

KAPITEL VIII

Statistische Thermodynamik

VIII.1	Hauptsätze der Thermodynamik	95
VIII.1.1	Thermischer Kontakt in der Statistischen Mechanik	95
VIII.1.2	Erster Hauptsatz	97
VIII.1.3	Zweiter Hauptsatz	99
VIII.1.4	Dritter Hauptsatz	101
VIII.2	Thermodynamische Potentiale	101
VIII.2.1	Entropie als thermodynamisches Potential	101
VIII.2.2	Freie Energie	101
VIII.2.3	Großkanonisches Potential	102
VIII.2.4	Freie Enthalpie	103
VIII.2.5	Zusammenfassung	104

Die im ersten Teil dieser Vorlesung dargelegte klassische Thermodynamik wurde vor der Statistischen Mechanik entwickelt, ausgehend aus phänomenologischen Betrachtungen von makroskopischen Zuständen und deren Änderungen. In dieser Herangehensweise wurden unterschiedliche Begriffe — wie beispielsweise Temperatur, Druck, chemisches Potential, Wärme, innere Energie, Entropie, Enthalpie, . . . , sowie thermodynamische Potentiale — und vier „Hauptsätze“ eingeführt, die die möglichen Verhalten makroskopischer Körper bestimmen.

In diesem Kapitel werden zunächst die statistisch-mechanischen Gegenstücke zu diesen makroskopischen Größen und Hauptsätzen identifiziert.

Hauptsätze Abschn. VIII.1 Potentiale Abschn. VIII.2
quantenmechanisch beschriebenes System

VIII.1 Hauptsätze der Thermodynamik

In diesem Abschnitt werden die Hauptsätze der phänomenologischen Thermodynamik im Rahmen der Statistischen Mechanik wiederentdeckt. Zunächst wird in § VIII.1.1 der nullte Hauptsatz der Thermodynamik wiedergefunden, betreffend der Existenz einer relativen Temperaturskala.

VIII.1.1 Thermischer Kontakt in der Statistischen Mechanik

Es seien zwei Systeme Σ_A und Σ_B , die ursprünglich nicht miteinander wechselwirken. Insbesondere sind Σ_A und Σ_B thermisch isoliert voneinander. Der Hamilton-Operator für Σ_A bzw. Σ_B wird als \hat{H}_A bzw. \hat{H}_B bezeichnet.

Es wird angenommen, dass Σ_A und Σ_B separat im kanonischen Gleichgewicht sind, mit mittleren Energien E_A und E_B und zugehörigen Lagrange-Multiplikatoren β_A und β_B . Gemäß den Ergebnissen des § VII.3.2 lauten die Dichteoperatoren, die Zustandssummen und die Energie-Erwartungswerte jeweils

$$\hat{\rho}_A = \frac{e^{-\beta_A \hat{H}_A}}{Z_A(\beta_A)}, \quad Z_A(\beta_A) = \text{Tr}_A e^{-\beta_A \hat{H}_A}, \quad E_A = -\frac{\partial \ln Z_A(\beta_A)}{\partial \beta_A}, \quad (\text{VIII.1a})$$

und

$$\hat{\rho}_B = \frac{e^{-\beta_B \hat{H}_B}}{Z_B(\beta_B)}, \quad Z_B(\beta_B) = \text{Tr}_B e^{-\beta_B \hat{H}_B}, \quad E_B = -\frac{\partial \ln Z_B}{\partial \beta_B}(\beta_B). \quad (\text{VIII.1b})$$

Dabei bedeuten die tiefgestellten Indizes A, B bei den Spuren, dass jede Spur über den betreffenden Hilbert-Raum betrachtet werden muss. Dann ist der Dichteoperator für das System $\Sigma_A + \Sigma_B$, dessen Hamilton-Operator $\hat{H}_A + \hat{H}_B$ ist,⁽²⁵⁾ durch

$$\hat{\rho} = \hat{\rho}_A \otimes \hat{\rho}_B = \frac{e^{-\beta_A \hat{H}_A - \beta_B \hat{H}_B}}{Z_A(\beta_A) Z_B(\beta_B)} \quad (\text{VIII.2})$$

gegeben, entsprechend der Faktorisierung der statistischen Operatoren für nicht-wechselwirkende Systeme.

Dabei wird das Kommutieren von \hat{H}_A und \hat{H}_B , die auf unterschiedlichen Hilbert-Räumen operieren, benutzt, um $e^{-\beta_A \hat{H}_A} e^{-\beta_B \hat{H}_B} = e^{-\beta_A \hat{H}_A - \beta_B \hat{H}_B}$ schreiben zu können.

Auf der mikroskopischen Ebene entspricht das Bringen in thermischen Kontakt der Kopplung der beiden Systemen miteinander durch eine „kleine“ Wechselwirkung.⁽²⁶⁾ Der Hamilton-Operator des gesamten Systems $A + B$ ist dann $\hat{H} = \hat{H}_A + \hat{H}_B + \hat{W}$, mit einem Wechselwirkungsterm \hat{W} . Der letztere soll langsame Energieaustausche zwischen Σ_A und Σ_B erlauben, ohne ihre jeweiligen Energieniveaus zu stören.

Wegen dieses Energieaustauschs wird ein neuer Gleichgewichtszustand erreicht. Dementsprechend bleiben E_A und E_B nicht separat erhalten, sondern ändern sich zu E'_A und E'_B . Somit sind β_A, β_B keine gute Lagrange-Multiplikatoren mehr.

Dank der angenommenen Kleinheit von \hat{W} im Vergleich zu \hat{H}_A und \hat{H}_B bleibt die Gesamtenergie des Systems erhalten, so dass $E'_A + E'_B = E_A + E_B$. Der neue Gleichgewichtszustand wird also durch die Angabe des Erwartungswerts $\langle \hat{H} \rangle$ der Gesamtenergie charakterisiert. Diesem Erwartungswert kann man dann einen neuen Lagrange-Multiplikator β zuordnen. Dann lautet der Dichteoperator

$$\hat{\rho} = \frac{e^{-\beta \hat{H}}}{Z(\beta)}. \quad (\text{VIII.3})$$

Unter Vernachlässigung des Wechselwirkungsterms \hat{W} darf dieser statistische Operator durch

$$\hat{\rho} \simeq \frac{e^{-\beta(\hat{H}_A + \hat{H}_B)}}{Z_A(\beta) Z_B(\beta)} \quad (\text{VIII.4})$$

angenähert werden.

Der Vergleich mit Gl. (VIII.2) verdeutlicht den Effekt des thermischen Kontakts, der zur Angleichung der Lagrange-Multiplikatoren β_A und β_B führt. Wenn die letzteren schon am Anfang gleich sind, dann ist der Endgleichgewichtszustand gleich dem Anfangszustand, d.h. keine Energie wird ausgetauscht. Somit bilden die Lagrange-Multiplikatoren β_A, β_B, \dots , die der mittleren Energie zugeordnet werden, eine relative Temperaturskala, wie die des nullten Hauptsatzes.

Bemerkung: Die Interpretation von β als eine Temperaturskala ist tatsächlich unabhängig von der Wahl des Ensembles.

Wie schon in § VII.3.2 und VII.3.3 bemerkt wurde, ist die mittlere Energie E eine monoton fallende Funktion von β . Somit liegt der Wert von β im neuen Gleichgewichtszustand zwischen β_A und β_B , und die Gleichgewichtstemperatur des Verbundsystems liegt zwischen den Temperaturen der Teilsysteme. Man sieht aber dass das Teilsystem, das Energie abgibt bzw. aufnimmt, den

⁽²⁵⁾ Genauer sollte der Hamilton-Operator als $\hat{H}_A \otimes \hat{1}_B + \hat{1}_A \otimes \hat{H}_B$ geschrieben werden, mit den Identitätsoperatoren $\hat{1}_A$ und $\hat{1}_B$ auf den jeweiligen Hilbert-Räumen $\mathcal{H}_A, \mathcal{H}_B$.

⁽²⁶⁾ Mathematisch sollen die diagonalen Matrixelemente des Wechselwirkungspotentials \hat{W} in der Basis der Energieeigenzustände von A und B viel kleiner sein als die entsprechenden Matrixelemente des ungestörten Hamilton-Operators $\hat{H}_A + \hat{H}_B$.

kleineren bzw. den größeren Lagrange-Multiplikator β hat: die β bilden eine umgekehrt abgestufte Temperaturskala.

Bemerkung: Dass das Energie abgebende System *immer* das mit dem kleinsten β ist, folgt also sofort aus der Monotonie der Funktion $E(\beta)$. Dabei wird schon eine Form des zweiten Hauptsatzes wiedergefunden, laut der das Wärme abgebende System immer das wärmere ist.

VIII.1.2 Erster Hauptsatz

Jetzt wird das makroskopische System unter Betrachtung, wie es üblicherweise der Fall in der Gleichgewichtsthermodynamik ist, in seinem Ruhesystem untersucht. Dementsprechend wird der Term für seine (makroskopische) kinetische Energie vom Hamilton-Operator und von dessen Gesamtenergie weggelassen. Zudem wird angenommen, dass sich das System in keinem äußeren langreichweitigen Feld befindet, um ebenfalls einen möglichen Beitrag der potentiellen Energie zu vermeiden. Insgesamt enthält der Hamilton-Operator also nur die Summe aus den mikroskopischen kinetischen und potentiellen Energien, die zusammen die *innere Energie* U des Systems bilden.

VIII.1.2a Innere Energie

Es liegt nahe, die innere Energie U der phänomenologischen Thermodynamik mit dem Erwartungswert des Hamilton-Operators bzw. der Hamilton-Funktion gleichzusetzen:

$$U = \langle \hat{H} \rangle = \text{Tr}(\hat{\rho} \hat{H}) = \sum_m p_m E_m. \quad (\text{VIII.5})$$

Die Erhaltung der inneren Energie für ein isoliertes System, die Teil des ersten Hauptsatzes (II.1a) der Thermodynamik bildet, folgt dann aus der allgemeinen Formel (VI.21) für die Zeitentwicklung des Erwartungswerts einer Observable:

$$\frac{dU}{dt} = \frac{d\langle \hat{H} \rangle}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \text{Tr}([\hat{H}, \hat{H}] \hat{\rho}) = 0, \quad (\text{VIII.6})$$

weil der Hamilton-Operator offensichtlich mit sich selbst kommutiert.

Im Fall eines nicht-isolierten Systems, das mit seiner Umgebung mechanische Arbeit und Wärme austauschen kann, betrachtet man einfach das Gesamtsystem bestehend aus System und Umgebung als ein einziges, isoliertes System, das dem Energiesatz genügt.

Es bleibt also nur, die statistisch-mechanischen Ausdrücke der mechanischen Arbeit und der Wärme festzustellen, um den zweiten Teil (II.1a) des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik wiederzuentdecken.

VIII.1.2b Mechanische Arbeit in der Statistischen Mechanik

Der Austausch mechanischer Arbeit zwischen einem System und seiner Umgebung wird durch die Wirkung einer Kraft — entweder von außen am System oder umgekehrt — verursacht, und entspricht einer Änderung des Hamilton-Operators \hat{H} des Systems. Um dies genauer zu beschreiben, soll man die Parameter betrachten, die in der Definition von \hat{H} auftreten und durch eine äußere Wirkung geändert werden können.

Sei ξ ein solcher von außen steuerbarer Parameter. Definitionsgemäß ist die *verallgemeinerte Kraft* konjugiert zum Parameter ξ durch

$$\hat{F}_\xi \equiv -\frac{\partial \hat{H}}{\partial \xi} \quad (\text{VIII.7})$$

definiert.

Sei beispielsweise ein in einem Behälter eingeschlossenes Gas, wobei der Austausch mechanischer Arbeit durch die Verschiebung eines Kolbens verursacht wird. Die Einschränkung des Volumens wird

durch einen Potentialterm im Hamilton-Operator modelliert und die Energieniveaus der Teilchen im Behälter hängen von dessen Volumen \mathcal{V} ab, das die Rolle des steuerbaren Parameters spielt. Dann ist die zum Volumen konjugierte verallgemeinerte Kraft $\hat{F}_{\mathcal{V}} = -\partial\hat{H}/\partial\mathcal{V}$.

Ein zweites Beispiel ist ein System magnetischer Dipolmomente in einem abstimmbaren äußeren Magnetfeld \vec{B} . Die verallgemeinerte Kraft konjugiert zu \vec{B} ist das gesamte Dipolmoment des Systems.

Bemerkungen:

* Die Dimension der verallgemeinerten Kräfte weicht im Allgemeinen von der einer mechanischen Kraft ab.

* Das Minus-Vorzeichen in der Definition (VIII.7) entspricht keiner allgemeinen Konvention.

Sei jetzt eine infinitesimale Veränderung $d\xi$ des Parameters ξ . Dementsprechend verändert sich der Hamilton-Operator von \hat{H} auf $\hat{H} + d\hat{H}$ mit

$$d\hat{H} = \frac{\partial\hat{H}}{\partial\xi} d\xi = -\hat{F}_{\xi} d\xi. \quad (\text{VIII.8})$$

Dies führt zu einer Verschiebung der Energieniveaus des Systems von E_m zu $E_m + dE_m$ mit

$$dE_m = \frac{\partial E_m}{\partial\xi} d\xi, \quad (\text{VIII.9})$$

die sich z.B. im Rahmen der quantenmechanischen Störungsrechnung berechnen lässt: Zur ersten Ordnung im kleinen Parameter $d\xi$ gilt für die Verschiebung eines nicht-entarteten Energieniveaus

$$dE_m = -\langle\phi_m|\hat{F}_{\xi}|\phi_m\rangle d\xi,$$

wobei $|\phi_m\rangle$ den nicht-gestörten Eigenzustand mit Energie E_m bezeichnet.

Die Energieverschiebung (VIII.9) ist die durch das Außen geleistete mechanische Arbeit, um den Parameter ξ um $d\xi$ zu verändern, wenn das System im Eigenzustand mit Energie E_m präpariert ist. Falls der Mikrozustand des Systems nicht genau bekannt ist, so dass das System als Zustandsgemisch beschrieben wird, lautet diese Arbeit

$$\delta W = \sum_m p_m dE_m = \text{Tr}(\hat{\rho} d\hat{H}), \quad (\text{VIII.10})$$

wobei dE_m bzw. $d\hat{H}$ die durch die Veränderung von ξ verursachte Variation der Energie bzw. des Hamilton-Operators ist.

Die mechanische Arbeit entspricht also der Verschiebung der Energieniveaus des Systems bei der Transformation, ohne Änderung der Population $\{p_m\}$ der Niveaus.

Wenn mehrere Parameter ξ_a, ξ_b, \dots verändert werden, wird $d\hat{H}$ bzw. dE_m durch eine Summe von Beiträgen der Art (VIII.8) bzw. (VIII.9) gegeben. Mit dem Erwartungswert \mathcal{F}_a von \hat{F}_a ergibt sich

$$\delta W = \text{Tr}\left(-\hat{\rho} \sum_a \hat{F}_a d\xi_a\right) = -\sum_a \mathcal{F}_a d\xi_a, \quad (\text{VIII.11})$$

Bemerkung: Gleichung (VIII.11) zeigt, dass der Austausch mechanischer Arbeit im Prinzip *reversibel* ist. Somit ist die Arbeit bei einer Transformation, die durch die Variation $d\xi$ eines äußeren Parameters bei festem Dichteoperator verursacht wird, gleich dem Negativen der Arbeit entsprechend der Rücktransformation mit der Variation $-d\xi$.

VIII.1.2c Wärme in der Statistischen Mechanik

Wärmeaustausche wurden schon stillschweigend in § VIII.1.1 erwähnt, im Rahmen der Einstellung des thermischen Gleichgewichts bei der Kopplung von zwei Systemen miteinander. Dann bleiben die Energieniveaus E_m jedes einzigen Systems unverändert, entsprechend der Unveränderlichkeit des Hamilton-Operators. Im Gegensatz dazu ändert sich der Dichteoperator bzw. die Wahrscheinlichkeit für die Besetzung des m -ten Energieniveaus von $\hat{\rho}$ auf $\hat{\rho} + d\hat{\rho}$ bzw. von p_m auf $p_m + dp_m$. Die in dieser Transformation ausgetauschte Energie wird mit *Wärme* gleichgestellt und es gilt

$$\delta Q = \text{Tr}(d\hat{\rho} \hat{H}) = \sum_m E_m dp_m \quad (\text{VIII.12})$$

Somit entspricht Wärmeaustausch der Umverteilung der Wahrscheinlichkeiten für die Besetzung der unterschiedlichen Energieniveaus des Systems.

Bemerkung: Im Gegensatz zum Austausch mechanischer Arbeit wird Wärmeaustausch in der Regel nicht durch die Veränderung eines äußeren (Kontroll-)Parameters verursacht. Dementsprechend sind Transformationen mit einem Wärmeaustausch nicht immer reversibel.

VIII.1.2d Wiederentdeckung des ersten Hauptsatzes

Betrachtet man Gl. (VIII.5), (VIII.10) und (VIII.12) zusammen, dann ergibt sich sofort

$$\delta W + \delta Q = \sum_m p_m dE_m + \sum_m E_m dp_m = d\left(\sum_m p_m E_m\right) = dU, \quad (\text{VIII.13})$$

entsprechend dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik.

Bemerkungen:

* Die Ausdrücke (VIII.10) und (VIII.12) zeigen nochmals, dass δW und δQ im Gegensatz zu ihrer Summe keine totale Differentiale sind.

* In der obigen Herleitung des ersten Hauptsatzes wurde der genaue Ausdruck der Wahrscheinlichkeiten p_m nie benutzt. Insbesondere wurde nirgendwo angenommen, dass es sich um die Wahrscheinlichkeiten einer Gleichgewichtsverteilung handelt. Somit bleiben Gl. (VIII.10) und (VIII.12) sowie der erste Hauptsatz (VIII.13) noch gültig, wenn die Transformation auch Nicht-Gleichgewicht Zustände durchläuft.

* Der Ausdruck (VIII.10) der mechanischen Arbeit bedeutet nicht, dass in einer adiabatischen Transformation (d.h. $\delta Q = 0$) die Wahrscheinlichkeiten p_m unbedingt unverändert bleiben. Die p_m können verändert werden, die individuellen Variationen dp_m gleichen sich aber so aus, dass die Summe aller $E_m dp_m$ verschwindet.

VIII.1.3 Zweiter Hauptsatz

Im vorigen Abschnitt wurde schon erwähnt, dass Transformationen, in denen nur mechanische Arbeit ausgetauscht wird, immer reversibel sind, während Wärmeaustausche zur Irreversibilität von Transformationen führen können. Dieser Unterschied wird durch den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik mathematisch verdeutlicht.

VIII.1.3a Quasistatische Zustandsänderungen in der Statistischen Mechanik

Zur Erinnerung wurde in § I.3.1 ein Prozess zwischen Gleichgewichtszuständen eines Systems *quasistatisch* genannt, wenn das System bei der Zustandsänderung eine Folge von Gleichgewichtszuständen durchläuft.

Betrachte man zuerst eine solche quasistatische Transformation zwischen infinitesimal benachbarten Zuständen im kanonischen Gleichgewicht, wobei die Folge von Zwischenzuständen durch

einen Parameter t gekennzeichnet wird: Seien $E_m(t)$ die Energieniveaus der sukzessiven Gleichgewichtszustände und $p_m(t)$ die zugehörigen Besetzungswahrscheinlichkeiten, mit

$$p_m(t) = \frac{e^{-\beta(t)E_m(t)}}{Z(t)}.$$

Bei jedem Schritt der Transformation soll das System im Zustand mit der maximalen statistischen Entropie bleiben. Mit $S = -k_B \sum_m p_m \ln p_m$ lautet die Variation dieser statistischen Entropie lautet

$$dS(t) = -k_B \sum_m [1 + \ln p_m(t)] dp_m = -k_B \sum_m \ln p_m(t) dp_m,$$

wobei die zweite Gleichung aus $\sum_m dp_m = 0$ folgt, entsprechend der Variation der Normierungsbedingung $\sum_m p_m = 1$. Mit dem Einsetzen des kanonischen Ausdrucks der Wahrscheinlichkeiten kommt

$$dS(t) = -k_B \sum_m [-\beta(t)E_m(t) - \ln Z(t)] dp_m = k_B \beta(t) \sum_m E_m(t) dp_m,$$

wobei $\sum_m dp_m = 0$ wieder benutzt wurde. Dabei erkennt man im rechten Glied die ausgetauschte Wärme δQ , Gl. (VIII.12). Bei jedem Schritt t der quasistatistischen Zustandsänderung gilt also

$$dS = k_B \beta(t) \delta Q. \quad (\text{VIII.14})$$

Vergleicht man jetzt dieses Ergebnis mit der Formulierung (II.27a) des zweiten Hauptsatzes für eine reversible infinitesimale Änderung, und identifiziert man jetzt die statistische Entropie S der Gleichgewichtszustände mit der thermodynamischen Entropie, so drückt Gl. (VIII.14) genau den zweiten Hauptsatz aus, wenn $k_B \beta$ gleich dem Kehrwert der *absoluten Temperatur* ist:

$$\beta = \frac{1}{k_B T}. \quad (\text{VIII.15})$$

Bemerkungen:

* Im Gegensatz zur Herleitung des ersten Hauptsatzes wurde die Gleichgewichtsform der Wahrscheinlichkeiten p_m in jedem Zwischenzustand explizit benutzt, im Einklang mit dem Begriff einer quasistatistischen Transformation.

* Beim „nullten Hauptsatz“ in § VIII.1.1 spielten nur β -Unterschiede eine Rolle. Die entsprechende beliebige additive Konstante wird durch Gl. (VIII.15) festgelegt.

* Streng genommen wurde in § II.2.1 die thermodynamische Entropie nur für Gleichgewichtszustände definiert, während die in Abschn. VI.4 eingeführte statistische Entropie S allen makroskopischen Zuständen zugeordnet werden kann, d.h. auch Nicht-Gleichgewicht-Zuständen. Unter der Annahme, dass die Letzteren ebenfalls durch die üblichen Zustandsgrößen (Temperatur, Volumen, ...) charakterisiert werden können,⁽²⁷⁾ stellt die thermodynamische Entropie das Maximum von der statistischen Entropie unter gegebenen „Bedingungen“ dar.

VIII.1.3 b Irreversible Transformationen

⁽²⁷⁾ Das ist nicht garantiert! Statt dieser Größen können die dazu konjugierten Größen bedeutungsvoller sein, wie z.B. $\langle E \rangle$ statt T .

VIII.1.4 Dritter Hauptsatz

Laut dem dritten Hauptsatz strebt die thermodynamische Entropie im Limes $T \rightarrow 0$ nach einem universellen Wert S_0 . Da die Entropie in der klassischen Thermodynamik nur bis auf eine additive Konstante definiert ist, kann man dann $S_0 = 0$ annehmen

Im Gegensatz zur thermodynamischen Entropie hängt die statistische Entropie S nicht von einer beliebigen additiven Konstante ab. Im Limes $T \rightarrow 0$ bzw. $\beta \rightarrow \infty$ gehen die (kanonischen) Besetzungswahrscheinlichkeiten der Energieniveaus

$$p_m = \frac{e^{-\beta E_m}}{\sum_m e^{-\beta E_m}} = \frac{e^{-\beta(E_m - E_0)}}{\sum_m e^{-\beta(E_m - E_0)}}$$

für alle angeregten Zustände ($E_m > E_0$) nach 0. Währenddessen geht die Wahrscheinlichkeit p_0 des tiefsten Energieniveaus nach $1/g_0$, wobei g_0 den Entartungsgrad dieses Grundzustands bezeichnet. Wenn der Grundzustand nicht entartet ist, dann gilt sofort $S \rightarrow 0$ für $T \rightarrow 0$, und der dritte Hauptsatz wird somit wiedergefunden.

Um den Fall entarteter Grundzustände genau zu behandeln, soll man sich daran erinnern, dass der dritte Hauptsatz sich auf Systeme im thermodynamischen Limes bezieht. Somit muss man zunächst den Limes eines unendlichen großen Volumens betrachten, dann den Grenzwert einer unendlich kleinen Temperatur, d.h.

$$\lim_{T \rightarrow 0} \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{S}{V}.$$

In der Natur geht dieser doppelte Limes immer nach 0, entsprechend dem dritten Hauptsatz, obwohl man Systeme theoretisch konzipieren kann, für die der Limes einen endlichen Wert annimmt.

Bemerkung: In der Statistischen Mechanik folgt der dritte Hauptsatz aus der Quantenmechanik. Tatsächlich ist S nicht-negativ nur für quantenmechanische Systeme, während die klassische Mechanik zu negativen statistischen Entropien führen kann. Bei sehr kleinen Temperatur ist die klassische Näherung aber keine gute Näherung.