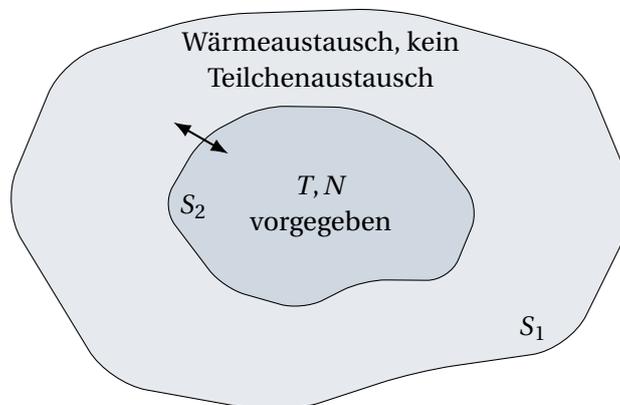


Fig. 8: Die Systeme eines kanonischen Ensembles können Energie mit einem umgebenden Wärmereservoir austauschen, sind allerdings bezüglich Teilchenaustauschs abgeschlossen.

scheinlichkeit im Teilsystem 2 den Mikrozustand i zu finden ist proportional zur Zahl der Zustände im ersten Teilsystem mit Energie $E_1 = E - E_{2i}$

$$P_i = C \Omega_1(E - E_{2i}). \quad (4.2)$$

mit Normierungskonstante C . Nach Voraussetzung ist $E_{2i} \ll E$, sodass entwickelt werden darf

$$\ln \Omega_2(E - E_{2i}) = \ln \Omega_1(E) - \left. \frac{\partial \ln \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} \right|_E E_{2i} + \sigma \left(\frac{E_{2i}}{E} \right)^2. \quad (4.3)$$

Wird die inverse Temperatur gemäß der statistischen Definition verwendet, gilt

$$\ln \Omega_1(E - E_{2i}) = \ln \Omega_1(E) - \beta E_{2i} \quad (4.4)$$

$$\text{bzw. } \Omega_1(E - E_1) = \Omega_1(E) \cdot \exp(-\beta E_{2i}). \quad (4.5)$$

Damit folgt für die Wahrscheinlichkeit

$$p_i = C' \exp(-\beta E_{2i}) = C' \exp\left(-\frac{E_{2i}}{k_B T}\right). \quad (4.6)$$

Die Proportionalitätskonstante folgt aus der Normierungsbedingung für Wahrscheinlichkeiten (im Folgenden sei der Teilsystemindex „2“ weggelassen)

$$P_i = Z_c^{-1} \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) \quad \text{mit } Z_c = \sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right). \quad (4.7)$$

Dies ist die *Boltzmann-Verteilung*.

Befindet sich also ein System im thermischen Gleichgewicht mit einem Wärmebad bei Temperatur T , so fällt die Wahrscheinlichkeit, dass ein Mikrozustand i besetzt ist, exponentiell mit der zugehörigen Energie E_i ab.

Hier taucht bereits die *kanonische Zustandssumme* Z_c als Normierungsfaktor auf. Mit ihrer Hilfe kann die mittlere Energie, die der inneren Energie entspricht (für kanonische Ensembles) direkt bestimmt werden. Es gilt

$$\begin{aligned} U &= \langle E_i \rangle = \sum_i E_i P_i \\ &= \frac{1}{Z_c} \sum_i E_i \exp(-\beta E_i), \quad \beta = \frac{1}{k_B T} \\ &= -\frac{1}{Z_c} \sum_i \frac{\partial}{\partial \beta} \exp(-\beta E_i) = -\frac{1}{Z_c} \frac{\partial}{\partial \beta} Z_c \\ &= -\frac{\partial \ln Z_c}{\partial \beta}. \end{aligned} \quad (4.8)$$

Es wird sich zeigen, dass in der Tat alle thermodynamischen Gleichgewichtseigenschaften aus der Zustandssumme bestimmt werden können. Die Zustandssumme kann daher als fundamentale Größe der Thermodynamik verstanden werden.

Beispielsweise kann die Zustandssumme zur Berechnung von Mittelwerten genutzt werden. In Kapitel (2) wurden die verallgemeinerten Kräfte aus Mittelwerten von Ableitungen der HAMILTON-Funktion nach einem äußeren Parameter a definiert:

$$\delta W = X da = -\left\langle \frac{\partial H}{\partial a} \right\rangle da = -\left\langle \frac{\partial E_i}{\partial a} \right\rangle da. \quad (4.9)$$

Die Mittelwertbildung war dabei über das Phasenraumintegral definiert. Im kanonischen Ensemble hilft die BOLTZMANN-Verteilung:

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{\partial E_i}{\partial a} \right\rangle &= \frac{1}{Z_c} \sum_i \frac{\partial E_i}{\partial a} \exp(-\beta E_i) \\ &= \frac{1}{Z_c} \sum_i \frac{-1}{\beta} \frac{\partial}{\partial a} \exp(-\beta E_i) \end{aligned} \quad (4.10)$$

$$\Rightarrow \delta W \stackrel{(4.9)}{=} \frac{1}{\beta Z_c} \frac{\partial}{\partial a} \sum_i \exp(-\beta E_i) da = k_B T \frac{\partial \ln Z_c}{\partial a} da. \quad (4.11)$$

Für den Druck als verallgemeinerte Kraft unter Volumenänderungen ergibt sich folglich

$$p = k_B T \frac{\partial \ln Z_c}{\partial V}. \quad (4.12)$$

Der Druck p ist also unmittelbar aus der Zustandssumme berechenbar. Zwei bisher gemachte Beobachtungen lassen sich nun zusammenfassen durch das Differential der Zustandssumme als Funktion von β (inverse Temperatur) und Volumen V :

$$d \ln Z_c = \frac{\partial \ln Z_c}{\partial \beta} d\beta + \frac{\partial \ln Z_c}{\partial V} dV \quad (4.13)$$

$$\stackrel{(4.12)}{=} \stackrel{(4.8)}{(4.8)} -U d\beta + \underbrace{\frac{p}{k_B T} dV}_{=p dV = \beta \delta W} = -U d\beta + \beta \delta W$$

$$= -d(U\beta) + \beta dU + \beta \delta W \quad (4.14)$$

$$d(\ln Z_c + \beta U) = \frac{1}{k_B T} (dU + \delta W) \stackrel{1.HS}{=} \frac{\delta Q}{k_B T}. \quad (4.15)$$

Mit $\delta Q = T dS$ ergibt das Integral von (4.15)

$$S = k_B (\ln Z_c + \beta U) + \text{const.} \quad (4.16)$$

$$\text{bzw.} \quad -k_B T \ln Z_c = U - TS, \quad (4.17)$$

wobei die irrelevante Konstante beiseite gelassen wurde. Hieraus folgt der Zusammenhang zwischen kanonischer Zustandssumme und freier Energie:

$$\boxed{F = -k_B T \ln Z_c}. \quad (4.18)$$

Dies ist ähnlich bedeutsam wieder der Zusammenhang $S = k_B \ln \Omega$. Analog zu (4.18) wird das Phasenraumvolumen Ω auch als mikrokanonische Zustandssumme bezeichnet. Mithilfe der kanonischen Zustandssumme lässt sich direkt berechnen, wie stark die Energie eines kanonischen Ensembles um den Mittelwert U herum fluktuiert. Die Kenngröße dafür ist die Varianz

$$\begin{aligned} \delta E^2 &= \langle (E - U)^2 \rangle = \langle E^2 - 2EU + U^2 \rangle \\ &= \langle E^2 \rangle - 2 \underbrace{\langle E \rangle}_{=U} U + U^2 \langle 1 \rangle \\ &= \langle E^2 \rangle - U^2. \end{aligned} \quad (4.19)$$

Für den ersten Term lässt sich folgender Ausdruck finden.

$$\begin{aligned} \langle E^2 \rangle &= \frac{1}{Z_c} \sum_i E_i^2 \exp(-\beta E_i) = \frac{1}{Z_c} \frac{\partial^2 Z_c}{\partial \beta^2} \\ &= \frac{\partial}{\partial \beta} \underbrace{\left(\frac{1}{Z_c} \frac{\partial Z_c}{\partial \beta} \right)}_{=-U} - \left(-\frac{1}{Z_c} \right) \left(\frac{\partial Z_c}{\partial \beta} \right)^2 \\ &\stackrel{(4.8)}{=} -\frac{\partial U}{\partial \beta} + U^2. \end{aligned} \quad (4.20)$$

Mit der Definition der Wärmekapazität folgt

$$\begin{aligned}\langle E^2 | E^2 \rangle &= -\frac{\partial U}{\partial \beta} + U^2 = -\underbrace{\left(\frac{dT}{d\beta}\right)}_{=-k_B T^2 = C_V} \underbrace{\frac{\partial U}{\partial T}}_{=U} + U^2 \\ &= k_B T^2 C_V + U^2\end{aligned}\quad (4.21)$$

$$\text{und somit } \boxed{\delta E^2 = k_B T^2 C_V}.\quad (4.22)$$

Falls C_V nicht von T abhängt, gilt $U = C_V \cdot T$, sodass für die relativen Fluktuationen gilt:

$$\frac{\delta E}{U} = \frac{T \sqrt{k_B C_V}}{C_V T} = \sqrt{\frac{k_B}{C_V}}\quad (4.23)$$

z. B. für ein ideales Gas galt $C_V = \frac{f N \cdot k_B}{2}$

$$\Rightarrow \frac{\delta E}{U} = \sqrt{\frac{2}{f \cdot N}}.\quad (4.24)$$

Für ein Mol, $N = N_A$ gilt also in etwa $\frac{\delta E}{U} \approx 10^{-12}$, d. h. die Fluktuationen sind in der Regel jenseits aller Messgenauigkeit. Im thermodynamischen Limes $N \rightarrow \infty$ verschwinden die relativen Fluktuationen.

Die kanonische Zustandssumme erlaubt auch nochmals einen neuen Blick auf den Unterschied zwischen Arbeit und Wärme. In (4.8) galt bereits

$$U = \sum_i P_i E_i \quad \text{mit} \quad P_i = \frac{\exp(-\beta E_i)}{Z_c}.\quad (4.25)$$

Das Differential kann entsprechend als

$$dU = \sum_i (E_i dP_i + P_i dE_i)\quad (4.26)$$

geschrieben werden. Für die Arbeit kam bereits in (4.11) heraus:

$$\begin{aligned}\delta W &= \frac{1}{\beta Z_c} \frac{\partial}{\partial a} \sum_i \exp(-\beta E_i) da = - \sum_i \underbrace{\left(\frac{\partial E_i}{\partial a} da\right)}_{=dE_i} \underbrace{\frac{\exp(-\beta E_i)}{Z_c}}_{=P_i} \\ &= - \sum_i P_i dE_i.\end{aligned}\quad (4.27)$$

Mit dem 1. Hauptsatz und (4.26) folgt

$$\boxed{\delta Q = \sum_i E_i dp_i}.\quad (4.28)$$

Während (4.27) besagt, dass Arbeitsänderungen durch Änderungen der Zustandsenergien bei gleichbleibender Besetzungswahrscheinlichkeit zustande kommen, führt (4.28) Wärmeänderungen allein auf Änderungen der Besetzungswahrscheinlichkeiten (bei gleichbleibenden

Energien) zurück.

Mit dem Resultat aus (4.17) folgt des Weiteren noch die kanonische Darstellung der Entropie

$$S = k_B(\ln Z_c + \beta \cdot U) \stackrel{(4.25)}{=} k_B(\ln Z_c + \beta \sum_i P_i E_i). \quad (4.29)$$

Hierbei wird nun folgendes verwendet:

$$P_i = \frac{\exp(-\beta E_i)}{Z_c} \Rightarrow E_i = -\frac{1}{\beta} \ln P_i Z_c \quad (4.30)$$

$$\begin{aligned} S &= k_B(\ln Z_c - \sum_i P_i \ln(P_i \cdot Z_c)) \\ &= k_B(\ln Z_c - \ln Z_c \underbrace{\sum_i P_i}_{=1} - \sum_i P_i \ln P_i) \\ \boxed{S} &= -k_B \sum_i P_i \ln P_i. \end{aligned} \quad (4.31)$$

Dieser Ausdruck, welcher erstmals 1929 von SZILÁRD niedergeschrieben wurde, wird auch für ganz allgemeine Wahrscheinlichkeitsverteilungen außerhalb von Thermodynamik und Statistik verwendet. Er ist eng verwandt mit der SHANNON-Entropie in der Informationstheorie. Für kontinuierliche Verteilungen wird aus der Summe ein Integral.

Bislang wurde eine Notation verwendet, die annahm, dass die Mikrozustände und Energien diskret durchnummeriert werden können. Bereits in Kapitel (2) wurden Systeme mit kontinuierlichen (Phasenraum-)Variablen betrachtet; so war die mikrokanonische Zustandssumme gegeben durch

$$\begin{aligned} \Omega(U) &= \underbrace{\int_{\Gamma} d\Gamma}_{=} \delta_{\delta U}[H(q, p) - U]. \\ &= \frac{1}{h_0^F} \int \prod_{i=1}^{3N} dq_i dp_i \end{aligned} \quad (4.32)$$

Für die kanonische Zustandssumme ist nun die Energie nicht mehr scharf festgelegt. Anstelle der δ -Funktion taucht nun der BOLTZMANN-Faktor auf:

$$Z_c = \int d\Gamma \exp(-\beta H(q, p)). \quad (4.33)$$

Damit lässt sich die Zustandssumme eines idealen Gases direkt berechnen. Dafür wird zunächst die HAMILTON-Funktion

$$H(q, p) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \quad (4.34)$$

für N Teilchen der Masse m ohne Wechselwirkung benötigt. Es ergibt sich dann

$$\begin{aligned}
 Z_c &= \frac{1}{h_0^F} \int \underbrace{\prod_{i=1}^F dq_i dp_i}_{=V^F} \exp\left(-\beta \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}\right) \\
 &= \frac{1}{h_0^F} V^N \int \prod_{i=1}^F dp_i \exp\left(-\beta \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}\right) \\
 &\stackrel{F=3N}{=} \left(\frac{1}{h_0^3} V \int d^3 p \exp\left(-\beta \frac{\mathbf{p}^2}{2m}\right)\right)^N \\
 &= \left(\frac{1}{h_0^3} V \left(\int_{-\infty}^{\infty} dp \exp\left(-\beta \frac{\mathbf{p}^2}{2m}\right)\right)^3\right)^N \\
 &= \left(\frac{V}{h_0^3} \sqrt{2\pi m k_B T}\right)^N. \tag{4.35}
 \end{aligned}$$

Gemäß (4.12) lässt sich direkt der Druck berechnen

$$\begin{aligned}
 p &= k_B T \frac{\partial \ln Z_c}{\partial V} = k_B T \left(\frac{\partial \ln V^N}{\partial V} + \frac{\partial}{\partial V} \text{const.} \right) \\
 &= \frac{k_B N T}{V} \Leftrightarrow \boxed{pV = k_B N T}. \tag{4.36}
 \end{aligned}$$

Damit folgt die Zustandsgleichung aus der Zustandssumme.

Die Zustandssumme (4.35) soll nun noch einmal betrachtet werden. Gemäß (4.18) folgt daraus für die freie Energie:

$$\begin{aligned}
 F &= -k_B T \ln Z_c \\
 &= -k_B T N \left[\frac{3}{2} \ln(2\pi m k_B T) + \ln V - \ln h_0^3 \right]. \tag{4.37a}
 \end{aligned}$$

Wird dies mit dem thermodynamischen Ergebnis verglichen, so findet sich dort insbesondere für die logarithmischen Terme

$$\begin{aligned}
 F_{\log} &= -T C_V \ln \frac{T}{T_0} \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\gamma-1} \\
 &= -T \underbrace{C_V}_{\frac{3}{2} N k_B} \ln \frac{T}{T_0} - T \underbrace{C_V(\gamma-1)}_{C_P - C_V = N k_B} \ln \frac{V}{V_0} \\
 &= -k_B T N \left[\frac{3}{2} \ln \frac{T}{T_0} + \ln \frac{V}{V_0} \right]. \tag{4.37b}
 \end{aligned}$$

Durch geeignete Wahl der physikalisch irrelevanten Konstanten T_0 , V_0 , h_0 lassen sich (4.37a) und (4.37b) in Übereinstimmung bringen. Bei genauerer Betrachtung besteht jedoch ein Unterschied:

Bei einer Diskussion der Extensivität (Ver- λ -fachung) der Stoffmenge, ver- λ -facht sich auch das Volumen als extensive Größe. In (4.37b) wird dies berücksichtigt, da sich auch das Referenzvolumen ändert $V_0 \rightarrow \lambda V_0$. Dies wird in (4.37a) nicht berücksichtigt (Die „Pixel“-größe h_0

im Phasenraum spielt bei einer Diskussion der Extensivität keine Rolle).

In (4.37a) „fehlt“ also ein Term $\sim -k_B T N \ln \frac{1}{N}$, damit F in (4.37a) vollständig extensiv ist. Nach der STIRLING-Formel $\ln N! \approx N \ln N + \dots$ lässt sich dieser als fehlender Faktor im Maß von Z_c in (4.35) auffassen:

$$d\Gamma = \frac{1}{h_0^{3N}} \prod_{i=1}^{3N} dq_i dp_i \Rightarrow \frac{1}{h_0^{3N}} \frac{1}{N!} \prod_{i=1}^{3N} dq_i dp_i \quad (4.37c)$$

Die klassische statistische Physik kann diesen „GIBBS’schen Korrekturfaktor“ nicht erklären. Er lässt sich jedoch dadurch motivieren, dass Teilchenkonfigurationen, die sich im Phasenraum nur in der Durchnummerierung der Teilchen unterscheiden, als gleich betrachtet und nur einmal gezählt werden. D. h. der Korrekturfaktor ist dann wohlbegründet, wenn die Teilchen auch klassisch als nicht-unterscheidbar angesehen werden. Das gleiche Ergebnis folgt auch, wenn die klassische Mechanik als Grenzfall der Quantenstatistik abgeleitet wird. Die kanonische Zustandssumme lautet dann mit GIBBS’schen Korrekturfaktor für ununterscheidbare Teilchen

$$Z_c = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{h_0^3} \sqrt{2\pi m k_B T} \right)^N =: \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda_T^3} \right)^N \quad (4.37d)$$

mit der thermischen Wellenlänge

$$\lambda_T = \frac{h_0}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (4.37e)$$

die für $h_0 = h$ auch als thermische DEBROGLIE-Wellenlänge bezeichnet wird. Sie kann als einfaches Mittel der Abschätzung von Quanteneffekten benutzt werden. Ist sie vergleichbar mit der mittleren freien Weglänge oder dem mittleren Abstand der Teilchen, werden Quanteneffekte zunehmend wichtig. Da λ_T mit abnehmender Temperatur zunimmt, spielen Quanteneffekte bei tiefen Temperaturen eine zunehmend wichtige Rolle.

Nebenbemerkung: Die Notwendigkeit des GIBBS’schen Korrekturfaktors wurde bereits beim GIBBS’schen Paradoxon bei der Durchmischung identischer Gase gezeigt.

Ebenso lässt sich mit dem kanonischen Ensemble nochmals ein sehr allgemeiner Blick auf den Gleichverteilungssatz werfen. Anders als bislang werden nun sehr wenige Annahmen getroffen.

1. Aus einem System mit F Freiheitsgraden wird der i -te willkürlich herausgewählt und angenommen, dass die Hamilton-Funktion separabel im zugehörigen Impuls ist.

$$H(q, p) = \varepsilon_i(p_i) + H'(q_1, \dots, q_F; p_1, \dots, p_{i-1}, p_{i+1}, \dots, p_F) \quad (4.38)$$

2. Diese 1-Teilchen kinetische Energie sei quadratisch in p_i :

$$\varepsilon_i = a_i p_i^2. \quad (4.39)$$

Es soll nun die mittlere Energie dieses Freiheitsgrades betrachtet werden.

$$\begin{aligned}\langle \varepsilon_i \rangle &= \frac{1}{Z_c} \int \varepsilon_i \exp(-\beta \varepsilon_i - \beta H') d\Gamma \\ &= \frac{\int \varepsilon_i \exp(-\beta \varepsilon_i - \beta H') d\Gamma}{\int \exp(-\beta \varepsilon_i - \beta H') d\Gamma}.\end{aligned}\quad (4.40)$$

Mit $d\Gamma = dp_i d\Gamma'$ folgt

$$\langle \varepsilon_i \rangle = \frac{\int dp_i \varepsilon_i \exp(-\beta \varepsilon_i)}{\int dp_i \exp(-\beta \varepsilon_i)} \quad (4.41)$$

Mit Annahme 2) wird nun folgende Identität benötigt

$$a_i \int_{-\infty}^{\infty} p_i^2 \exp(-\beta a_i p_i^2) dp_i = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a_i \beta^3}} \quad (4.42)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\beta a_i p_i^2) dp_i = \sqrt{\frac{\pi}{a_i \beta}}. \quad (4.43)$$

Es folgt für die mittlere kinetische Energie dieses Freiheitsgrades

$$\boxed{\langle \varepsilon_i \rangle = \frac{1}{2\beta} = \frac{k_B T}{2}}. \quad (4.44)$$

Dies ist der allgemeine *Gleichverteilungssatz*. Es folgt unmittelbar für ein System mit N Teilchen und jeweils f Freiheitsgraden für die Summe der kinetischen Energien

$$\left\langle \sum_i E_{i,\text{kin}} \right\rangle = \frac{f}{2} k_B N T \quad (4.45)$$

Für wechselwirkungsfreie Teilchen ist die gleich der inneren Energie U , wie bisher gefunden. Da die p_i im kanonischen Formalismus auch verallgemeinerte Impulse (z. B. Drehimpulse) sein können, gilt (4.44) entsprechend auch für Rotationsfreiheitsgrade. Für wechselwirkende Teilchen muss in U in der Regel noch die Bindungsenergie berücksichtigt werden.

4.3 Großkanonische Zustandssumme

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

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

$$N_{\text{ges}} = N_1 + N_2 \equiv N_1 + N \text{ (es sei } N \ll N_{\text{ges}}).$$

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

$$p_i = p(E_i|N)p(N). \quad (4.46)$$

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

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

$$p(E_i|N) \sim e^{-\beta E_i(N)} \quad (4.47)$$

für einen gegebenen Mikrozustand mit Energie $E_i(N)$ mit Teilchenzahl N . Die Wahrscheinlichkeit $p(N)$ für das großkanonische Ensemble kann ähnlich abgeleitet werden, wie (4.47) für das kanonische Ensemble. Es muss gelten:

$$p(N) \sim \Omega_1(N_{\text{ges}} - N), \quad (4.48)$$

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

$$\begin{aligned} \ln \Omega_1(N_{\text{ges}} - N) &\simeq \ln \Omega_1(N_{\text{ges}}) - \underbrace{\frac{\partial \ln \Omega_1(N_1)}{\partial N_1}}_{:=\lambda} \Big|_{N_1=N_{\text{ges}}} \cdot N \\ &\Rightarrow p(N) \sim e^{-\lambda N}. \end{aligned} \quad (4.49)$$

Die Bedeutung von λ wird sich gleich erschließen. Das Ergebnis wird schon einmal vorweggenommen:

$$\lambda = -\beta\mu = -\frac{\mu}{k_B T}. \quad (4.50)$$

Damit gilt für die Wahrscheinlichkeit (4.46), System 2 bei Energie E_i und Teilchenzahl N zu finden,

$$p_i = Z_{gc}^{-1} e^{\beta\mu N} e^{-\beta E_i(N)} \quad (4.51)$$

mit der *großkanonischen Zustandssumme*

$$Z_{gc} = \sum_N e^{\beta\mu N} \sum_i e^{-\beta E_i(N)}. \quad (4.52)$$

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

$$\langle N \rangle = \frac{1}{Z_{gc}} \sum_N N e^{-\lambda N} \sum_i e^{-\beta E_i} = -\frac{\partial \ln Z_{gc}}{\partial \lambda}. \quad (4.53)$$

Wird nun Z_{gc} als Funktion der Parameter β, λ und ggf. a (z. B. V) aufgefasst, lautet das totale Differenzial

$$\begin{aligned} d \ln Z_{gc} &= \frac{\partial \ln Z_{gc}}{\partial \beta} d\beta + \frac{\partial \ln Z_{gc}}{\partial \lambda} d\lambda + \frac{\partial \ln Z_{gc}}{\partial a} da \\ &\stackrel{(4.14)}{=} -U d\beta - N d\lambda + \beta \delta W. \end{aligned} \quad (4.54)$$

Werden die ersten beide Terme rechts zu vollständigen Differenzialen ergänzt, folgt

$$d(\ln Z_{gc} + \beta U + \lambda N) = \beta(dU + \delta W) + \lambda dN. \quad (4.55)$$

Mit der Identifikation $\lambda = -\beta\mu$ folgt das aus (3.71) bekannte Ergebnis für das vollständige Differenzial der Entropie auf der rechten Seite:

$$\beta(dU + \delta W) + \lambda dN = \beta(dU + \delta W - \mu dN) \stackrel{(3.71)}{=} \frac{dS}{k_B}. \quad (4.56)$$

Integration (mit Vernachlässigung der irrelevanten Konstanten) liefert aus (4.55):

$$-k_B T \ln Z_{gc} = U - TS - \mu N := J, \quad (4.57)$$

wobei in der rechten Seite die LEGENDRE-Transformierte von $U(S, V, N)$ auf ein neues thermodynamisches Potential J als Funktion von (T, V, μ) erkannt wurde. Dies ist das *großkanonische Potential* $J(T, V, \mu)$. Mit der GIBBS-DUHEM-Beziehung $U - TS - \mu N = -pV$ folgt

$$J = -pV = -k_B T \ln Z_{gc} \quad (4.58)$$

Die mittlere Teilchenzahl ist mit (4.53) schließlich durch

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_{gc}}{\partial \mu} \quad (4.59)$$

direkt aus der großkanonischen Zustandssumme ableitbar.

Da die thermodynamischen Potentiale durch LEGENDRE-Transformation miteinander verknüpft sind

$$\begin{aligned} F(T, V, N) &= U(S, V, N) - TS \\ J(T, V, \mu) &= U(S, V, N) - TS - \mu N, \end{aligned} \quad (4.60)$$

wird mittels

$$F = -k_B T \ln Z_c, \quad J = -k_B T \ln Z_{gc} \quad (4.61)$$

auch eine Transformation zwischen den Zustandssummen induziert. In der Tat zeigt die Definition der Großkanonischen Zustandssumme bereits den Zusammenhang (vgl. (4.52))

$$Z_{gc} = \sum_N e^{\beta\mu N} Z_c(N). \quad (4.62)$$

D. h. Z_{gc} geht als gewichtete Summe aus Z_c für verschiedene Teilchenzahlen hervor. Der Zusammenhang zwischen kanonischer Zustandssumme und der mikrokanonischen Zustandssumme $Z_{mc} \equiv \Omega$ wird deutlich, wenn sich daran erinnert wird, dass Ω die Zahl der Zustände bei fester vorgegebener Energie (und Teilchenzahl) ist:

$$\begin{aligned} Z_c &= \sum_i e^{-\beta E_i} \\ &= \sum_{\alpha, \{E_\alpha \neq E'_\alpha, \alpha \neq \alpha'\}} \sum_{k, \{E_k = E_\alpha\}} 1 \\ &= \sum_\alpha e^{-\beta E_\alpha} \Omega(E_\alpha) \end{aligned} \quad (4.63)$$

(Wobei das erste Summenzeichen alle Zustände mit verschiedenen Energien E_α und das Zweite alle Zustände mit gleicher Energie E_α ($= \Omega(E_\alpha)$) beschreibt).

Transformationen vom Typ (4.62), (4.63) heißen LAPLACE-Transformationen. Sie entsprechen den LEGENDRE-Transformationen auf der Ebene der Zustandssummen. LAPLACE-Transformationen sind verwandt mit FOURIER-Transformationen mit imaginärer Frequenz. Entsprechend erfolgt die inverse Transformation in der komplexen Ebene. Vollständige Äquivalenz bedarf allerdings des thermodynamischen Limes.

Alle Zustandssummen lassen sich mit Hilfe von Verteilungsfunktionen bzw. Wahrscheinlichkeitsdichten $\varrho(q, p)$ als Phasenraumintegrale schreiben; es muss gelten

$$1 = \int d\Gamma \varrho(q, p) \quad (4.64)$$

mit

$$\begin{aligned} \varrho_{mc} &= \frac{1}{\Omega} \delta_{\delta U} [H(q, p) - U] \\ \varrho_c &= \frac{1}{Z_c} e^{-\beta H(q, p)} \\ \varrho_{gc} &= \frac{1}{Z_{gc}} \sum_{N=0}^{\kappa} e^{-\beta(H(q, p) - \mu N)}. \end{aligned} \quad (4.65)$$

Allgemein sind Mittelwerte dann über

$$\langle A \rangle = \int A(q, p) \varrho(q, p) d\Gamma \quad (4.66)$$

gegeben. Die Entropie schreibt sich (vgl. (4.31)):

$$S = -k_B \int \varrho(q, p) \ln \varrho(q, p) d\Gamma. \quad (4.67)$$

Ideales Gas im Schwerfeld (kanonisches Ensemble).

An diesem Beispiel lässt sich studieren, wie eine qualitative Veränderung des Mikroskopischen Hamiltonians Einfluss auf die Thermodynamik nimmt. Nun wird ein homogenes Gravitationsfeld betrachtet. Die Hamilton-Funktion eines Teilchens lautet

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + mgz. \quad (4.68)$$

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

$$Z_c = Z_1^N. \quad (4.69)$$

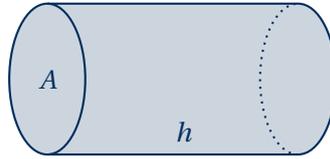
(QM: Tatsächlich $Z_c = \frac{1}{N!} Z_1^N$ für ununterscheidbare Teilchen. Im Folgenden jedoch irrelevant).

Die 1-Teilchen-Zustandssumme lautet

$$\begin{aligned} Z_1 &= \frac{1}{h_0^3} \int e^{-\beta H} d^3x d^3p \\ &= \frac{1}{h_0^3} \int_V d^3x \underbrace{4\pi \int dp p^2 e^{-\beta \left(\frac{p^2}{2m} + mgz \right)}}_{=\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2}} \end{aligned} \quad (4.70)$$

$$\frac{1}{h_0^3} \int_V e^{-\beta mgz} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} d^3x. \quad (4.71)$$

Betrachtet wird nun das Gas in einem Zylinder mit Grundfläche A und Höhe h .



Das Volumenintegral ergibt

$$Z_1 = \frac{1}{h_0^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \frac{A}{\beta mg} \left(1 - e^{-\beta mgh} \right) \quad (4.72)$$

und somit folgt für Z_c :

$$\ln Z_c = N \ln Z_1 = N \left(-\frac{5}{2} \ln \beta + \ln 1 - e^{-\beta mgh} \right) + C, \quad (4.73)$$

wobei nur die Abhängigkeiten von β und h im Blick behalten werden. Für die weitere Betrachtung wird das Verhältnis zwischen thermischer Energieskala $k_B T$ und der maximal vorkommenden potentiellen Energie eingeführt:

$$q = \beta mgh = \frac{mgh}{k_B T}. \quad (4.74)$$

Die innere Energie des Gases findet sich als mittlere Energie im kanonischen Ensemble

$$\begin{aligned} U &= -\frac{\partial \ln Z_c}{\partial \beta} \\ \Rightarrow U &= \frac{5}{2} \frac{N}{\beta} - N mgh \frac{-\beta mgh}{1 - e^{-\beta mgh}} \\ &\stackrel{(4.74)}{=} N k_B T \left(\frac{5}{2} - \frac{q}{e^q - 1} \right). \end{aligned} \quad (4.75)$$

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

$$U \rightarrow \frac{3}{2} N k_B T \quad (4.76)$$

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

$$U \rightarrow \frac{5}{2} N k_B T, \quad (4.77)$$

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

$$C_v = \frac{\partial U}{\partial T} = N k_B \left(\frac{5}{2} - \frac{q^2}{(e^q - 1)^2} \right). \quad (4.78)$$

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

Abschließend wird noch der Druck berechnet

$$\begin{aligned} p &= k_B T \frac{\partial \ln Z_c}{\partial V} \\ &= k_B T \frac{\partial h}{\partial V} \frac{\partial \ln Z_c}{\partial h} = \frac{N k_B T}{V} \frac{q}{e^q - 1}. \end{aligned} \quad (4.79)$$

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

Nebenbemerkung: diese Betrachtung erklärt nicht, wie der Druck innerhalb des Volumens von z abhängt. In (4.79) ist p ein Maß dafür, welche Arbeit $p dV$ unter Anheben oder Absenken des Deckels verrichtet werden muss.

5 Einfache Modelle für magnetische Systeme

Auch Festkörper haben Eigenschaften, die wesentlich von der Temperatur abhängen können. Prominentes Beispiel ist die Magnetisierung von ferromagnetischen Materialien, die oberhalb einer kritischen Temperatur verschwinden kann.

Im einfachen Bild von elementaren Dipolen, die im *geordneten* Zustand eine makroskopische Magnetisierung hervorrufen können, kann das Verschwinden von Magnetisierung oberhalb einer kritischen Temperatur als durch thermische Fluktuationen herbeigeführte *Unordnung* verstanden werden. Der Übergang zwischen geordneten magnetisierten und ungeordneten entmagnetisierten Zuständen kann als Phasenübergang verstanden werden. Im Folgenden sollen diese Phänomene in einfachen Modellen genähert werden.

5.1 Magnetisierung eines Paramagneten

Es wird mit einem *paramagnetischen* Material begonnen, bei dem die Wechselwirkung zwischen den elementaren Dipolen vernachlässigt werden kann. Die Dipole ergeben sich aus den magnetischen Momenten μ der Atome oder Moleküle des Materials. Im Folgenden wird die aus der Quantenmechanik bekannte Tatsache verwendet, dass magnetische Momente mit Drehimpulsen (auch auf Operatorniveau) verknüpft sind

$$\hat{\mu} = \frac{g}{\hbar} \frac{e\hbar}{2mc} \hat{J} \equiv \frac{g\mu_0}{\hbar} \hat{J}, \quad (5.1)$$

wobei $\mu_0 = \frac{e\hbar}{2mc}$ das BOHR'sche Magneton bezeichnet und g derselbe dimensionslose gyromagnetische Faktor (LANDÉ-Faktor) ist. Die Wechselwirkung jedes Dipols mit einem äußeren \mathbf{B} -Feld wird durch den HAMILTON-Operator

$$\hat{H} = -\mathbf{B} \cdot \boldsymbol{\mu} \quad (5.2)$$

beschrieben. Aus der Quantenmechanik ist bekannt, dass dieser die Eigenwerte ($\mathbf{B} = B\hat{e}_z$)

$$E_m = -g\mu_0 B m, \quad m = -J, -J+1, \dots, J-1, J \quad (5.3)$$

besitzt, wobei J die Drehimpulsquantenzahl, d. h. Eigenwert von $\hat{J}^2 \rightarrow \hbar^2 J(J+1)$ ist, die halbganzzahlige Werte annehmen kann.

Da zwischen den Dipolen keine Wechselwirkung besteht, faktorisiert die kanonische Zustandssumme in die Zustandssummen der einzelnen Dipole:

$$Z_c = Z_1^N \quad (\text{bzw. } \frac{1}{N!} Z_1^N \text{ ununterscheidbare Dipole}). \quad (5.4)$$

Die Ein-Dipol Zustandssumme lautet

$$Z_1 = \sum_{m=-J}^J \exp(-\beta E_m) = \sum_{m=-J}^J \exp(\beta g\mu_0 B m) =: \sum_{m=-J}^J \exp(qm), \quad (5.5)$$

wobei das Verhältnis der relevanten Energieskalen

$$q = \beta g\mu_0 B = \frac{g\mu_0 B}{k_B T} \quad (5.6)$$

das heißt der magnetischen und der thermischen Energie eingeführt wurde. Es ergibt sich

$$Z_1 = \frac{\sinh[q(J + \frac{1}{2})]}{\sinh(\frac{q}{2})}. \quad (5.7)$$

Aus Z_1 lässt sich das mittlere magnetische Moment eines Atoms/ Moleküls in Richtung des Magnetfeldes berechnen

$$\langle \mu_z | \mu_z \rangle = \sum_m \frac{g\mu_0 m \exp(qm)}{Z_1} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_1}{\partial B} \equiv M. \quad (5.8)$$

die als *Magnetisierung* M bezeichnet wird. Es ergibt sich

$$M = g\mu_0 B_J(q) \quad (5.9)$$

mit der *Brillouin-Funktion*

$$B_J(q) = (J + \frac{1}{2}) \coth\left(q(J + \frac{1}{2})\right) - \frac{1}{2} \coth \frac{q}{2}. \quad (5.10)$$

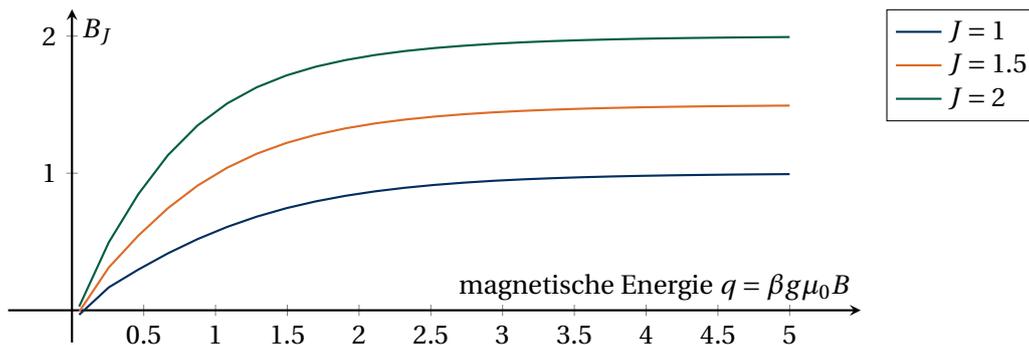


Fig. 9: Die Brillouin Funktion $B_J(q)$ als Funktion der magnetischen Energie $q = \beta g \mu_0 B$ für drei verschiedene Werte von J geplottet.

Im Fall $q \ll 1$ (kleine Magnetfelder/hohe Temperaturen) verhält sich die BRILLOUIN-Funktion wie

$$B_J(q) \approx \frac{q}{3} J(J+1), \quad q \ll 1, \quad (5.11)$$

d. h. die Magnetisierung steigt linear mit dem äußeren Magnetfeld an, $M \sim B$.

Für $q \gg 1$ (große Magnetfelder/kleine Temperaturen) gilt

$$B_J(q) \approx J, \quad q \gg 1, \quad (5.12)$$

sodass die Magnetisierung gegen einen maximalen Wert strebt

$$M = g\mu_0 J, \quad (5.13)$$

d. h. alle Dipole sind maximal entlang des Magnetfeldes ausgerichtet. Von Interesse ist ebenso die magnetische Suszeptibilität χ_m , definiert als Proportionalitätsfaktor zwischen Magnetisierung und Magnetfeld,

$$M = \chi_m B. \quad (5.14)$$

In den entsprechenden Limites lässt sich finden

$$\chi_m \approx \begin{cases} \frac{g^2 \mu_0}{3k_B T} J(J+1) & q \ll 1 \\ g \mu_0 \frac{J}{B} \rightarrow 0 & q \gg 1. \end{cases} \quad (5.15)$$

Das hier diskutierte paramagnetische Modell zeigt offensichtlich keinen Phasenübergang zu einem Permanentmagneten, wie er von ferromagnetischen Materialien bekannt ist. Dafür ist eine hinreichend starke Wechselwirkung der Dipole notwendig.

5.2 Das eindimensionale Ising-Modell

Das ISING-Modell ist ein einfaches (und zugleich wegweisendes) Modell für ferromagnetische Eigenschaften. Das von ERNST ISING vorgeschlagene und in einer Dimension gelöste Modell beschreibt klassische Dipol-Freiheitsgrade, die entlang einer Achse die Werte $\sigma_i = \pm 1$ annehmen können. Die N Freiheitsgrade mit $i = 1, \dots, N$ seien der Einfachheit halber entlang eines Kreises angeordnet (um lästige, irrelevante Randeffekte zu vermeiden), bzw. entlang einer Linie mit periodischen Randbedingungen. Wie beim Paramagneten gibt es eine Wechselwirkung mit einem äußeren Magnetfeld vom Typ

$$H_B = -b \sum_{k=1}^N \sigma_k \quad (5.16)$$

wobei b proportional zur Feldstärke B ist und alle weiteren Faktoren und Konstanten, vgl. (5.2), (5.3) subsummiert. Des weiteren seien benachbarte Dipole mit einer Wechselwirkungsstärke J aneinander gekoppelt. Die ISING-HAMILTON-Funktion lautet:

$$H(\{\sigma\}) = -J \sum_{k=1}^N \sigma_k \sigma_{k+1} - b \sum_{k=1}^N \sigma_k. \quad (5.17)$$

Die beiden Kopplungskonstanten J und b tragen die Dimension einer Energie. Die kanonische Zustandssumme lautet

$$\begin{aligned} Z_c &= \sum_{\{\sigma_i\}} \exp \left(\beta \left(J \sum_{k=1}^N \sigma_k \sigma_{k+1} + b \sum_{k=1}^N \sigma_k \right) \right) \\ &= \sum_{\{\sigma_i\}} \prod_{k=1}^N \exp \left(\beta J \sigma_k \sigma_{k+1} + \beta \frac{b}{2} (\sigma_k + \sigma_{k+1}) \right) \end{aligned} \quad (5.18)$$

wobei $\sigma_{\{\sigma_i\}}$ die Summe über alle möglichen Konfigurationen, d. h. Verteilungen von ± 1 auf allen Plätzen i bezeichnet. Die Werte, die jeder einzelne Faktor in (5.18) annehmen kann, lassen sich in einer 2×2 Matrix anordnen:

$$T_{\sigma_k \sigma_{k+1}} := \begin{pmatrix} \exp(\beta(J+b)) & \exp(-\beta J) \\ \exp(-\beta J) & \exp(\beta(J-b)) \end{pmatrix} \quad (5.19)$$

Dies ist die *Transfermatrix* T . Das Produkt von (5.18) wird somit einschließlich der Summe $\sum_{\{\sigma_i\}}$ zu einem Matrixprodukt

$$\begin{aligned} Z_c &= \sum_{\sigma_1=\pm 1} \dots \sum_{\sigma_N=\pm 1} T_{\sigma_1 \sigma_2} \dots T_{\sigma_N \underbrace{\sigma_{N+1}}_{\equiv \sigma_1}} \\ &= T_N T^N \end{aligned} \quad (5.20)$$

und mit Hilfe der periodischen Randbedingungen zu einer Spur. Die Transfermatrix von (5.19) ist reell und symmetrisch, kann also diagonalisiert werden

$$T \rightarrow \begin{pmatrix} \tau_+ & 0 \\ 0 & \tau_- \end{pmatrix}. \quad (5.21)$$

Die Spur (5.20) ist invariant unter Diagonalisierung, d. h.

$$Z_c = \text{Tr} \begin{pmatrix} \tau_+ & 0 \\ 0 & \tau_- \end{pmatrix}^N = \text{Tr} \begin{pmatrix} \tau_+^N & 0 \\ 0 & \tau_-^N \end{pmatrix} = \tau_+^N + \tau_-^N. \quad (5.22)$$

Die explizite Diagonalisierung von (5.19) ergibt

$$\tau_{\pm} = \exp(\beta J) \left(\cosh \beta b \pm \sqrt{\sinh^2 \beta b + \exp(-4\beta J)} \right). \quad (5.23)$$

Wegen $0 < \tau_- < \tau_+$ dominiert τ_+ den thermodynamischen Limes

$$\begin{aligned} Z_c &= \tau_+^N + \tau_-^N = \tau_+^N \left(1 + \underbrace{\frac{\tau_-^N}{\tau_+^N}}_{\rightarrow 0} \right) \\ &= \tau_+^N \quad \text{für } N \rightarrow \infty \end{aligned} \quad (5.24)$$

Damit ergibt sich für die freie Energie pro Dipol

$$\begin{aligned} f &= \frac{F}{N} = -\frac{1}{N} k_B T \ln Z_c \stackrel{N \rightarrow \infty}{=} -k_B T \ln \tau_+ \\ &= -J - k_B T \ln \left(\cosh \beta b + \sqrt{\sinh^2 \beta b + \exp(-4\beta J)} \right) \end{aligned} \quad (5.25)$$

woraus ähnlich wie in (5.8) das mittlere magnetische Moment durch Ableitung folgt

$$\langle \sigma_i | \sigma_i \rangle = \frac{1}{N} \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_c}{\partial b} = -\frac{\partial f}{\partial b} = \frac{\sinh \beta b}{\sqrt{\sinh^2 \beta b + \exp(-4\beta J)}}. \quad (5.26)$$

Für endliche Temperaturen verhält sich das Modell zunächst ähnlich wie ein Paramagnet. Mit abnehmendem Magnetfeld fällt die Magnetisierung auf Null. ISING verwarf daher das Modell zunächst, da es den erhofften ferromagnetischen Phasenübergang nicht zeigt. Genau genommen zeigt es den Phasenübergang bei $T_c = 0\text{K}$, d. h. der Temperaturnullpunkt entspricht der kritischen Temperatur

$$\begin{aligned} \lim_{b \rightarrow 0^+} \lim_{T \rightarrow 0} \langle \sigma_i | \sigma_i \rangle &= +1 \\ \lim_{b \rightarrow 0^-} \lim_{T \rightarrow 0} \langle \sigma_i | \sigma_i \rangle &= -1. \end{aligned} \quad (5.27)$$

1944 gelang es L. ONSAGER das ISING-Modell analytisch in zwei Dimensionen zu lösen, und zu zeigen, dass der Phasenübergang tatsächlich bei endlichen Temperaturen auftaucht. Dies gilt (aller Evidenz nach) in drei Dimensionen, auch wenn eine analytische Lösung noch nicht gelungen ist. Das 3D ISING-Modell dient bis heute als wichtigstes Testmodell für viele Näherungsverfahren der statistischen Physik und ist nach wie vor Gegenstand aktueller Forschung.

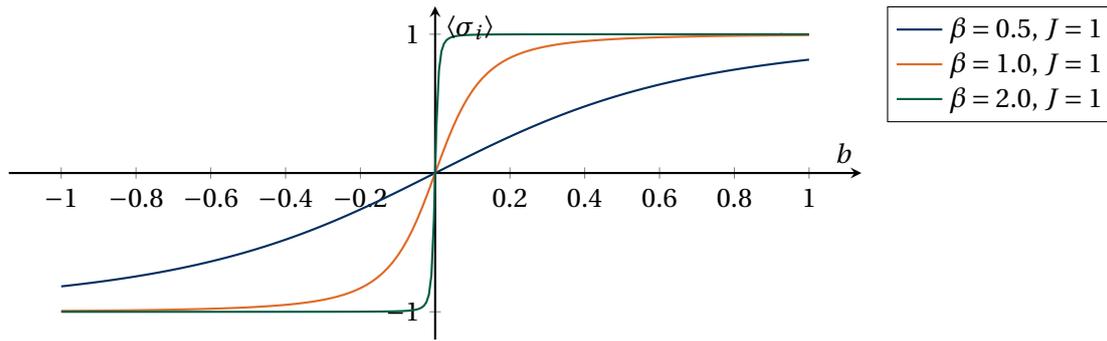


Fig. 10: Der mittlere Spin pro Freiheitsgrad im ISING-Modell als Funktion des äußeren Magnetfeldes b für verschiedene Temperaturen. Mit zunehmender Temperatur wird die Kurve flacher.

5.3 Das Curie-Weiss-Modell

Das CURIE-WEISS-Modell ist eine scheinbar leicht veränderte Form des 1D-ISING-Modells, wobei statt der „Nächste-Nachbar“-Wechselwirkung die Wechselwirkung eines Dipols „im Bad“ aller Dipole berücksichtigt wird. Die HAMILTON-Funktion eines Dipols lautet also:

$$H_i = -J \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \sigma_i \sigma_j - b \sigma_i \quad (5.28)$$

bzw. die ganze HAMILTON-Funktion des CURIE-WEISS-Modells ist

$$H(\{\sigma\}) = -\frac{J}{2N} \sum_{i,j=1}^N \sigma_i \sigma_j - b \sum_{i=1}^N \sigma_i \quad (5.29)$$

wobei der Faktor $\frac{1}{2}$ die wechselseitige Doppelzählung in der Summe entfernt. somit wechselwirkt ein Dipol nicht lediglich lokal sondern instantan mit allen Dipolen des Systems. Die kanonische Zustandssumme lautet

$$Z_c = \sum_{\{\sigma\}} \exp \left(\beta \left(\frac{J}{2N} \sum_{i,j=1}^N \sigma_i \sigma_j + b \sum_{i=1}^N \sigma_i \right) \right) \quad (5.30)$$

$$\text{mit } \sum_{i,j=1}^N \sigma_i \sigma_j = \sum_i \sigma_i \sum_j \sigma_j = \left(\sum_{i=1}^N \sigma_i \right)^2.$$

Der Exponent lässt sich mithilfe der Formel

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\mu \exp(-A\mu^2 + By\mu) = \sqrt{\frac{\pi}{A}} \exp\left(\frac{B^2}{4A} y^2\right) \quad (5.31)$$

in den Dipol-Variablen linearisieren, wenn

$$y = \sum_{i=1}^N \sigma_i, \quad \frac{B^2}{4A} = \frac{\beta J}{2N} \quad (5.32)$$

gewählt wird. Durch Reparametrisierung der Hilfs-Integrationsvariable μ sind verschiedene Wahlen von A und B möglich. Nützlich ist folgende Wahl:

$$B = \beta J, \quad A = \frac{N\beta J}{2}. \quad (5.33)$$

Damit nimmt die Zustandssumme folgende Form an:

$$Z_c = \sqrt{\frac{N\beta J}{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} d\mu \exp\left(-\frac{N\beta J}{2}\mu^2\right) \sum_{\{\sigma\}} \exp\left(\beta(J\mu + b) \sum_{i=1}^N \sigma_i\right). \quad (5.34)$$

Die Dipole sind somit entkoppelt. die Summe über die Konfigurationen lässt sich ausführen:

$$\begin{aligned} \sum_{\{\sigma\}} \exp\left(\beta(J\mu + b) \sum_{i=1}^N \sigma_i\right) &= \sum_{\{\sigma\}} \prod_{i=1}^N \exp(\beta(J\mu + b)\sigma_i) \\ &= \sum_{\sigma_1=\pm 1} \dots \sum_{\sigma_N=\pm 1} \exp(\beta(J\mu + b)\sigma_1) \dots \exp(\beta(J\mu + b)\sigma_N) \\ &= (2 \cosh(\beta(J\mu + b)))^N \\ &= \exp\{N \cdot \ln[2 \cosh(\beta(J\mu + b))]\} \end{aligned} \quad (5.35)$$

$$\Rightarrow Z_c = \sqrt{\frac{N\beta J}{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} d\mu \exp(-\beta N L(\mu, b)) \quad (5.36)$$

mit der *Landau-Funktion*

$$L(\mu, b) = \frac{J}{2}\mu^2 - \frac{1}{\beta} \ln[2 \cosh(\beta(J\mu + b))]. \quad (5.37)$$

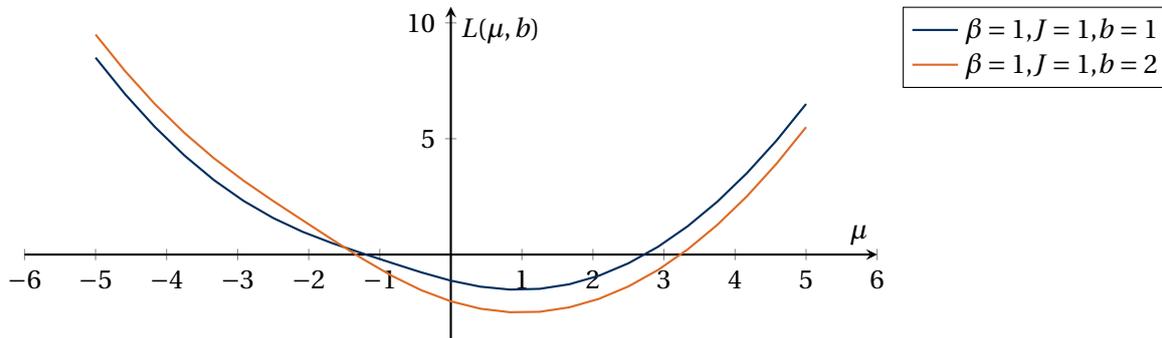


Fig. 11: Die Landau funktion dargestellt als Funktion von μ für $\beta = 1 = J$ und $b = 1, 2$.

Es bleibt noch, das Hilfsintegral über μ auszuführen. Im Limes großer $N \rightarrow \infty$ ist zu erwarten, dass das Integral lediglich Beiträge in der Nähe des Minimums μ_0 der LANDAU-Funktion erhält, d. h. das μ -Integral wird in Sattelpunktsnäherung ausgewertet. Taylor-Entwicklung um μ_0 herum liefert:

$$L(\mu, b) = \underbrace{L(\mu_0, b)}_{=:L_0} + \frac{1}{2} \underbrace{\frac{\partial^2 L(\mu_0, b)}{\partial \mu^2}}_{=:L_2} (\mu - \mu_0)^2 + \dots \quad (5.38)$$

Die Bestimmungsgleichung für das Minimum μ_0 ergibt sich aus

$$\begin{aligned} 0 &\stackrel{!}{=} \frac{\partial L(\mu = \mu_0)}{\partial \mu} = J\mu_0 - J \tanh[\beta(J\mu_0 + b)] \\ &\Rightarrow \mu_0 = \tanh[\beta(J\mu_0 + b)]. \end{aligned} \quad (5.39)$$

Die transzendente Gleichung definiert μ_0 implizit. Für die 2. Ableitung ergibt sich an $\mu = \mu_0$ unter Verwendung von (5.39)

$$L_2 = \frac{\partial^2 L(\mu = \mu_0, b)}{\partial \mu^2} = J[1 - \beta J(1 - \mu_0^2)]. \quad (5.40)$$

Die Zustandssumme (5.36) in Sattelpunktsnäherung lautet somit

$$\begin{aligned} Z_c &= \sqrt{\frac{N\beta J}{2\pi}} \exp(-\beta N L_0) \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\beta N L_2 \frac{(\mu - \mu_0)^2}{2}\right) \\ &= \sqrt{\frac{J}{L_2}} \exp(-\beta N L_0). \end{aligned} \quad (5.41)$$

Im Limes $N \rightarrow \infty$ trägt nur der Exponent relevant zur freien Energie pro Freiheitsgrad bei:

$$f = \lim_{N \rightarrow \infty} -\frac{k_B T \ln Z_c}{N} = L_0 = L(\mu_0, b). \quad (5.42)$$

Analog zu (5.26) lässt sich das mittlere magnetische Moment pro Freiheitsgrad berechnen

$$\begin{aligned} \langle \sigma_i | \sigma_i \rangle \equiv m(\beta, b) &= -\frac{\partial f}{\partial b} = -\frac{\partial L(\mu_0, b)}{\partial b} \stackrel{(5.37)}{=} \tanh[\beta(J\mu_0 + b)] \\ &\stackrel{(5.39)}{=} \mu_0 \end{aligned} \quad (5.43)$$

was genau dem Minimum der LANDAU-Funktion entspricht. Die LANDAU-Funktion kann somit als „Potential“ für die mittlere Magnetisierung pro Freiheitsgrad verstanden werden. Die magnetische Suszeptibilität ergibt sich als Ableitung nach b

$$\chi_m = \frac{\partial m}{\partial b} = \frac{\partial \mu_0}{\partial b} = \frac{\beta(1 - m^2)}{1 - (1 - m^2)\beta J} \quad (5.44)$$

wobei (5.43) mehrfach zu verwenden ist. Werden diese Resultate nun im Grenzfall kleiner Magnetfelder betrachtet, $b \rightarrow 0^+$

$$\stackrel{(5.43)}{\Rightarrow} \mu_0 = \tanh(\beta J \mu_0). \quad (5.45)$$

Die Größe βJ beschreibt das Verhältnis von Wechselwirkungsenergie J zu thermischer Energie. Bei hohen Temperaturen $k_B T > J$ hat (5.45) lediglich die Lösung

$$\mu_0 = 0 \quad \text{für } k_B T > J. \quad (5.46)$$

Die Suszeptibilität wird somit $\mu_0 = m = 0$

$$\chi_m = \frac{\beta}{1 - \beta J} \quad \text{für } k_B T > J. \quad (5.47)$$

Sie divergiert für $k_B T \rightarrow J$. Diese „kritische“ Temperatur

$$T_c = \frac{J}{k_B} \quad (5.48)$$

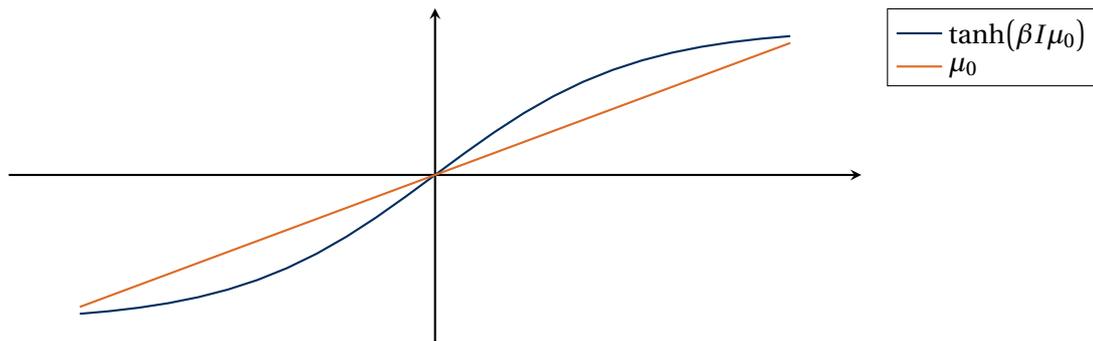


Fig. 12: Grafische Lösung von Gleichung 5.43. Für kleine Temperaturen (großes β) existiert nur eine Lösung bei $\mu_0 = 0$.

heißt auch *Curie-Temperatur*. Oberhalb von $T > T_c$ zeigt das System keine Magnetisierung für $b \rightarrow 0^+$. Für $T < T_c$, d. h. $k_B T < J$ hat (5.45) insgesamt drei Lösungen. $\mu_0 = 0$ ist zwar nach wie vor Lösung von (5.45), jedoch gilt nach (5.40) dann

$$L_2 = \left. \frac{\partial^2 L(\mu = \mu_0)}{\partial \mu} \right|_{\mu_0=0} = J(1 - \beta J(1 - \mu_0^2)) \Big|_{\mu_0=0} = J(1 - \underbrace{\beta J}_{>1}) < 0, \quad (5.49)$$

sodass $\mu_0 = 0$ kein Minimum der freien Energie mehr ist. Ein solches Minimum benötigt also $\mu_0^2 > 0$. Nahe, aber unterhalb der CURIE-Temperatur kann (5.45) näherungsweise gelöst werden. Dazu wird der tanh entwickelt.

$$\begin{aligned} \mu_0^2 &\approx \mu_0 \frac{T_c}{T} - \frac{\mu_0^3}{J} \left(\frac{T}{T_c} \right)^3 \\ \Rightarrow \mu_0^2 = m^2 &\approx 3 \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right). \end{aligned} \quad (5.50)$$

Für tiefe Temperaturen $\beta J \rightarrow \infty$ wird (5.45) erwartungsgemäß durch

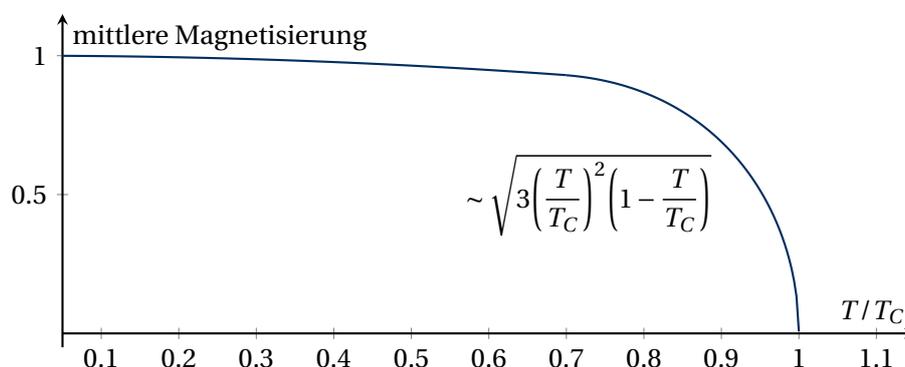


Fig. 13: Mittlere Magnetisierung pro Spin im Curie-Weiss-Modell bei verschwindendem Magnetfeld als Funktion der Temperatur.

$$\mu_0^2 = m^2 \rightarrow 1 \quad (5.51)$$

gelöst. Für $T < T_c$ lässt sich eine endliche Magnetisierung finden auch für verschwindendes Magnetfeld. Dies charakterisiert einen Ferromagneten. Mit zunehmender Temperatur wird die Magnetisierung kleiner und fällt mit $T \rightarrow T_c$ „senkrecht“ auf Null ab. Oberhalb von $T > T_c$ verhält sich das System paramagnetisch. Das CURIE-WEISS-Modell beschreibt somit einen Phasenübergang zwischen einer ferromagnetischen und einer paramagnetischen Phase.

Nahe $T \leq T_c$ lässt sich auch die Suszeptibilität berechnen

$$\chi_m \stackrel{(5.44)}{\approx} \stackrel{(5.50)}{=} \frac{1}{2k_B T_c} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{-1}. \quad (5.52)$$

Diese divergiert nahe $T \sim T_c$, d.h. kleine Änderungen des äußeren Magnetfelds können große Änderungen der Magnetisierung bewirken.

6 Quantenstatistik

Die Natur der mikroskopischen Bausteine ist nicht klassisch-mechanisch sondern quantenmechanisch. Entsprechend muss auf fundamentalen Niveau auch die Statistische Physik quantenmechanisch formuliert werden. Für den Formalismus bedeutet dies, dass anstelle des Phasenraumes Γ ein geeigneter Hilbert-Raum tritt, der quantenmechanische Vielteilchensysteme beschreiben kann. Ebenso muss anstelle des klassischen Phasenraummaßes $d\Gamma$ eine geeignete Operation treten, die es ermöglicht, über den quantenmechanischen Zustandsraum zu summieren. Tatsächlich lässt sich der bisherige Formalismus trotz dieser wesentlichen Unterschiede vergleichsweise leicht auf die Quantenmechanik verallgemeinern. An verschiedenen Stellen wurde dies zuvor auch schon getan (vgl. Mikrokanonische Zustandssumme des idealen Gases, Paramagnet). Der Einfachheit halber sei im Folgenden angenommen, dass die mikroskopischen quantenmechanischen Zustände diskret seien. Verallgemeinerungen auf kontinuierliche Spektren sind wie üblich direkt möglich.

6.1 Der Dichteoperator

Eine direkte Verallgemeinerung der klassischen auf die Quantenstatistik gelingt vergleichsweise einfach, wenn an die Stelle der Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho(q, p)$, vgl. Seite 63 der quantenmechanische Dichteoperator gesetzt wird.

Sei \mathcal{H} der Hilbertraum der quantenmechanischen Zustände des Systems, und sei $\{|k\rangle\}$ eine orthonormierte Basis (z. B. Eigenbasis eines selbstadjungierten Operators). Durch

$$\hat{P}_k = |k\rangle \langle k| \quad (6.1)$$

wird ein Projektor auf den Unterraum definiert, der von $|k\rangle$ als Basisvektor aufgespannt ist. Ein beliebiger Zustand $|\psi\rangle$ kann auf diese Weise auf den Unterraum projiziert werden:

$$\hat{P}_k |\psi\rangle = \langle k | \psi \rangle |k\rangle, \quad (6.2)$$

wobei $\langle k | \psi \rangle$ der Wahrscheinlichkeitsamplitude, und $|\langle k | \psi \rangle|^2$ der Wahrscheinlichkeit entspricht, den Zustand $|\psi\rangle$ bei einer Messung im Basiszustand $|k\rangle$ zu finden. Konzeptionell ist es wichtig, diese der Quantenmechanik inhärente Wahrscheinlichkeitsinterpretation zu unterscheiden von den bisher in dieser Vorlesung diskutierten Wahrscheinlichkeiten. Während die quantenmechanischen Wahrscheinlichkeiten in gewisser Weise zum Wesen der Quantenmechanik gehören und den Eingriff der Messapparatur in den quantenmechanischen Zustand parametrisieren, beschreiben die statistischen Wahrscheinlichkeiten lediglich das Unwissen über die Details des Mikrozustands. Letzteres Unwissen könnte im Prinzip beseitigt werden, das Unwissen über den Ausgang einer quantenmechanischen Messung jedoch im Allgemeinen nicht.

Mit Hilfe der Projektoren \hat{P}_k lässt sich nun ein Operator konstruieren, der die Information enthält, mit welcher Wahrscheinlichkeit p_k der Zustand $|k\rangle$ besetzt ist:

$$\hat{\rho} = \sum_k p_k |k\rangle \langle k|, \text{ wobei } p_k \geq 0, \text{ und } \sum_k p_k = 1. \quad (6.3)$$

Dies ist der Dichtoperator. Wie zuvor parametrisiert p_k das Unwissen über die Details des Mikrozustands. Würde der Mikrozustand im Detail vermessen werden, wäre ein $p_k = 1$ und

alle anderen $p_k = 0$. In diesem Fall beschreibe $\hat{\rho}$ einen *reinen* Zustand. Im Allgemeinen jedoch wird von (6.3) als einen *gemischten* Zustand gesprochen.

Wegen der Orthonormalität der Basis gilt für die Projektoren

$$\hat{P}_j \hat{P}_k = \delta_{jk} \hat{P}_k, \quad \sum_k \hat{P}_k = \mathbb{1}. \quad (6.4)$$

Der Mittelwert einer Observable A in der klassischen Statistik lässt sich mit Hilfe der Wahrscheinlichkeitsdichte ρ schreiben als, vgl. (4.66)

$$\langle A \rangle = \int_{\Gamma} A(q, p) \rho(q, p) d\Gamma. \quad (6.5)$$

Für diskrete Zustände reduziert sich auch die klassische Statistik auf

$$\langle A \rangle = \sum_i A_i p_i \quad (6.6)$$

mit den Wahrscheinlichkeiten p_i dafür, den Messwert A_i zu finden. Gleichung (6.6) lässt sich quantenmechanisch auch mit Hilfe des Dichtoperators schreiben:

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \sum_i A_i p_i = \sum_i A_i p_i \langle i|i \rangle \\ &= \sum_i A_i p_i \langle i|\mathbb{1}|i \rangle \\ &\stackrel{(6.4)}{=} \sum_i A_i p_i \left\langle i \left| \left(\sum_k |k\rangle \langle k| \right) |i \right\rangle \right\rangle \\ &= \sum_i A_i \left\langle i \left| \left(\sum_k p_k |k\rangle \langle k| \right) |i \right\rangle \right\rangle \\ &= \sum_i A_i \langle i|\hat{\rho}|i \rangle, \end{aligned} \quad (6.7)$$

wobei $p_i \langle i|k \rangle = p_i \delta_{ik} = p_k \delta_{ik} = p_k \langle i|k \rangle$ verwendet wurde. Da die Wahl der Basis beliebig war, lässt sich auch z. B. die Eigenbasis verwenden, die den einer physikalischen Observable A zugehörigem Operator \hat{A} mit Eigenwerten A_i diagonalisiert. Gleichung (6.7) wird dann zu

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_i A_i \langle i|\hat{\rho}|i \rangle = \sum_i \langle i|\hat{A}\hat{\rho}|i \rangle = \text{Tr}(\hat{A}\hat{\rho}) \quad (6.8)$$

D. h. das Ensemblemittel einer Observable A lässt sich in der Quantenstatistik mit Hilfe des Dichteoperators und der Spurbildung bestimmen. Gleichung (6.8) tritt somit an die Stelle von (6.5) der klassischen Statistik. Damit lassen sich bereits die Zustandssummen der Quantenstatistik für das mikrokanonische und das kanonische Ensemble bestimmen.

Für das mikrokanonische Ensemble wird das Grundpostulat der statistischen Physik verwendet, dass allen zugänglichen Mikrozuständen die gleiche Wahrscheinlichkeit zuspricht. Bei vorgegebener innerer Energie U müssen im mikrokanonischen Dichtoperator nur diejenigen Zustände k berücksichtigt werden, deren Energie der inneren Energie entspricht, bzw. die in einer Energieschale δU um U herum liegen:

$$\hat{\rho}_{mc} \sim \sum_{\{k|E_k \in [U, U+\delta U]\}} \hat{P}_k =: \hat{\delta}_{\delta U}(\hat{H} - U), \quad (6.9)$$

wobei in Analogie zur klassischen Statistik einen $\hat{\delta}_{\delta U}$ Operator eingeführt wurde, der auf die Energieschale projiziert.

Die *Mikrokanonische Zustandssumme* folgt nun durch Spurbildung:

$$\Omega(U) = \text{Tr} [\hat{\delta}_{\delta U} (\hat{H} - U)] \quad (6.10)$$

$$\begin{aligned} &= \sum_j \langle j | \left(\sum_{\{k|E_k \in [U, U+\delta U]\}} \hat{P}_k \right) | j \rangle \\ &= \sum_{\{k|E_k \in [U, U+\delta U]\}} \dim \hat{P}_k, \end{aligned} \quad (6.11)$$

wobei $\dim \hat{P}_k$ die Dimension des Unterraumes mit Energieeigenwert E_k beschreibt. Im Falle von Entartung können mehrere unterschiedliche Zustände den Energieeigenwert E_k haben. $\dim \hat{P}_k$ zählt dann den Entartungsgrad des Eigenwertes E_k .

Der *mikroskopische Dichteoperator* lautet dann

$$\hat{\rho}_{mc} = \frac{1}{\Omega(U)} \sum_{[k|E_k \in [U, U+\delta U]]} \hat{P}_k = \frac{1}{\Omega} \hat{\delta}_{\delta U} (\hat{H} - U). \quad (6.12)$$

Es folgt unmittelbar für den *kanonischen Dichteoperator* und die *kanonische Zustandssumme*

$$\hat{\rho}_c = \frac{1}{Z_c} e^{-\beta \hat{H}}, \quad Z_c = \text{Tr} [e^{-\beta \hat{H}}]. \quad (6.13)$$

Hier tritt der HAMILTON-Operator \hat{H} an die Stelle der HAMILTON-Funktion in der BOLTZMANN-Verteilung.

6.2 Besetzungszahldarstellung

Für das quantenstatistische großkanonische Ensemble wird noch weiteres Werkzeug benötigt. An die Stelle der Teilchenzahl N als klassische Observable muss ein Teilchenzahl-Operator \hat{N} treten. Allerdings können Zustände mit unterschiedlicher Teilchenzahl nicht zum selben Hilbertraum gehören (offensichtlich gehören 1-Teilchen-Wellenfunktionen $\Psi(x)$ nicht zum selben Funktionenraum, wie 2-Teilchen-Wellenfunktionen $\Psi(x_1, x_2)$). Sei also \mathcal{H}_N zunächst der Hilbertraum eines N -Teilchen-Systems. Als Zustandsraum für ein großkanonisches Ensemble wird der *Fock-Raum* als direkte Summe aller möglichen N -Teilchen-Hilberträume definiert

$$\mathcal{F} = \bigoplus_{N=0}^{\infty} \mathcal{H}_N. \quad (6.14)$$

Sei $|\psi_n\rangle$ nun ein beliebiger Zustand aus dem n -Teilchen-Hilbertraum, so wird der Teilchen-Zahl-Operator \hat{N} durch die Eigenschaft definiert, dass er durch jeden beliebigen Zustand $|\psi_n\rangle$ diagonalisiert wird, mit Eigenwert n ,

$$\hat{N} |\psi_n\rangle = n |\psi_n\rangle. \quad (6.15)$$

D. h. \hat{N} ist in jedem n -Teilchen-Unterraum des Fock-Raumes proportional zur Identität mit Proportionalitätsfaktor n . Per Konstruktion ist der Teilchenoperator also nach unten durch

den Eigenwert $n = 0$ beschränkt und hat ansonsten nur ganzzahlige Eigenwerte. Er besitzt daher die gleichen Eigenschaften wie der Besetzungszahloperator des quantenmechanischen harmonischen Oszillators. Es lässt sich daher vermuten, dass sich der Teilchenzahloperator mit Hilfe von Leiteroperatoren \hat{a} und \hat{a}^\dagger realisieren lässt mit den Eigenschaften

$$\hat{N} = \hat{a}^\dagger \hat{a} \quad \left[\hat{a}, \hat{a}^\dagger \right] = \mathbb{1}$$

⇒

$$\left[\hat{N}, \hat{a} \right] = -\hat{a} \quad \left[\hat{N}, \hat{a}^\dagger \right] = \hat{a}^\dagger \quad (6.16)$$

Analog zu den Überlegungen zum quantenmechanischen harmonischen Oszillator folgt aus dieser Algebra, dass es einen Zustand geben muss, der von \hat{a} annihilert wird:

$$\hat{a} |0\rangle = 0. \quad (6.17)$$

Dies ist wegen $\hat{N} |0\rangle = 0 = 0 |0\rangle$ offensichtlich der „Null“-Teilchen-Zustand, also das Vakuum. Ebenso folgt aus (6.16), dass $\hat{a}^\dagger |0\rangle$ ein Eigenzustand des Teilchenzahloperators mit Teilchenzahl $n = 1$ sein muss. Zur Erinnerung:

$$\hat{N} \left(\hat{a}^\dagger |0\rangle \right) = \hat{a}^\dagger \underbrace{\hat{a} \hat{a}^\dagger}_{=\hat{a}^\dagger \hat{a} + 1} |0\rangle = \hat{a}^\dagger \hat{a}^\dagger \underbrace{\hat{a} |0\rangle}_{=0} + \hat{a}^\dagger |0\rangle = 1 \cdot \left(\hat{a}^\dagger |0\rangle \right). \quad (6.18)$$

Also muss $\hat{a}^\dagger |0\rangle$ ein Element des 1-Teilchen-Hilbertraumes \mathcal{H}_1 sein. Dieser allerdings ist i.A. ein hochdimensionaler Vektorraum, der durch eine Basis $\{|k\rangle\}$ aufgespannt wird. Entsprechend genügt es nicht, lediglich einen Satz von Leiteroperatoren \hat{a} und \hat{a}^\dagger einzuführen, sondern jeweils einen Satz für jeden möglichen 1-Teilchen-Zustand: $\hat{a}_k, \hat{a}_k^\dagger$ mit $\left[\hat{a}_k, \hat{a}_k^\dagger \right] = 1$ aber $\left[\hat{a}_k, \hat{a}_{k'}^\dagger \right] = 0$ für $k \neq k'$, also

$$\left[\hat{a}_k, \hat{a}_{k'}^\dagger \right] = \delta_{kk'}. \quad (6.19)$$

Entsprechend zählt der Operator $\hat{N}_k = \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k$, wie viele Teilchen jeweils den 1-Teilchen-Zustand $|k\rangle$ angenommen haben. Der Gesamtteilchenzahloperator ist dann

$$\hat{N} = \sum_k \hat{N}_k. \quad (6.20)$$

Eine mehrfache Anwendung des Operators \hat{a}_k^\dagger oder verschiedener $\hat{a}_k^\dagger, \hat{a}_{k'}^\dagger$ auf das Vakuum $|0\rangle$ erzeugt offensichtlich Mehr-Teilchen-Zustände, wie sich leicht analog zu (6.18) nachrechnen lässt. Diese Zustände sind entsprechend Vektoren im N -Teilchen-Hilbertraum \mathcal{H}_N . Eine natürliche Basis für \mathcal{H}_N ist durch das Tensorprodukt der 1-Teilchen-Basen $\{|k\rangle\}$ gegeben:

$$\left\{ |k\rangle \otimes |k'\rangle \otimes \dots \otimes |k^{(N)}\rangle \right\}. \quad (6.21)$$

CAVE: In diesem Abschnitt bezeichnet $\{|k\rangle\}$ explizit eine 1-Teilchen-Basis, im vorhergehenden Abschnitt zum Dichteoperator $\hat{\rho} = \sum_k p_k |k\rangle \langle k|$ war mit $\{|k\rangle\}$ allerdings eine Basis des N -Teilchen-Raumes gemeint!

Es empfiehlt sich, eine Besetzungszahldarstellung einzuführen, bei der die Zustände lediglich durch die Zahl der Teilchen im Zustand $k = 1, 2, 3, \dots$ benannt werden:

$$|n_1, n_2, \dots\rangle := \underbrace{|1\rangle \otimes |1\rangle \otimes \dots \otimes |1\rangle}_{n_1} \otimes \underbrace{|2\rangle \otimes |2\rangle \otimes \dots \otimes |2\rangle}_{n_2} \otimes \dots \quad (6.22)$$

Es gilt offensichtlich

$$\hat{N}|n_1, n_2, \dots\rangle = (n_1 + n_2 + \dots)|n_1, n_2, \dots\rangle. \quad (6.23)$$

Es ist wichtig, sich trotz aller Analogie zum harmonischen Oszillator den Unterschied in der Bedeutung der Leiteroperatoralgebra deutlich zu machen: Beim quantenmechanischen harmonischen Oszillator erzeugt a^\dagger eine höhere Anregung eines 1-Teilchen-Systems im harmonischen Potential. Der Zustand $|n\rangle \sim (a^\dagger)^n |0\rangle$ ist immer noch ein Zustand nur eines Teilchens mit einer bestimmten Energie $E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$.

Hier in der Quantenstatistik erzeugt a_k^\dagger jedoch nicht eine Anregung sondern ein Teilchen und $(a_k^\dagger)^n |0\rangle$ entspricht einem n -Teilchen-Zustand. Über die Details der Energien, in denen diese Teilchen erzeugt werden, wurde noch nicht näher gesprochen. Diese werden implizit mit dem Index k durchgezählt. Für ein N -Teilchen-Ensemble von vielen harmonischen Oszillatoren würde k also z. B. die Energie-Niveaus der einzelnen Oszillatoren bezeichnen.

An dieser Stelle nochmal einen Schritt zurück: In (6.16) wurden die Leiteroperatoren mit der Kommutatorrelation $[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1$ eingeführt, weil in Analogie zum harmonischen Oszillator bekannt war, dass $\hat{N} = \hat{a}^\dagger \hat{a}$ dann automatisch die richtigen Eigenschaften eines Teilchenzahloperators haben wird. Ist dies die einzige Möglichkeit?

An dieser Stelle wird zunächst auf die Erfahrungstatsache zurückgegriffen, dass in der Quantenphysik identische Teilchen nicht unterscheidbar sind.

Das muss auch im Formalismus berücksichtigt werden. Dazu wird eine Ortsraumwellenfunktion eines N -Teilchen-Systems betrachtet:

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N).$$

Ununterscheidbarkeit bedeutet z. B., dass Erwartungswerte von physikalischen Observablen bezüglich der Wellenfunktionen

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) \quad \text{und} \quad \Psi(x_2, x_1, \dots, x_N)$$

jeweils die gleichen Werte annehmen müssen (ebenso wie für alle anderen Vertauschungen). Dazu wird der Austauschoperator A_{jk} eingeführt:

$$\begin{aligned} A_{jk}\Psi(x_1, x_2, \dots, x_j, \dots, x_n, \dots, x_N) \\ = \Psi(x_1, x_2, \dots, x_n, \dots, x_j, \dots, x_N). \end{aligned} \quad (6.24)$$

Ein zweifacher Austausch führt offensichtlich zur gleichen Wellenfunktion zurück:

$$\begin{aligned} A_{jk}^2 \Psi(x_1, x_2, \dots, x_j, \dots, x_n, \dots, x_N) \\ = \Psi(x_1, x_2, \dots, x_j, \dots, x_n, \dots, x_N). \end{aligned} \quad (6.25)$$

Jede N -Teilchen-Wellenfunktion ist also Eigenfunktion zu A_{jk}^2 mit Eigenwert 1. Dies bedeutet, dass A_{jk} nur die Eigenwerte $+1$ oder -1 haben kann. Identische quantenmechanische

Teilchen zerfallen also in zwei Klassen: Diejenigen, deren Wellenfunktion *symmetrisch* unter Teilchenaustausch sind, z. B. $\Psi(x_1, x_2) = \Psi(x_2, x_1)$, heißen *Bosonen*, diejenigen, deren Wellenfunktion *antisymmetrisch* unter Teilchenaustausch sind, z. B. $\Psi(x_1, x_2) = -\Psi(x_2, x_1)$, heißen Fermionen. Die N -Teilchen-Zustände, die mit Operatoren \hat{a}_k^\dagger erzeugt werden können, die die harmonische-Oszillator-Algebra erfüllen $[\hat{a}_k, \hat{a}_{k'}^\dagger] = \delta_{kk'}$, vgl. (6.16) oder (6.19), sind offensichtlich bosonisch, da zwei Erzeuger $\hat{a}_k^\dagger, \hat{a}_{k'}^\dagger$ jeweils miteinander vertauschen:

$$\hat{a}_k^\dagger \hat{a}_{k'}^\dagger |0\rangle = \hat{a}_{k'}^\dagger \hat{a}_k^\dagger |0\rangle. \quad (\text{bosonisch}) \quad (6.26)$$

Fermionische Zustände lassen sich folglich nicht mit Hilfe der Algebra (6.19) darstellen. Mit Blick auf (6.26) ist jedoch klar welche Eigenschaften \hat{a}_k^\dagger haben müsste, um fermionische Zustände zu erzeugen:

$$\hat{a}_k^\dagger \hat{a}_{k'}^\dagger |0\rangle = -\hat{a}_{k'}^\dagger \hat{a}_k^\dagger |0\rangle. \quad (\text{fermionisch}) \quad (6.27)$$

Es werden also anti-kommutierende Leiteroperatoren benötigt. Es zeigt sich, dass alle wichtigen Eigenschaften in Verbindung mit dem Teilchenzahloperator bestehen bleiben, wenn gemäß (6.27) für fermionische Leiteroperatoren postuliert wird:

$$\{\hat{a}_k, \hat{a}_{k'}^\dagger\} = \hat{a}_k \hat{a}_{k'}^\dagger + \hat{a}_{k'}^\dagger \hat{a}_k = \delta_{kk'}$$

und

$$\{\hat{a}_k, \hat{a}_{k'}\} = 0 = \{\hat{a}_k^\dagger, \hat{a}_{k'}^\dagger\}. \quad (6.28)$$

Weiterhin gilt

$$\hat{N}_k = \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k, \quad \hat{N} = \sum_k \hat{N}_k \quad (6.29)$$

und

$$[\hat{N}_k, \hat{a}_k] = -\hat{a}_k, \quad [\hat{N}_k, \hat{a}_k^\dagger] = \hat{a}_k^\dagger \quad (6.30)$$

Insbesondere (6.30) zeigt, dass \hat{a} und \hat{a}^\dagger ihre Bedeutung als „Teilchenvernichter“ und „-erzeuger“ auch für Fermionen beibehalten. Ein wesentlicher Unterschied zeigt sich jedoch für

$$\begin{aligned} \hat{N}_k^2 |n_k\rangle &= (\hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k) (\hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k) |n_k\rangle \\ &= \hat{a}_k^\dagger \cdot \underbrace{\hat{a}_k \hat{a}_k^\dagger}_{*1} \cdot \hat{a}_k |n_k\rangle \\ &= (\hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k - \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k^\dagger \underbrace{\hat{a}_k \hat{a}_k}_{*2}) |n_k\rangle \\ &= \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k |n_k\rangle \\ &= \hat{N}_k |n_k\rangle \end{aligned} \quad (6.31)$$

wegen

$$*1 = \underbrace{\{\hat{a}_k, \hat{a}_k^\dagger\}}_1 - \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k \quad \text{und} \quad *2 = \frac{1}{2} \{\hat{a}_k, \hat{a}_k\} = 0,$$

d. h. \hat{N}_k kann für gegebenes k nur die Eigenwerte 0 oder 1 haben. In fermionischen Ensembles kann ein Quantenzustand also nur einmal oder genau ein mal besetzt sein. Dies ist das in der Natur beobachtete *Pauliprinzip*, das Bosonen und Fermionen wesentlich voneinander unterscheidet.

Damit sind nun für sowohl Bosonen als auch Fermionen mit einem Teilchenzahloperator ausgestattet, mit dem nun der großkanonischen Dichteoperator und die Zustandssumme definiert werden kann:

$$\hat{\rho}_{gc} = \frac{1}{Z_{gc}} e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} \quad Z_{gc} = \text{Tr} \left(e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} \right). \quad (6.32)$$

Der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt, dass die Besetzungszahldarstellung der Fockraum-Basisvektoren (6.22) mit der vom harmonischen Oszillator bekannten Normierung sowohl für Bosonen als auch für Fermionen gelingt:

$$|n_1, n_2, \dots, n_s\rangle = \prod_{k=1}^s \frac{(\hat{a}_k^\dagger)^{n_k}}{\sqrt{n_k!}} |0\rangle, \quad (6.33)$$

wobei s die Dimension der 1-Teilchen-Räume entspricht und auch ∞ sein kann (bzw. in der Regel ist).

6.3 Ideale Quantengase

Für ideale Quantengase, d. h. wechselwirkungsfreie Teilchen, lässt sich die großkanonische Zustandssumme exakt berechnen. Es wird dafür angenommen, dass die 1-Teilchen-Basis $\{|k\rangle\}$ den 1-Teilchen-HAMILTON-Operator diagonalisiert:

$$\hat{H}_1 |k\rangle = \varepsilon_k |k\rangle. \quad (6.34)$$

Die genaue Form von \hat{H}_1 und das Energiespektrum ε_k ist dabei zunächst unerheblich. Für ein ideales Gas, bei dem jedes Teilchen die Energie ε_k gemäß seines Zustandes $|k\rangle$ beträgt, lautet also der gesamte HAMILTON-Operator

$$\hat{H} = \sum_k \varepsilon_k \hat{N}_k = \sum_k \varepsilon_k \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k. \quad (6.35)$$

Der HAMILTON-Operator wird durch Fock-Raum-Basiszustände diagonalisiert:

$$\begin{aligned} \hat{H} |n_1, n_2, \dots\rangle &= \sum_k \varepsilon_k \hat{N}_k |n_1, n_2, \dots\rangle \\ &= \sum_k \varepsilon_k n_k |n_1, n_2, \dots\rangle. \end{aligned} \quad (6.36)$$

Die Eigenwerte entsprechen der Summe der 1-Teilchen-Energien gewichtet mit der Zahl der Teilchen pro Zustand. Damit wird die großkanonische Zustandssumme direkt berechenbar:

$$\begin{aligned}
Z_{gc} &= \text{Tr} \exp \left[-\beta \sum_k (\varepsilon_k - \mu) \hat{N}_k \right] \\
&= \sum_{\{n\}} \langle n_1, n_2, \dots | \exp \left[-\beta \sum_k (\varepsilon_k - \mu) \hat{N}_k \right] | n_1, n_2, \dots \rangle \\
&= \sum_{\{n\}} \langle n_1, n_2, \dots | \exp \left[-\beta \sum_k (\varepsilon_k - \mu) n_k \right] | n_1, n_2, \dots \rangle \\
&= \sum_{\{n\}} \exp \left[-\beta \sum_k (\varepsilon_k - \mu) n_k \right] \\
&= \sum_{\{n\}} \prod_k \exp [-\beta (\varepsilon_k - \mu) n_k], \tag{6.37}
\end{aligned}$$

wobei $\{n\}$ die Menge aller möglichen Besetzungszahlen aller Zustände bedeutet. Explizit lautet dies

$$\begin{aligned}
Z_{gc} &= \sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots \sum_{n_s} \prod_k \exp [-\beta (\varepsilon_k - \mu) n_k] \\
&= \sum_{n_1} \exp [-\beta (\varepsilon_1 - \mu) n_1] \dots \sum_{n_s} \exp [-\beta (\varepsilon_s - \mu) n_s] \\
&= \prod_k \sum_{n_k} \exp [-\beta (\varepsilon_k - \mu) n_k] \tag{6.38}
\end{aligned}$$

Bis hierhin spielte es keine Rolle, ob ein Ensemble von fermionischen oder bosonischen Teilchen betrachtet wird. Der Unterschied zwischen beiden Fällen liegt in der Wertemenge der Besetzungszahlen n_k : Für Bosonen muss über alle $n_k = 0, 1, \dots, \infty$ summiert werden, d. h. Gleichung (6.38) entspricht einem Produkt von geometrischen Reihen. Dies ergibt die großkanonische Zustandssumme des idealen *Bose-Einstein-Gases*

$$Z_{gc}^{BE} = \prod_k (1 - \exp [-\beta (\varepsilon_k - \mu)])^{-1} \tag{6.39}$$

Für Fermionen kann n_k nur die Werte 0 und 1 annehmen. Es ergibt sich also die Zustandssumme des idealen *Fermi-Dirac-Gases*

$$Z_{gc}^{FD} = \prod_k (1 + \exp [-\beta (\varepsilon_k - \mu)]) \tag{6.40}$$

Entsprechend folgt für das großkanonische Potential idealer Quantengase

$$\begin{aligned}
J_{BE,FD} &= -k_B T \ln Z_{gc}^{BE,FD} \\
&= \pm k_B T \sum_k \ln (1 \mp \exp [-\beta (\varepsilon_k - \mu)]). \tag{6.41}
\end{aligned}$$

Alle thermodynamischen Eigenschaften idealer Quantengase lassen sich nun daraus ableiten. Alle weiteren 1-Teilchen-Eigenschaften (relativistische, nicht-relativistische, massive Teilchen etc.) werden durch ε_k parametrisiert.

Im Folgenden werden noch einige allgemeine Eigenschaften betrachtet. Aus der Definition des großkanonischen Dichte-Operators folgt

$$\begin{aligned} \text{Tr } \hat{\rho}_{gc} = 1 &= \text{Tr} \left(\frac{1}{Z_{gc}} \exp \left[-\beta \sum_k (\varepsilon_k - \mu) \hat{N}_k \right] \right) \\ &\stackrel{(6.41)}{=} \text{Tr} \left(\exp[\beta J] \cdot \exp \left[-\beta \sum_k (\varepsilon_k - \mu) \hat{N}_k \right] \right). \end{aligned} \quad (6.42)$$

Entsprechend muss die Ableitung nach jedem Parameter verschwinden. Insbesondere für die Ableitung nach einem Energieeigenwert ε_l folgt:

$$0 = \frac{\partial \text{Tr } \hat{\rho}_{gc}}{\partial \varepsilon_l} = \beta \text{Tr} \left[\hat{\rho}_{gc} \left(\frac{\partial J}{\partial \varepsilon_l} - \hat{N}_l \right) \right]. \quad (6.43)$$

Daraus folgt die mittlere Besetzungszahl des l -ten Zustandes

$$\begin{aligned} \langle \hat{N}_l \rangle &\equiv \text{Tr} [\hat{\rho}_{gc} \hat{N}_l] = \text{Tr} \left[\hat{\rho}_{gc} \frac{\partial J}{\partial \varepsilon_l} \right] = \frac{\partial J}{\partial \varepsilon_l} \underbrace{\text{Tr} [\hat{\rho}_{gc}]}_{=1} \\ &\stackrel{(6.41)}{=} \frac{1}{\exp(\beta(\varepsilon_l - \mu)) \mp 1} \end{aligned} \quad (6.44)$$

mit dem oberen Vorzeichen für BOSE-EINSTEIN und dem unteren für FERMI-DIRAC-Gase. Für große 1-Teilchen-Energien bezogen auf die thermische Energie nähern sich die Beset-

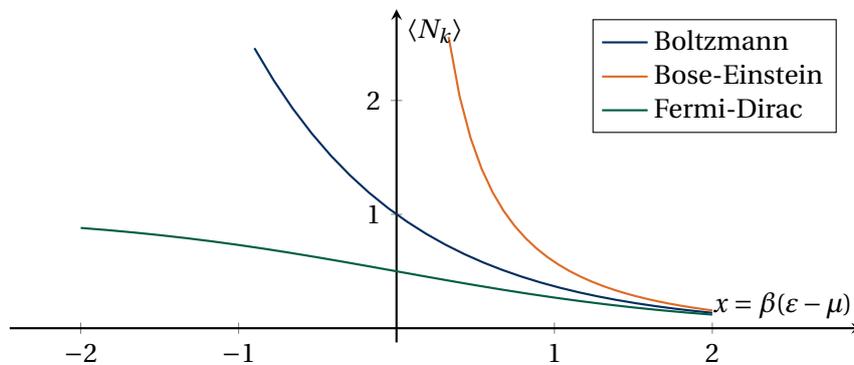


Fig. 14: Die mittlere Besetzungszahl $\langle N_k \rangle$ für ideal Bose-Einstein-, Fermi-Dirac- und klassische Gase als Funktion von $\beta(\varepsilon - \mu)$. Für kleine Temperaturen bzw. hohe Energiezustände $x \gg 1$ nähern sich die Kurven an.

zungszahlen beider Quantengase dem klassischen Ergebnis (Boltzmann-Faktor) an. Für kleine Argumente gibt es deutliche Abweichungen.

Da die mittlere Besetzungszahl nicht negativ sein kann, muss für Bosonen immer gelten: $\varepsilon_l > \mu$ für alle l . Für kleine Temperaturen (große β) ist die Besetzungszahl der Energieniveaus $\varepsilon \geq \mu$ nahe bei μ für Bosonen besonders hoch. Für Fermionen existiert zunächst keine solche Einschränkung an das chemische Potential.

Als Beispiel wird nun ein Ensemble von Teilchen in einem 3-dimensionalen Kastenpotential betrachtet. Das Volumen habe Würfelform und Kantenlänge L .

Für nicht-relativistische Teilchen der Masse m sind die 1-Teilchen-Energien aus der Quantenmechanik gut bekannt:

$$\varepsilon_{\mathbf{n}} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}, \quad \mathbf{k} = \frac{\pi}{L} \mathbf{n}, \quad \text{mit } \mathbf{n} = (n_1, n_2, n_3) \in \mathbb{N}_0^3 \setminus \{\mathbf{0}\}. \quad (6.45)$$

Mittlere Teilchenzahl und die innere Energie ergeben sich dann durch die Summation über alle \mathbf{n} :

$$\begin{aligned} \langle \hat{N} \rangle &= \sum_{\mathbf{n}} \frac{1}{\exp(\beta(\varepsilon_{\mathbf{n}} - \mu)) \mp 1} \\ U &= \sum_{\mathbf{n}} \varepsilon_{\mathbf{n}} \langle \hat{N}_{\mathbf{n}} \rangle = \sum_{\mathbf{n}} \frac{\varepsilon_{\mathbf{n}}}{\exp(\beta(\varepsilon_{\mathbf{n}} - \mu)) \mp 1}. \end{aligned} \quad (6.46)$$

Es wurde sich bereits in Abschnitt 2.2 davon überzeugt, dass wegen $\varepsilon_{\mathbf{n}} \sim \frac{1}{L^2} \sim V^{-\frac{2}{3}}$ für den Druck folgt:

$$p = -\frac{\partial J}{\partial V} = -\sum_{\mathbf{n}} \underbrace{\frac{\partial J}{\partial \varepsilon_{\mathbf{n}}}}_{\langle \hat{N}_{\mathbf{n}} \rangle} \underbrace{\frac{\partial \varepsilon_{\mathbf{n}}}{\partial V}}_{-\frac{2}{3} \frac{\varepsilon_{\mathbf{n}}}{V}} = \frac{2}{3} \frac{U}{V}. \quad (6.47)$$

Hier zeigt sich, dass diese vormals klassische Überlegung auch in der Quantenstatistik für nicht-relativistische Teilchen unabhängig von der Teilchensorte Bestand hat. An dieser Stelle soll die Summe in (6.46) nicht weiter ausgeführt werden, sondern stattdessen eine Betrachtung des thermodynamischen Limes durchgeführt werden. Um den Limes $N \rightarrow \infty$ sinnvoll betrachten zu können, muss auch das Volumen anwachsen, d. h. der Limes $L \rightarrow \infty$ wird benötigt. Mit $\mathbf{k} = \frac{\pi}{L} \mathbf{n}$ werden dann auch die zulässigen Wellenzahlen beliebig dicht in \mathbb{R}_+^3 liegen. Die Summen in (6.46) können dann als Integrale approximierende RIEMANN-Summen betrachtet werden mit

$$\begin{aligned} \Delta k &= \frac{\pi}{L} \rightarrow dk \\ \Rightarrow \sum_{\mathbf{n}} &= \left(\frac{L}{\pi}\right)^3 \sum_{\mathbf{n}} (\Delta k)^3 \rightarrow \left(\frac{L}{\pi}\right)^3 \int_{\mathbb{R}_+^3} d^3 k = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int_{\mathbb{R}} d^3 k. \end{aligned} \quad (6.48)$$

Im Folgenden werden Fermionen und Bosonen separat betrachtet.

6.4 Ideale Fermi-Gase

Bislang wurden weitere Teilcheneigenschaften beiseite gelassen. Allerdings verknüpft das Spin-Statistik-Theorem (Beweis im Rahmen der Quantenfeldtheorie) die statistischen Eigenschaften von fermionischen Teilchen mit ihrer Eigenschaft zu halbzahligen Spin zu tragen, während Bosonen einen ganzzahligen Spin tragen. Das Ignorieren des Spinfreiheitsgrades ist also im Fall von Bosonen möglich und beschreibt skalare Spin-Null-Bosonen. Spinlose Fermionen existieren jedoch nicht, sodass bei Fermionen immer ihr Spin zu berücksichtigen ist. Für ideale wechselwirkungsfreie Gase bedeutet dies lediglich, dass in der Zustandssumme und dem Dichteoperator auch über die Spinfreiheitsgrade summiert werden muss. Für eine gegebene Spinquantenzahl s führt dies zu einem zusätzlichen globalen Faktor von

$2s + 1$ möglichen Spineinstellungen.

Folglich ergibt sich beispielsweise für die mittlere fermionische Teilchendichte gemäß (6.46) im thermodynamischen Limes (6.48):

$$\begin{aligned} n &:= \frac{\langle \hat{N} \rangle}{V} = \frac{1}{V} \frac{2s+1}{(2\pi)^3} \overbrace{L^3}^{=V} \int d^3k \frac{1}{\exp\left[\beta\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu\right)\right] + 1} \\ &= \frac{2s+1}{2\pi^2} \int_0^\infty dk k^2 \frac{1}{\exp\left[\beta\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu\right)\right] + 1}. \end{aligned} \quad (6.49)$$

Mit der Substitution

$$x := \beta \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (6.50)$$

lässt sich die Integrationsvariable k auch schreiben als

$$k = \frac{\sqrt{2mk_B T}}{\hbar} \sqrt{x} = \sqrt{4\pi x} \frac{1}{\lambda_T} \quad (6.51)$$

mit der in (4.37e) eingeführten thermischen Wellenlänge

$$\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi mk_B T}}. \quad (6.52)$$

Zudem wird die *Fugazität* z definiert:

$$z := e^{\beta\mu}. \quad (6.53)$$

Da μ der Energie entspricht, die aufgebracht werden muss, um ein Teilchen einem System hinzuzufügen, steigt mit μ die „Tendenz eines Teilchens, das System zu verlassen“ (fugare $\hat{=}$ fliehen).

Mit (6.51) und (6.53) schreibt sich die Teilchendichte

$$n = (2s+1) \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\lambda_T^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{x} dx}{z^{-1} e^x + 1}. \quad (6.54)$$

Das hier auftretende Integral ist ein Spezialfall der allgemeinen *Fermi-Integrale*

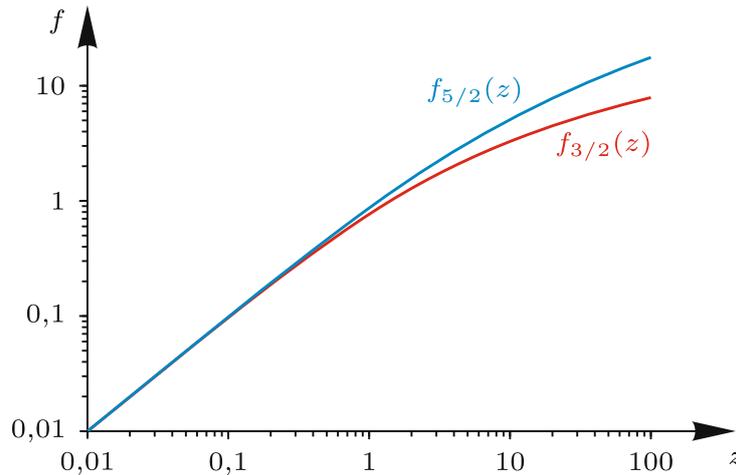
$$f_\lambda(z) = \frac{1}{\Gamma(\lambda)} \int_0^\infty \frac{x^{\lambda-1} dx}{z^{-1} e^x + 1}, \quad (6.55)$$

sodass die Teilchendichte geschrieben werden kann als

$$n = (2s+1) \frac{f_{\frac{3}{2}}(z)}{\lambda_T^3}. \quad (6.56)$$

In analoger Weise ergeben sich die innere Energie aus (6.46) bzw. die innere Energiedichte zu

$$u = \frac{U}{V} = (2s+1) \frac{3}{2} \frac{k_B T}{\lambda_T^3} f_{\frac{5}{2}}(z) \quad (6.57)$$



und der Druck nach (6.47) zu

$$p = (2s + 1) \frac{k_B T}{\lambda_T^3} f_{\frac{5}{2}}(z). \quad (6.58)$$

Mit der Gibbs-Duhem-Beziehung und der Definition des groß-kanonischen Potentials

$$-pV = J = U - TS - \mu N \quad (6.59)$$

lässt sich ebenso direkt die Entropiedichte bestimmen:

$$s = \frac{S}{V} = \frac{1}{T} (u + p - \mu n) = \frac{1}{T} \left(\frac{5}{3} u - \mu n \right)$$

⇒

$$S = (2s + 1) \frac{k_B}{\lambda_T^3} \left(\frac{5}{2} f_{\frac{5}{2}}(z) - \beta \mu f_{\frac{3}{2}}(z) \right). \quad (6.60)$$

Um Kontakt zu knüpfen mit dem klassischen Limes wird noch einmal zurück zum Ausdruck für die Teilchenzahl im diskreten Fall gegangen, z. B. Gleichung (6.44):

$$\langle \hat{N} \rangle = \sum_k \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} + 1}.$$

Das Gas verhält sich klassisch, d. h. $\langle \hat{N} \rangle \sim e^{-\beta(\varepsilon - \mu)}$, wenn

$$e^{\beta(\mu - \varepsilon_k)} \ll 1 \quad (6.61)$$

gilt und zwar für alle relevanten Energieniveaus. Dieser Limes wird erreicht, wenn die Fugazität

$$z = e^{\beta\mu} \ll 1 \quad (6.62)$$

sehr viel kleiner als 1 ist. Im Fall von Fermionen wird in diesem Limes von einem „schwach entarteten“ FERMI-Gas gesprochen. In diesem Limes lassen sich die Korrekturen zur klassischen Statistik aus obigen Resultaten und den Eigenschaften der FERMI-Integrale direkt

ausrechnen, vgl. Übungen.

Im Folgenden soll sich dem Limes starker Entartung zugewendet werden, d. h. $z \gg 1$, bzw. $z \rightarrow \infty$. Für jedes positive $\mu > 0$ wird dieser Limes bei hinreichend kleinen Temperaturen $T \rightarrow 0$ erreicht.

Dazu wird noch einmal zurück zu (6.49) gegangen und die mittlere Teilchenzahl geschrieben als

$$\langle \hat{N} \rangle = \frac{(2s+1)}{2\pi^2} V \int_0^\infty dk k^2 \frac{1}{\exp\left[\beta\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu\right)\right] + 1} \quad (6.63)$$

bzw. mit $\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$, $d\varepsilon = \frac{\hbar^2 k}{m} dk$ als

$$\langle \hat{N} \rangle = \int_0^\infty d\varepsilon D(\varepsilon) \bar{n}_F(\varepsilon), \quad (6.64)$$

mit der *Besetzungswahrscheinlichkeit* des fermionischen Energieniveaus ε

$$\bar{n}_F(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1} \quad (6.65)$$

und der *Zustandsdichte* freier Elektronen

$$D(\varepsilon) = \frac{4\pi (2m)^{\frac{3}{2}}}{2h^3} (2s+1) V \sqrt{\varepsilon}. \quad (6.66)$$

Mit Hilfe der Zustandsdichte lassen sich auch weitere oben bereits diskutierte Größen in kompakter Form schreiben. z. B. die innere Energie

$$U = \int_0^\infty d\varepsilon D(\varepsilon) \bar{n}_F(\varepsilon) \varepsilon \quad (6.67)$$

oder das Potential

$$J = -k_B T \int_0^\infty d\varepsilon D(\varepsilon) \ln\left(1 + e^{\beta(\mu - \varepsilon)}\right). \quad (6.68)$$

Im Limes $T \rightarrow 0$, $\beta \rightarrow \infty$, nähert sich die Besetzungswahrscheinlichkeit einer Stufenfunktion an:

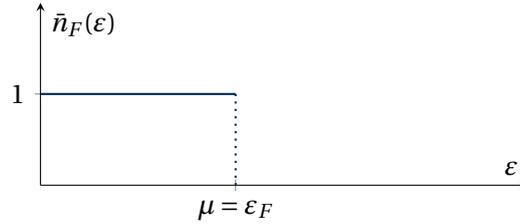
$$n_F(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1} \xrightarrow{T \rightarrow 0} \Theta(\mu - \varepsilon), \quad (6.69)$$

d. h. am absoluten Nullpunkt der Temperatur sind alle Einteilchenzustände bis zur *Fermi-Energie*

$$\varepsilon_F = \mu \quad (6.70)$$

besetzt und alle höherliegenden unbesetzt. Die FERMI-Energie gibt also die höchste Energie an, die ein Teilchen im Gas im Grundzustand des Systems haben kann. Ebenso ist ein der FERMI-Energie entsprechender *Fermi-Impuls* definierbar:

$$\varepsilon_F = \frac{p_F^2}{2m}. \quad (6.71)$$



Im Limes (6.69) vereinfachen sich die Ausdrücke der verschiedenen Größen:

$$\text{Mittlere Teilchendichte: } \langle N \rangle = \int_0^{\epsilon_F} D(\epsilon) d\epsilon = \frac{2}{3} D(\epsilon_F) \epsilon_F \quad (6.72)$$

$$\text{innere Energie: } U = \int_0^{\epsilon_F} \epsilon D(\epsilon) d\epsilon = \frac{2}{5} D(\epsilon_F) \epsilon_F^2 = \frac{3}{5} \langle N \rangle \epsilon_F. \quad (6.73)$$

Gleichung (6.72) lässt sich auch invertieren und führt auf einen Zusammenhang zwischen FERMI-Energie und Teilchendichte:

$$\epsilon_F = \frac{h^2}{8m \left(\frac{(2s+1)\pi}{6} \right)^{\frac{2}{3}}} n^{\frac{2}{3}}, \quad n = \frac{\langle N \rangle}{V} \quad (6.74)$$

bzw. zwischen FERMI-Impuls und Teilchendichte

$$p_F = \frac{h}{2\sqrt{\frac{(2s+1)\pi}{6}}} n^{\frac{1}{3}}. \quad (6.75)$$

Per constructionem hängen diese Gleichungen für thermodynamische Zustandsgrößen nicht mehr von der Temperatur ab, da der Limes $T \rightarrow 0$ genommen wurde. Da sich die Besetzungswahrscheinlichkeit $\bar{n}_F(\epsilon)$ jedoch exponentiell schnell der Stufenfunktion in (6.69) annähert, ist zu erwarten, dass diese Insensitivität der Zustandsgrößen auf die Temperatur auch für endliche kleine Temperaturen gültig ist. Als Maß für den Gültigkeitsbereich lässt sich die *Fermi-Temperatur* definieren:

$$T_F = \frac{\epsilon_F}{k_B} = \frac{h^2}{8k_B m \sqrt[3]{\frac{(2s+1)\pi}{6}}} n^{\frac{2}{5}}. \quad (6.76)$$

Der Limes $T \rightarrow 0$ bleibt eine hinreichend gute Beschreibung des FERMI-Gases auch bei endlichen T , solange $T \ll T_F$. Es ist nämlich

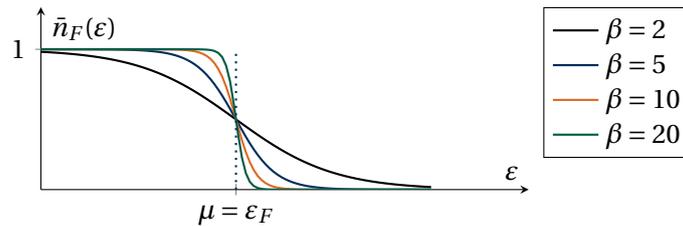
$$1 \ll \left(\frac{T_F}{T} \right)^{\frac{1}{2}} = \underbrace{\frac{3\pi^{\frac{1}{2}}}{4(2s+1)}}_{\approx \theta(1)} \lambda_T n^{\frac{1}{3}} \approx \lambda_T n^{\frac{1}{3}}, \quad (6.77)$$

d. h. die thermische DEBROGLIE-Wellenlänge ist deutlich größer als der mittlere Teilchenabstand $\sim n^{-\frac{1}{3}}$ in diesem Regime. Wie oben angesprochen ist dies ein Maß dafür, dass quantenstatistische Effekte gegenüber klassisch thermodynamischen Effekten dominieren.

Es ergibt also Sinn, in diesem Temperaturbereich (trotz Unabhängigkeit von der Temperatur) von

$$p \stackrel{(6.47)}{=} \frac{2U}{3V} = \frac{2}{5} n \varepsilon_F = \frac{h^2}{20n \sqrt{\frac{(2s+1)\pi}{6}}} n^{\frac{5}{3}} \quad (6.78)$$

als der *thermischen Zustandsgleichung* des entarteten FERMI-Gases nahe dem absoluten Temperatur-Nullpunkt zu sprechen. Anders als beim klassischen idealen Gas verschwindet der Druck also nicht für $T \rightarrow 0$ sondern ist proportional zur (Teilchendichte) $^{\frac{5}{3}}$. Mit anwachsender Temperatur wird die Stufenfunktion in (6.69) zunehmend „ausgeschmiert“,



d. h. für $T > 0$ sind nicht mehr alle Zustände mit Energie $\varepsilon < \varepsilon_F$ voll besetzt, jedoch gibt es besetzte Zustände mit $\varepsilon > \varepsilon_F$. Dies führt zu Korrekturen in den obigen Gleichungen für das entartete FERMI-Gas. Diese lassen sich im Regime $T < T_F$ systematisch mit Hilfe der SOMMERFELD'schen Tieftemperaturentwicklung, d. h. der Entwicklung der FERMI-Integrale für große Fugazität $z \gg 1$, berechnen.

Als einfache Anwendung werden Metalle mit einem Valenzelektron betrachtet, das in der festen Phase des Metalls zu einem quasi-freien Leitungselektron wird. Die Teilchendichte der Leitungselektronen ist somit durch die Teilchendichte der Atome bestimmt. Mit der Annahme, dass sich die Leitungselektronen wie ein ideales FERMI-Gas verhalten, findet sich für die FERMI-Energie

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} n_e^{\frac{2}{3}} \quad (6.79)$$

mit der Valenz-Elektronendichte n_e und dem Elektronenspin $s = \frac{1}{2}$, $2s+1 = 2$. Typische Werte für n_e , ε_F , und die weiteren ableitbaren charakteristischen Größen, FERMI-Geschwindigkeit $v_F = \frac{p_F}{m} = \sqrt{\frac{2\varepsilon_F}{m}}$, und die FERMI-Temperatur sind z. B. wie unten in der Tabelle angegeben.

Die FERMI-Geschwindigkeit liegt bei ca. $\frac{1}{300}$ der Lichtgeschwindigkeit, die nicht-relativistische Betrachtung ist also konsistent.

Die FERMI-Temperatur liegt bei einigen 10.000 Grad, so dass bei Zimmertemperatur der Tieftemperaturlimites $T \ll T_F$ gut erfüllt sein sollte.

Die Tieftemperaturentwicklung liefert nun z. B. eine Korrektur zur inneren Energie U in (6.73),

	$n_e [10^{22} \frac{1}{\text{cm}^3}]$	$v_F [10^6 \frac{\text{m}}{\text{s}}]$	$\varepsilon_F [\text{eV}]$	$T_F [10^4 \text{K}]$
Na	2.5	1.1	3.1	3.7
Cs	0.86	0.73	1.5	1.8

die quadratisch in T ist; (ohne Rechnung)

$$U = \frac{3}{5} \langle N \rangle \varepsilon_F + \frac{1}{2} c T^2 \quad (6.80)$$

$$\text{mit } c = \frac{\pi^2}{2} \langle N \rangle k_B T_F^{-1}.$$

Über die Wärmekapazität $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$ kann die Konstante c leicht im Experiment vermessen werden. Es findet sich für Natrium $\frac{c_{\text{exp}}}{c_{\text{theo}}} = 1.21$ und für Cäsium $\frac{c_{\text{exp}}}{c_{\text{theo}}} \approx 1.35$, d. h. eine qualitativ gute Übereinstimmung mit der Hypothese die Valenzelektronen als ideales FERMI-Gas zu nähern. Die Abweichungen sind also ein Maß für die Relevanz der Elektron-Elektron- und Elektron-Gitter-Wechselwirkung.

6.5 Ideale Bose-Gase

Für die Diskussion idealer BOSE-Gase wird nochmals zur diskreten Darstellung zurückgekehrt z. B. für die Teilchenzahl in (6.46) zurück:

$$\langle \hat{N} \rangle = \sum_{\mathbf{n}} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\mathbf{n}} - \mu)} - 1}. \quad (6.81)$$

Die zulässigen Energien $\varepsilon_{\mathbf{n}}$ hängen im Allgemeinen von der Randbedingung ab. Für das bisher als Beispiel verwendete Kastenpotential ist $\varepsilon_{\mathbf{n}} > 0$ für endliche L , nähert sich aber für den Grundzustand der Null an im Limes $L \rightarrow 0$. Für $\mu \rightarrow 0$ kann daher $\frac{1}{\exp(\beta\varepsilon_{\mathbf{n}}) - 1}$ divergieren, so dass der Limes $L \rightarrow 0$ sorgfältiger behandelt werden muss. Im Allgemeinen lässt auch bei endlichen L das auftreten von „Nullmoden“ nicht ausschließen. Ein Beispiel dafür ist ein Kasten mit periodischen Randbedingungen für die Wellenfunktion, für die das Energiespektrum nun

$$\varepsilon_{\mathbf{n}} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}, \quad \mathbf{k} = \frac{2\pi}{L} \mathbf{n}, \quad \mathbf{n} \in \mathbb{Z}^3 \quad (6.82)$$

lautet und explizit eine Nullmode für $\mathbf{n} = \mathbf{0}$ mit einschließt. Wird also das Auftreten einer Nullmode in (6.81) zugelassen, behandeln diese explizit und summieren über das restliche Spektrum in Kontinuumsimes. Unter Berücksichtigung weiterer Spinfreiheitsgrade $s = 0, 1, 2, \dots$ ergibt sich

$$\langle \hat{N} \rangle = (2s + 1) \left[\frac{1}{z^{-1} - 1} + V \int_0^{\infty} \frac{k^2 dk}{z^{-1} e^{\beta \frac{\hbar^2 k^2}{2m}} - 1} \right], \quad z = e^{\beta\mu} \quad (6.83)$$

Das Integral konvergiert am unteren Rand selbst für $z = 1$, da

$$\left. \frac{k^2}{e^{\beta \frac{\hbar^2 k^2}{2m}} - 1} \right|_{k \rightarrow 0} = \frac{2m}{\beta \hbar^2} \quad (6.84)$$

einen endlichen konstanten Wert annimmt. Dies zeigt, dass der naive Kontinuumsimes nicht sensitiv auf mögliche Nullmoden ist. Falls Nullmoden vorhanden sind, würden sie im naiven Kontinuumsimes verloren gehen. Dasselbe gilt für Systeme ohne Nullmoden für die Physik bei den Werten des chemischen Potentials bei dem $\varepsilon_{\text{Grundzustand}} - \mu \rightarrow 0$ geht. Durch

entsprechende Verschiebung der Definition des Energienullpunkts lässt sich dieser Bereich immer auf Nullmoden abbilden. Gleichung (6.83) beschreibt also den allgemeinen Fall. Ähnlich wie im fermionischen Fall enthält (6.83) ein spezielles Integral einer allgemeinen Klasse der BOSE Integrale:

$$g_\lambda(z) = \frac{1}{\Gamma(\lambda)} \int_0^\infty \frac{x^{\lambda-1} dx}{z^{-1} e^x - 1} \quad (6.85)$$

Mit der Substitution $x = \beta \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ lässt sich (6.83) auch umschreiben in die mittlere bosonische Teilchendichte

$$n = \frac{\langle \hat{N} \rangle}{V} = \frac{(2s+1)}{V} \frac{z}{1-z} + (2s+1) \frac{g_{\frac{3}{2}}(z)}{\lambda_T^3}, \quad (6.86)$$

wobei wiederum die thermische Wellenlänge λ_T eingeführt wurde. Der erste Term beschreibt den Dichtebeitrag der sich im Grundzustand befindlicher Teilchen, der zweite Term alle Teilchen, die sich in angeregten Zuständen befinden. Analog zum fermionischen Fall kann ebenso die innere Energie und der Druck berechnet werden:

$$u = \frac{U}{V} = (2s+1) \frac{3}{2} \frac{k_B T}{\lambda_T^3} g_{\frac{5}{2}}(z) \quad p = (2s+1) \frac{k_B T}{\lambda_T^3} g_{\frac{5}{2}}(z). \quad (6.87)$$

Wegen $U = \sum_n \varepsilon_n \langle u_n \rangle$ ist elementar einsichtig, dass der Grundzustand mit $\varepsilon_n = 0$ nicht zur inneren Energie beiträgt. Wegen $p = \frac{2}{3} \frac{U}{V}$ gilt dies auch für den Druck.

Im großkanonischen Ensemble sind V , T und μ die natürlichen Variablen. Im Folgenden soll jedoch (6.86) und (6.87) näher am Experiment aufgefasst werden: Leicht messbar sind das Volumen V und die Temperatur T ebenso wie die mittlere Teilchendichte n . Somit kann (6.86) als Bestimmungsgleichung für die Fugazität z bzw. das chemische Potential μ aufgefasst werden. Mit dem entsprechenden Ergebnis für z können dann aus (6.87) die Energiedichte u und der Druck p bestimmt werden. Der Einfachheit halber wird sich im Folgenden auf skalare Bosonen mit $s = 0$, $2s + 1 = 1$ beschränkt. Zudem wird mit

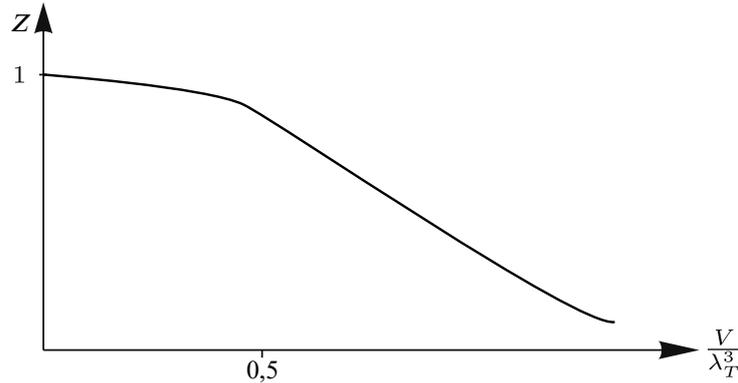
$$\nu = \frac{1}{n} \quad (6.88)$$

das im Mittel für ein Teilchen zur Verfügung stehende Volumen eingeführt. Damit lässt sich (6.86) auch schreiben als

$$\frac{\lambda_T^3}{\nu} = \frac{\lambda_T^3}{V} \frac{z}{1-z} + g_{\frac{3}{2}}(z). \quad (6.89)$$

Für große Volumina $V \gg \lambda_T^3$ wird der Grundzustand nur dann wesentlich beitragen, wenn die Fugazität z nahe bei $z \approx 1$ liegt. Bei vorgegebener Temperatur T , d. h. $\beta > 0$ fest, ist dies nahe bei $\mu \approx 0$. Bei vorgegebenem Volumen V und Temperatur T derart das $V \gg \lambda_T^3$ kann die Fugazität z aus (6.89) als Funktion von mittleren Einteilchenvolumen ν in Einheiten von λ_T^3 (zumindest numerisch) bestimmt werden.

Ein typischer Kurvenverlauf ist folgender: Die Fugazität geht also gegen $z \rightarrow 1$, wenn das mittlere Volumen für ein Teilchen klein gegenüber dem „thermischen Volumen“ λ_T^3 wird. Hier werden Effekte der Quantenstatistik wichtig.



Offensichtlich sind die BOSE-Integrale bei $z = 1$ von Bedeutung:

$$\begin{aligned}
 g_\lambda(1) &= \frac{1}{\Gamma(\lambda)} \int_0^\infty \frac{x^{\lambda-1} dx}{e^x - 1} = \frac{1}{\Gamma(\lambda)} \int_0^\infty x^{\lambda-1} \underbrace{\frac{e^{-x}}{1 - e^{-x}}}_{= \sum_{n=1}^\infty e^{-nx}} dx \\
 &= \frac{1}{\Gamma(\lambda)} \sum_{n=1}^\infty \int_0^\infty dx x^{\lambda-1} e^{-nx} \\
 &= \frac{1}{n^\lambda} \underbrace{\int_0^\infty dy y^{\lambda-1} e^{-y}}_{= \Gamma(\lambda)} \\
 &= \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^\lambda} \equiv \zeta(\lambda). \tag{6.90}
 \end{aligned}$$

Bei $z = 1$ sind die BOSE-Integrale also identisch mit der RIEMANN-Zeta-Funktion, deren Werte bei geradzahligem Argument gut bekannt und analytisch berechenbar sind

$$\zeta(2) = \frac{\pi^2}{6}, \quad \zeta(4) = \frac{\pi^4}{90}, \quad \zeta(6) = \frac{\pi^6}{945}, \dots \tag{6.91}$$

Werte für $\lambda > 1$ sind numerisch berechenbar, insbesondere

$$\zeta\left(\frac{3}{2}\right) \approx 2.6124, \quad \zeta\left(\frac{5}{2}\right) \approx 1.3415, \quad \zeta(3) \approx 1.2021, \dots \tag{6.92}$$

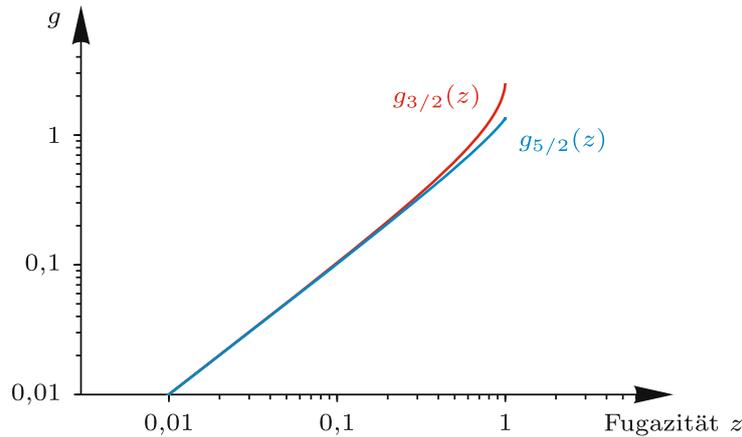
Da $g_{\frac{3}{2}}(1) \approx 2.6124$ endlich ist, muss für große $V \gg \lambda_T^3$ die Fugazität nahe bei $z = 1$ liegen, sobald

$$v \leq v_c = \frac{\lambda_T^3}{g_{\frac{3}{2}}(1)} = \frac{\lambda_T^3}{\zeta(\frac{3}{2})}. \tag{6.93}$$

Im Limes $\frac{V}{\lambda_T^3} \rightarrow \infty$ ist für $v < v_c$ die Fugazität $z = 1$ und somit $\mu = 0$.

In diesem (idealisierten) Limes lassen sich innere Energiedichte und Druck folglich ausdrücken als

$$u = \frac{3}{2} \frac{k_B T}{v_c} \frac{\zeta(\frac{5}{2})}{\zeta(\frac{3}{2})}, \quad p = \frac{k_B T}{v_c} \frac{\zeta(\frac{5}{2})}{\zeta(\frac{3}{2})}. \tag{6.94}$$



Mit erneutem Blick auf (6.86)

$$n = \frac{1}{V} \frac{z}{1-z} + \frac{g_{3/2}(z)}{\lambda_T^3} \quad (6.95)$$

wird im Regime $\mu = 0$, $z \simeq 1$ bei vorgegebenen Volumen V die Aufteilung der Teilchendichte in den Grundzustandsanteil (1. Term) und den Anteil in angeregte Zustände (2. Term) im wesentlichen durch die Temperatur $T \sim \lambda_T^{-2}$ gesteuert. Es wird daher die Übergangstemperatur T_c bei beliebiger Teilchendichte durch folgende Bedingung definiert

$$n = \frac{g_{3/2}(1)}{\lambda_T^3(T_c)}. \quad (6.96)$$

Mit der Definition der thermischen Wellenlänge folgt daraus

$$T_c = \frac{h^2}{2\pi m k_B} \left(\frac{n}{\zeta(\frac{3}{2})} \right)^{\frac{2}{3}}. \quad (6.97)$$

Damit lässt sich die Dichte schreiben als

$$n = \frac{1}{V} \frac{z}{1-z} + \left(\frac{T}{T_c} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{g_{3/2}(z)}{\lambda_T^3(T_c)} \quad (6.98)$$

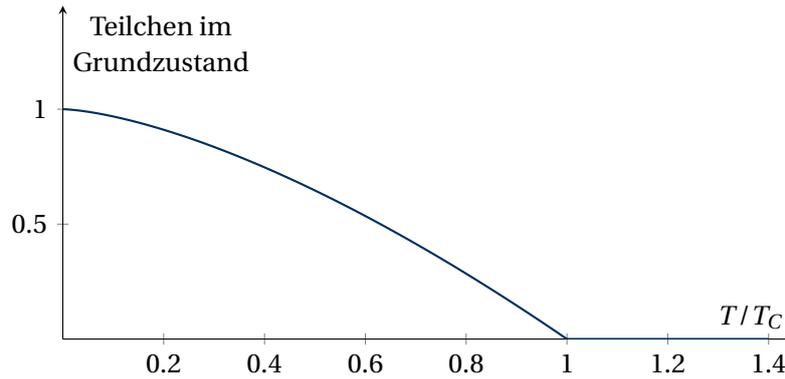
$$\stackrel{(6.96)}{=} \frac{1}{V} \frac{z}{1-z} + n \left(\frac{T}{T_c} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{g_{3/2}(z)}{g_{3/2}(1)}. \quad (6.99)$$

Bei gegebener Temperatur T hängt der Anteil der Teilchen im Grundzustand im thermodynamischen Limes $V \rightarrow \infty$ von den Details ab, wie $z \rightarrow 1$ wenn $V \rightarrow \infty$. Der Anteil der Teilchen im Grundzustand in diesem Limes wird mit

$$n_0 := \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \frac{z}{1-z} \quad (6.100)$$

bezeichnet. Der relative Anteil im Grundzustand bezogen auf die gesamte Teilchendichte ist folglich

$$\lim_{z \rightarrow 1} \frac{n_0}{n} = 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad T < T_c. \quad (6.101)$$



Dies verdeutlicht das Phänomen der *Bose-Einstein-Kondensation*: bei $T > T_c$ ist der Anteil der Teilchen im Grundzustand gleich null (für endliche Volumina in realistischen Systemen beliebig klein). Bei $T \leq T_c$ beginnt die Zahl der Teilchen im Grundzustand zu wachsen. Bei $T \rightarrow 0$ halten sich ausschließlich alle Teilchen im Grundzustand auf.

Somit markiert T_c eine Phasenübergangstemperatur. Für $T < T_c$ koexistieren die gasförmige und die kondensierte Phase. Das besondere an der kondensierten Phase ist, dass alle Teilchen den gleichen Quantenzustand besetzen, d. h. die Gesamtheit aller Teilchen im Kondensat verhält sich wie ein Quantenzustand.

Dies wird auch an der Entropie deutlich, die sich analog zum FERMI-Gas aus der GIBBS-DUHEM-Beziehung (6.59) ergibt: ($N = \langle N \rangle$)

$$\begin{aligned} -pV &= U - TS - \mu N \\ \Rightarrow s &= \frac{S}{V} = \frac{1}{T} \left(\frac{U}{V} + p - \mu \frac{N}{V} \right) \\ &= \frac{1}{T} (u + p - \mu n) \quad (\text{Entropiedichte}). \end{aligned} \quad (6.102)$$

Mit $p = \frac{2}{3} u$ folgt

$$S = \frac{1}{T} \left(\frac{5}{3} u - \mu n \right). \quad (6.103)$$

Wird sich nun auf die Entropie der Teilchen im Kondensat beschränkt, so gilt für diese $u|_{\text{cond}} = 0$ und $\mu = 0$ und somit $s|_{\text{cond}} = 0$. Das BOSE-EINSTEIN-Kondensat hat also keine Entropie. Dies ist in Anbetracht der BOLTZMANN-Formel $S \sim \ln$ (Anzahl der zugänglichen Mikrozustände) nur folgerichtig, da alle Teilchen den Grundzustand besetzen und noch dazu ununterscheidbar sind. Im Limes $T \rightarrow 0$ folgt für die gesamte Entropie $\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$. Dieses auch „3. Hauptsatz“ der Thermodynamik genannte NERNST-Theorem ist also kein Axiom sondern in der Quantenstatistik ableitbar. Im Übrigen gilt das gleiche für Fermionen, da für $T \rightarrow 0$ der Zustand bei dem alle Teilchen die Zustände bis zur FERMI-Kante $\varepsilon_F = \mu$ auffüllen, eindeutig ist.

Beim BOSE-EINSTEIN-Kondensat befindet sich für $T > 0$ also alle Entropie in der gasförmigen Phase. Die zugehörige Teilchendichte ist

$$n|_{\text{gas}} = \frac{g_{\frac{3}{2}}(z)}{\lambda_T^3}. \quad (6.104)$$

Genau an der Übergangstemperatur T_c ist $n = n|_{\text{gas}}$, da $n_0 = 0$. Entsprechend gibt sich mit u aus (6.87) für die Entropiedichte bei $T = T_c$

$$\begin{aligned} S &\stackrel{(6.103)}{=} \frac{1}{T} \left(\frac{5}{3} \frac{k_B T}{2 \lambda_T^3} g_{\frac{5}{2}}(1) \right) \stackrel{(6.104)}{=} k_B \frac{5}{2} \frac{g_{\frac{5}{2}}(1)}{g_{\frac{3}{2}}(1)} n \\ &= k_B \frac{5}{2} \frac{\zeta(\frac{5}{2})}{\zeta(\frac{3}{2})} n. \end{aligned} \quad (6.105)$$

Beim Übergang von der kondensierten in die gasförmige Phase muss also pro Teilchen die Wärmemenge

$$\begin{aligned} \delta q &= \frac{\delta Q}{N} = T \frac{\delta Q}{T} \frac{1}{N} \Big|_{T_c} = T \frac{S}{V} \frac{V}{N} \Big|_{T_c} = T_c S \frac{1}{n} \\ &\stackrel{(6.105)}{=} \frac{5}{2} \frac{\zeta(\frac{5}{2})}{\zeta(\frac{3}{2})} k_B T_c. \end{aligned} \quad (6.106)$$

zugeführt werden. Diese mit Phasenübergängen verbundene Wärmemengen wird auch *Latente Wärme* genannt.

BOSE-EINSTEIN-Kondensate wurden von Einstein 1924 vorhergesagt. In den folgenden Jahrzehnten wurde in verschiedenen Tieftemperatur-Experimenten versucht, Systeme zu finden, die sich auch bei kleinen Temperaturen wie ein ideales BOSE-Gas verhalten. Insbesondere flüssiges Helium mit Suprafluiden Eigenschaften war lange ein Kandidat, allerdings ist hier die Wechselwirkung zwischen den Atomen nicht vernachlässigbar.

Die erste beobachtbare Herstellung eines BOSE-EINSTEIN-Kondensats mit Hilfe von ultrakalten verdünnten Gasen aus Alkali-Atomen gelang 1995 W. KETTERLE am MIT und E. CORNELL und C. WIEMANN am JILA (Nobelpreis 2001). Seitdem hat sich die Physik ultrakalter Gase zu einem hochaktivem Gebiet entwickelt.

6.6 Relativistische ideale Quantengase

Die bisherigen Beispiele von idealen Quantengasen behandeln nicht-relativistische Teilchen, insbesondere am Beispiel quantenmechanischer Teilchen im 3-dimensionalen Kastenpotential, $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}$.

Um zum relativistischen Fall überzugehen muss die Einteilchen-Energie lediglich zum relativistischen Fall verallgemeinert werden. D. h. für das ideale relativistische Quantengas wird lediglich der relativistischen Zusammenhang zwischen Energie und Impuls benötigt:

$$E = \sqrt{c^2 \mathbf{p}^2 + m^2 c^4} \quad (6.107)$$

für relativistische Punktteilchen. Im quantenmechanischen Fall für Teilchen im Kastenpotential folgt nach dem Korrespondenzprinzip für die Einteilchen-Energie:

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \sqrt{c^2 \hbar^2 \mathbf{k}^2 + m^2 c^4} \quad (6.108)$$

Es soll nun wieder im Limes $N, L \rightarrow \infty$ (endliche Teilchendichte) gearbeitet werden. Analoge Überlegungen führen ähnlich wie im Fall nicht-relativistischer Gase auf einfache Integral-

ausdrücke für die Teilchendichte und die Energiedichte:

$$n = \frac{\langle \hat{N} \rangle}{V} = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{mc^2}{\hbar c} \right)^3 \int_1^\infty \frac{x\sqrt{x^2-1}}{z^{-1}e^{\beta mc^2 x} \mp 1} dx \quad (6.109)$$

$$u = \frac{(mc^2)^4}{2\pi^2(\hbar c)^3} \int_1^\infty \frac{x^2\sqrt{x^2-1}}{z^{-1}e^{\beta mc^2 x} \mp 1} dx \quad (6.110)$$

mit der Fugazität $z = e^{\beta\mu}$ und der Substitution

$$x = \sqrt{\frac{c^2\hbar^2 k^2}{m^2 c^4} + 1}. \quad (6.111)$$

Die hier auftretende Längenskala

$$\frac{\hbar c}{mc^2} = \frac{1}{\pi} \frac{h}{mc} = \lambda_c \equiv \frac{\lambda_c}{2\pi}$$

entspricht der COMPTON-Wellenlänge der Teilchen.

Im allgemeinen Fall können die Integrale leicht numerisch ausgewertet werden. Interessante Vereinfachungen ergeben sich im ultrarelativistischen Limes, wenn die typischen thermischen Energien die Ruheenergie übersteigt,

$$\begin{aligned} k_B T &\gg mc^2 \\ \Rightarrow 1 &\gg \beta mc^2. \end{aligned} \quad (6.112)$$

In diesem Limes sind beide Integranden stark für x -Werte im Bereich $x \sim \frac{1}{\beta mc^2} \gg 1$ gepeakt, während kleine x -Werte vernachlässigbar beitragen. Es kann dann

$$\sqrt{x^2-1} \simeq \sqrt{x^2}$$

genähert und die Integration bei $x = 0$ begonnen werden.

Z. B. ergibt sich für Fermionen:

$$\begin{aligned} u &= \frac{(mc^2)^4}{2\pi^2(\hbar c)^3} \int_0^\infty \frac{x^3}{z^{-1}e^{\beta mc^2 x} + 1} dx \stackrel{(6.55)}{=} \frac{6f_4(z)}{(\beta mc^2)^4} \frac{(mc^2)^4}{2\pi^2(\hbar c)^3} \\ &= \frac{3}{\pi^2} \frac{(k_B T)^4}{(\hbar c)^3} f_4(z). \end{aligned} \quad (6.113)$$

In gleicher Weise folgt für Bosonen

$$u = \frac{3}{\pi^2} \frac{(k_B T)^4}{(\hbar c)^3} g_4(z). \quad (6.114)$$

In all diesen Formeln ist noch kein Spinfreiheitsgrad berücksichtigt, der einen weiteren Faktor $(2s+1)$ beiträgt. Wie im nicht-relativistischen Fall gibt es einen einfachen Zusammenhang zwischen Druck und Energiedichte. Wegen

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} \sim \sqrt{\underbrace{c^2\hbar^2\mathbf{k}^2}_{\sim \frac{1}{L^2}} + \dots} \sim \frac{1}{L} \sim V^{-\frac{1}{3}} \quad (6.115)$$

skaliert die Einteilchen-Energie $\sim V^{-\frac{1}{3}}$ (anstelle von $\sim V^{-\frac{2}{3}}$ im nicht-relativistischen Fall). Analog zu Gl. (6.47) folgt also

$$p = \frac{1}{3} \frac{U}{V} = \frac{1}{3} u. \quad (6.116)$$

Hieraus folgt nach dem ersten Hauptsatz für adiabatische Prozesse

$$\begin{aligned} dU &= d(uV) = -pdV \\ \Rightarrow 0 &= Vdu + (u + p)dV \\ \stackrel{(6.116)}{\Rightarrow} 0 &= 3Vdp + 4PdV \end{aligned} \quad (6.117)$$

und damit der Adiabatenindex für ultrarelativistische Quantengase

$$\gamma = \frac{4}{3}. \quad (6.118)$$

In gleicher ultrarelativistischer Näherung folgt für die Teilchendichte (6.109):

$$n = \frac{1}{\pi^2} \left(\frac{k_B T}{\hbar c} \right)^3 \begin{cases} f_3(z) & \text{Fermionen} \\ g_3(z) & \text{Bosonen} \end{cases} \quad (6.119)$$

Ein wichtiger Spezialfall ultrarelativistischer Quantengase ist der Fall von Photonen („Lichtteilchen“). Diese haben exakt die Masse $m = 0$, d. h. die ultrarelativistische Näherung ist tatsächlich exakt, und Photonen kommen in zwei Polarisationszuständen $(2s + 1) \rightarrow 2$ vor (obwohl Photonen als Bosonen den Spin $s = 1$ tragen, kommt wegen ihrer Masselosigkeit die Spineinstellung $m = 0$ nicht vor, sondern nur $m = \pm 1$, daher $(2s + 1) \rightarrow 2$).

Photonen können im thermischen Gleichgewicht beliebig von einem Festkörper emittiert oder absorbiert werden. Das chemische Potential im Photonengas muss also verschwinden, $\mu = 0 \Rightarrow z = 1$.

Mit (6.90), $g_\lambda(1) = \zeta(\lambda)$ folgt also für die Energiedichte des Photonengas sofort

$$\begin{aligned} u &\stackrel{(6.114)}{=} 2 \cdot \frac{3}{\pi^2} \frac{(k_B T)^4}{(\hbar c)^3} \underbrace{g_4(1)}_{=\zeta(4)=\frac{\pi^4}{90}} \\ &= 2 \cdot \frac{\pi^2}{30} \frac{(k_B T)^4}{(\hbar c)^3} \end{aligned} \quad (6.120)$$

das STEFAN-BOLTZMANN-Gesetz.

Ähnlich folgt für die Photonenzahldichte aus (6.119)

$$n = 2 \frac{\zeta(3)}{\pi^2} \left(\frac{k_B T}{\hbar c} \right)^3. \quad (6.121)$$

Zwischen Energiedichte und Teilchenzahldichte besteht also der einfache Zusammenhang

$$u = \frac{3\zeta(4)}{\zeta(3)} n k_B T \simeq 2,7011 n k_B T. \quad (6.122)$$

Ähnlich folgt aus der Gibbs-Duhem-Beziehung (6.59) für die Entropiedichte direkt: (mit $\mu = 0$, $p = \frac{1}{3}u$)

$$S = \frac{4}{3T}u = \frac{4\pi^2}{45}k_B \left(\frac{k_B T}{\hbar c} \right)^3 \approx 3,6014 nk_B. \quad (6.123)$$

Historisch bedeutsam ist zudem die von den einzelnen Moden beigetragene Energiedichte. Dazu wird nochmals die mittleren Bosonischen Besetzungszahl betrachtet,

$$\langle \hat{N}_k \rangle = \frac{1}{e^{\beta \hbar c k} - 1}, \quad (6.124)$$

wobei $\varepsilon_k = \hbar c k$ für Photonen (ultrarelativistische Teilchen) verwendet wurde. Die Moden mit Wellenzahl k tragen daher

$$\varepsilon_k \langle \hat{N}_k \rangle = \frac{\hbar c k}{e^{\beta \hbar c k} - 1} \quad (6.125)$$

zur Energie bei. Im Volumen V gibt es pro Wellenzahlintervall dk

$$\underbrace{2}_{\text{Polarisation}} \underbrace{\left(\frac{L}{\pi} \right)^3}_{\pi^2 k^2 dk} d^3 k = 2 \frac{V}{2\pi^2} k^2 dk \quad (6.126)$$

Moden mit Wellenzahlen zwischen k und $k + dk$. Deren Beitrag zur Energiedichte ist folglich

$$\begin{aligned} du_k &= \frac{\varepsilon_k \langle \hat{N}_k \rangle}{V} = 2 \frac{V}{V 2\pi^2} k^2 dk \frac{\hbar c k}{e^{\beta \hbar c k} - 1} \\ &= \frac{1}{\pi^2} \frac{\hbar c k^3 dk}{e^{\beta \hbar c k} - 1}. \end{aligned} \quad (6.127)$$

Wird statt k die Kreisfrequenz $\omega = ck$ verwenden, ergibt sich

$$\frac{du_\omega}{d\omega} = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \quad (6.128)$$

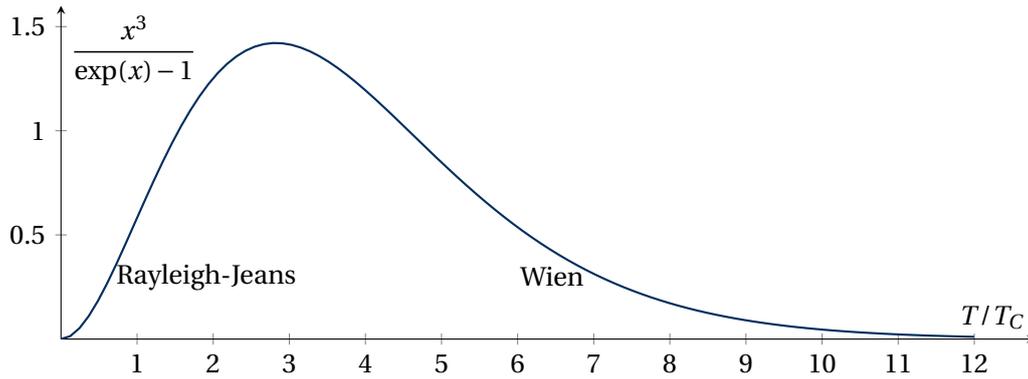
das PLANCK'sche Strahlungsgesetz.

Dies ist die differenzielle Energiedichte eines Photonengases, das sich z. B. in einem thermischen Gleichgewicht mit einem (frequenzunabhängig angekoppelten) Körper in der Umgebung befindet („Schwarzkörperstrahlung“). Das Maximum liegt bei

$$\begin{aligned} e^{x_{\max}} \left(1 - \frac{x_{\max}}{3} \right) &= 1 \\ \Rightarrow x_{\max} = \beta \hbar \omega_{\max} &= \frac{h \nu_{\max}}{k_B T} \approx 2.8214 \end{aligned} \quad (6.129)$$

⇒ Frequenz maximaler Energiedichte:

$$\nu_{\max} \approx 2.8214 \frac{k_B T}{h} \approx 5.8788 \cdot 10^{10} \text{ Hz } \frac{T}{\text{K}}. \quad (6.130)$$



Wien'sches Verschiebungsgesetz

Eine fast perfekte Strahlungsquelle von PLANCK'scher Schwarzkörperstrahlung ist der von R. WILSON und A. PENZIAS im Jahr 1964 entdeckte kosmische Mikrowellenhintergrund. Die im frühen Universum vorliegenden Elektronen und Protonen bildeten zunächst ein für elektromagnetische Strahlung intransparentes Plasma. Durch die Expansion des Universums kühlte sich das Plasma ab, so dass sich bei einer Temperatur von ca. 3000 K die Elektronen und Protonen zu Atomen kombinieren konnten. Dadurch wurde das Universum transparent für Strahlung, die sich seitdem im wesentlichen entkoppelt von der Materie durchs Universum bewegt. Als Folge des thermischen Gleichgewichts mit dem Plasma vor der Entkopplung hat die Strahlung heute immer noch Schwarzkörpercharakter. Durch die Expansion des Universums ist die Strahlung heute aber um einen Faktor von ca. 1000 rotverschoben und hat ihr Maximum nun im Mikrowellen-Bereich.

Die Strahlung hat heute eine Temperatur von

$$T = 2.7255 \pm 0.0006 \text{ K} \quad (6.131)$$

und ist vor allem durch Satelliten-Missionen in dem letzten Jahren sehr präzise vermessen worden. Nach den obigen Formeln folgt unmittelbar,

$$n = 410.4 \text{ cm}^{-3}, \quad (6.132)$$

d. h. jeder Kubikzentimeter im Kosmos enthält gut 400 Photonen der Hintergrundstrahlung. Ebenso

$$u = 0.26 \frac{\text{eV}}{\text{cm}^3} \quad (6.133)$$

$$S = 0.13 \frac{\text{eV}}{\text{cm}^3 \text{K}}. \quad (6.134)$$

Nach dem WIEN'schen Verschiebungsgesetz liegt das Maximum bei

$$\nu_{\text{max}} \approx 160.22 \text{ GHz}. \quad (6.135)$$

Die Energiedichte u ist, wie aus der Elektrodynamik bekannt, mit dem Betrag des POYNTING-Vektors über

$$|\mathbf{S}| = \frac{c}{8\pi} (\mathbf{E}^2 + \mathbf{B}^2) = c \cdot u \quad (6.136)$$

verknüpft. Der POYNTING-Vektor bezeichnet wiederum die Energiestromdichte des Elektromagnetischen Feldes. Mit Hilfe dieses Zusammenhangs lässt sich das Strahlungsgesetz von PLANCK auch in der Form der „spezifischen Intensität“ schreiben, die die Energiestromdichte pro Frequenzintervall und pro Raumwinkel bezeichnet:

$$\underbrace{\frac{1}{4\pi} \frac{d|\mathbf{S}|}{d\omega}}_{\text{pro Raumwinkel}} \stackrel{(6.128)(6.136)}{=} \frac{\hbar}{4\pi^3 c^2} \frac{\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}. \quad (6.137)$$

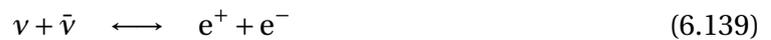
Am Maximum ν_{\max} hat die spezifische Intensität der kosmischen Mikrowellenstrahlung einen Wert von

$$383 \cdot 10^{-22} \frac{\text{J}}{\text{s cm}^2 \text{ Hz sr}} \quad (6.138)$$

Mit $\nu_{\max} \approx 160.22 \text{ GHz} \hat{=} 0.6626 \frac{\text{meV}}{\hbar}$ folgt damit, dass durch jeden Quadratzentimeter Fläche im heutigen Universum pro Sekunde etwa 45 Photonen der kosmischen Hintergrundstrahlung in einem Frequenzband mit 1 Hz Breite um ν_{\max} strömen. Damit ist die kosmische Hintergrundstrahlung eine der intensivsten Strahlungsquellen in der Astronomie.

Der kosmische Mikrowellenhintergrund ist auch gerade deswegen von erheblicher Bedeutung, da in den kleinen Schwankungen um das PLANCK'sche Schwarzkörperspektrum auf dem 10^{-4} Niveau sehr viel Information über die globalen Eigenschaften des Universums, seine Frühphase und über Strukturbildung enthalten ist.

Neben dem kosmischen Mikrowellenhintergrund wird auch die Existenz eines kosmischen *Neutrino*hintergrunds vermutet. Durch Teilchenreaktionen der Art



befinden sich die Neutrinos im sehr frühen Universum im thermischen Gleichgewicht mit dem Plasma. Der Wirkungsquerschnitt für diese Prozesse fällt allerdings quadratisch mit der Energie der Teilchen. Da die Wechselwirkung bei kleinen Energien sehr schwach wird, kommt der Prozess (6.139) bereits bei Temperaturen unterhalb von $T \approx 2.9 \cdot 10^{10} \text{ K}$ zum Erliegen ($\approx k_B T \approx 2.52 \text{ MeV}$) (vgl. $T \approx 3000 \text{ K}$ für die Entkopplung der Photonen von e^- und Proton-Plasma).

Der ähnliche Prozess für Photonen



bleibt noch solange möglich, wie die thermische Photonenenergie der doppelten Ruhemasse des Elektrons entspricht, also

$$k_B T \approx 2 \cdot 511 \text{ keV} \approx 1,022 \text{ MeV}.$$

Bei tiefen Temperaturen läuft der Prozess (6.140) dann im Wesentlichen nur noch nach links ab, $e^+ + e^- \rightarrow 2\gamma$.

Die durch die Elektron-Positron-Paarvernichtung erzeugten Photonen heizen also noch die photonische Hintergrundstrahlung auf, nicht jedoch mehr die Temperatur des Neutrino-hintergrunds. Daher wird vermutet, dass der Mikrowellenhintergrund T_γ wärmer ist als der Neutrino-hintergrund mit Temperatur T_ν .

Das Verhältnis der Temperaturen lässt sich durch einfache Überlegungen abschätzen: Zunächst gilt, dass die $e^+ e^-$ -Paarvernichtung reversibel und adiabatisch verläuft, d. h. die Entropiedichte des anfänglichen $e^+ e^-$ und γ -Plasma muss gleich der Entropiedichte des Photonengases nach Paarvernichtung sein:

$$(s_{e^+} + s_{e^-} + s_\gamma)_{\text{vorher}} = (s_\gamma)_{\text{nachher}} \quad (6.141)$$

Da die relevanten Energieskalen jenseits der Ruhemasse liegen, werden die Elektronen und Positronen als ultrarelativistisches Gas behandelt. Da im Plasma die Quantenzustände nicht dicht besetzt sind, spielt das PAULI-Blocking noch keine große Rolle, so dass $\mu = 0$ gewählt werden kann. Der in (6.123) gefundene Zusammenhang zwischen Entropie- und Energiedichte

$$S = \frac{4}{3T} u \quad (6.142)$$

gilt gleichermaßen für ultrarelativistische Fermionen und Bosonen. Mit dem STEFAN-BOLTZMANN-Gesetz (6.120) für Photonen und der analogen Formel für ultrarelativistische Fermionen, ergibt sich

$$S = \underbrace{2}_{*1} \cdot \frac{4}{\pi^2} k_B \left(\frac{k_B T}{\hbar c} \right)^3 \begin{cases} f_4(1) & \text{für } e^+ \text{ und } e^- \\ g_4(1) & \text{für } \gamma\text{'s} \end{cases}, \quad (6.143)$$

wobei der Faktor 2 folgenden Ursprung hat:

$$*1 = \begin{cases} (2s+1) & \text{für } e^+ \text{ und } e^- \text{ mit } s = \frac{1}{2} \\ 2 & \text{Polarisationszustände für } \gamma\text{'s} \end{cases}.$$

Die Entropiedichtebilanz (6.141) liefert folglich

$$T_{\text{vorher}}^3 (2f_4(1) + g_4(1)) = T_{\text{nachher}}^3 g_4(1) \quad (6.144)$$

mit

$$f_4(1) = \frac{1}{\Gamma(4)} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x + 1}, \quad g_4(1) = \frac{1}{\Gamma(4)} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1}.$$

Wegen

$$\frac{1}{e^x - 1} - \frac{1}{e^x + 1} = \frac{2}{e^{2x} - 1}$$

gilt:

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{e^x + 1} &= -\frac{2}{e^{2x} - 1} + \frac{1}{e^x - 1} \\
 \Rightarrow f_4(1) &= \frac{1}{\Gamma(4)} \int_0^\infty x^3 dx \left(\frac{1}{e^x - 1} - \frac{2}{e^{2x} - 1} \right) \\
 &\stackrel{y=2x}{=} g_4(1) - \frac{1}{\Gamma(4)} \frac{2}{2^4} \int \frac{y^3}{e^y - 1} dy \\
 &= g_4(1) - \frac{1}{8} g_4(1) \\
 &= \frac{7}{8} g_4(1). \tag{6.145}
 \end{aligned}$$

Es folgt für die Entropiebilanz

$$\begin{aligned}
 T_{\text{vorher}}^3 \left(2 \frac{7}{8} + 1 \right) &= T_{\text{nachher}}^3 \\
 \Rightarrow \frac{T_{\text{nachher}}}{T_{\text{vorher}}} &= \left(\frac{11}{4} \right)^{\frac{1}{3}} \simeq 1.40, \tag{6.146}
 \end{aligned}$$

d. h. die $e^+ e^-$ -Paarvernichtung erhöht die Temperatur des kosmischen Mikrowellenhintergrundes verglichen mit dem Neutrinohintergrund um 40%. Entsprechend wird eine Temperatur des Neutrinohintergrundes im heutigen Universum von $T_\nu \simeq 1.95 \text{ K}$ vermutet. Eine Entdeckung dieses Hintergrundes könnte an der nächsten Generation von Untergrundexperimenten möglich sein, die nach speziellen Formen dunkler Materie suchen (z. B. WIMP-Suche bei XENON nT).