

# Statistische Physik

# Nicolas Borghini



Nicolas Borghini Universität Bielefeld, Fakultät für Physik Homepage: http://www.physik.uni-bielefeld.de/~borghini/ Email: borghini at physik.uni-bielefeld.de

# Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
Thermodynamik des Gleichgewichts	5
<ul> <li>I Grundbegriffe der Thermodynamik</li></ul>	5
<ul> <li>I.3 Wechselwirkung thermodynamischer Systeme 10</li> <li>I.3.1 Definitionen, Notationen, Konvention 10</li> <li>I.3.2 Thermische Wechselwirkungen; Nullter Hauptsatz, Temperatur 12</li> <li>I.3.3 Mechanische Wechselwirkungen 13</li> <li>I.3.4 Chemische Wechselwirkungen 16</li> <li>I.3.5 Elektrische und magnetische Wechselwirkungen 16</li> </ul>	
II Thermodynamische Hauptsätze	8
<ul> <li>II.1 Erster Hauptsatz 18</li> <li>II.1.1 Innere Energie 18</li> <li>II.2 Erste Beispiele 19</li> <li>II.1.3 Thermodynamische Koeffizienten 21</li> <li>II.1.4 Adiabatengleichungen 23</li> <li>II.2 Zweiter Hauptsatz 25</li> <li>II.2.1 Thermodynamische Entropie und Reversibilität 25</li> <li>II.2.2 Wärmekraftmaschinen 27</li> <li>II.2.3 Einfache Folgerungen aus den ersten beiden Hauptsätzen 31</li> <li>II.3 Dritter Hauptsatz 33</li> </ul>	
III Thermodynamische Potentiale	34
<ul> <li>III.1 Fundamentalgleichungen der Thermodynamik 35</li> <li>III.1.1 Gibbs-Fundamentalgleichungen in Energiedarstellung 35</li> <li>III.1.2 Gibbs-Duhem-Gleichung 36</li> <li>III.1.3 Entropiedarstellung 36</li> <li>III.2 Thermodynamische Potentiale 38</li> <li>III.2.1 Konstruktion neuer Darstellungen durch Legendre-Transformationen 38</li> <li>III.2.2 Freie Energie 39</li> <li>III.2.3 Enthalpie 40</li> <li>III.2.4 Freie Enthalpie 41</li> </ul>	
III.2.5 Großkanonisches Potential 42 III.2.6 Zusammenfassung 42	
III.3 Partielle Ableitungen der thermodynamischen Potentialen 44 III.3.1 Ableitungen erster Ordnung 44	

III.3.2 Ableitungen zweiter Ordnung 44

IV Beispiele von einfachen Systemen	48
IV.1 Klassisches ideales Gas 48	
IV.1.1 Allgemeines ideales Gas 48	
IV.1.2 Einfaches ideales Gas 49	
IV.1.3 Mehrkomponentiges ideales Gas 50	
IV.2 Nicht-ideale Gase 51	
IV.2.1 Virialentwicklung 51	
IV.2.2 Van der Waals-Fluid 52	
V Thermodynamik der Phasenübergänge	.55
V.1 Stabilität eines thermodynamischen Systems 55	
V.1.1 Lokale Stabilität und globale Stabilität 55	
V.1.2 Phasentrennung und Phasenübergang 57	
V.1.3 Rolle der Fluktuationen 58	
V.2 Phasenübergänge 1. Ordnung in Einkomponentensystemen 58	
V.2.1 Beispiel: van der Waals-ähnliche Zustandsgleichung 59	
V.2.2 Stetige und unstetige Größen bei Phasenübergängen 1. Ordnung 61	
V.2.3 Phasendiagramm 63	
V.3 Phasenübergänge 1. Ordnung in Mehrkomponentensystemen 66	
V.4 Kontinuierliche Phasenübergänge 66	
Grundlagen der Statistischen Physik	
VI Probabilistische Beschreibung makroskopischer Systeme	71
VI.1 Vom Mikroskopischen zum Makroskopischen 71	
VI.1.1 Größenordnungen und charakteristische Skalen 71	
VI.1.2 Notwendigkeit einer probabilistischen Beschreibung 72	
VI.1.3 "More is different" 72	
VI.1.4 Thermodynamischer Lines /3	
VI.2 Probabilistische Beschreibung klassischer Vieltelichensysteme /3	
VI.2.1 Beschreibung klassischer Systeme und deren Zeitentwicklung /3	
VI.2.3 Zeitentwicklung 75	
VI.2.4 Reduzierte Phasenraumdichten 77	
VI.2.5 Variierende Teilchenzahl 78	
VI.3 Probabilistische Beschreibung quantenmechanischer Systeme 78	
VI.3.1 Zufall in quantenmechanischen Systemen 78	
VI.3.2 Zeitentwicklung 80	
VI.3.3 Reduzierte Dichteoperatoren 80	
VI.4 Statistische Entropie 81	
VI.4.1 Information und Wahrscheinlichkeiten 81	
VI.4.2 Statistische Entropie eines quantenmechanischen Systems 83	
VI.4.3 Statistische Entropie eines klassischen Systems 84	
VII Gleichgewichtsverteilungen der Statistischen Physik	85
VII.1 Wahl der Wahrscheinlichkeitsverteilung 85	
VII.1.1 Thermodynamisches Gleichgewicht 85	
VII.1.2 Prinzip der maximalen Entropie 86	
VII.2 Gleichgewichtsverteilungen 86	

- VII.2.1 Maximierung der von Neumann-Entropie 87
- VII.2.2 Zustandssumme 88
- VII.2.3 Gleichgewichtsentropie 89

VII.3 Übliche statistische Ensembles 90 VII.3.1 Mikrokanonisches Ensemble 90 VII.3.2 Kanonisches Ensemble 91	
VII.3.3 Großkanonisches Ensemble 92 VII.3.4. Verdleich der unterschiedlichen statistischen Ensembles 94	
VII.3.5 Gleichgewichtsverteilungen der klassischen statistischen Mechanik 95	
VIII Statistische Thermodynamik	7
VIII.1 Hauptsätze der Thermodynamik 97	
VIII.1.2 Erster Hauptsatz 99	
VIII.1.3 Zweiter Hauptsatz 101	
VIII.1.4 Dritter Hauptsatz 103	
VIII.2 Thermodynamische Potentiale 103	
VIII.2.1 Entropie als thermodynamisches Potential 103	
VIII.2.3 Großkanonisches Potential 104	
VIII.2.4 Freie Enthalpie 105	
VIII.2.5 Zusammenfassung 106	
Anwendungen der Statistischen Physik im Gleichgewicht	9
IX Klassisches ideales Gas	9
IX.1 Das Modell des klassischen idealen Gases 109	
IX.2 Zustandssumme. Maxwell–Boltzmann-Verteilung 111	
IX.2.1 Kanonische und großkanonische Zustandssumme 111	
IX.2.3 Gleichverteilungssatz 115	
IX.3 Wiederentdeckung der Thermodynamik des klassischen idealen Gases 116	
IX.3.1 Kanonisches Formalismus 116	
IX.3.2 Großkanonischer Formalismus 117	
IX.4 Kinetische Theorie des klassischen idealen Gases 118	
IX.4.1 Wirkungsquerschnitt und mittiere freie Weglange 118 IX.4.2 Effusion 120	
IX.4.3 Kinetische Berechnung des Drucks 120	
IX.4.4 Kinetische Interpretation der Temperatur 122	
X Klassisches verdünntes Gas	3
X.1 Großkanonisches Potential des verdünnten Gases 123	
X.1.1 Triviale Korrelationen im kanonischen Ensemble 123	
X.1.2 Großkanonischer Formalismus für das verdunnte Gas 124 X.2. Cluster-Entwicklung 125	
	8
XI.1 Identische Teilchen in der Quantenmechanik 129	
XI.1.1 Symmetristerungspositular 129 XI.1.2 Konstruktion von physikalischen Zuständen 129	
XI.1.3 Folgerungen des Symmetrisierungspostulats 133	
XI.2 Gleichgewicht idealer Quantengase 135	
XI.2.1 Kanonische Zustandssumme zweier identischer Teilchen 135	
XI.2.2 Großkanonische Zustandssumme eines idealen Quantengases 136 XI.2.3 Verteilung der Besetzungszahl 199	
XI.2.4 Limes großer Volumina 141	
XI.2.5 Klassischer Limes eines idealen Quantengases 144	

XI.3	Ideales Fermi-Gas 146						
X	(1.3.1 Ideales Fermi-Gas bei Temperatur Null 146 (1.3.2 Ideales Fermi-Gas bei endlicher Temperatur 148						
XI A	Idealos Boso-Gas 152						
лі. <del>4</del> Х	(14.1 Ideales Gas massiver Bosonen 152						
Х	(I.4.2 Photonen und Phononen 158						
A In #	474						
Anna							
A E	Einige nützliche Formeln						
вт	otales Differential						
СН	Iomogene Funktionen						
<b>.</b> .	a yan dya Tyan afa ya atian 175						
D.1	Legendre-Transformation einer Funktion einer Variable 175						
D.2	Legendre- transformation einer Funktion menrerer variablen 176						
ΕJ	acobi-Determinanten						
FΖ	ufallsvariablen						
F.1	Definition 178						
F.2	Erwartungswerte und Momente 180						
F.3	Spezielle Wahrscheinlichkeitsverteilungen 181						
I	F.3.1 Diskrete Gleichverteilung 181						
l	F.3.2 Bernoulli-Verteilung 181						
	F.3.3 Binomialverteilung 181						
	F.3.4 POISSON-VERTEILUNG 182						
	F.3.6 Gauß-Verteilung 182						
	F.3.7 Exponentialverteilung 182						
ļ	F.3.8 Cauchy–Lorentz-Verteilung 182						
F.4	Mehrdimensionale Wahrscheinlichkeitsverteilungen 183						
I	F.4.1 Definitionen 183						
	F.4.2 Stochastische Unabhängigkeit 184						
	F.4.3 Summe von Zufallsvariablen 184						
	F.4.4 Mehrdimensionale Gauß-Verteilung 185						
F.5	Zentraler Grenzwertsatz 185						
G N	Nethode der Lagrange-Multiplikatoren						
l itor	Literaturverzeichnis 180						

# Einleitung

Allgemeine Einleitung. Notationen, Konventionen, usw.

## Allgemeine Literaturhinweise

(in alphabetischer Ordnung)

- Blundell & Blundell, *Concepts in thermal physics* [1];
- Callen, *Thermodynamics* [2];
- Fließbach, Lehrbuch zur theoretischen Physik IV. Statistische Physik [3];
- Greiner, Neise & Stöcker Thermodynamik und statistische Mechanik [4];
- Huang, *Statistical Mechanics* [5];
- Toda, Kubo & Saitô, Statistical physics I. Equilibrium statistical mechanics [6];
- Landau & Lifschitz, Lehrbuch der theoretischen Physik. Band V: Statistische Physik, Teil 1 [7]
- Nolting, Grundkurs Theoretische Physik. Band 4/2: Thermodynamik [8], Band 6: Statistische Physik [9].
- Reif, Fundamentals of statistical and thermal physics [10];

# Erster Teil Thermodynamik des Gleichgewichts

# KAPITEL I

# Grundbegriffe der Thermodynamik

1.1	Gegenstand der	Thermody	ynamik 5
-----	----------------	----------	----------

- I.2 Thermodynamische Systeme 7
  - I.2.1 Definitionen 7
  - I.2.2 Zustand eines thermodynamischen Systems 8
  - I.2.3 Thermodynamisches Gleichgewicht 9
- 1.3 Wechselwirkung thermodynamischer Systeme 10
  - I.3.1 Definitionen, Notationen, Konvention 10
  - 1.3.2 Thermische Wechselwirkungen; Nullter Hauptsatz, Temperatur 12
  - I.3.3 Mechanische Wechselwirkungen 13
  - I.3.4 Chemische Wechselwirkungen 16
  - I.3.5 Elektrische und magnetische Wechselwirkungen 16

In diesem Kapitel werden einige Grundbegriffe der (Gleichgewichts)Thermodynamik eingeführt, beginnend in Abschn. I.1 mit der Frage des Gegenstands der Thermodynamik und dem Unterschied zwischen dem klassischen Zugang — der in den ersten vier (oder fünf?) Kapiteln dieser Vorlesung behandelt wird — und dem statistischen Zugang, der den zweiten Teil der Vorlesung darstellt. Abschnitt I.2 befasst sich dann mit der Definition und der Charakterisierung von thermodynamischen Zuständen, und insbesondere mit Gleichgewichtszuständen. Schließlich werden in Abschn. I.3 die Wechselwirkungen zwischen einem thermodynamischen System und einem anderen physikalischen System untersucht. Insbesondere wird die in solchen Prozessen ausgetauschte Energie diskutiert.

Sei schon hier erwähnt, dass in diesem einleitenden Kapitel mehrmals Fachbegriffe vorkommen, die nicht sofort definiert werden. Dies wird aber in den nächsten Kapiteln stattfinden.

## I.1 Gegenstand der Thermodynamik

Die Thermodynamik ist der Bereich der Physik, der sich allgemein mit dem Einfluss von Temperatur auf die Eigenschaften von physikalischen Systemen befasst. Sie setzt sich auch mit den Prozessen auseinander, bei denen Energie — insbesondere in Form von Wärme — ausgetauscht wird.

Man unterscheidet zwischen der klassischen oder phänomenologischen Thermodynamik und der statistischen Thermodynamik. In der ersteren, mit der wir uns in den ersten Kapiteln dieser Vorlesung beschäftigen werden, wird das System als "makroskopisch" angesehen, indem die Details seiner (mikroskopischen) Struktur — wie, in einem klassischen Bild, die Positionen und Geschwindigkeiten seiner Bestandteile — ignoriert werden.

Die Bezeichnung "klassische Thermodynamik" kann irreführend sein: hier steht nicht klassisch im Gegensatz zu relativistisch oder quantenmechanisch, sondern zu statistisch. Somit kann man ohne Widerspruch die klassische Thermodynamik eines relativistischen Quantensystems untersuchen.

Stattdessen geht man in der statistischen Thermodynamik von den relevanten mikroskopischen Freiheitsgraden aus, um das makroskopische Verhalten des Systems anhand statistischer Methoden herzuleiten.

Die phänomenologische Thermodynamik beruht auf nur ein paar grundlegenden Prinzipien, und ist in diesem Sinne sehr allgemein. Um Vorhersagen für bestimmte Stoffe machen zu können, müssen dann einige material-abhängige Eigenschaften (thermodynamische Koeffizienten, Zustandsgleichung...) präzisiert werden. Diese können aber nicht im Rahmen der klassischen Thermodynamik selber berechnet werden, sondern müssen aus anderswo — insbesondere aus empirischen Messungen, daher die Bezeichnung "phänomenologisch" — gewonnen werden. Dagegen lassen sich diese makroskopischen Eigenschaften im Rahmen der statistischen Thermodynamik prinzipiell berechnen, wenn ein Modell für die mikroskopischen Freiheitsgrade und ihre Wechselwirkungen vorhanden ist.

## I.2 Thermodynamische Systeme

#### I.2.1 Definitionen

**Definition:** Als *System* wird ein Teil des Universums bezeichnet, das — möglicherweise fiktiv — abgegrenzt ist vom Rest des Universums. Dieser Rest bildet dann die *Umgebung* des Systems, und wird als "außen" betrachtet.

Unter *thermodynamischem System* versteht man dann ein System, das aus vielen Freiheitsgraden besteht, und dessen makroskopischen Eigenschaften von der Temperatur abhängen, wenn es im thermodynamischen Gleichgewicht (s. § I.2.3) ist.

**Bemerkung:** Selbstverständlich soll die Umgebung in der Praxis nur aus dem Teil des Universums bestehen, der mit dem System interagieren kann.

Je nach der Art der möglichen Wechselwirkungen zwischen dem System und seiner Umgebung definiert man:

- *Isolierte* (auch: *abgeschlossene*) *Systeme* tauschen weder Energie noch Materie mit ihrer Umgebung aus.
- Ein geschlossenes System kann Energie in Form von mechanischer Arbeit, Wärme oder elektromagnetischer Strahlung mit seiner Umgebung austauschen. Dagegen findet kein Austausch von Materie statt, und dementsprechend auch nicht der zugehörige Energieaustausch.
- Bei offenen Systemen können sowohl Energie als Materie die Grenzen des Systems passieren.

In diesen Definitionen bezeichnet "Materie" alles, was Masse (im klassischen Sinne) hat. Somit bleibt in der nicht-relativistischen Thermodynamik die Masse von geschlossenen Systemen konstant. Hiernach wird anstatt von Materie oft von "Teilchen" gesprochen, wobei der Begriff allgemein für Moleküle, Atome, Elementarteilchen, ... benutzt wird. Dann ist die Anzahl dieser Teilchen auch eine Erhaltungsgröße in geschlossenen Systemen.

Systeme, die elektrische Arbeit mit ihrer Umgebung austauschen können, werden manchmal als geschlossen betrachtet, obwohl ein Austausch von elektrischen Ladungsträgern stattfindet, so dass sie streng genommen offen sind.

Bei isolierten Systemen sind die Energie und die Teilchenzahl erhalten.

**Bemerkung:** Die elementaren Bausteine, die die relevanten Freiheitsgrade eines thermodynamischen Systems bilden, können auch "nicht-materieller Natur" sein. Somit lässt sich die Thermodynamik von Photonen oder Phononen — die aus der Quantisierung des elektromagnetischen Feldes bzw. von den Schwingungsmoden eines Festkörpers resultieren — oder ähnlichen "elementaren Anregungen" (eines quantisierten Feldes) untersuchen. In diesem Falle ist der Unterschied zwischen dem Austausch von Energie oder "Teilchen" nicht klar definiert, so dass man (oft implizit) das System entweder als isoliert oder offen modelliert, d.h. die Energie und die Teilchenzahl des Systems sind entweder beide konstant oder beide nicht erhalten.

#### I.2.2 Zustand eines thermodynamischen Systems

Um die Eigenschaften eines makroskopischen Systems zu charakterisieren, benutzt man Größen, die Aussagen über das System als ganzes erlauben, nicht über die unterliegenden mikroskopischen Freiheitsgrade. Solche (prinzipiell messbaren) physikalischen Größen werden thermodynamische (oder makroskopische) Zustandsvariablen oder Zustandsgrößen.

Beispiele solcher Zustandsgrößen sind allgemein die Temperatur T, die Teilchenzahl N (bzw.  $\{N_a\}$ , falls es mehrere Arten von "Teilchen" gibt), die innere Energie U, die Entropie S, das chemische Potential  $\mu$  (bzw.  $\{\mu_a\}$  wenn es mehrere Teilchenarten gibt)... Bei Fluiden — Flüssigkeiten und Gasen — gibt es noch den Druck  $\mathcal{P}$ , das Volumen  $\mathcal{V}$ ... Bei deformierbaren Festkörpern wird die Deformation (relativ zu einem Referenzzustand) mithilfe eines Verzerrungstensors zweiter Stufe charakterisiert. Magnetische bzw. dielektrische Materiale werden noch durch die Magnetisierung  $\vec{M}$  bzw. die elektrische Polarisation  $\vec{P}$  und das äußere Magnetfeld (die magnetische Induktion)  $\vec{B}$  bzw. das äußere elektrische Feld  $\vec{E}$  berücksichtigt.

Ein makroskopischer Zustand, kurz *Makrozustand*, wird dann durch die Angabe eines Satzes von Werten für die (relevanten) Zustandsgrößen definiert.

**Bemerkung:** Man unterscheidet manchmal zwischen äußeren (Zustands)variablen — die dann oft als *Parameter* bezeichnet werden — und inneren Variablen. Dabei sind die äußeren Parameter solche, die dem System von außen vorgegeben sind (z.B. die Temperatur, wenn das System im thermischen Kontakt mit einem *Wärmebad* ist); die restlichen Zustandsgrößen sind dann die inneren Variablen. Offensichtlich hängt dieser Unterschied vom Problem unter Betrachtung ab.

Die Werte einiger Zustandsgrößen sind proportional zur Größe des Systems: Teilchenzahl und Volumen — N und  $\mathcal{V}$  sind eigentlich die natürlichen Maße für die Systemgröße —, sowie in manchen Fällen (s. aber die zweite Bemerkung unten) innere Energie, Magnetisierung (in einem homogenen Magnetfeld)... Solche Zustandsgrößen heißen *extensiv*.

Wiederum gibt es Zustandsgrößen, deren Wert nicht von der Materiemenge abhängt: Temperatur, Druck, äußeres Magnetfeld... Die werden *intensiv* genannt.

#### Bemerkungen:

\* Neben den extensiven und intensiven Variablen gibt es auch Größen, die weder proportional noch unabhängig zur Systemgröße — bzw. zum Teilchenzahl N — sind. Beispielsweise wird der Wert der Oberfläche des Systems (oft) wie  $N^{2/3}$  skalieren.

\* Ob die innere Energie (und andere Zustandsgrößen) extensiv ist, hängt eigentlich von den unterliegenden Wechselwirkungen zwischen den mikroskopischen Freiheitsgraden ab. Bei *schwacher Kopplung* ist die Wechselwirkungsenergie zwischen "Teilchen" vernachlässigbar klein gegenüber die restliche Energie (z.B. kinetische Energie). Dann wird die innere Energie U eine extensive Größe sein. Diese Annahme der schwachen Kopplung wird (oft stillschweigend) in dieser Vorlesung immer gemacht.

Die Annahme ist aber nicht immer gültig in realen Systemen. Insbesondere ist sie verletzt in einem System mit langreichweitigen und nicht abgeschirmten Wechselwirkungen, wie z.B. im Fall von astronomischen Körpern, die über Gravitationskräfte interagieren. In Systemen mit signifikanten Oberflächeneffekten — wie z.B. in der Physik von dünnen Filmen—wird die innere Energie auch nicht proportional zum Volumen sein.

Ein schwach gekoppeltes thermodynamisches System mit Volumen  $\mathcal{V}$  kann (zumindest gedanklich) in viel kleinere, identische (Teil)Systeme mit Volumina  $\mathcal{V}_i$  unterteilt werden, die sich noch als thermodynamische System betrachten lassen. Das Gesamtsystem wird homogen genannt, wenn seine Eigenschaften "überall gleich" sind: einerseits skalieren die extensiven Variablen  $X_i$  für die kleinen Systeme wie die Volumina, d.h.  $X_i = (\mathcal{V}_i/\mathcal{V})X$  mit dem Wert X der Zustandsgröße im Gesamtsystem. Andererseits nehmen die intensiven Variablen in den kleinen Systemen die gleichen Werte an; z.B. haben alle Teilsysteme die gleiche Temperatur  $T_i = T$  wie das große System. Sonst handelt es sich um ein *inhomogenes* System.

In einem inhomogenen thermodynamischen System können also die intensiven Zustandsvariablen ortsabhängig sein. Dementsprechend sollten sie durch Felder beschrieben werden, wie z.B.  $T(\vec{r})$  — wobei man gerne die Ortsvariable  $\vec{r}$  als kontinuierlich betrachtet. Dann ist der thermodynamische Zustand des Systems durch die Angabe dieser Felder (und der lokalen Dichten der extensiven Variablen) charakterisiert.

#### I.2.3 Thermodynamisches Gleichgewicht

Wenn ein thermodynamisches System inhomogen ist, liegen definitionsgemäß Gradienten einiger seiner Eigenschaften zwischen unterschiedlichen Bereichen vor. Dann zeigt Erfahrung, dass Ströme im System entstehen — wenn sie nicht durch Hemmungen verhindert sind —, die zur Ausgleichung der Unterschiede neigen. Zum Beispiel wird ein Temperaturgradient zu einem Wärmestrom führen, der Wärme aus den wärmeren nach den kühleren Bereichen transportiert.

Ein besonders wichtiger Makrozustand ist der sog. thermodynamische Gleichgewichtszustand, in dem alle makroskopischen Transportströme des Systems verschwinden. Dies gilt sowohl für die gerade diskutierten inneren Ströme — so dass ein System im thermodynamischen Gleichgewicht generell (s. aber die dritte Bemerkung unten) homogen ist —, als für Transport durch die Grenzen des Systems.

Aus der Abwesenheit von Strömen folgt, dass ein System im thermodynamischen Gleichgewicht makroskopisch stationär ist, d.h. seine makroskopischen Eigenschaften sind zeitunabhängig.

#### Bemerkungen:

\* Die Zeitunabhängigkeit gilt aber nicht auf der mikroskopischen Ebene: dort können sich z.B. die Freiheitsgrade immer noch bewegen.

\* Ein System in einem makroskopisch stationären Zustand ist nicht unbedingt im thermodynamischen Gleichgewicht. Z.B. kann das nicht der Fall sein, wenn stationäre Ströme vorhanden sind.

\* Ein wichtiger Fall, in dem ein System im thermodynamischen Gleichgewicht nicht homogen ist (ohne zur Entstehung makroskopischer Transportströme zu führen), ist wenn es aus zwei oder mehr koexistenten *Phasen* besteht, wobei jede Phase selber homogen ist. Ein erstes Beispiel einer solchen Phasenkoexistenz tritt bei Phasenübergängen erster Ordnung<sup>(1)</sup> in einem einkomponentigen System auf, z.B. die räumliche Koexistenz von flüssigem Wasser und Eis (oder Wasserdampf) bei 0 °C (bzw. 100 °C) unter einem Druck von 1 atm. Ein anderes Beispiel ist die Koexistenz der Phasen zweier Substanzen, z.B. von zwei unmischbaren Flüssigkeiten wie Wasser und Öl.

Aus der Definition folgt auch, dass, wenn ein System im thermodynamischen Gleichgewicht in beliebige Teilsysteme aufgeteilt wird, dann sind diese ebenfalls im thermodynamischen Gleichgewicht. Sie befinden sich auch im thermischen, mechanischen, und chemischen Gleichgewicht miteinander (s. Abschn. I.3 unten).

Schließlich sei noch eine wichtige Erfahrungstatsache erwähnt: Allgemein strebt nach genügend langer Zeit ein isoliertes makroskopisches System ins thermodynamische Gleichgewicht.

Dabei hängt die Zeitskala von den im System vorhandenen Wechselwirkungen ab (und könnte daher unendlich lang sein, falls es keine Wechselwirkungen gibt), d.h. von der Physik auf der mikroskopischen Skala. Die Aussage macht demgemäß nur Sinne, wenn das System lang genug als

<sup>&</sup>lt;sup>(1)</sup>mehr dazu im Kap. ??

solches existiert: insbesondere dürfen sich die Grenzen des Systems (z.B. die Wände eines Gefäßes) während dieser Zeit nicht ändern.

Aus der Erfahrungstatsache folgt, dass sich der thermodynamische Gleichgewichtszustand eines Systems nur mit wenigen Zustandsvariablen charakterisieren lässt, und zwar mit denen, die "am Anfang" festgelegt wurden und erhalten bleiben: Energie, Volumen, Teilchenzahl... Dementsprechend existieren mathematische Beziehungen zwischen Zustandsgrößen im thermodynamischen Gleichgewicht, d.h. die in § I.2.2 aufgelisteten Zustandsvariablen sind nicht unabhängig voneinander. Somit reichen drei Variablen (z.B. T, N und  $\mathcal{V}$ ) aus, um das thermodynamische Gleichgewicht eines einkomponentigen nicht-magnetisierten und nicht-polarisierten Gases zu beschreiben.

**Bemerkung:** In der Literatur findet man die Bezeichnung "Zustandsfunktion" für eine Zustandsgröße, die Funktion von anderen Zustandsvariablen ist. Wie bei äußeren Parametern und inneren Variablen hängt der Unterschied von der Situation unter Betrachtung.

Im Rest der Vorlesung werden uns ausschließlich mit der (klassischen) Thermodynamik von Systemen im thermodynamischen Gleichgewicht beschäftigen. Diese wird manchmal kurz *Thermostatik* genannt, weil die Zeit wegen der Stationarität des Gleichgewichts keine Rolle spielt, so dass es keine Dynamik gibt.

### I.3 Wechselwirkung thermodynamischer Systeme

Wenn ein nicht-isoliertes thermodynamisches System in Kontakt mit einem anderen — oder mit seiner Umgebung, die als nicht weiter spezifizierte "Quelle" (oder Senke) dient — ist, wird es Energie in verschiedenen Formen austauschen können. Somit wird sich der Zustand des Systems ändern: ein thermodynamischer Prozess findet statt.

#### I.3.1 Definitionen, Notationen, Konvention

Wenn die Zustandsänderung von einem thermodynamischen Zustand, charakterisiert durch Variablen  $(T, N, \mathcal{V}...)$ , zu einem infinitesimal benachbarten Zustand  $(T + dT, N + dN, \mathcal{V} + d\mathcal{V}...)$ führt, wobei die Variationen dT, dN,  $d\mathcal{V}...$  sehr klein sind, spricht man von einer *infinitesimalen Zustandsänderung* (oder -transformation). Wenn Anfangs- und Endzustand des Prozesses nicht infinitesimal benachbart sind, handelt es sich um eine *endliche Transformation*.

#### Bemerkungen:

\* Die Anfangs- und Endzustände brauchen nicht, thermodynamische Gleichgewichtszustände zu sein. Das werden wir aber implizit immer für den Anfangszustand annehmen.

\* Physikalisch gesehen sollte N immer ganzzahlig sein, so dass die Forderung eines infinitesimal kleinen dN — oder die Ableitung nach N un Gl. (I.1) unten — überraschen darf. Dass N in der klassischen Thermodynamik als kontinuierliche Variable behandelt wird, ist durch den Erfolg des Ansatzes gerechtfertigt.

Die infinitesimal kleinen Änderungen der Zustandsvariablen wurden dT,  $d\mathcal{V}$ , dN mit der differentiellen Notation "d" geschrieben, weil die Zustandsvariablen… Variablen (im mathematischen Sinne) sind. Betrachtet man jetzt eine Zustandsgröße f, die als Funktion der charakteristischen Variablen  $(T, N, \mathcal{V}...)$  ausgedrückt wird <sup>(2)</sup>— z.B. die innere Energie  $U(T, N, \mathcal{V})$  eines Gases —, so wird sie sich im Allgemeinen auch im Prozess ändern. Dann ist seine infinitesimale Änderung durch das totale Differential<sup>(3)</sup> df der Funktion gegeben, im Beispiel

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{\mathcal{V},N} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{T,\mathcal{V}} dN + \left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{V}}\right)_{T,N} d\mathcal{V}.$$
 (I.1)

<sup>&</sup>lt;sup>(2)</sup>also, eine "Zustandsfunktion".

<sup>&</sup>lt;sup>(3)</sup>S. Anhang B für eine kurze Wiederholung.



**Abbildung I.1** – Mögliche Wege im Zustandsraum für endliche thermodynamische Prozesse zwischen den Zuständen A und B.

Bei einem endlichen Prozess, der von einem Anfangszustand A zu einem Endzustand B führt, sind die Variationen der Zustandsvariablen einfach  $\Delta T \equiv T_B - T_A$ ,  $\Delta N \equiv N_B - N_A$ ,  $\Delta \mathcal{V} \equiv \mathcal{V}_B - \mathcal{V}_A$ . Dabei gilt selbstverständlich

$$\Delta T = \int_{T_A}^{T_B} \mathrm{d}T \quad , \quad \Delta N = \int_{N_A}^{N_B} \mathrm{d}N \quad , \quad \Delta \mathcal{V} = \int_{\mathcal{V}_A}^{\mathcal{V}_B} \mathrm{d}\mathcal{V}. \tag{I.2}$$

Die Änderung einer Zustandsgröße f im Prozess ist ebenfalls durch die Differenz ihrer Werte im Endund im Anfangszustand gegeben:<sup>(4)</sup>  $\Delta f \equiv f(T_B, N_B, \mathcal{V}_B \dots) - f(T_A, N_A, \mathcal{V}_A \dots)$ . Zum Beispiel in einem Gas

$$\Delta U \equiv U(T_B, N_B, \mathcal{V}_B) - U(T_A, N_A, \mathcal{V}_A) = \int_A^B \mathrm{d}U.$$
(I.3)

Es gibt aber einen signifikanten Unterschied zwischen dem Integral im rechten Glied dieser Gleichung und denen in Gl. (I.2). Bei den Letzteren handelt es sich um "einfache" eindimensionale Integrale von (trivialen) Funktionen einer einzigen Variablen. Dagegen ist das Integral in Gl. (I.3) ein Wegintegral, entlang eines Wegs im Zustandsraum, der durch die unabhängigen relevanten Zustandsvariablen  $(T, N, \mathcal{V})$  aufgespannt ist: zur Illustration werden in Abb. I.1 drei mögliche Wege im Zustandsraum dargestellt. Wichtig in Gl. (I.3) ist, dass der Wert des Wegintegrals nicht vom Weg abhängt, sondern nur von seinen Endpunkten, weil dU ein totales Differential ist. Im Gegensatz dazu werden wir hiernach Größen sehen, deren Wert in einem thermodynamischen Prozess von dem gefolgten Weg, also von den Details des Vorgangs, abhängt.

**Definition:** Ein thermodynamischer Prozess wird *quasistatisch* genannt, wenn sich das System zu jedem Zeitpunkt im thermodynamischen Gleichgewicht befindet.

Somit führt jede infinitesimale Zustandsänderung im Prozess von einem Gleichgewichtszustand in einen anderen Gleichgewichtszustand (mit leicht veränderten Zustandsvariablen). Dabei muss jede infinitesimale Änderung langsam genug sein, damit die Wechselwirkungen zwischen den mikroskopischen Freiheitsgraden Zeit haben, das eigentlich leicht aus dem Gleichgewicht gebrachte System in den neuen Gleichgewichtszustand zu bringen. In der Praxis wird eine Transformation als quasistatisch betrachtet, wenn deren typische Zeitskala viel größer als die Skala der Einstellung des Gleichgewichts ist.

<sup>&</sup>lt;sup>(4)</sup>Dabei wird angenommen, dass die benutzten Variablen ausreichen, um die Zustände komplett zu bestimmen was insbesondere gilt, wenn beide Gleichgewichtszustände sind.

**Bemerkung:** In der Definition wird manchmal eine Sequenz von Zuständen benutzt, die unendlich nah an einem entsprechenden Gleichgewichtszustand sind, anstatt einer genauen Abfolge von Gleichgewichtszuständen. Praktisch macht dies keinen Unterschied.

**Definition:** Ein thermodynamischer Prozess heißt *reversibel*, wenn er (prinzipiell) in der umgekehrten Richtung ablaufen kann. Sonst ist der Prozess *irreversibel*.

Dabei wird manchmal nur das System in der Definition betrachtet — der Prozess ist reversibel, wenn jede Änderung des Systems "rückwärts" ablaufen kann —, manchmal wird das Gesamtsystem aus dem System mitsamt seiner Umgebung gemeint.

Ein reversibler Prozess ist notwendigerweise quasi-statisch.

**Definition:** Ein Kreisprozess ist ein thermodynamischer Prozess, dessen Endzustand identisch mit dem Anfangszustand ist.

Dementsprechend wird ein Kreisprozess im Zustandsraum der relevanten Variablen durch eine geschlossene Schleife dargestellt.

#### Prozessgrößen

Da (interessante) thermodynamische Prozesse nur bei nicht-isolierten Systemen stattfinden, wird Energie mit der Umgebung ausgetauscht, und zwar in unterschiedlichen Formen. Dabei wird die Menge an ausgetauschter Energie durch *Prozessgrößen* charakterisiert, nämlich *Wärme* und *Arbeit*. In einem endlichen bzw. infinitesimalen Prozess werden sie jeweils mit Q und W bzw.  $\delta Q$  und  $\delta W$ bezeichnet. Dabei sind  $\delta Q$  und  $\delta W$  keine totale Differentiale, sondern *inexakte Differentiale*: sie entsprechen nicht der infinitesimalen Änderung von Zustandsgrößen, sondern stellen infinitesimal kleine Mengen an Wärme oder Arbeit dar. Aus dem gleichen Grund werden die in endlichen Prozessen ausgetauschten Wärme und Arbeit nicht mit einem  $\Delta$  bezeichnet, wie bei der (endlichen) Änderung von Zustandsgrößen gemacht wird.

**Bemerkung:** Manchmal werden inexakte Differentiale mit d bezeichnet: somit findet man in der Literatur die Notationen dQ, dW für die infinitesimalen Wärme und Arbeit.

Ein anderer Unterschied zwischen Prozessgrößen und der Variation von Zustandsgrößen ist, dass die Wärme und die Arbeit von dem genauen Prozess zwischen gegebenen Anfangs- und Endzuständen abhängt, nicht nur von den Endpunkten des Vorgangs.

Die einem System von der Umgebung abgegebene Wärme oder geleistete Arbeit wird durch das System aufgenommen: ein Energieverlust aus dem Gesichtspunkt der Umgebung wird zu einem Energiegewinn aus dem Gesichtspunkt des Systems. Daher ist eine Konvention erforderlich, um Unklarheiten zu vermeiden. In der Thermodynamik wird vereinbart, dass die ausgetauschte Energie aus dem Gesichtspunkt des Systems gezählt wird:

> Eine dem System zugeführte Wärme Q oder am System geleistete Arbeit Wwird positiv gezählt: Q > 0, W > 0. Eine vom System abgegebene Wärme oder geleistete Arbeit wird negativ gezählt: Q < 0, W < 0.

(I.4)

#### I.3.2 Thermische Wechselwirkungen; Nullter Hauptsatz, Temperatur

Betrachten wir zuerst zwei isolierte Systeme (Abb. I.2 links) jeweils im thermodynamischen Gleichgewicht. Wenn sie in thermischen Kontakt miteinander gebracht werden, wird manchmal Wärme ausgetauscht — entsprechend einer Änderung der thermodynamischen Zustände der Systeme —, manchmal nicht. Im ersteren Fall wird der Energieaustausch nach einer Zeit aufhören (Abb. I.2 rechts). Dann sagt man, dass die zwei Systeme im *thermischen Gleichgewicht* miteinander sind. Wenn kein Austausch stattgefunden hat, obwohl er möglich war, waren die Systeme vom Anfang an im thermischen Gleichgewicht.



**Abbildung I.2** – Temperaturausgleich zwischen zwei Systemen im thermischen Kontakt.

Der nullte Hauptsatz der Thermodynamik besagt dann, dass die Beziehung "das System  $\Sigma_1$  ist im thermischen Gleichgewicht mit dem System  $\Sigma_2$ " eine Äquivalenzrelation ist:

Wenn sich zwei Systeme  $\Sigma_1$  und  $\Sigma_2$  mit einem dritten System  $\Sigma_3$  im thermischen Gleichgewicht befinden, so sind so auch miteinander im thermischen Gleichgewicht. (I.5)

Um diese Relation mathematisch zu charakterisieren, wird eine makroskopische Größe eingeführt, und zwar die *Temperatur T*, die denselben Wert für zwei Systeme im thermischen Gleichgewicht annimmt. Somit definiert der nullte Hauptsatz *relative* Temperaturen, da der absolute Wert von *T* keine Rolle spielt.<sup>(5)</sup>

**Definition:** Eine Zustandsänderung ohne Wärmeaustausch, Q = 0 (bzw.  $\delta Q = 0$ , falls es sich um eine infinitesimale Transformation handelt), wird *adiabatisch* genannt.

#### 1.3.3 Mechanische Wechselwirkungen

Wenn zwei Systeme im thermodynamischen Gleichgewicht, wie z.B. Gase, durch eine bewegliche Grenze getrennt sind, wird sich die letztere so einstellen, dass sich die auf beiden Seiten ausgeübten Kräfte ausgleichen. Danach herrscht *mechanisches Gleichgewicht* zwischen den Systemen, die sich nach einiger Zeit auch wieder in einem thermodynamischen Gleichgewichtszustand befinden werden.

Wenn diese ausgeglichene Kräfte nur Druckkräfte sind, und wenn die bewegliche Wand auf beiden Seiten die gleiche Oberfläche S hat, dann ist der *Druck*  $\mathcal{P}$  gleich in beiden System, wie in Abb. I.3 rechts illustriert wird, da der Betrag der Druckkraft gleich dem Produkt aus Druck und Fläche ist.



Abbildung I.3 – Druckausgleich zwischen zwei Systemen im mechanischen Kontakt.

Da sich die Wand zwischen den Systemen bewegt, verrichten die Druckkräfte mechanische Arbeit. Betrachten wir von nun an ein der beiden Systeme — das andere ist die nicht weiter spezifizierte Umgebung mit Druck  $\mathcal{P}_{\text{ext.}}$  — und nehmen wir an, dass sein Volumen in der Transformation abnimmt:  $d\mathcal{V} < 0$  im Fall einer infinitesimale Änderung. Um diese Kontraktion zu verursachen, muss die durch die Umgebung geübten Druckkräfte eine (infinitesimale) Arbeit am System leisten: laut der Konvention (I.4) gilt  $\delta W > 0$ . Genauer findet man, dass die am System geleistete Arbeit durch

$$\delta W_{\text{mech.}} = -\mathcal{P}_{\text{ext.}} \,\mathrm{d}\,\mathcal{V} \tag{I.6}$$

gegeben ist. Wenn das System während der Transformation im mechanischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung ist — was insbesondere der Fall bei einem quasi-statischen Prozess  $ist^{(6)}$  —, dann

 $<sup>^{(5)}</sup>$ Dementsprechend könnte die so definierte Temperatur mit  $\Theta$  statt T bezeichnet werden.

<sup>&</sup>lt;sup>(6)</sup>Aber nicht immer! Eine Ausnahme wird in § II.1.2 b diskutiert.



Abbildung I.4 – Zur Illustration der Arbeit der Druckkräfte.

ist der Druck  $\mathcal{P}$  des Systems identisch mit dem äußeren Druck, so dass

$$\delta W_{\text{mech.}} = -\mathcal{P} \,\mathrm{d} \,\mathcal{V}. \tag{I.7a}$$

Für eine endliche Transformation von einem Anfangszustand A in den Endzustand B gilt dann

$$W_{\text{mech.}} = -\int_{A}^{B} \mathcal{P} \,\mathrm{d}\mathcal{V}. \tag{I.7b}$$

Sei hier noch einmal betont, dass diese (mechanische) Arbeit von der genaueren Zustandsänderung abhängt, weil sich der Druck während der Transformation im Allgemeinen ändern wird.

Herleitung der Gl. (I.7a): Man betrachte ein Gas in einem Gefäß, dessen Volumen  $\mathcal{V}$  anhand eines verschiebbaren Kolbens veränderbar ist (s. Abb. I.4). Es wird angenommen, dass die Wände von Gefäß und Kolben wärmedicht und die Bewegung des Kolbens reibungsfrei sind. Dazu sollen die durch das Gas geübten Druckkräfte zu jedem Zeitpunkt im (mechanischen) Gleichgewicht mit der von außen geübten Kraft sein — um direkt zur Gl. (I.7a) zu gelangen.

Das Gas befindet sich ursprünglich im thermodynamischen Gleichgewicht, mit dem homogenen Druck  $\mathcal{P}$ . Die Resultierende der zugehörigen Druckkräfte auf dem Kolben (Querschnitt  $\mathcal{S}$ ) ist gleich  $\mathcal{PS} \vec{e}_{\perp}$ , wobei  $\vec{e}_{\perp}$  einen Einheitsvektor senkrecht auf der Oberfläche des Kolbens und nach außen gerichtet bezeichnet.

Wenn sich der Kolben um  $\overrightarrow{d\ell}$  bewegt, leisten die Druckkräfte eine Arbeit  $\mathscr{PS} \vec{e}_{\perp} \cdot \overrightarrow{d\ell}$ . Dabei erkennt man, dass  $\mathcal{S} \vec{e}_{\perp} \cdot \overrightarrow{d\ell}$  genau die Änderung d $\mathscr{V}$  des durch das Gas besetzte Volumen ist: z.B. nimmt das Volumen zu, d $\mathscr{V} > 0$ , wenn  $\overrightarrow{d\ell}$  nach außen gerichtet ist. Somit ist die durch die Druckkräfte verrichtete Arbeit  $\mathscr{P} d\mathscr{V}$ . Unter Berücksichtigung der Konvention (I.4) soll diese Arbeit negativ gezählt werden, woraus Gl. (I.7a) folgt.

**Bemerkung:** Die Form (I.7) der Arbeit der Druckkräfte wird oft *reversible Arbeit* genannt, um an die unterliegende (mechanische) Gleichgewichtsbedingung  $\mathcal{P} = \mathcal{P}_{\text{ext.}}$  zu erinnern.

#### $\mathcal{P}$ - $\mathcal{V}$ -Diagramm

Ein geschlossenes System bestehend aus einem einkomponentigen Fluiden im thermodynamischen Gleichgewicht ist vollständig durch zwei Zustandsvariablen charakterisiert. Insbesondere kann man den Druck  $\mathcal{P}$  und das Volumen  $\mathcal{V}$  auswählen: dann entspricht ein thermodynamischer Gleichgewichtszustand einem einzigen Punkt im  $\mathcal{P}$ - $\mathcal{V}$ -Diagramm, in welchem  $\mathcal{P}$  über  $\mathcal{V}$  aufgetragen wird.

Wiederum ist ein quasi-statischer Prozess, der das System von einem Gleichgewichtszustand  $A = (\mathcal{P}_A, \mathcal{V}_A)$  in einen Gleichgewichtszustand  $B = (\mathcal{P}_B, \mathcal{V}_B)$  bringt, durch eine kontinuierliche Kurve  $\mathcal{P}(\mathcal{V})$  im Diagramm dargestellt. Dann lässt sich die dem System geleistete Arbeit sofort im Diagramm lesen. Nimmt man zuerst an, dass jedem im Prozess realisierten Wert von  $\mathcal{V}$  nur ein



einziger Wert von  $\mathcal{P}$  entspricht — d.h.  $\mathcal{P}(\mathcal{V})$  ist eine eindeutige Funktion. Dann gibt bekannterweise die Fläche unter der Kurve  $\mathcal{P}(\mathcal{V})$  das Integral

$$\int_{\mathcal{V}_A}^{\mathcal{V}_B} \mathcal{P} \,\mathrm{d}\,\mathcal{V}$$

(s. Abb. I.5), d.h. genau das Negative der Arbeit (I.7b) der Druckkräfte. Wenn die Funktion  $\mathcal{P}(\mathcal{V})$  mehrdeutig ist, kann man die Kurve in kürzere Strecken zerlegen, entlang derer die Funktion eindeutig ist. Dann liefern die Strecken, die wie in Abb. I.5 von links nach rechts durchlaufen sind, negative Beiträge zur Arbeit des Drucks, während die von rechts nach links durchlaufenen Strecken positiv gezählt werden. Somit sieht man, dass ein im Uhrzeigersinn durchlaufene Kreisprozess wie z.B. in Abb. I.6 einer insgesamt negativen Arbeit entspricht — also gibt in diesem Fall das System Arbeit seiner Umgebung ab. Dagegen ist die Arbeit positiv — also, durch am System geleistet — für einen gegen den Uhrzeigersinn durchlaufenen Kreisprozess.



**Abbildung I.6** – Zur Arbeit der Druckkräfte in einem Kreisprozess  $A \to B \to C \to A$ . Hier ist  $W_{\text{mech}} < 0$ : das System leistet Arbeit.

#### I.3.4 Chemische Wechselwirkungen

Wenn das System unter Betrachtung offen ist, kann es Teilchen mit seiner Umgebung austauschen. Somit kann sich seine Teilchenzahl N ändern: sei  $\Delta N$  die zugehörige Variation — die im Fall einer infinitesimalen Änderung mit dN bezeichnet wird. Hier berücksichtigen die Notationen  $\Delta N$ und dN die Tatsache, dass N eine Zustandsgröße ist.

In Übereinstimmung mit der Konvention (I.4) sollen dN,  $\Delta N$  positiv (bzw. negativ) gezählt werden, wenn die Teilchenzahl des Systems zunimmt (bzw. abnimmt).

Betrachte zwei ursprünglich isolierte Systeme jeweils im thermodynamischen Gleichgewicht. Sie werden derart in Kontakt gebracht werden, dass sie getrennt sind durch eine nicht-bewegliche Wand — um den Austausch von Energie in der Form von mechanischer Arbeit zu verhindern —, die aber *permeabel* ist, d.h. den Durchgang von Teilchen erlaubt. Dann werden die zwei Systeme möglicherweise zuerst Teilchen austauschen, bis sich ein *chemisches Gleichgewicht* einstellt, in welchem kein (makroskopischer) Austausch mehr stattfindet. Im neuen chemischen Gleichgewicht findet man, dass eine bestimmte Zustandsgröße den gleiche Wert in den beiden Systemen annimmt, und zwar das *chemische Potential*, bezeichnet mit  $\mu$ .



**Abbildung I.7** – Chemischer Ausgleich zwischen zwei Systemen, die durch eine permeable Wand getrennt sind.

**Bemerkung:** Falls es mehrere Teilchenarten gibt, wird jeder ein chemisches Potential  $\mu_a$  zugeordnet.

In einer infinitesimal Zustandsänderung, in der sich die Teilchenzahl eines Systems um dNändert, wird dem System eine "chemische Arbeit"

$$\delta W_{\rm chem.} = \mu \, \mathrm{d}N \tag{I.8}$$

zugeführt. Dies verallgemeinert sich auf

$$\delta W_{\text{chem.}} = \sum_{a} \mu_a \, \mathrm{d}N_a,\tag{I.9}$$

falls es mehrere Teilchenarten gibt, deren Zahlen sich ändern.

Auf Gl. (I.8) [bzw. (I.9)] erkennt man, dass das chemische Potential die benötigte Energie darstellt, um dem System ein zusätzliches Teilchen (bzw. vom Typ a) zuzuführen.

#### 1.3.5 Elektrische und magnetische Wechselwirkungen

Wenn ein homogenes magnetisierbares bzw. polarisierbares thermodynamisches System einem homogenen Magnet- bzw. elektrischen Feld  $\vec{B}$  bzw.  $\vec{E}$  ausgesetzt ist, wird sich sein magnetisches Dipolmoment  $\vec{M}$  bzw. elektrisches Dipolmoment  $\vec{P}$  um d $\vec{M}$  bzw. d $\vec{P}$  ändern. Im Prozess wird dem System eine magnetische Energie

$$\delta W_{\text{mag.}} = \vec{B} \cdot \mathrm{d}\vec{M} \tag{I.10}$$

bzw. eine elektrische Energie

$$\delta W_{\rm el.} = \vec{E} \cdot \mathrm{d}\vec{P} \tag{I.11}$$

zugeführt.

**Bemerkung:** Die Ausdrücke (I.10) und (I.11) sehen offensichtlich ähnlich denen der mechanischen Arbeit (I.7a) oder der chemischen Arbeit (I.8) aus. Es gibt aber einen wichtigen Unterschied. Wenn ein magnetisiertes oder ein polarisiertes System "in Kontakt" mit einem magnetischen bzw. elektrischen Feld gebracht wird, wird dem Feld kein magnetisches bzw. elektrisches Dipolmoment durch das System abgegeben — im Gegensatz zum Austausch von Volumen oder Teilchen(zahl) bei mechanischem oder chemischem Kontakt. Grund dafür ist, das Volumen und Teilchenzahl (in der nicht-relativistischen Physik) Erhaltungsgröße sind: was das System gewinnt (oder verliert) muss durch die Umgebung verloren (oder gewonnen) sein. Magnetische und elektrische Momente sind aber keine Erhaltungsgröße, so dass sie hier nicht unbedingt ausgetauscht werden müssen — und eigentlich können sie es nicht, weil ein elektromagnetisches Feld weder magnetisierbar noch polarisierbar ist.

## Literatur zum Kapitel I

- Fließbach, Statistische Physik [3] Teil III, Kap. 15.
- Greiner, Neise & Stöcker Thermodynamik und statistische Mechanik [4], Kap. 1.
- Nolting, *Thermodynamik* [8] Kap. 1.

# KAPITEL II

# Thermodynamische Hauptsätze

II.1 Erster Hauptsatz 18

- II.1.1 Innere Energie 18
- II.1.2 Erste Beispiele 19
- II.1.3 Thermodynamische Koeffizienten 21
- II.1.4 Adiabatengleichungen 23
- II.2 Zweiter Hauptsatz 25
  - II.2.1 Thermodynamische Entropie und Reversibilität 25
  - II.2.2 Wärmekraftmaschinen 27
  - II.2.3 Einfache Folgerungen aus den ersten beiden Hauptsätzen 31
- II.3 Dritter Hauptsatz 33

In diesem Kapitel wird die "historische" Formulierung der phänomenologischen Thermodynamik, basierend auf ein paar Hauptsätzen, dargelegt. Der "Nullte Hauptsatz", dessen Wichtigkeit für die Einführung des Begriffs der Temperatur lange nicht anerkannt blieb, wurde schon in § I.3.2 eingeführt. Hiernach werden die drei restliche Hauptsätze in Abschn. II.1 bis II.3 dargestellt und anhand von Beispielen illustriert.

In diesem Kapitel werden manche Ergebnisse am Beispiel des Modells des klassischen idealen Gases illustriert, das ausführlicher in Abschn. IV.1 dargestellt wird.

## II.1 Erster Hauptsatz

Aus heutiger Sicht ist der sog. Erste Hauptsatz der Thermodynamik trivial und besagt "nur", dass Energie in verschiedenen Formen — darunter Wärme — vorkommt, und eine Erhaltungsgröße ist. Als er allmählich aus experimentellen Ergebnissen kurz vor Mitte des 19. Jahrhunderts mehrfach durch Mayer<sup>(a)</sup> (1841), Joule<sup>(b)</sup> (1844) und Helmholtz<sup>(c)</sup> (1847) entdeckt wurde, war Energieerhaltung aber noch keine wohl etablierte Tatsache. Bei der Formulierung des ersten Hauptsatzes spielt eine Zustandsgröße von thermodynamischen Systemen, die innere Energie, eine wichtige Rolle (§ II.1.1). In § II.1.2 werden ein paar erste Anwendungsbeispiele des Hauptsatzes vorgestellt. Aus dem Hauptsatz kann man mathematische Relationen zwischen einigen der Koeffizienten, die das Verhalten von (einfachen) Fluiden im thermodynamischen Gleichgewicht charakterisieren (§ II.1.3). Schließlich befasst sich § II.1.4 mit Systemänderungen ohne Wärmeaustausch.

#### II.1.1 Innere Energie

Jedem thermodynamischen System — egal ob im Gleichgewicht oder nicht — kann man eine Zustandsgröße zuordnen, die *innere Energie U*. Für ein isoliertes makroskopisches System ist sie einfach gleich der Gesamtenergie E relativ zum Bezugssystem, in welchem das System ruht — so

<sup>&</sup>lt;sup>(a)</sup>R. Mayer, 1814–1878 <sup>(b)</sup>J. P. Joule, 1818–1889 <sup>(c)</sup>H. (von) Helmholtz, 1821–1894

dass es keine globale kinetische Translations- oder Rotationsenergie gibt. Dank der Annahme eines isolierten Systems trägt auch keine potentielle Energie in einem äußeren Potential zur Gesamtenergie bei.

Der physikalische Inhalt des *ersten Hauptsatzes der Thermodynamik* ist zweifach: zum einen handelt es sich um den allgemein geltenden *Energiesatz*; zum anderen wird Wärme als eine Energieform erklärt, die in diesem Energiesatz neben der üblichen mechanischen Arbeit berücksichtigt werden soll. In einer modernen Formulierung lautet der Hauptsatz:

Die innere Energie U eines isolierten Systems ist konstant. Wenn ein nicht-isoliertes System mit fester Teilchenzahl eine von außen am System geleistete infinitesimale mechanische Arbeit  $\delta W$  sowie eine von außen zugeführte infinitesimale Wärme  $\delta Q$  empfängt, so ändert sich der Zustand des Systems in einen neuen Zustand. In dieser Änderung hängt die Summe

 $\delta W + \delta Q = \mathrm{d} U$ 

nur von Anfangs- und Endzustand ab, während  $\delta W$  und  $\delta Q$  separat vom Prozess abhängen.

Für endliche zugeführte Arbeit W und Wärme Q, entsprechend einer Änderung des Zustands des Systems vom Anfangszustand A bis zum Endzustand B, wird Gl. (II.1a) zu

$$W + Q = U_B - U_A, \tag{II.1b}$$

mit der inneren Energie  $U_A$  bzw.  $U_B$  des Systems im Anfangs- bzw. Endzustand.

Mikroskopisch gesehen besteht die innere Energie eines Systems aus einerseits den kinetischen Energien der "Teilchen" relativ zum Schwerpunkt des Systems, und andererseits die (potentiellen) Wechselwirkungsenergien zwischen den Teilchen.

#### II.1.2 Erste Beispiele

In diesem und den zwei nächsten Abschnitten werden einkomponentige Fluide mit fester Teilchenzahl im thermodynamischen Gleichgewicht betrachtet, die sich vollständig durch zwei der drei Variablen  $T, \mathcal{V}, \mathcal{P}$  charakterisieren lassen.

Außer im § II.1.2 b wird angenommen, dass das Fluid in seinen Änderungen im mechanischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung bleibt, so dass die an ihm geleistete Arbeit durch das Integral von  $\delta W = -\mathcal{P} d\mathcal{V}$  [Eq. (I.7a)] gegeben ist.

#### II.1.2 a Sonderfälle

#### **Isochore Transformation**

Eine Zustandsänderung bei konstantem Volumen wird isochor genannt.

In diesem Fall leisten die Druckkräfte keine Arbeit, W = 0 so dass der erste Hauptsatz (II.1b) zu

$$Q_{\mathcal{V}} = U_B - U_A,\tag{II.2}$$

wobei das tiefgestellte  $\mathcal V$ geschrieben wurde, um an das konstante Volumen während der Transformation zu erinnern.

#### **Isobare Transformation**

Eine Transformation bei konstantem Druck heißt isobar.

In dem Fall lässt sich die elementare Arbeit  $-\mathcal{P} d\mathcal{V}$  sofort zwischen dem Anfangs- und dem Endzustand integrieren:  $W = -\mathcal{P}(\mathcal{V}_B - \mathcal{V}_A)$ . Dementsprechend lautet der erste Hauptsatz (II.1b)

$$\mathcal{P}(\mathcal{V}_A - \mathcal{V}_B) + Q_{\mathcal{P}} = U_B - U_A,\tag{II.3}$$

mit jetzt einem tiefgestellten  $\mathcal{P}$  für den konstanten Druck. Dies lässt sich sofort in der Form

$$Q_{\mathcal{P}} = U_B + \mathcal{P} \mathcal{V}_B - U_A - \mathcal{P} \mathcal{V}_A \tag{II.4}$$

umschreiben.

Jetzt kann man die Tatsache verwenden, dass der konstante Druck  $\mathcal{P}$  gleich sowohl dem Druck  $\mathcal{P}_A$  im Anfangszustand als jenem  $\mathcal{P}_B$  im Endzustand ist. Unter Einführung der *Enthalpie* 

$$H \equiv U + \mathcal{P}\mathcal{V}, \tag{II.5}$$

die offensichtlich wie  $U, \mathcal{P}$  und  $\mathcal{V}$  eine Zustandsgröße ist, nimmt Gl. (II.4) die kürzere Form

$$Q_{\mathcal{P}} = H_B - H_A \tag{II.6}$$

an.

**Bemerkung:** Laut Gl. (II.2) und (II.6) hängt die in isochoren oder isobaren Änderungen ausgetauschte Wärme nur von den Endpunkten der Transformation ab.

Die Trajektorie im  $\mathcal{P}$ - $\mathcal{V}$ -Diagramm ist aber wegen der Bedingung eines konstanten Volumens bzw. Drucks nicht ganz beliebig.

#### Kreisprozesse

Im Fall eines Kreisprozesses führt Gl. (II.1b) mit A = B sofort zu

$$W + Q = 0, \tag{II.7}$$

d.h. die dem System zugeführten Arbeit und Wärme sind in Betrag gleich groß.

#### Bemerkungen:

\* Für Gl. (II.7) ist die Annahme, dass das System im mechanischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung ist, irrelevant. Sie wird nur wichtig, wenn man versucht, die Arbeit W explizit zu berechnen (wie z.B. in § II.2.2 b).

\* Aus  $\Delta U = 0$  bei Kreisprozessen folgt, dass es keine periodisch arbeitende Maschine (Motor, Kühlschrank...) geben kann, die nur Energie abgibt — kein "Perpetuum mobile erster Art": jede Maschine soll so viele Energie (egal ob Arbeit oder Wärme) der Umgebung entziehen, wie sie ihr abgibt.

#### II.1.2 b Joule–Gay-Lussac-Versuch

Im zuerst (1807) von Gay-Lussac<sup>(d)</sup> und später sorgfältiger (und genauer) von Joule<sup>(e)</sup> (1845) durchgeführten Versuch kann sich ein Gas in ein vorher leeres Volumen ausdehnen, wie in Abb. II.1 vereinfacht dargestellt wird.



**Abbildung II.1** – Darstellung der Ausdehnung eines Gases in ein leeres Volumen (Joule–Gay-Lussac-Versuch).

Im Anfangszustand befindet sich das Gas im thermodynamischen Gleichgewicht bei der Temperatur T in einem Behälter mit Volumen  $\mathcal{V}$ , der von einem zweiten getrennt ist, in dem Vakuum

<sup>&</sup>lt;sup>(d)</sup>L.-J. GAY-LUSSAC, 1778–1850 <sup>(e)</sup>J. P. JOULE, 1818–1889

herrscht. Die zwei Behälter (Gesamtvolumen  $\mathcal{V}'$ ) sind isoliert von der Umgebung. Die Hemmung zwischen den Behältern wird entfernt — die dabei am System geleistete Arbeit soll vernachlässigbar klein sein —, so dass sich das Gas in das ganze Volumen ausdehnen kann. Schnell erreicht es einen neuen Gleichgewichtszustand mit einer Temperatur T', die (fast) die gleiche ist wie vor der Ausdehnung:  $T' \simeq T$ .

Um die genaue physikalische Bedeutung dieses Ergebnisses nachzuvollziehen, soll man den ersten Hauptsatz für die Zustandsänderung des Gases berücksichtigen. Zum einen ist die zugeführte Wärme per Annahme Null: eine solche Transformation mit Q = 0 heißt *adiabatisch*.

Zum anderen verschwindet ebenfalls die am Gas geleistete Arbeit, W = 0. Hier muss man vorsichtig sein und auf die Form (I.6) der infinitesimalen Arbeit: das Gas ist nämlich nicht im mechanischen Gleichgewicht mit dem Vakuum, das keine Kraft übt, im ursprünglich leeren Behälter. Dementsprechend muss man explizit den von außen geübten Druck  $\mathcal{P}_{\text{ext.}}$  benutzen, der hier aber Null ist, woraus W = 0 folgt.

Insgesamt ergibt sich also W + Q = 0, d.h. die innere Energie des Gases ändert sich nicht im Prozess:  $\Delta U = 0$ .

Schreibt man jetzt U als Funktion der Zustandsvariablen T und  $\mathcal{V}$  — in der Transformation bleibt die Teilchenzahl erhalten —, und demzufolge das totale Differential

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{\mathcal{V},N} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{V}}\right)_{T,N} d\mathcal{V}, \tag{II.8}$$

so bedeutet  $\Delta U = 0$  bei (fast) konstanter Temperatur und fester Teilchenzahl, dass die innere Energie nicht — eigentlich, sehr wenig — vom Volumen  $\mathcal{V}$  abhängt, d.h. U kann nur von T und N abhängen.

Im Modell des idealen Gases (s. Abschn. IV.1) wird postuliert, dass sich U als Funktion von nur T und N ausdrücken lässt.

**Bemerkung:** Die Zustandsänderung des Gases im Joule–Gay-Lussac-Versuch ist offensichtlich irreversibel!

#### II.1.3 Thermodynamische Koeffizienten

Zur Berechnung der in Prozessen ausgetauschte Wärme werden verschiedene Koeffizienten eingeführt, die von der untersuchten Substanz abhängen. Dabei kann man unterscheiden zwischen den *Wärmekapazitäten*, die die bei einer Temperaturänderung (und in Abwesenheit von Phasenübergang) ausgetauschte Wärme charakterisieren, und den Koeffizienten zur Beschreibung der Wärme, die bei der Änderung einer anderen Zustandsvariable — insbesondere Volumen oder Druck — unter konstanter Temperatur auftritt.

Wir nehmen wieder als Beispiel ein einfaches Fluid mit fester Teilchenzahl N, das sich mit zwei Variablen unter T,  $\mathcal{V}$ ,  $\mathcal{P}$  vollständig beschreiben lässt. Sei  $\delta Q$  die infinitesimale Wärme, die bei einer quasi-statischen Änderung vom Gleichgewichtszustand ( $\mathcal{P}$ ,  $\mathcal{V}$ , T) in den infinitesimal benachbarten Zustand ( $\mathcal{P}+d\mathcal{P}$ ,  $\mathcal{V}+d\mathcal{V}$ , T+dT) ausgetauscht wird. Abhängig vom verwendeten Satz unabhängiger Variablen nimmt  $\delta Q$  unterschiedliche Formen an:

- Variablen T und  $\mathcal{V}$ :  $\delta Q = C_{\mathcal{V}} \,\mathrm{d}T + L_T^{\mathcal{V}} \,\mathrm{d}\mathcal{V},$  (II.9a)
- Variablen T und  $\mathcal{P}$ :  $\delta Q = C_{\mathcal{P}} \,\mathrm{d}T + L_T^{\mathcal{P}} \,\mathrm{d}\mathcal{P},$  (II.9b)
- Variablen  $\mathcal{P}$  und  $\mathcal{V}$ :  $\delta Q = \lambda_{\mathcal{V}}^{\mathcal{P}} \mathrm{d}\mathcal{P} + \lambda_{\mathcal{P}}^{\mathcal{V}} \mathrm{d}\mathcal{V}.$  (II.9c)

Wir werden annehmen, dass sich das Fluid während der Änderung ständig im mechanischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung befindet, so dass die an ihm geleistete Arbeit der (äußeren) Druckkräfte in der Form  $\delta W = -\mathcal{P} d\mathcal{V}$  [Gl. (I.7a)] geschrieben werden kann.

**Bemerkung:** Die in Gl. (II.9) auftretenden Koeffizienten hängen generell vom (Anfangs)Zustand  $(\mathcal{P}, \mathcal{V}, T, N)$  — wobei nur drei dieser Variablen unabhängig von einander sind — des Systems ab. Beispielsweise sollte man  $C_{\mathcal{V}}(T, \mathcal{V}, N)$  schreiben, um genauer zu sein. Dies wird im Folgenden der Kürze halber nicht gemacht.

#### II.1.3 a Wärmekapazitäten

In Gl. (II.9a) und (II.9b) sind  $C_{\mathcal{V}}$  und  $C_{\mathcal{P}}$  die *isochoren* und *isobaren Wärmekapazitäten*. Sie geben die infinitesimale Wärme an, die bei Änderung der Temperatur um dT bei konstantem Volumen oder Druck ausgetauscht wird.

 $C_{\mathcal{V}}$  und  $C_{\mathcal{P}}$  beschreiben ein System unabhängig von seiner "Größe" (Teilchenzahl). Neben ihnen führt man auch die *molaren Wärmekapazitäten*  $C_{\mathcal{V},\text{mol}}$ ,  $C_{\mathcal{P},\text{mol}}$  und die *spezifischen Wärmekapazitäten*  $c_{\mathcal{V}}$ ,  $c_{\mathcal{P}}$  ein. Die Ersteren bzw. die Letzteren beziehen sich auf ein System mit einem Mol bzw. einem Kilogramm von Substanz. Wenn n und m die Molzahl (offiziell: *Stoffmenge*) und die Masse des Systems bezeichnen, gilt

$$C_{\psi/\mathcal{P}} = n C_{\psi/\mathcal{P}, \text{mol}} = m c_{\psi/\mathcal{P}}.$$
(II.10)

**Bemerkung:** Die Relationen (II.10) sind weniger trivial, als sie aussehen. Sie setzen nämlich implizit die Extensivität der Wärmekapazitäten voraus, d.h., wie wir bald sehen werden, dass innere Energie und Enthalpie extensive Zustandsgrößen sind. Da dies in stark gekoppelten Systemen nicht unbedingt der Fall ist, verlieren die molaren und spezifischen Größen bei solchen Systemen an Sinn.

Setzt man den Ausdruck (II.9a) der infinitesimalen Wärme  $\delta Q$  in Variablen  $(T, \mathcal{V})$  in den ersten Hauptsatz (II.1a) ein, so ergibt sich

$$dU = C_{\mathcal{V}} dT + (L_T^{\mathcal{V}} - \mathcal{P}) d\mathcal{V}.$$
 (II.11)

Die Identifizierung dieses Ausdrucks mit dem des totalen Differentials (II.8) der inneren Energie in Variablen  $(T, \mathcal{V})$  führt sofort zu

$$C_{\mathcal{V}} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{\mathcal{V},N}.$$
(II.12)

Diese Formel kann auch als definierende Gleichung für die isochore Wärmekapazität genommen werden, insbesondere, wenn man aus einem Modell — möglicherweise für die unterliegende mikroskopische Physik — die innere Energie und deren Abhängigkeit von der Temperatur berechnet hat. Dann folgt die Form (II.9a) der ausgetauschten Wärme daraus (und aus dem ersten Hauptsatz). Die gleiche Anmerkung gilt auch für den Ausdruck (II.14) der isobaren Wärmekapazität und die Ausdrücke der Koeffizienten  $L_T^{\chi}$  im nächsten Paragraphen.

Wenn man die Variablen  $(T, \mathcal{P})$  und dementsprechend den Ausdruck (II.9b) der infinitesimalen Wärme benutzt, ergibt der erste Hauptsatz

$$\mathrm{d}U = C_{\mathscr{P}}\,\mathrm{d}T + L_T^{\mathscr{P}}\,\mathrm{d}\mathscr{P} - \mathscr{P}\,\mathrm{d}\mathscr{V}.$$

Dabei ist das in der Arbeit auftretende Differential  $d\mathcal{V}$  etwa ungünstig, so man stattdessen das Differential der Enthalpie betrachtet. Aus  $dH = dU + \mathcal{P} d\mathcal{V} + \mathcal{V} d\mathcal{P}$  folgt

$$dH = C_{\mathscr{P}} \, dT + \left(L_T^{\mathscr{P}} + \mathscr{V}\right) d\mathscr{P} \tag{II.13}$$

und nach Identifizierung mit den partiellen Ableitungen der Enthalpie erhält man

$$C_{\mathcal{P}} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{\mathcal{P},N}.$$
(II.14)

Mit den isochoren und isobaren Wärmekapazitäten definiert man den adiabatischen Index

$$\gamma \equiv \frac{C_{\mathcal{P}}}{C_{\mathcal{V}}},\tag{II.15}$$

der auch Adiabatenexponent genannt wird.

#### II.1.3 b Andere Koeffizienten

Im Kontrast zu den Wärmekapazitäten geben die in Gl. (II.9) eingeführten Koeffizienten  $L_T^{\chi}$  die bei der Änderung d $\chi$  der Zustandsvariable  $\chi$  unter konstanter Temperatur aufgenommene *latente* 

 $W\ddot{a}rme \ L_T^{\chi} d\mathcal{X}$  an. Bei den Koeffizienten  $\lambda_{\eta'}^{\mathscr{P}}$  und  $\lambda_{\mathscr{P}}^{\mathscr{V}}$  kann man nicht so einfach zwischen latenter und "sensibler" Wärme unterscheiden — wobei die letztere die Wärme bezeichnet, die bei einer Temperaturänderung ausgetauscht wird —, denn Variationen von Volumen oder Druck können von einer Variation der Temperatur begleitet werden.

Aus der Identifizierung der Terme in  $d\mathcal{V}$  im Differential (II.8) und in Gl. (II.11) folgert man

$$L_T^{\mathcal{V}} = \left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{V}}\right)_{T,N} + \mathcal{P},\tag{II.16}$$

wobe<br/>i $\mathcal P$ über die thermische Zustandsgleichung des Systems als Funktion der Temperatur und des Volumens aufgefasst werden kann. Ähnlicher findet man

$$L_T^{\mathcal{P}} = \left(\frac{\partial H}{\partial \mathcal{P}}\right)_{T,N} - \mathcal{V}.$$
 (II.17)

Fasst man schließlich die innere Energie als Funktion der Variablen  $(\mathcal{P}, \mathcal{V})$  auf und vergleicht man sein Differential mit der Form, die aus Gl. (II.9c) und dem ersten Hauptsatz mit der Arbeit  $\delta W = -\mathcal{P} d\mathcal{V}$  folgt, so findet man

$$\lambda_{\psi}^{\mathcal{P}} = \left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{P}}\right)_{\psi,N} \quad \text{und} \quad \lambda_{\mathcal{P}}^{\psi} = \left(\frac{\partial U}{\partial \psi}\right)_{\mathcal{P},N} + \mathcal{P}. \tag{II.18}$$

#### II.1.3 c Weitere Relationen

Die sechs in Gl. (II.9) eingeführten Koeffizienten sind nicht unabhängig von einander, weil Temperatur, Volumen und Druck eines einfachen Systems mit fester Teilchenzahl miteinander über die thermische Zustandsgleichung  $f(\mathcal{P}, \mathcal{V}, T) = 0$  verknüpft sind. Dank der Letzteren kann man z.B. die Temperatur als Funktion von  $\mathcal{V}$  und  $\mathcal{P}$  schreiben, mit dem Differential

$$\mathrm{d}T = \left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{V}}\right)_{\mathcal{P},N} \mathrm{d}\mathcal{V} + \left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{P}}\right)_{\mathcal{V},N} \mathrm{d}\mathcal{P}$$

Dieses Differential kann dann in Gl. (II.9a) und (II.9b) eingesetzt werden: der Vergleich der resultierenden Gleichungen mit Gl. (II.9c) gibt dann

$$\lambda_{\mathcal{V}}^{\mathcal{P}} = C_{\mathcal{V}} \left( \frac{\partial T}{\partial \mathcal{P}} \right)_{\mathcal{V},N} \quad , \quad \lambda_{\mathcal{P}}^{\mathcal{V}} = C_{\mathcal{P}} \left( \frac{\partial T}{\partial \mathcal{V}} \right)_{\mathcal{P},N} \tag{II.19}$$

sowie

$$L_T^{\mathcal{V}} = (C_{\mathcal{P}} - C_{\mathcal{V}}) \left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{V}}\right)_{\mathcal{P},N} \quad \text{und} \quad L_T^{\mathcal{P}} = (C_{\mathcal{V}} - C_{\mathcal{P}}) \left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{P}}\right)_{\mathcal{V},N}.$$
(II.20)

#### II.1.4 Adiabatengleichungen

Unter den speziellen Transformationen eines Systems gibt es noch die adiabatischen Zustandsänderung, bei denen definitionsgemäß keine Wärme ausgetauscht wird. Wenn das System — das hier ein einfaches Fluid sein wird — während der Änderung im mechanischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung bleibt, so dass  $\delta W = -\mathcal{P} d\mathcal{V}$  gilt, definiert die Bedingung  $\delta Q = 0$  neue Zusammenhänge zwischen den Variablen  $(\mathcal{P}, \mathcal{V}, T)$ , sogenannte Adiabatengleichungen.

**Bemerkung:** Die Bedingung des mechanischen Gleichgewichts ist wichtig! Zum Beispiel ist die Transformation des Gases im Joule–Gay-Lussac-Versuch (§ II.1.2 b) adiabatisch, aber nicht quasi-statisch, so dass das Gas während der Ausdehnung nicht im mechanischen Gleichgewicht mit seiner (leeren) Umgebung ist. In dem Fall gelten die hiernach hergeleiteten Adiabatengleichungen nicht.

Mit  $\delta Q = 0$  und der angenommenen Form der Arbeit kommt

$$\delta W = -\mathcal{P} \,\mathrm{d} \,\mathcal{V} = \mathrm{d} U = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{\mathcal{V},N} \mathrm{d} T + \left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{V}}\right)_{T,N} \mathrm{d} \,\mathcal{V},$$

wobei die innere Energie als Funktion der Variablen T und  $\mathcal V$  betrachtet wird. Dies gibt sofort

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{\mathcal{V},N} \mathrm{d}T = -\left[\mathcal{P} + \left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{V}}\right)_{T,N}\right] \mathrm{d}\mathcal{V},$$

d.h. unter Einführung der isochoren Wärmekapazität (II.12)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{V}}\right)_{\text{ad.}} = -\frac{\mathcal{P} + \left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{V}}\right)_{T,N}}{C_{\mathcal{V}}}.$$
(II.21)

Dabei wurde die tiefgestellte Bezeichnung ad. benutzt, um an die Bedingung eines adiabatischen Prozesses zu erinnern.

Alternativ kann man von der infinitesimalen Änderung der Enthalpie ausgehen, die hier mit  $\delta W = -\mathcal{P} \,\mathrm{d}\mathcal{V}$  und  $\delta Q = 0$  die Form  $\mathrm{d}H = \mathcal{V} \,\mathrm{d}\mathcal{P}$  annimt, und mit ähnlichen Schritten auf das Ergebnis

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{P}}\right)_{\text{ad.}} = \frac{\mathcal{V} - \left(\frac{\partial H}{\partial \mathcal{P}}\right)_{T,N}}{C_{\mathcal{P}}} \tag{II.22}$$

kommen. Diese Gleichungen (II.21) und (II.22) — sowie die daraus folgende Relation zwischen Druck und Volumen — werden Adiabatengleichungen genannt.

**Bemerkung:** Man muss auf den Unterschied zwischen diesen Adiabatengleichungen und Zustandsgleichungen achten: die Ersteren sind charakteristisch für (adiabatische quasi-statische) Prozesse, während die Letzteren Eigenschaften der Substanzen selber sind.

#### Adiabatengleichungen für das einfache klassische ideale Gas

Die allgemeine Relation (II.21) vereinfacht sich stark im Fall des einfachen klassischen Gases mit thermischer Zustandsgleichung  $\mathcal{PV} = nRT$  und innerer Energie  $U = C_{\mathcal{V}}T$ , wobei *n* die Molzahl ist — die hier konstant bleibt.

Dann verschwindet nämlich die partielle Ableitung der inneren Energie im Zähler von Gl. (II.21), die zu

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{V}}\right)_{\text{ad.}} = -\frac{nRT}{C_{\mathcal{V}}\mathcal{V}} \tag{II.23}$$

wird. Aus der Enthalpie  $H = U + \mathcal{PV} = (C_{\mathcal{V}} + nR)T$  folgt dann die isobare Wärmekapazität [Gl. (II.12)]  $C_{\mathcal{P}} = C_{\mathcal{V}} + nR$ , so dass das Produkt nR durch die Differenz  $C_{\mathcal{P}} - C_{\mathcal{V}}$  ersetzt werden kann:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{V}}\right)_{\mathrm{ad.}} = -\frac{C_{\mathcal{P}} - C_{\mathcal{V}}}{C_{\mathcal{V}}}\frac{T}{\mathcal{V}} = -(\gamma - 1)\frac{T}{\mathcal{V}},$$

wobei der in Gl. (II.15) definierte Adiabatenexponent eingeführt wurde. Wenn  $\gamma$  unabhängig von der Temperatur ist — was im Modell des einfachen klassischen idealen Gases angenommen wird —, lässt sich die letztere Relation sofort integrieren und führt zur Adiabatengleichung

$$T\mathcal{V}^{\gamma-1} = \text{konst.} \tag{II.24}$$

Jetzt kann man die thermische Zustandsgleichung benutzen, um das Volumen durch die Temperatur und den Druck auszudrücken. Daraus folgt die Adiabatengleichung in Variablen  $(T, \mathcal{P})$ :

$$T^{\gamma} \mathcal{P}^{1-\gamma} = \text{konst.}$$
 oder äquivalent  $T \mathcal{P}^{(1-\gamma)/\gamma} = \text{konst.}$  (II.25)

Dabei sind die zwei Konstanten unterschiedlich, und sie unterscheiden sich auch von der Konstante in Gl. (II.24).

Schließlich führt das Einsetzen von  $\mathcal{PV} \propto T$  in Gl. (II.24) zur Adiabatengleichung in Variablen  $(\mathcal{P}, \mathcal{V})$ , und zwar

$$\mathcal{PV}^{\gamma} = \text{konst.},$$
 (II.26)

deren Form die Bezeichnung "Adiabaten exponent" von  $\gamma$  erklärt.

#### Bemerkungen:

\* Die zweite Form der Adiabatengleichung in Gl. (II.25) ist jene, die "natürlich" kommt, wenn man Gl. (II.22) als Ausgangspunkt der Herleitung nimmt.

\* Die Adiabatengleichung (II.24) in Variablen  $(\mathcal{P}, \mathcal{V})$  kann natürlich günstig im  $\mathcal{P}$ - $\mathcal{V}$ -Diagramm dargestellt werden. Wegen  $\gamma > 1$  ist die (negative) Steigung der Adiabaten  $\mathcal{P} \propto 1/\mathcal{V}^{\gamma}$  durch einen gegebenen Punkt steiler als die Steigung der Isotherme  $\mathcal{P} \propto 1/\mathcal{V}$  durch den gleichen Punkt.

### II.2 Zweiter Hauptsatz

Laut dem ersten Hauptsatz sollen Wärme und Arbeit völlig äquivalent sein. Erfahrung zeigt aber, dass es nicht der Fall ist: alle Transformationen, in denen nur mechanische Arbeit ausgetauscht wird, sind immer reversibel. Dagegen kann Wärmeaustausch zur Irreversibilität von Transformationen führen. Das heißt, dass Arbeit und Wärme nicht ganz äquivalent sind. Dieser Unterschied wurde mehrmals "entdeckt" und zu einem Grundprinzip erhoben, dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik, der ihn mathematisch verdeutlicht. Hiernach wird zuerst eine mathematische Formulierung des Hauptsatzes eingeführt (§ II.2.1). Dann werden die historischen Formulierungen, basierend auf Kreisprozessen, diskutiert (§ II.2.2). Schließlich werden einige einfachen Folgerungen aus den ersten und zweiten Hauptsätzen in § II.2.3 dargelegt.

#### II.2.1 Thermodynamische Entropie und Reversibilität

In einer Formulierung der Thermodynamik, in der die Begriffe von Zustands- und Prozessgrößen vom Anfang an eingeführt werden, besagt der zweite Hauptsatz zum einen die Existenz von zwei "neuen" Zustandsgrößen, die im ersten (und im nullten) Hauptsatz keine Rolle spielen, die absolute Temperatur und die thermodynamische Entropie. Zum anderen gibt der Hauptsatz den Zusammenhang zwischen der Änderung der Entropie und der ausgetauschten Wärme bei einer infinitesimalen Zustandsänderung an, und macht damit den Unterschied zwischen reversiblen und irreversiblen Prozessen deutlich:

Einem System im thermodynamischen Gleichgewicht können zwei Zustandsgrößen zugeordnet werden, die *absolute (thermodynamische) Temperatur T* und die *thermodynamische Entropie S*. In einer infinitesimalen reversiblen Zustandsänderung, wobei das System eine Folge von Gleichgewichtszuständen durchläuft, indem es Arbeit und Wärme mit dem Außen austauscht, gilt

$$\mathrm{d}S = \frac{\delta Q}{T},\tag{II.27a}$$

mit der durch das System empfangenen Wärme  $\delta Q.$ 

Für jede andere Transformation zwischen denselben beiden Zuständen ist

$$\mathrm{d}S > \frac{\delta Q}{T} \tag{II.27b}$$

und die Transformation ist *irreversibel*.

Für einen Kreisprozess C, bei dem das System Wärmemengen  $Q_1, Q_2...$  mit Wärmebädern<sup>(7)</sup> mit absoluten Temperaturen  $T_1^{(B)}, T_2^{(B)}...$  austauscht, besagt dieser Hauptsatz, dass

$$\sum_{a} \frac{Q_a}{T_a^{(B)}} \equiv \oint_{\mathcal{C}} \frac{\delta Q}{T^{(B)}} \le 0, \tag{II.28}$$

<sup>&</sup>lt;sup>(7)</sup>Der Begriff des Wärmebads wird in der Einleitung des § II.2.2 präzisiert.

wobei der das Gleichheitszeichen nur bei reversiblen Kreisprozessen gilt. Dieses Ergebnis wird manchmal *Clausius*<sup>(f)</sup>-*Ungleichung* genannt.

#### Bemerkungen:

\* Im Rahmen des zweiten Hauptsatzes wird die thermodynamische Entropie S nur bis auf eine beliebige additive Konstante definiert. Diese wird durch den dritten Hauptsatz bestimmt.

\* In Lehrbüchern wird die bei reversiblen Prozessen ausgetauschte Wärme oft mit  $\delta Q_{rev}$  bezeichnet.

\* In Gl. (II.28) handelt es sich bei der Temperatur wirklich um die der sukzessiven Wärmebäder, mit den das System im thermischen Kontakt ist. Tatsächlich kann das System in der Transformation Nichtgleichgewichtszustände durchlaufen, deren Temperatur nicht definiert ist.

Anders ausgedrückt sagt der zweite Hauptsatz (II.27), dass unter allen möglichen Prozessen, die von einem ersten Gleichgewichtszustand mit Temperatur T in einen infinitesimal benachbarten Gleichgewichtszustand führen, der reversible Prozess ist jener, der die ausgetauschte Wärme maximal macht: für alle Transformationen gilt  $\delta Q \leq T dS$ , mit der Gleichung nur bei reversiblen Prozessen. Demzufolge ist die in einer Transformation zwischen den beiden benachbarten Gleichgewichtszuständen ausgetauschte Arbeit  $\delta W = dU - \delta Q$  [Gl. (II.1a)] minimal beim reversiblen Prozess:  $\delta W \geq dU - T dS$ .

Insbesondere führt  $\delta Q = 0$  zu  $dS \ge 0$ : bei adiabatischen Prozessen kann die Entropie nur wachsen, oder konstant bleiben — dann heißt die Transformation *isentropisch* —, falls die Zustandsänderung reversibel ist. Dies gilt besonders für isolierte Systeme: ihre Entropie kann nur zunehmen (oder konstant bleiben):

$$dS \ge 0$$
 bei Änderungen in isolierten Systemen. (II.29)

#### Thermodynamische Temperatur

Streng genommen sollte die Bezeichnung "Temperatur" für die in der Formulierung (II.27) eingeführte Größe T begründet werden.

Betrachte man zu diesem Zweck zwei Systeme  $\Sigma_1$  und  $\Sigma_2$ , die Energie nur in der Form von Wärme austauschen können, wobei  $\Sigma_1$  das wärmere ist:  $\Theta_1 \ge \Theta_2$ , wobei  $\Theta$  eine über den nullten Hauptsatz (und die Richtung des Wärmeaustausche) bestimmte Temperaturskala ist.

Um sicherzustellen, dass die Temperatur jedes Systems während des Prozesses (fast) konstant bleibt, soll der Austausch infinitesimal klein. Dank den Annahmen über die relativen Temperaturen gelten bei einem Wärmeaustausch

$$\delta Q_1 \le 0 \quad , \quad \delta Q_2 \ge 0 \quad , \quad \delta Q_1 + \delta Q_2 = 0,$$

wobei wir auch angenommen haben, dass das Gesamtsystem aus  $\Sigma_1$  und  $\Sigma_2$  isoliert ist. Dank dieser Annahme kann die Entropie des Gesamtsystems während des Prozesses nicht abnehmen:  $dS_{1+2} \ge 0$ [Gl. (II.29)]. Unter der zusätzlichen Annahme, dass die Gesamtentropie gleich die Summe aus den Entropien von  $\Sigma_1$  und  $\Sigma_2$  — d.h. dass die Entropie additiv ist —, gilt also

$$\mathrm{d}S_1 + \mathrm{d}S_2 \ge 0 \tag{II.30}$$

wobei die Gleichheit genau dann vorkommt, wenn die Änderung reversibel ist.

Im Fall  $\delta Q_2 = -\delta Q_1 > 0$  darf man diese Ungleichung durch  $\delta Q_2$  teilen:

$$\frac{\mathrm{d}S_2}{\delta Q_2} \ge \frac{\mathrm{d}S_1}{\delta Q_1}.$$

Außer bei sehr besonderen Systemen sind beide Terme dieser Ungleichung im Allgemeinen positiv, so dass man auch

$$\frac{\delta Q_1}{\mathrm{d}S_1} \ge \frac{\delta Q_2}{\mathrm{d}S_2} > 0 \tag{II.31}$$

schreiben kann.

<sup>&</sup>lt;sup>(f)</sup>R. CLAUSIUS, 1822–1888

Ist der (in diesem Fall "virtuelle") Wärmeaustausch reversibel, so dass  $dS_1+dS_2 = 0$  in Gl. (II.30), wird Gl. (II.31) zu  $\delta Q_1/dS_1 = \delta Q_2/dS_2$ , d.h. die über  $\delta Q = T dS$  [Gl. (II.27a)] definierte Größe Tnimmt den gleichen Wert in beiden Systemen an. Wiederum ergibt Gl. (II.31) bei einem irreversiblen Austausch  $T_1 \equiv \delta Q_1/dS_1 > T_2 \equiv \delta Q_2/dS_2$ . Dies zeigt, dass sich T wie eine Temperatur verhält.

#### Bemerkungen:

\* Im Nachhinein sieht man auch, dass die Existenz einer Ordnungsrelation bei Temperaturen eine Folgerung des zweiten Hauptsatzes ist.

\* Die Wahl der Einheit für die Temperatur, die im SI-System eine Basisgröße ist, bestimmt die Einheit der thermodynamischen Entropie: im SI-System ist die Einheit das J  $K^{-1}$ .

#### II.2.2 Wärmekraftmaschinen

Die historisch ersten Formulierungen des zweiten Hauptsatzes bezogen sich auf Wärmekraftmaschinen, in denen Systeme — hauptsächlich Gase — idealisierte thermodynamische Kreisprozesse durchlaufen. Die einfachsten dieser Prozesse bestehen aus Schritten, die selber einfach sind: isochore, isobare, isotherme, oder adiabatisch.

Um eine *isotherme* Zustandsänderung — also bei konstanter Temperatur des Systems — zu realisieren, wird das Gas in thermischen Kontakt mit einem *Wärmebad* gebracht. Definitionsgemäß kann ein solches *Reservoir* Wärme mit einem System austauschen, ohne dabei signifikant seine Temperatur ändern: somit bestimmt es auch die Temperatur des in Kontakt gebrachten Systems.

Wie der Namen es sagt, soll eine Wärmekraftmaschine Wärme aus einem warmen Reservoir das hiernach bei der Temperatur  $T_1$  sein wird — entnehmen, um Arbeit zu produzieren, d.h. der Umgebung abzugeben. Man kann den Wirkungsgrad einer solchen Maschine bzw. des entsprechenden idealisierten Kreisprozesses definieren, und schon mithilfe des ersten Hauptsatzes einen Ausdruck dafür herleiten (§ II.2.2 a). Die erste Formulierung des zweiten Hauptsatzes war die Aussage, dass dieser Wirkungsgrad bei Maschinen mit zwei Wärmebädern einen bestimmten Wert nicht übersteigen kann, der auch in einfachen Kreisprozessen erreicht werden kann (§ II.2.2 b). In § II.2.2 c werden weitere historische Formulierungen des Hauptsatzes dargelegt, die sich auch auf Wärmekraftmaschinen beziehen.

**Bemerkung:** Eine Wärmekraftmaschine soll Wärme in Arbeit umwandeln, d.h. insgesamt wird ihr Wärme zugeführt (Q > 0) und leistet sie Arbeit (W < 0). Dagegen sind W > 0 und Q < 0 bei Wärmepumpen oder Kühlmaschinen: sie empfangen Arbeit, und geben Wärme ab.

#### II.2.2 a Wirkungsgrad

Betrachte man einen Kreisprozess, bei dem das System sukzessiv im thermischen Kontakt mit zwei Wärmereservoirs ist: ein warmes Reservoir bei der Temperatur  $T_1$ , dem das System eine Wärme  $Q_1 > 0$  entzieht; und kaltes Reservoir mit Temperatur  $T_2$ , mit dem das System eine Wärme  $Q_2$ austauscht. Allgemein wird  $Q_2$  vom System abgegeben:  $Q_2 < 0$ .

Falls es mehr als zwei Wärmebäder — oder allgemeiner Wärmequellen, die nicht bei konstanter Temperatur arbeiten — gibt, soll im Folgenden  $Q_1$  bzw.  $Q_2$  für die gesamte Wärme stehen, die dem System zugeführt bzw. vom System entzogen wird.

Sei W die beim Kreisprozess ausgetauschte Arbeit. Für eine Wärmekraftmaschine sollte das System Arbeit leisten, d.h. W < 0. Dann wird der *Wirkungsgrad* des Prozesses definiert durch

$$\eta \equiv \frac{\text{die vom System geleistete Arbeit: } -W}{\text{die dem System vom wärmeren Bad abgegebene Wärme: } Q_1}.$$
 (II.32)

Dabei ist -W die von der Umgebung empfangene Arbeit, die man auch "nutzbare Arbeit" nennt.

Da sich die innere Energie des Systems in einem Kreisprozess insgesamt nicht ändert,  $\Delta U = 0$ , lautet der erste Hauptsatz hier  $W + Q_1 + Q_2 = 0$  (vgl. § II.1.2 a), woraus  $-W = Q_1 + Q_2$  folgt. Unter Berücksichtigung von  $Q_2 < 0$ , d.h.  $Q_2 = -|Q_2|$ , kommt

$$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1}.$$
 (II.33)

Wie man sieht, könnte dieser Wirkungsgrad rein mathematisch gleich 1 für  $Q_2 = 0$  sein, d.h. falls das System keine Wärme abgeben könnte, sondern nur die ganze aufgenommene Wärme in Arbeit umwandeln könnte. Eine der Formulierung des zweiten Hauptsatzes ist gerade das Ausschließen dieser Möglichkeit, wie wir hiernach sehen werden.

#### II.2.2 b Carnot-Prozess

Beim  $Carnot^{(g)}$ -Prozess handelt es sich um einen Kreisprozess, der aus vier sukzessiven reversiblen quasi-statischen Prozessen besteht, die in Abb. II.2 im  $\mathcal{P}$ - $\mathcal{V}$ -Diagramm dargestellt werden.<sup>(8)</sup> Zuerst kommt eine isotherme Ausdehnung (oder Entspannung) bei einer Temperatur  $T_1$  von einem Anfangszustand A in einen Zustand B. Dann dehnt sich das Gas adiabatisch von B in einen Zustand C aus: mit der Adiabatengleichung (II.26) mit  $\gamma > 1$  findet man, dass die Temperatur  $T_2$  im Zustand C kleiner als  $T_1$  ist. Danach wird das Gas wieder komprimiert, bei der festen Temperatur  $T_2$ , bis es einen Zustand D erreicht, der so gewählt ist, dass eine letzte adiabatische Kompression von D nach A zurückführt.



Abbildung II.2 – Darstellung eines Carnot-Kreisprozesses im  $\mathcal{P}$ - $\mathcal{V}$ -Diagramm.

Hier gibt es ein warmes Reservoir bei der Temperatur  $T_1$  und ein kaltes bei  $T_2$ . Dank der Annahme einer quasi-statischen Ausdehnung oder Kompression ist das Gas auch im mechanischen Gleichgewicht mit diesen Reservoirs. Wie man dann auf dem  $\mathcal{P}$ - $\mathcal{V}$ -Diagramm II.2 erkennt, wird das Gas auch Arbeit mit ihnen austauschen.

In den Schritten  $B \to C$  und  $D \to A$  wird dagegen das Gas von den Wärmereservoirs entfernt. Es wird aber noch angenommen, dass es mechanische Arbeit seiner Umgebung abgeben  $(B \to C)$  oder entziehen  $(D \to A)$  kann. Wieder werden wir hier mechanisches Gleichgewicht mit der Umgebung annehmen, sonst wären die Prozesse nicht reversibel.

#### Berechnung des Wirkungsgrads

Bei dem adiabatischen Prozessen  $B \to C$  und  $D \to A$  tauscht das System keine Wärme aus. Sei  $Q_1 > 0$  die Wärme, die vom warmen Reservoir beim Prozess  $A \to B$  empfangen wird, und  $Q_2 < 0$  die Wärme, die dem kalten Reservoir beim Prozess  $C \to D$  abgegeben wird.

<sup>&</sup>lt;sup>(8)</sup>Für die adiabatischen Prozesse  $B \to C$  und  $D \to A$  wurde  $\gamma = 4$  angenommen, was für ein klassisches ideales Gas unrealistisch ist. Somit unterscheiden sich die Steigungen der Adiabaten deutlich von denen der Isothermen, was mit  $\gamma = \frac{5}{3}$  oder  $\frac{7}{5}$  nicht der Fall wäre.

<sup>&</sup>lt;sup>(g)</sup>S. CARNOT, 1796–1832

Dank der Annahme der Reversibilität kann man die Form (II.27a) des zweiten Hauptsatzes bei jedem Schritt verwenden. Mit der konstanten Temperatur  $T_1$  beim Prozess  $A \to B$  lässt sich  $\delta Q = T_1 dS$  sofort zu  $Q_1 = T_1(S_B - S_A)$  integrieren. Ähnlich kommt  $Q_2 = T_2(S_D - S_C)$  für den isothermen Schritt  $C \to D$ . Bei den adiabatischen reversiblen Prozessen führt  $dS = \delta Q/T = 0$  zu  $S_C = S_B$  und  $S_D = S_A$ . Insgesamt findet man also

$$Q_1 = T_1(S_B - S_A)$$
 und  $Q_2 = -T_2(S_B - S_A),$  (II.34)

entsprechend einer geleisteten Arbeit  $W = -Q_1 - Q_2 = (T_2 - T_1)(S_B - S_A)$ . Somit lautet der Wirkungsgrad (II.33) des reversiblen Carnot-Prozesses

$$\eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$
 (II.35)

Alternativ kann man bei jedem Prozess<br/>schritt die Arbeit berechnen, indem man annimmt, dass das Gas ein einfaches klassisches ideales Gas ist. Hiernach bezeichne<br/>tn die Molzahl des Gases. Beim isothermen Prozess<br/>  $A \rightarrow B$  bei der Temperatur  $T_1$  kann man zu<br/>erst schreiben

$$\delta W = -\mathcal{P} \mathrm{d} \mathcal{V} = -\frac{nRT_1}{\mathcal{V}} \, \mathrm{d} \mathcal{V}$$

wobei die erste Gleichung die Annahme des mechanischen Gleichgewicht benutzt. Diese infinitesimale Arbeit lässt sich sofort vom Anfangszustand A bis zum Endzustand B integrieren, dass es sich hier einfach um ein Integral über  $\mathcal{V}$  handelt:

$$W_{A\to B} = -nRT_1 \ln \frac{\nu_B}{\nu_A}.$$
(II.36)

Ähnlich findet man  $W_{C\to D} = -nRT_2 \ln(\mathcal{V}_D/\mathcal{V}_C)$  für die beim isothermen Prozess  $C \to D$  ausgetauschte Arbeit.

Da die innere Energie eines klassischen idealen Gases mit fester Teilchenzahl nur von seiner Temperatur abhängt, verschwindet die Variation  $\Delta U$  der inneren Energie bei isothermen Änderungen. Aus dem ersten Hauptsatz ist dann die Summe aus Arbeit und Wärme Null bei solchen Prozessen. Somit geben die gerade berechneten Arbeiten  $W_{A\to B}$  und  $W_{C\to D}$  Auskunft über die entsprechenden ausgetauschten Wärmemengen:

$$Q_1 = -W_{A \to B} = nRT_1 \ln \frac{\mathcal{V}_B}{\mathcal{V}_A} \quad \text{und} \quad Q_2 = -W_{C \to D} = nRT_2 \ln \frac{\mathcal{V}_D}{\mathcal{V}_C}.$$
 (II.37)

Dabei kann der Ausdruck von  $Q_2$  umgeschrieben werden. Die Transformationen  $B \to C$  und  $D \to A$ sind nämlich adiabatisch, so dass laut der Adiabatengleichung (II.24) die Gleichungen

$$T_B \mathcal{V}_B^{\gamma-1} = T_C \mathcal{V}_C^{\gamma-1}$$
 und  $T_D \mathcal{V}_D^{\gamma-1} = T_A \mathcal{V}_A^{\gamma-1}$ 

gelten, wobei  $\gamma$  den adiabatischen Index des Gases bezeichnet. Mit einerseits  $T_A = T_B = T_1$  und andererseits  $T_C = T_D = T_2$  ergibt sich schnell

$$\frac{\mathcal{V}_D}{\mathcal{V}_C} = \frac{\mathcal{V}_A}{\mathcal{V}_B}.$$

Das Einsetzen in Gl. (II.36) führt dann zu  $Q_2 = nRT_2 \ln(\mathcal{V}_A/\mathcal{V}_B) = -nRT_2 \ln(\mathcal{V}_B/\mathcal{V}_A)$  und damit zum Wirkungsgrad

$$\eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$
(II.38)

1

Dieses Ergebnis sieht auf erster Sicht sehr ähnlich der Gl. (II.35) aus. Diese Ähnlichkeit ist aber den Notationen geschuldet, in denen schon ein nicht-triviales Ergebnis versteckt ist. In Gl. (II.35) bezeichnet T die thermodynamische Temperatur, die in der Formulierung (II.27) des zweiten Hauptsatzes eingeführt wurde. Dagegen steht T in Gl. (II.38) für die Temperatur  $T^{(G)}$ , die in der für das ideale Gas angenommene thermischen Zustandsgleichung auftaucht. Es ist zuerst nicht klar, ob es einen einfachen Zusammenhang zwischen den beiden Temperaturskalen T und  $T^{(G)}$  gibt. Eigentlich *zeigt* die Übereinstimmung zwischen den Ausdrücken (II.35) und (II.38) des Wirkungsgrads, dass die ideale Gastemperatur  $T^{(G)}$  proportional zur thermodynamischen Temperatur ist. Danach darf man annehmen, dass der Proportionalitätsfaktor gleich 1 ist.

#### Irreversibler Carnot-Prozess

Nehmen wir jetzt an, dass die isothermen und adiabatischen Prozesse, die durch die gleichen Zustände A, B C, D durchlaufen, beliebig — d.h. nicht unbedingt reversibel — sind. Dann führt die Ungleichung  $\delta Q \leq T \, dS$  für die isothermen Schritte  $A \to B$  und  $C \to D$  zu

$$Q_1 \le T_1(S_B - S_A)$$
 und  $Q_2 \le T_2(S_D - S_C) = -T_2(S_B - S_A).$  (II.39)

Da  $Q_1$  positiv und  $Q_2$  negativ ist, lassen sich diese Ungleichungen äquivalent als

$$\frac{1}{Q_1} \ge \frac{1}{T_1(S_B - S_A)}$$
 und  $|Q_2| \ge T_2(S_B - S_A)$ 

umschreiben. Jetzt sind alle Terme in diesen Ungleichungen positiv, so dass sie sich leicht mit einander multiplizieren lassen, woraus

$$\frac{|Q_2|}{Q_1} \ge \frac{T_2(S_B - S_A)}{T_1(S_B - S_A)} = \frac{T_2}{T_1}$$
  
$$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} \le 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$
 (II.40)

folgt, d.h.

Somit sieht man, dass der Wirkungsgrad eines irreversiblen Carnot-Prozesses immer kleiner sein wird, als jener (II.35) eines reversiblen Prozesses mit Reservoirs bei den gleichen Temperaturen.

#### II.2.2 c Alternative Formulierungen des zweiten Hauptsatzes

Eine erste partielle Formulierung des zweiten Hauptsatzes geht auf Carnot (1824) zurück — und wird manchmal *Satz von Carnot* genannt. Er hat nämlich gezeigt, dass der nach ihm genannten Kreisprozess den höchsten Wirkungsgrad unter allen periodisch zwischen zwei Wärmebädern arbeitenden Maschinen hat. Zudem wird dieser maximale Wirkungsgrad nur bei Maschinen erreicht, die einen reversiblen Kreisprozess durchlaufen, er wird aber durch alle solchen Maschinen erreicht.

#### Bemerkungen:

\* Dabei erlaubt die Einführung des maximalen Wirkungsgrades (II.35) die Definition der absoluten Temperatur jedes Wärmereservoirs. Den Begriff der Entropie gibt es bei Carnot aber noch nicht. In diesem Sinn erkennt man heute, dass die Behauptungen von Carnot "nur" eine Folgerung des zweiten Hauptsatzes sind, obzwar sie den physikalischen Inhalt des Satzes bilden.

\* Es gibt andere reversiblen Kreisprozesse mit nur zwei Wärmebädern, die den gleichen Wirkungsgrad wie beim Carnot-Prozess haben. Ein Beispiel ist der *Stirling*<sup>(h)</sup>-*Prozess*, der aus zwei isothermen und zwei isochoren Transformationen besteht.

Dabei wird dem System während der isochoren Abkühlung bzw. Verdichtung Wärme zugeführt bzw. entfernt, im Gegensatz zu den adiabatischen Schritten beim Carnot-Prozess. Diese Wärmemengen kompensieren sich aber genau, so dass der Wirkungsgrad nur von den Temperaturen der isothermen Transformationen abhängt.

Die thermodynamische Entropie wurde durch Clausius eingeführt, der auch eine Version des zweiten Hauptsatzes (1850–1854) formuliert hat, laut der es keine periodisch arbeitende Wärmekraftmaschine gibt, die weiter nichts macht, als Wärme einem kälteren Wärmebad zu entnehmen und einem wärmeren Reservoir abzugeben.

 $<sup>^{(</sup>h)}R.$  Stirling, 1790–1878
Dass die (infinitesimale) Clausius-Ungleichung  $\delta Q \leq T\,\mathrm{d}S$ äquivalent zur Formulierung von Clausius ist, wurde — im FallT>0— schon oben gezeigt, als argumentiert wurde, das Teine Temperaturskala ist.

Dann hat Thomson<sup>(i)</sup> mehrere äquivalente Formulierungen des zweiten Hauptsatzes gegeben, die den Unterschied zwischen mechanischer Arbeit und Wärme betonen. Beispielsweise hat er 1851 die Unmöglichkeit einer periodisch arbeitenden Maschine erklärt, die Wärme mit einem einzigen Wärmebad austauscht und dabei Arbeit nach außen leistet — und dementsprechend kühler als das Wärmebad wird. Dies entspricht der Unmöglichkeit eines *perpetuum mobile zweiter Art*, das Wärme vollständig in Arbeit umwandeln würde. Diese Formulierung wird oft nach Kelvin und Planck<sup>(j)</sup> genannt.

Man kann zeigen, dass diese Formulierungen äquivalent zu einander sind, und auch zur in § II.2.1 angegebenen Formulierung.

Die dem Autor bekannten Beweise sind oft Widerspruchsbeweise.

Nimmt man beispielsweise im Gegensatz zur Aussage von Clausius an, dass man eine Wärmemenge Q einem kalten Reservoir entziehen und einem wärmeren Reservoir zuführen könnte. Dann könnte man einen (reversiblen) Carnot-Kreisprozess verwenden, um Q — jetzt in der Rolle der dem warmen Wärmebad entzogenen Wärme  $Q_1$  — in Arbeit W und dem kalten Reservoir abgegebene Wärme ( $Q_2$ ) wieder umzuwandeln. Netto wäre Wärme in Arbeit umgewandelt worden, im Widerspruch zur Kelvin–Planck-Formulierung: aus der Richtigkeit der Letzteren folgt also die Richtigkeit der Aussage von Clausius.

Umgekehrt kann man die Existenz eines perpetuum mobile zweiter Art annehmen. Man könnte es dann anwenden, um einem ersten kalten Reservoir Wärme zu entziehen und in Arbeit umzuwandeln, die sich zur Erwärmung eines schon wärmeren Reservoirs benutzen ließe. Insgesamt wäre daher Wärme vom kälteren ins wärmere Bad übertragen worden, im Widerspruch zur Aussage von Clausius. Daher folgt die Richtigkeit der Kelvin–Planck-Formulierung aus jener der Clausius-Formulierung.

Um den Zusammenhang mit dem Satz von Carnot zu erhalten, sollte man zuerst die im Carnot-Prozess auftretenden Wärmen und Arbeit durch die dem warmen Reservoir entzogene Wärme  $Q_1 > 0$  und den Wirkungsgrad  $\eta$  ausdrücken:  $W = -\eta Q_1$  und  $Q_2 = (\eta - 1)Q_1$ . Betrachte man nun zwei Maschinen mit den gleichen Wärmebädern: eine (beliebige) erste Maschine mit Wirkungsgrad  $\eta_+$ , und eine zweite reversible Carnot-Maschine mit Wirkungsgrad  $\eta_- < \eta_+$ . Ausgehend von einer zugeführten Wärme  $Q_1$  kann die erstere eine Arbeit  $|W| = \eta_+ Q_1$  leisten. Um die gleiche Arbeit zu leisten, muss die zweite Maschine eine Wärme  $(\eta_+/\eta_-)Q_1$  dem warmen Reservoir entziehen, und dabei dem kalten Reservoir die Wärme  $(\eta_{-}-1)(\eta_{+}/\eta_{-})Q_{1} = (\eta_{+}-\eta_{+}/\eta_{-})Q_{1}$ abgeben. Lässt man jetzt die reversible Carnot-Maschine in der umgekehrten Richtung laufen, so kann sie die von der ersten Maschine geleistete Arbeit |W| benutzen, um die Wärme  $(\eta_+/\eta_--\eta_+)Q_1$  ihrem kalten Wärmebad zu entziehen, und ihrem warmen Reservoir die Wärme  $-(\eta_+/\eta_-)Q_1$  abzugeben. Insgesamt entzieht das System aus den beiden Maschinen eine Wärme  $(\eta_+/\eta_--\eta_+)Q_1+(\eta_+-1)Q_1=(\eta_+/\eta_--1)Q_1>0$  dem kalten Wärmebad, und gibt diese Wärme dem warmen Reservoir ab — im Widerspruch mit der Clausius-Formulierung. Daraus folgt, dass es keine Maschine mit einem höheren Wirkungsgrad als eine reversible Carnot-Maschine geben kann.

### II.2.3 Einfache Folgerungen aus den ersten beiden Hauptsätzen

Bei reversiblen Prozessen ist ein System ständig im mechanischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung, so dass die Arbeit der Druckkräfte durch  $\delta W = -\mathcal{P} \, \mathrm{d}\mathcal{V}$  gegeben ist, während der zweite Hauptsatz die ausgetauschte Wärme mit der Änderung der Entropie verknüpft:  $\delta Q = T \, \mathrm{d}S$ [Gl. (II.27a)]. Insgesamt lautet dann der erste Hauptsatz (bei fester Teilchenzahl)

$$\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - \mathcal{P}\,\mathrm{d}\mathcal{V}.\tag{II.41}$$

<sup>&</sup>lt;sup>(i)</sup>W. Thomson lord Kelvin, 1824–1907 <sup>(j)</sup>M. Planck, 1858–1947

Äquivalent kommt nach einfachem Umschreiben

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\,\mathrm{d}U + \frac{\mathcal{P}}{T}\,\mathrm{d}\mathcal{V}.\tag{II.42}$$

Daraus lassen sich einige Ergebnisse schnell folgern, die in den kommenden Paragraphen dargestellt werden.

### II.2.3 a Beziehung zwischen innerer Energie und thermischer Zustandsgleichung

Wenn man dU in Gl. (II.42) durch das totale Differential  $dU(T, \mathcal{V})$  der inneren Energie aufgefasst durch die Temperatur und das Volumen ersetzt, kommt

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{\mathcal{V},N} \mathrm{d}T + \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial \mathcal{V}} \right)_{T,N} + \mathcal{P} \right] \mathrm{d}\mathcal{V}.$$

Da dS ein exaktes Differential ist, sind die Funktionen der Variablen  $(T, \mathcal{V})$ , die die Differentiale dT und d $\mathcal{V}$  multiplizieren, miteinander verknüpft:

$$\frac{\partial}{\partial \mathcal{V}} \left[ \frac{1}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{\mathcal{V},N} \right] = \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial \mathcal{V}} \right)_{T,N} + \mathcal{P} \right] \right\}.$$

Die Berechnung dieser partiellen Ableitungen führt zur Beziehung

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{V}}\right)_{T,N} = T \left(\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T}\right)_{\mathcal{V},N} - \mathcal{P}.$$
 (II.43)

Daher findet man, dass die partielle Ableitung der inneren Energie nach dem Volumen nur von der thermischen Zustandsgleichung abhängt. Wenn die Letztere und die isochore Wärmekapazität sind, kann im Prinzip die innere Energie gefunden werden.

Beispielsweise ist für ein einfaches klassisches ideales Gas die isochore Wärmekapazität  $C_{\mathcal{V}}$  konstant, unabhängig von der Temperatur. Mit der thermischen Zustandsgleichung  $\mathcal{PV} = nRT$  kommt dann

$$\mathrm{d}U = C_{\mathcal{V}}\,\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{V}}\right)_{T,N} \mathrm{d}\mathcal{V} = C_{\mathcal{V}}\,\mathrm{d}T + \left[T\left(\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T}\right)_{\mathcal{V},N} - \mathcal{P}\right]\mathrm{d}\mathcal{V} = C_{\mathcal{V}}\,\mathrm{d}T$$

wegen der partiellen Ableitung  $(\partial \mathcal{P}/\partial T)_{\mathcal{V},N} = nR/\mathcal{V} = \mathcal{P}/T$  — bei festen Volumen und Teilchenzahl ist der Druck eines klassischen idealen Gases proportional zur Temperatur. Somit findet man wieder  $U = C_V T$  (bis auf eine additive Konstante).

### II.2.3 b Entropie des einfachen klassischen idealen Gases

Für ein einfaches klassisches ideales Gas ist die innere Energie proportional zur Temperatur,  $U = C_{\Psi}T$ , während der Druck über die Zustandsgleichung durch  $\mathcal{P} = nRT/\mathcal{V}$  gegeben ist. Setzt man dann d $U = C_{\Psi} dT$  und  $\mathcal{P}$  in die Gl. (II.42) ein, so kommt

$$\mathrm{d}S = C_{\mathcal{V}} \frac{\mathrm{d}T}{T} + nR \frac{\mathrm{d}\mathcal{V}}{\mathcal{V}},$$

die sich als das Differential der Funktion  $S(T, \mathcal{V})$  interpretieren lässt. Dieses wird sofort integriert:

$$S(T, \mathcal{V}) = S(T_0, \mathcal{V}_0) + C_{\mathcal{V}} \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{\mathcal{V}}{\mathcal{V}_0}$$
(II.44)

mit einer Integrationskonstante  $S(T_0, \mathcal{V}_0)$ .

Im Fall eines monoatomaren ideales Gases ist die isochore Wärmekapazität  $C_{\mathcal{V}} = \frac{3}{2}nR$ . Dann kann man den Ausdruck der Entropie umschreiben:

$$S(T, \mathcal{V}) = S(T_0, \mathcal{V}_0) + nR \ln\left[\left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} \frac{\mathcal{V}}{\mathcal{V}_0}\right].$$
 (II.45)

Die Entropie nimmt mit Temperatur oder Volumen zu.

Mithilfe der Zustandsgleichung kann man das Produkt  $T\mathcal{V}^{3/2}$  durch  $T^{5/2}/\mathcal{P}$  ersetzen, um  $S(T, \mathcal{P})$  zu erhalten: dann findet man, dass die Entropie bei fester Temperatur mit wachsendem Druck abnimmt.

**Bemerkung:** Beim idealen Gas ist die Entropie extensiv. Somit kann man raten, dass die Konstante  $S(T_0, \mathcal{V}_0)$  proportional zur Molzahl n ist.

# **II.3** Dritter Hauptsatz

Wie beim zweiten Hauptsatz gibt es mehrere Formulierung des dritten Hauptsatzes, die von mehr oder weniger allgemeiner Natur sind. Der physikalische Inhalt des dritten Hauptsatzes besteht darin, dass die thermodynamische Entropie eines Systems beim absoluten Nullpunkt  $T \rightarrow 0$  nach einer wohldefinierten Konstante  $S_0$  geht, die nicht von den charakteristischen intensiven Zustandsvariablen des Systems abhängt.

**Bemerkung:** Laut der Formulierung von Nernst<sup>(k)</sup>, auch nach ihm *Nernst-Theorem* genannt, ist der absolute Nullpunkt T = 0 unerreichbar. Das ist eine Folgerung der Unabhängigkeit von  $S_0$  von den Parametern des Systems.

Da die Konstante universell ist, kann man  $S_0 = 0$  wählen: somit ist die beliebige additive Konstante in der Definition der thermodynamischen Entropie festgelegt.

# Literatur zum Kapitel II

- Fließbach, Statistische Physik [3] Teil III, Kap. 18–19.
- Greiner, Neise & Stöcker Thermodynamik und statistische Mechanik [4], Kap. 2.
- Nolting, *Thermodynamik* [8] Kap. 2.

# KAPITEL III

# **Thermodynamische Potentiale**

III.1 Fundamentalgleichungen der Thermodynamik 35
III.1.1 Gibbs-Fundamentalgleichungen in Energiedarstellung 35
III.1.2 Gibbs-Duhem-Gleichung 36
III.2 Thermodynamische Potentiale 38
III.2.1 Konstruktion neuer Darstellungen durch Legendre-Transformationen 38
III.2.2 Freie Energie 39
III.2.3 Enthalpie 40
III.2.4 Freie Enthalpie 41
III.2.5 Großkanonisches Potential 42
III.2.6 Zusammenfassung 42
III.3 Partielle Ableitungen der thermodynamischen Potentialen 44
III.3.1 Ableitungen zweiter Ordnung 44
III.3.2 Ableitungen zweiter Ordnung 44

Eine wichtige Methode der Thermodynamik beruht auf den sog. thermodynamischen Potentialen. Dabei handelt es sich um Zustandsfunktionen, entsprechend (bei schwach gekoppelten Systemen) extensiven Größen, die im thermodynamischen Gleichgewicht extremal sind. Die Variablen dieser Funktionen sind unabhängige Zustandsgrößen, wobei jedem Potential ein Satz von "natürlichen" Variablen zugeordnet wird. Je nach den physikalischen Bedingungen sind unterschiedliche Zustandsvariablen relevant, um das System zu beschreiben. Dementsprechend muss man dann das betreffende thermodynamische Potential benutzen.

Bei isolierten Systemen ist der thermodynamische Gleichgewichtszustand vollständig durch die Angabe extensiver Variablen beschrieben: Entropie, innere Energie, Volumen, Teilchenzahl... Demzugolge sind für solche Systeme entweder die innere Energie oder die Entropie die passenden thermodynamischen Potentiale, und die üblichen intensiven Zustandsgrößen lassen sich einfach unter Nutzung der ersten zwei Hauptsätze als Ableitungen dieser Potentiale nach den anderen extensiven Zustandsgrößen erkennen (Abschn. III.1).

Bei der Beschreibung von Systemen, die Wärme, Arbeit oder Teilchen mit einem Reservoir austauschen können, lohnt sich eine andere Wahl von Variablen, z.B. mit der Temperatur oder dem Druck. Dementsprechend werden zusätzliche thermodynamische Potentiale eingeführt (Abschn. III.2).

Schließlich befasst sich Abschn. III.3 mit den partiellen Ableitungen der thermodynamischen Potentiale nach ihren Zustandsvariablen. Diese beschreiben Gleichgewichtseigenschaften des Systems mit einfachen physikalischen Bedeutungen.

# III.1 Fundamentalgleichungen der Thermodynamik

Wie im Kap. II betrachten wir in diesem Abschnitt einfache einkomponentige thermodynamische Systeme, die sich vollständig durch nur drei unabhängige Zustandsvariablen charakterisieren lassen: z.B. Volumen, Temperatur und Teilchenzahl, wobei die Temperatur zuerst äquivalent durch die Entropie (§ III.1.1 und III.1.2) oder die innere Energie (§ III.1.3) ersetzt werden kann. Die Verallgemeinerung auf Systemen mit mehr notwendigen Zustandsvariablen wird im Abschn. III.2 dargelegt.

## III.1.1 Gibbs-Fundamentalgleichungen in Energiedarstellung

Setzt man die reversiblen Ausdrücke  $\delta W_{\text{mech}} = -\mathcal{P} d\mathcal{V}$  und  $\delta Q = T dS$  von mechanischer Arbeit und Wärme in den ersten Hauptsatz ein, in dem wir jetzt auch die chemische Arbeit (I.8) für ein einkomponentiges System berücksichtigen, so ergibt sich

$$dU = T \, dS - \mathcal{P} \, d\mathcal{V} + \mu \, dN. \tag{III.1}$$

Diese Beziehung wird Gibbs<sup>(1)</sup>-Fundamentalgleichung (in Energiedarstellung) genannt.

Dabei wird das Differential der inneren Energie U des Systems durch die Differentiale der Entropie S, des Volumens  $\mathcal{V}$  und der Teilchenzahl N ausgedrückt. Bei schwach gekoppelten Systemen sind alle diese Zustandsgrößen extensiv, was uns hiernach erlauben wird, diese Fundamentalgleichung zu integrieren.

Trotz der Ähnlichkeit zwischen der differentiellen Form (II.1a) des ersten Hauptsatzes und der Fundamentalgleichung (III.1) unterscheiden sie sich wesentlich. Die Erstere ist eine Bilanzgleichung für die innere Energie bei einer infinitesimalen Zustandsänderung, und bezieht sich auf Prozessgrößen. Dagegen handelt es sich bei der Letzteren um den Ausdruck des totalen Differentials einer Zustandsgröße, ausgedrückt durch einen vollständigen Satz von Zustandsvariablen  $(S, \mathcal{V}, N)$ . Die Koeffizienten der Differentiale der Letzteren sind dann die partiellen Ableitungen der Funktion  $U(S, \mathcal{V}, N)$ 

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{\mathcal{V},N} \quad , \quad -\mathcal{P} = \left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{V}}\right)_{S,N} \quad , \quad \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,\mathcal{V}}. \tag{III.2}$$

### Bemerkungen:

\* In einer alternativen Formulierung der klassischen Thermodynamik, die die extensiven Zustandsgrößen (bei schwach gekoppelten Systemen) zuerst einführt, dienen die Relationen (III.2) als definierende Gleichungen für die Größen  $T, \mathcal{P}$  und  $\mu$ .

\* Die Paaren von Zustandsgrößen (S,T),  $(\mathcal{V},-\mathcal{P})$ ,  $(N,\mu)$  werden konjugierte Variablen (in der Energiedarstellung) genannt. Dabei ist die eine extensiv, die andere intensiv (s. auch unten).

Die Differentialform (III.1) stellt das totale Differential von  $U(S, \mathcal{V}, N)$  dar. Da alle auftretenden Zustandsgrößen — die Funktion und ihre Variablen — extensiv sind, hängen sie alle linear von der Teilchenzahl N ab. Dies bedeutet, dass für jede positive Zahl  $\lambda$ 

$$U(\lambda S, \lambda \mathcal{V}, \lambda N) = \lambda U(S, \mathcal{V}, N).$$
(III.3)

Mathematisch geschen ist daher U eine homogene Funktion ersten Grades ihrer Variablen.<sup>(1)</sup> Wiederum sind ihre partiellen Ableitungen (III.2) homogene Funktion vom Grad 0, d.h. sie ändern sich nicht, wenn alle extensiven Zustandsgrößen durch den gleichen Faktor multipliziert werden, z.B.

$$T(\lambda S, \lambda \mathcal{V}, \lambda N) = T(S, \mathcal{V}, N).$$
(III.4)

<sup>&</sup>lt;sup>(1)</sup>Die Definition und einige Eigenschaften von homogenen Funktionen sind in Anhang C zu finden.

<sup>&</sup>lt;sup>(1)</sup>J. W. GIBBS, 1839–1903

Genauer kann man sich schnell überzeugen, dass die Temperatur, aufgefasst durch die extensiven Variablen  $S, \mathcal{V}, N$ ), keine beliebige Funktion der drei Variablen sein kann, sondern nur von den zwei "intensiven" Verhältnissen S/N und  $\mathcal{V}/N$  abhängt:

$$T(\lambda S, \lambda \mathcal{V}, \lambda N) = T\left(\frac{S}{N}, \frac{\mathcal{V}}{N}\right).$$
(III.5)

Das gleiche gilt natürlich auch für den Druck  $\mathcal{P}$  und das chemische Potential  $\mu$ , die ebenfalls partielle Ableitungen der inneren Energie  $U(S, \mathcal{V}, N)$  sind.

Da  $U(S, \mathcal{V}, N)$  homogen ist, kann man den Satz von Euler<sup>(m)</sup> für homogene Funktionen (C.2) anwenden, um U durch ihre partiellen Ableitungen und Variablen auszudrücken:

$$U(S, \mathcal{V}, N) = TS - \mathcal{P}\mathcal{V} + \mu N.$$
(III.6)

Diese Gleichung ist die integrale Formulierung der Fundamentalgleichung in Energiedarstellung, oder manchmal Euler-Gleichung für die innere Energie.

**Bemerkung:** Dass sich die Differentialform (III.1) so einfach integrieren lässt, ist nicht trivial, weil die Koeffizienten  $T, \mathcal{P}, \mu$  der Differentiale d $S, d\mathcal{V}, dN$  selber Funktionen von  $(S, \mathcal{V}, N)$  sind, wie an den Gl. (III.2) erkennbar ist. Das wichtige Argument hier ist die Homogenität (III.3) der Funktion  $U(S, \mathcal{V}, N)$ , die auf der Extensivität der Zustandsgrößen basiert, d.h. letztendlich wird das Argument durch die Physik geprägt.

### III.1.2 Gibbs–Duhem-Gleichung

Lässt man alle Zustandsgrößen — die extensiven und die intensiven — in der Fundamentalgleichung (III.6) infinitesimal variieren, so kommt mithilfe der Produktregel

$$dU = T dS + S dT - \mathcal{P} d\mathcal{V} - \mathcal{V} d\mathcal{P} + \mu dN + N d\mu.$$

Nach Abziehen der differentiellen Fundamentalgleichung (III.1) ergibt sich dann

$$S \,\mathrm{d}T - \mathcal{V} \,\mathrm{d}\mathcal{P} + N \,\mathrm{d}\mu = 0. \tag{III.7}$$

Diese  $Gibbs-Duhem^{(n)}$ -Gleichung genannte Beziehung zeigt, dass die intensiven Zustandsgrößen T,  $\mathcal{P}, \mu$  nicht voneinander unabhängig sein können.

## III.1.3 Entropiedarstellung

Anstatt wie bisher in diesem Abschnitt in der sog. Energiedarstellung zu arbeiten, mit der inneren Energie als Funktion anderer Zustandsvariablen, kann man die Thermodynamik in Entropiedarstellung formulieren, in der die Zustandsgröße, die die gesamte Information über das System enthält, jetzt die Entropie ist.

### III.1.3 a Gibbs-Fundamentalgleichungen in Entropiedarstellung

Zuerst kann man aus Gl. (III.1) sofort die Gibbs-Fundamentalgleichung in Entropiedarstellung

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\,\mathrm{d}U + \frac{\mathcal{P}}{T}\,\mathrm{d}\mathcal{V} - \frac{\mu}{T}\,\mathrm{d}N,\tag{III.8}$$

folgern, die das Differential der Funktion  $S(U, \mathcal{V}, N)$  darstellt. Dies zeigt, dass die passenden Variablen jetzt  $(U, \mathcal{V}, N)$  sind. Aus der Differentialform folgert man die Beziehungen

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{\nu,N} = \frac{1}{T} \quad , \quad \left(\frac{\partial S}{\partial \nu}\right)_{U,N} = \frac{\mathcal{P}}{T} \quad , \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,\nu} = -\frac{\mu}{T}.$$
 (III.9)

<sup>(m)</sup>L. EULER, 1707–1783 <sup>(n)</sup>P. DUHEM, 1861–1916

Wie im § III.1.1 lässt sich die Differentialform (III.8) anhand der gleichen Argumentation integrieren. Dies führt zur integralen Form

$$S(U, \mathcal{V}, N) = \frac{U}{T} + \frac{\mathcal{P}\mathcal{V}}{T} - \frac{\mu N}{T}.$$
 (III.10)

der Fundamentalgleichung in Entropiedarstellung, die natürlich äquivalent zur Gl. (III.6) ist.

Schließlich könnte man aus der Fundamentalgleichung (III.8) und dem totalen Differential von Gl. (III.10) eine Gibbs-Duhem-Gleichung in Entropiedarstellung herleiten, die zeigt, dass die in Gl. (III.9) angegebenen konjugierten intensiven Variablen nicht voneinander unabhängig sind.

**Bemerkung:** Wie in der Energiedarstellung besteht jedes Paar (U, 1/T),  $(\mathcal{V}, \mathcal{P}/T)$ ,  $(N, \mu/T)$  von konjugierten Variablen aus einer extensiven  $(U, \mathcal{V}, N)$  und einer intensiven  $(T, \mathcal{P}, \mu$  bzw. ihre Kehrwerte und Verhältnisse) Größe.

#### III.1.3 b Entropie als thermodynamisches Potential

In einem isolierten thermodynamischen System sind die innere Energie U, das Volumen  $\mathcal{V}$  und die Teilchenzahl N exakt bekannt. Somit stellen diese Zustandsgrößen die "natürlichen Variablen" dar, um ein solches System zu charakterisieren. Die geeignete (Zustands)Funktion dieser Variablen, die die ganze Information über das System enthält, das sog. *thermodynamische Potential* für diese Variablen, ist selbstverständlich die thermodynamische Entropie  $S(U, \mathcal{V}, N)$ .

In der Darlegung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik wurde schon erwähnt, dass die Entropie eines isolierten Systems bei (spontanen) Änderungen nur zunehmen kann [Gl. (II.29)]. Genauer nimmt sie zu (dS > 0), bis sie einen (Gleichgewichts)Zustand erreicht, in dem sie maximal ist (dS = 0).

**Bemerkung:** Bei isolierten Systemen kann man auch zeigen, dass die innere Energie im thermodynamischen Gleichgewichtszustand ebenfalls extremal — wie aus der Fundamentalgleichung (III.1) mit dS = 0,  $d\mathcal{V} = 0$  und dN = 0 folgt —, in diesem Fall aber minimal ist. Dementsprechend könnte auch U als thermodynamisches Potential betrachtet werden, dessen Extremum beim Gleichgewichtszustand auftritt. In der Praxis ist die innere Energie aber weniger interessant, weil unter ihren Variablen die Entropie ziemlich unterschiedlicher Natur als die anderen ist.<sup>(2)</sup> Eigentlich werden wir sehen, dass sich U in keinem statistisch-mechanischen Ensemble einfach erhalten lässt.

#### III.1.3 c Mathematische Eigenschaften der Entropie

In der klassischen Thermodynamik nimmt man an, dass die Entropie  $S(U, \mathcal{V}, N)$  eine überall differenzierbare Funktion ihrer Variablen ist.

**Bemerkung:** Die Differenzierbarkeit der Entropie bezüglich der extensiven Zustandsgrößen  $U, \mathcal{V}, N$  bedeutet aber nicht, dass S differenzierbar in den intensiven Zustandsvariablen ist.

Unter der Annahme der Extensivität der Entropie kann man zeigen, dass  $S(U, \mathcal{V}, N)$  eine konkave Funktion ihrer Variablen ist.

Betrachte man dazu ein isoliertes System  $\Sigma$ , das ursprünglich aus zwei getrennten Teilsystemen  $\Sigma_1$  (innere Energie  $U'_1$ , Volumen  $\mathcal{V}'_1$ , Teilchenzahl  $N_1$ ) und  $\Sigma_2$  (innere Energie  $U'_2$ , Volumen  $\mathcal{V}'_2$ , Teilchenzahl  $N_2$ ) aus derselben Substanz besteht. Die Entropie des Gesamtsystems ist dann

$$S(U'_1, \mathcal{V}'_1, N_1) + S(U'_2, \mathcal{V}'_2, N_2),$$

wobei die Zustandsfunktion  $S(U, \mathcal{V}, N)$  charakteristisch für die Substanz ist.

<sup>&</sup>lt;sup>(2)</sup>Unter den extensiven Größen S, U, V und N lassen sich die drei letzteren mit *physikalischen Symmetrien* assozieren [11], und zwar jeweils mit der Zeitinvarianz, der (verletzten) Translationsinvarianz und der Eichinvarianz. Dagegen entspricht die Entropie keiner solchen Symmetrie.

Nach Entfernung — ohne Zufuhr von Wärme oder Leistung von Arbeit — der Grenze zwischen den beiden Systemen wird  $\Sigma$  nach einem neuen Gleichgewichtszustand mit innerer Energie  $U'_1 + U'_2$ , Volumen  $\mathcal{V}'_1 + \mathcal{V}'_2$  und Teilchenzahl  $N'_1 + N'_2$  streben. Dabei nimmt infolge des zweiten Hauptsatzes die thermodynamische Entropie zu:

$$S(U_1' + U_2', \mathcal{V}_1' + \mathcal{V}_2', N_1' + N_2') \ge S(U_1', \mathcal{V}_1', N_1) + S(U_2', \mathcal{V}_2', N_2).$$
(III.11)

Für jeden Wert von  $U_1$  und  $U_2$ ,  $\mathcal{V}_1$  und  $\mathcal{V}_2$ ,  $N_1$  und  $N_2$ , und für jedes  $0 \le \lambda \le 1$  kann man  $U'_1 \equiv \lambda U_1$ ,  $U'_2 \equiv (1 - \lambda)U_2$ ,  $\mathcal{V}'_1 \equiv \lambda \mathcal{V}_1$ ,  $\mathcal{V}'_2 \equiv (1 - \lambda)\mathcal{V}_2$  und  $N'_1 \equiv \lambda N_1$ ,  $N'_2 \equiv (1 - \lambda)N_2$ definieren. Dann wird Gl. (III.11) zu

$$S(\lambda U_1 + (1-\lambda)U_2, \lambda \mathcal{V}_1 + (1-\lambda)\mathcal{V}_2, \lambda N_1 + (1-\lambda)N_2) \ge S(\lambda U_1, \lambda \mathcal{V}_1, \lambda N_1) + S((1-\lambda)U_2, (1-\lambda)\mathcal{V}_2, (1-\lambda)N_2).$$

Unter Verwendung der Homogenität von  $S(U, \mathcal{V}, N)$  ergibt sich somit

 $S(\lambda U_1 + (1-\lambda)U_2, \lambda \mathcal{V}_1 + (1-\lambda)\mathcal{V}_2, \lambda N_1 + (1-\lambda)N_2) \ge \lambda S(U_1, \mathcal{V}_1, N_1) + (1-\lambda)S(U_2, \mathcal{V}_2, N_2)$ (III.12)

für alle  $U_1, U_2, \mathcal{V}_1, \mathcal{V}_2, N_1, N_2$  und alle  $0 \leq \lambda \leq 1$ . Diese Ungleichung bedeutet, dass die Entropie konkav in ihren natürlichen Variablen  $U, \mathcal{V}, N$  ist.

# III.2 Thermodynamische Potentiale

In diesem Abschnitt werden extensive Zustandsgrößen eingeführt — die freie Energie (§ III.2.2), die freie Enthalpie (§ III.2.4), das großkanonische Potential (§ III.2.5) — oder neu diskutiert — die Enthalpie (§ III.2.3) —, die wie die innere Energie und die Entropie im Abschn. III.1 die Rolle des thermodynamischen Potentials unter gegebenen Bedingungen spielen können.

Der Allgemeinheit halber wird hiernach nicht mehr angenommen, dass sich der Gleichgewichtszustand des Systems nur durch innere Energie (oder Entropie), Volumen und Teilchenzahl charakterisieren lässt, sondern auch durch weitere zusätzliche extensive Zustandsvariablen  $\{\xi_a\}$ , mit konjugierten intensiven Variablen  $\{\mathcal{F}_a\}$ . Dementsprechend nimmt die Fundamentalgleichung in Energiedarstellung (III.1) die Form

$$dU(S, \mathcal{V}, N, \{\xi_a\}) = T \, dS - \mathcal{P} \, d\mathcal{V} + \mu \, dN + \sum_a \mathcal{F}_a \, d\xi_a$$
(III.13)

an.

## III.2.1 Konstruktion neuer Darstellungen durch Legendre-Transformationen

Sei eine extensive Zustandsgröße Y, die den Gleichgewichtszustand eines thermodynamischen Systems vollständig charakterisiert. In der entsprechenden Y-Darstellung lautet die integrale Form der Fundamentalgleichung der Thermodynamik Y = Y(X,...), wobei X eine der "natürlichen" Zustandsvariablen von Y ist. Der Kürze halber werden die anderen Variablen nicht geschrieben.

Um eine neue Darstellung zu erhalten, für welche die zu X konjugierte Variable  $P = (\partial Y / \partial X)$ (bei fest gehaltenen anderen Variablen) eine natürliche Variable bildet, soll man die Legendre<sup>(o)</sup>-Transformierte von Y bezüglich X betrachten (s. Anhang D). Dementsprechend definiert man konventionell die Zustandsgröße

$$Z(P,\ldots) \equiv Y(X(P,\ldots),\ldots) - X(P,\ldots)P_{*}$$

wobei angenommen wird, dass die Abbildung  $X \mapsto P(X,...)$  bijektiv und damit invertierbar mit der Umkehrfunktion  $P \mapsto X(P,...)$  ist. Die Gleichung Z = Z(P,...) ist dann die Fundamentalgleichung in Z-Darstellung.

<sup>&</sup>lt;sup>(o)</sup>A.-M. Legendre, 1752–1833

Umgekehrt kann man einfach von der Z- zur Y-Darstellung übergehen, und zwar (mit verkürzter Notation):

*Y*-Darstellung: 
$$Y(X) = Z + PX$$
 d.h.  $\frac{\partial Y}{\partial X} = P$   
*Z*-Darstellung:  $Z(P) = Y - XP$  d.h.  $\frac{\partial Z}{\partial P} = -X$  (III.14)

Dank den Eigenschaften der Legendre-Transformation erhält man somit zwei äquivalente Darstellungen ohne Informationsverlust. Wenn die Zustandsvariable X extensiv ist, dann ist P intensiv, und umgekehrt: durch die Konstruktion findet man also *alternative Darstellungen*, deren natürliche Variablen intensiv oder extensiv sein können, während alle natürlichen Variablen der Energieund Entropiedarstellungen des Abschn. III.1 extensiv sind. Natürlich kann man auch Legendre-Transformationen bezüglich mehrerer Variablen betrachten, um weitere Darstellungen zu erhalten.

Sei allgemein eine "Grunddarstellung" — innere Energie oder Entropie — mit der Fundamentalgleichung  $Y = Y(X_1, \ldots, X_s)$  mit extensiven Variablen  $\{X_j\}$ . Dies entspricht dem Differential  $dY = P_1 dX_1 + \cdots + P_s dX_t s$ , wobei die Zustandsgrößen  $P_j = (\partial Y/\partial X_j)_{\{X_k\}_{k\neq j}}$  intensiv sind. Möchte man eine Darstellung mit den natürlichen Variablen  $P_1, \ldots, P_r, X_{r+1}, \ldots, X_s$  benutzen, so ist ist die neue Fundamentalgleichung gegeben durch

$$Z(P_1, \dots, P_r, X_{r+1}, \dots, X_s) \equiv Y - P_1 X_1 - \dots - P_r X_r,$$
 (III.15a)

mit dem Differential

$$dZ = dY - d(P_1X_1 + \dots + P_rX_r) = -X_1 dP_1 - \dots - X_r dP_r + P_{r+1} dX_{r+1} + \dots + P_s dX_s.$$
(III.15b)

Dann gelten in der neuen Darstellung

$$P_{j} = \left(\frac{\partial Z}{\partial X_{j}}\right)_{\{P_{l}\},\{X_{k}\}_{k\neq j}} \quad \text{und} \quad -X_{j} = \left(\frac{\partial Z}{\partial P_{j}}\right)_{\{P_{l}\}_{l\neq j},\{X_{k}\}}.$$
 (III.15c)

In den folgenden Paragraphen werden Beispiele dieser Konstruktion dargelegt.

## III.2.2 Freie Energie

Wenn ein thermodynamisches System mit exakt bekannten Teilchenzahl N und Volumen  $\mathcal{V}$ im thermischen Gleichgewicht mit einem Wärmebad ist, mit dem es Wärme austauschen kann, ist seine innere Energie U keine "gute" Variable mehr, weil sie variieren kann. Dagegen legt das Wärmereservoir die Temperatur T des Systems fest. Somit ersetzt die Letztere U in der Rolle der natürlichen Variablen für das System.

Dementsprechend führt man in der Thermodynamik die *freie Energie* (auch *Helmholtz-Potential* oder *Helmholtz-Energie*)

$$F(T, \mathcal{V}, N, \xi_a) = U(S, \mathcal{V}, N, \xi_a) - TS$$
(III.16a)

ein. Da T die partielle Ableitung der inneren Energie U nach der Entropie S ist, s. Gl. (III.2), ist F die Legendre-Transformierte von U bezüglich S.

Aus der Fundamentalgleichung (III.13) und der Definition (III.16a) folgt sofort das Differential der freien Energie:

$$dF = -S dT - \mathcal{P} d\mathcal{V} + \mu dN + \sum_{a} \mathcal{F}_{a} d\xi_{a}.$$
 (III.16b)

Auf diesem Differential liest man die partiellen Ableitungen der freien Energie nach ihren natürlichen Variablen:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{\psi,N,\xi_a} = -S \quad , \quad \left(\frac{\partial F}{\partial \psi}\right)_{T,N,\xi_a} = -\mathcal{P} \quad , \quad \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,\psi,\xi_a} = \mu \quad , \quad \left(\frac{\partial F}{\partial \xi_a}\right)_{T,\psi,N,\xi_{b\neq a}} = \mathcal{F}_a.$$
(III.16c)

Da F eine Funktion von T,  $\mathcal{V}$ , N und den  $\{\xi_a\}$  ist, stellt die zweite dieser Ableitungen einen Zusammenhang zwischen Druck, Temperatur, Volumen und Teilchenzahl — oder genauer zwischen den intensiven Größen  $\mathcal{P}$ , T und Teilchendichte  $n = N/\mathcal{V}$  — dar, d.h. es handelt sich um die thermische Zustandsgleichung des Systems (s. § IV.1.2 für ein Beispiel).

### Extremalprinzip

Das Differential (III.16b) zeigt, dass die freie Energie F eines (geschlossenen) Systems mit festen  $T, \mathcal{V}, N$  und  $\{\xi_a\}$  im thermodynamischen Gleichgewicht extremal ist: dF = 0 Genauer ist die freie Energie im Gleichgewichtszustand minimal.

Betrachtet man infinitesimale Prozesse, bei denen T,  $\mathcal{V}$ , N und die  $\{\xi_a\}$  fest bleiben, so dass das System Energie nur in der Form von Wärme austauschen kann, so lautet der erste Hauptsatz (II.1a)  $dU = \delta Q$ . Mit der differentiellen Clausius-Ungleichung  $\delta Q \leq T dS$  ergibt dies  $dU \leq T dS$ , d.h.

$$\mathrm{d}U - T\,\mathrm{d}S \le 0$$

Bei festen  $T, \mathcal{V}, N$  und die  $\{\xi_a\}$  ist der Term auf der linken Seite dieser Ungleichung genau gleich dF Somit sieht man, dass die freie Energie bei spontanen Prozessen in Systemen mit festen  $T, \mathcal{V}, N$  und die  $\{\xi_a\}$  nur abnehmen kann: d $F \leq 0$ . Somit stellt der thermodynamische Gleichgewichtszustand ein Minimum von F dar.

### Freie Energie und maximale Arbeit

Unter Nutzung der Clausius-Ungleichung  $\delta Q \leq T \, dS$  gibt der erste Hauptsatz (II.1a) bei einer beliebigen infinitesimalen Änderung  $dU \leq T \, dS + \delta W$ , oder äquivalent

$$\delta W \ge \mathrm{d}U - T\,\mathrm{d}S.\tag{III.17}$$

Bei isothermen Änderungen gilt wegen dT = 0

$$\mathrm{d}F = \mathrm{d}(U - TS) = \mathrm{d}U - T\,\mathrm{d}S,$$

d.h. der Term auf der rechten Seite der Ungleichung (III.17) ist genau die Variation der freien Energie in solchen Änderungen:  $\delta W \ge dF$ . Somit ist die vom System dem Außen geleistete Arbeit bei isothermen Prozessen

$$-W \le -\Delta F,\tag{III.18}$$

wobei  $\Delta F$  die Variation der freien Energie im Prozess ist. Das Negative der Änderung der freien Energie stellt also die maximale Arbeit dar, die vom System geleistet werden kann.

### Bemerkungen:

- \* Diese Eigenschaft erklärt die Bezeichnung "freie Energie".
- \* Die Gleichheit in der Ungleichung (III.18) gilt bei reversiblen Prozessen, bei denen  $\delta Q = T \, \mathrm{d}S$ .

### III.2.3 Enthalpie

In  $\S$  II.1.2 a wurde schon die *Enthalpie* in Gl. (II.5) definiert:

$$H(S, \mathcal{P}, N, \xi_a) \equiv U(S, \mathcal{V}, N, \xi_a) + \mathcal{PV},$$
(III.19a)

entsprechend der Legendre-Transformierten der inneren Energie bezüglich des Volumens, da das Negative des Drucks die partielle Ableitung von U nach  $\mathcal{V}$  ist. Wegen ihrer Variablen  $(S, \mathcal{P}, N, \xi_a)$ eignet sich die Enthalpie für die Beschreibung von geschlossenen und thermisch isolierten Systemen, die im Kontakt mit einem "Druckreservoir" sind.

Aus dieser Definition und der Fundamentalgleichung (III.13) folgt das Differential

$$dH = T dS + \mathcal{V} d\mathcal{P} + \mu dN + \sum_{a} \mathcal{F}_{a} d\xi_{a}, \qquad (\text{III.19b})$$

woraus sich die partiellen Ableitungen der Enthalpie nach ihren natürlichen Variablen folgern lassen:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{\mathcal{P},N,\xi_a} = T \quad , \quad \left(\frac{\partial H}{\partial \mathcal{P}}\right)_{S,N,\xi_a} = \mathcal{V} \quad , \quad \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{S,\mathcal{P},\xi_a} = \mu \quad , \quad \left(\frac{\partial H}{\partial \xi_a}\right)_{S,\mathcal{P},N,\xi_{b\neq a}} = \mathcal{F}_a. \quad (\text{III.19c})$$

Physikalisch ist die Enthalpie die geeignete Zustandsgröße zur Beschreibung der Wärmeaustausche eines Systems bei Prozessen unter konstantem Druck (sowie konstanten Teilchenzahl und  $\{\xi_a\}$ ). Dies lässt sich insbesondere am Ausdruck (II.14) der isobaren Wärmekapazität als partieller Ableitung der Enthalpie nach der Temperatur erkennen.

Man kann zeigen, dass die Enthalpie eines (geschlossenen) Systems mit festen  $S, \mathcal{P}, N$  und  $\{\xi_a\}$  im thermodynamischen Gleichgewichtszustand minimal ist.

## III.2.4 Freie Enthalpie

Betrachte man jetzt ein System mit fester Teilchenzahl N (und  $\{\xi_a\}$ ) im Kontakt mit einem Wärmebad bei der Temperatur T sowie mit einem Druckreservoir beim Druck  $\mathcal{P}$ . Die natürlichen Variablen für ein solches System sind  $(T, \mathcal{P}, N, \xi_a)$ .

Als thermodynamische Potential unter solchen Bedingungen wird die freie Enthalpie

$$G(T, \mathcal{P}, N, \xi_a) \equiv U(S, \mathcal{V}, N, \xi_a) - TS + \mathcal{PV}$$
(III.20a)

eingeführt, die auch Gibbs-Energie genannt wird. Das zugehörige Differential ist dann

$$dG = -S dT + \mathcal{V} d\mathcal{P} + \mu dN + \sum_{a} \mathcal{F}_{a} d\xi_{a}.$$
 (III.20b)

d.h. die partiellen Ableitungen der freien Enthalpie nach ihren natürlichen Variablen sind

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{\mathcal{P},N,\xi_a} = -S \quad , \quad \left(\frac{\partial G}{\partial \mathcal{P}}\right)_{T,N,\xi_a} = \mathcal{V} \quad , \quad \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,\mathcal{P},\xi_a} = \mu \quad , \quad \left(\frac{\partial G}{\partial \xi_a}\right)_{T,\mathcal{P},N,\xi_{b\neq a}} = \mathcal{F}_a. \quad (\text{III.20c})$$

Offensichtlich gelten auch die Gleichungen

$$G(T, \mathcal{P}, N, \xi_a) = F(T, \mathcal{V}, N, \xi_a) + \mathcal{P}\mathcal{V}$$
(III.21)

und

$$G(T, \mathcal{P}, N, \xi_a) = H(T, \mathcal{V}, N, \xi_a) - TS.$$
(III.22)

Das heißt, dass die freie Enthalpie gesehen werden kann entweder als Legendre-Transformierte der freien Energie bezüglich des Volumens, oder als Legendre-Transformierte der Enthalpie bezüglich der Entropie, oder auch als Legendre-Transformierte der inneren Energie bezüglich der Entropie und des Volumens.

Wieder gilt ein Extremalprinzip: die freie Enthalpie eines Systems mit festen  $T, \mathcal{P}, N$  und  $\{\xi_a\}$  ist minimal im thermodynamischen Gleichgewichtszustand.

Im besonderen Fall eines Systems bei dem die extensiven Variablen  $\{\xi_a\}$  nicht vorhanden sind, wie z.B. für ein einkomponentiges nicht-magnetisierbares und nicht-polarisieertes Gas, hängt die freie Enthalpie G nur von einer einzigen extensiven Zustandsvariable, und zwar der Teilchenzahl N. Die einzige Möglichkeit dafür ist eine lineare Abhängigkeit zwischen G und N Variablen, wobei der Proportionalitätsfaktor durch die zugehörige partielle Ableitung gegeben ist:

$$G(T, \mathcal{P}, N) = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T, \mathcal{P}} N = \mu(T, \mathcal{P}, N) N.$$
(III.23)

Dieses Ergebnis lässt sich auch aus der Definition (III.20a) der freien Enthalpie und der integralen Form (III.6) der Gibbs-Fundamentalgleichung in Energiedarstellung gewinnen. Laut der Gleichung ist das chemische Potential  $\mu$  die freie Enthalpie pro Teilchen.

Gleichung (III.23) enthält auch Information über das chemische Potential: Als Ableitung einer extensiven Zustandsgrößen nach einer anderen extensiven Variable ist  $\mu$  intensiv. Da es Funktion einer einzigen natürlichen Variablen (N) ist, kann es eigentlich nicht von jener abhängen, sondern nur von den intensiven Variablen T und  $\mathcal{P}$ :

$$\mu(T, \mathcal{P}, N) = \frac{G(T, \mathcal{P}, N)}{N} = \mu(T, \mathcal{P}).$$
(III.24)

Diese Eigenschaft kann an den Beispielen des nächsten Kapitels geprüft werden.

# III.2.5 Großkanonisches Potential

In diesem Paragraphen betrachten wir den Fall eines Systems mit bekanntem Volumen  $\mathcal{V}$ , das im Kontakt mit einem Wärmebad bei der Temperatur T steht, sowie mit einem Teilchenreservoir, mit dem es Teilchen austauschen kann. Somit ist die Teilchenzahl des Systems nicht exakt bekannt: im Gegensatz ist die dazu konjugierte Zustandsvariable, und zwar das chemische Potential, genau bekannt.

Für solche Systeme sind die natürlichen Variablen also  $(T, \mathcal{V}, \mu, \xi_a)$ . Dementsprechend definiert man eine Funktion dieser Zustandsvariablen, das großkanonische Potential — oder Landau<sup>(p)</sup>- $Potential -, durch^{(3)}$ 

$$\Omega(T, \mathcal{V}, \mu, \xi_a) = U(S, \mathcal{V}, N, \xi_a) - TS - \mu N.$$
(III.25a)

Sein Differential lautet

$$d\Omega = -S \, dT - \mathcal{P} \, d\mathcal{V} - N \, d\mu + \sum_{a} \mathcal{F}_{a} \, d\xi_{a}, \qquad (\text{III.25b})$$

woran sich die partiellen Ableitungen

$$\left(\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right)_{\nu,\mu,\xi_a} = -S \quad , \quad \left(\frac{\partial\Omega}{\partial\nu}\right)_{T,\mu,\xi_a} = -\mathcal{P} \quad , \quad \left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{T,\nu,\xi_a} = -N \quad , \quad \left(\frac{\partial\Omega}{\partial\xi_a}\right)_{T,\nu,\mu,\xi_{b\neq a}} = \mathcal{F}_a \quad (\text{III.25c})$$

ablesen lassen.

An der Definitionen (III.16a) und (III.25a) sieht man, dass sich das großkanonische Potential auch als

$$\Omega(T, \mathcal{V}, \mu, \xi_a) = F(T, \mathcal{V}, N, \xi_a) - \mu N.$$
(III.26)

schreiben lässt. Somit kann  $\Omega$  entweder als Legendre-Transformierte von U bezüglich S und N, oder als Legendre-Transformierte von F bezüglich N gesehen werden.

In einem System mit festen T,  $\mathcal{V}$ ,  $\mu$  und  $\{\xi_a\}$  ist  $\Omega$  minimal im thermodynamischen Gleichgewichtszustand.

Schließlich kann man in einem System, das durch die extensiven Variablen S (oder U),  $\mathcal{V}$  und N vollständig beschrieben ist, ähnliche Ergebnisse wie am Ende des § III.2.4 folgern. Da das großkanonische Potential  $\Omega$  dann nur von der einzigen extensiven Zustandsvariable  $\mathcal{V}$  abhängt, soll es prooportional dazu sein. Zum anderen hängt der Proportionalitätsfaktor, und zwar das Negative des Drucks, nicht vom Volumen ab:

$$\Omega(T, \mathcal{V}, \mu) = \left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mathcal{V}}\right)_{T,\mu} \mathcal{V} = -\mathcal{P}(T, \mu)\mathcal{V}.$$
 (III.27)

## III.2.6 Zusammenfassung

## III.2.6 a Definitionen

In der folgenden Tabelle werden die oben eingeführten thermodynamischen Potentiale mit ihren Definitionen und jeweiligen natürlichen Variablen aufgelistet.

<sup>&</sup>lt;sup>(3)</sup>Statt  $\Omega$  wird das großkanonische Potential auch oft mit  $\Phi_G$  bezeichnet.

<sup>&</sup>lt;sup>(p)</sup>L. D. LANDAU, 1908–1968

Thermodynamisches Potential	Definition	Variablen
Entropie	S	$U, \mathcal{V}, N, \{\xi_a\}$
innere Energie	U	$S, \mathcal{V}, N, \{\xi_a\}$
freie Energie	F = U - TS	$T, \mathcal{V}, N, \{\xi_a\}$
Enthalpie	$H = U + \mathcal{PV}$	$S, \mathcal{P}, N, \{\xi_a\}$
freie Enthalpie	$G = U - TS + \mathcal{PV}$	$T, \mathcal{P}, N, \{\xi_a\}$
großkanonisches Potential	$\Omega = U - TS - \mu N$	$T, \mathcal{V}, \mu, \{\xi_a\}$

**Tabelle III.1** – Üblichste thermodynamische Potentiale mit den zugehörigen natürlichen Zustandsvariablen.

#### III.2.6 b Eigenschaften der thermodynamischen Potentiale

Alle thermodynamischen Potentiale der Tabelle III.1 sind extensive Größen, weil es sich um Summen von Produkten von intensiven und extensiven Zustandsgrößen handelt.

Außer der Entropie, die das Verhältnis aus einer Energie und einer Temperatur ist, haben alle anderen  $(U, F, G, H, \Omega)$  die physikalische Dimension einer Energie — was eigentlich aus ihrer Konstruktion als Legendre-Transformierten der inneren Energie folgt.

Da die Entropie S konkav und differenzierbar in  $U, \mathcal{V}, N$  ist (§ III.1.3 c), so ist ihre Rückkehrfunktion die innere Energie U konvex und differenzierbar in  $S, \mathcal{V}, N$ .

Daraus folgen dank den Eigenschaften der Legendre-Transformation ähnliche Konvexitätseigenschaften für die thermodynamischen Potentiale. Allgemein sind somit F, G, H und  $\Omega$  konvex und differenzierbar in ihren jeweiligen extensiven Variablen, sowie konkav aber nicht unbedingt überall differenzierbar in den intensiven Variablen.

Beispielsweise ist die freie Enthalpie  $G(T, \mathcal{P}, N)$  konvex und differenzierbar in N — obwohl die Konvexität hier ziemlich bedeutungslos ist, s. Gl. (III.23) und (III.24) — und konkav in T und  $\mathcal{P}$ .

**Bemerkung:** Die Stellen, an denen ein thermodynamisches Potential nicht differenzierbar ist, entsprechen oft Phasenübergängen.

### III.2.6 c Massieu- und Planck-Funktionen

Statt die innere Energie als Anfangspunkt zu nehmen, kann man in ähnlicher Weise von der Fundamentalgleichung in Entropiedarstellung  $S = S(U, \mathcal{V}, N, \xi_a)$  ausgehen und zugehörige Legendretransformierte Zustandsgrößen definieren. Dadurch lassen sich neue Darstellungen gewinnen, die seltener benutzt werden als die thermodynamischen Potentiale der Tabelle III.1.<sup>(4)</sup>

Die üblichsten dieser Funktionen sind die Legendre-Transformierten von S entweder bezüglich der inneren Energie U alleine, oder bezüglich U und des Volumens  $\mathcal{V}$ , und werden in der Tabelle III.2 angegeben.

Zustandsfunktion	Definition	Variablen
Massieu-Funktion <sup>(q)</sup>	$J = S - \frac{1}{T}U$	$\frac{1}{T}, \mathcal{V}, N, \{\xi_a\}$
$Planck^{(r)}$ -Funktion	$Y = S - \frac{1}{T} - \frac{\mathcal{P}}{T}\mathcal{V}$	$\frac{1}{T}, \frac{\mathcal{P}}{T}, N, \{\xi_a\}$

 Tabelle III.2 – Massieu- und Planck-Funktionen.

<sup>&</sup>lt;sup>(4)</sup>Diese Zustandsfunktionen können aber in der Statistischen Physik einfach gefunden werden.

<sup>&</sup>lt;sup>(q)</sup>F. Massieu, 1832–1896 <sup>(r)</sup>M. Planck, 1858–1947

Bemerkung: Man prüft einfach die Identitäten

$$J = -\frac{F}{T}$$
 und  $Y = -\frac{G}{T}$ .

Die natürlichen Variablen von J und F bzw. Y und G sind aber unterschiedlich.

# III.3 Partielle Ableitungen der thermodynamischen Potentialen

In diesem Abschnitt wird der Kürze halber nur der Fall eines einfachen Systems bestehend aus einem einzigen Typ von Teilchen betrachtet, das durch die Angabe von nur drei extensiven Variablen S oder  $U, \mathcal{V}$  und N beschrieben werden kann.

## III.3.1 Ableitungen erster Ordnung

Definitionsgemäß sind die Ableitungen erster Ordnung eines thermodynamischen Potentials nach seinen natürlichen Variablen die zugehörigen "konjugierten" Zustandsvariablen. Wie wir in den Abschn. III.1 und III.2 gesehen haben, bestehen Paare von konjugierten Variablen aus einer extensiven und einer intensiven Variable, weil thermodynamische Potentiale selber extensiv sind.

Im besonderen Fall der Energiedarstellung — und gewissermaßen der Entropiedarstellung — sind die intensiven partiellen Ableitungen erster Ordnung genau die Zustandsgrößen, die sich beim Kontakt zwischen zwei Systemen im Gleichgewicht ausgleichen: Temperatur T (entsprechend dem nullten Hauptsatz), Druck  $\mathcal{P}$  und chemisches Potential  $\mu$ .

**Bemerkung:** Diese Eigenschaft gilt nicht mehr im Fall weiterer charakteristischer extensiver Zustandsgrößen  $\xi_a$ , wie in der Bemerkung im § I.3.5 schon gesagt wurde.

Aus den angegebenen Ausdrücken der partiellen Ableitungen erster Ordnung der verschiedenen thermodynamischen Potentiale ergeben sich viele Identitäten wie z.B.

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{\psi,N} = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{\varrho,N} = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{\psi,\mu}.$$
 (III.28)

[vgl. Gl. (III.16c), (III.20c) und (III.25c)]. Diese können benutzt werden, um Beziehungen zwischen thermodynamischen Koeffizienten zu finden.

## III.3.2 Ableitungen zweiter Ordnung

Durch die zweifache Ableitung der thermodynamischen Potentialen nach ihren jeweiligen natürlichen Variablen ergeben sich Größen, die sog. *thermodynamischen Koeffizienten*, die die Antwort eines Systems auf Veränderungen seiner charakteristischen Zustandsgrößen beschreiben.<sup>(5)</sup>.

Einige dieser Koeffizienten besitzen besondere Namen und werden in diesem Paragraphen eingeführt. In allen Fällen wird hiernach angenommen, dass die Teilchenzahl des Systems konstant bleibt, d.h. dass das System geschlossen ist.

### III.3.2 a Definitionen

Zum einen gibt es thermodynamische Koeffizienten zur Beschreibung der Antwort des Systems auf Temperatur- oder Druckveränderungen. Die üblichsten sind

• Ausdehnungskoeffizient: 
$$\alpha \equiv \frac{1}{\mathcal{V}} \left( \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial T} \right)_{\mathcal{P},N}$$
 (III.29a)

• Spannungskoeffizient: 
$$\beta \equiv \frac{1}{\mathcal{P}} \left( \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T} \right)_{\psi,N}$$
 (III.29b)

<sup>&</sup>lt;sup>(5)</sup>Genauer handelt es sich um die *Responsefunktionen* für die *lineare Antwort* des Systems, d.h. es wird angenommen, dass die Antwort proportional zur Ursache ist.

- isotherme Kompressibilität:  $\kappa_T \equiv -\frac{1}{\mathcal{V}} \left( \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial \mathcal{P}} \right)_{T,N}$  (III.29c)
- adiabatische Kompressibilität:  $\kappa_S \equiv -\frac{1}{\mathcal{V}} \left( \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial \mathcal{P}} \right)_{S,N}$ . (III.29d)

Außerdem kommen die thermodynamischen Koeffizienten zur Charakterisierung der Antwort des Systems auf einen Wärmezufuhr, d.h. die uns schon in § II.1.3 begegneten Wärmekapazitäten:

- isochore Wärmekapazität:  $C_{\mathcal{V}} \equiv T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\mathcal{V},N} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{\mathcal{V},N}$  (III.29e)
- isobare Wärmekapazität:  $C_{\mathcal{P}} \equiv T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\mathcal{P},N}$ . (III.29f)

Diese Koeffizienten lassen sich mithilfe der thermodynamischen Potentiale umschreiben. Somit findet man beispielsweise

$$\alpha = \frac{1}{\mathcal{V}} \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T \, \partial \mathcal{P}} \right)_N \tag{III.30a}$$

$$\beta = -\frac{1}{\mathcal{P}} \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T \, \partial \mathcal{V}} \right)_N \tag{III.30b}$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{\mathcal{V}} \left( \frac{\partial^2 G}{\partial \mathcal{P}^2} \right)_{T,N} \tag{III.30c}$$

$$\kappa_S = -\frac{1}{\mathcal{V}} \left( \frac{\partial^2 H}{\partial \mathcal{P}^2} \right)_{S,N} \tag{III.30d}$$

$$C_{\mathcal{V}} = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_{\mathcal{V},N} \tag{III.30e}$$

$$C_{\mathcal{P}} = -T \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{\mathcal{P},N} \tag{III.30f}$$

Dank der Konkavität der thermodynamischen Potentiale bezüglich der intensiven Zustandsvariablen  $\mathcal{P}$  und T sind die zwei Kompressibilitäten und die zwei Wärmekapazitäten positiv.

Diese automatisch erfüllten Bedingungen sind Beispiele der Forderungen, die aus dem *Prinzip* von Le Chatelier<sup>(s)</sup> (oder Prinzip von Le Chatelier-Braun<sup>(t)</sup>, Prinzip vom kleinsten Zwang), die die Stabilität des Systems ausdrückt:

Wenn sich ein System in einem stabilen thermodynamischen Gleichgewichtszustand befindet, dann führen alle spontanen Änderungen seiner Zustandsgrößen zu Prozessen, die das System zu einem Gleichgewicht zurücktreiben. (III.31)

Somit beschreibt  $\kappa_T, \kappa_S \geq 0$  die mechanische Stabilität des Systems: Dann erhöht sich der Druck bei einer Verringerung des Volumens: übt man äußere Druckkräfte auf ein System, so dass sich dessen Volumen verringert, dann wächst der Druck des Systems, um die äußeren Kräfte auszugleichen.

Zum anderen drücken  $C_{\psi}, C_{\mathcal{P}} \geq 0$  die thermische Stabilität des Systems aus: Wenn sich durch irgendeine Fluktuation die Temperatur des Systems erhöht, so dass es wärmer wird als seine Umgebung, gibt es dem Außen Wärme ab. Demzufolge nimmt laut dem ersten Hauptsatz seine innere Energie ab, was mit einer positiven Wärmekapazität zur Verminderung der Temperatur führt.

### III.3.2 b Beziehungen zwischen den zweiten Ableitungen

Sei  $\mathcal{G}$  ein beliebiges thermodynamisches Potential, dessen natürliche Variablen mit  $\{X_j\}$  für  $1 \leq j \leq r+2$  bezeichnet werden. Die partiellen Ableitungen zweiter Ordnung von  $\mathcal{G}$  sind nicht unabhängig voneinander.

<sup>&</sup>lt;sup>(s)</sup>H. LE CHATELIER, 1850–1936 <sup>(t)</sup>F. BRAUN, 1850–1918

Da die Funktion von r + 2 Variablen abhängt, gibt es  $(r + 2)^2$  zweiten Ableitungen. r + 2 davon sind des Typs  $\partial^2 \mathcal{G}/\partial X_j^2$  und (r + 1)(r + 2) sind gemischte Ableitungen, die gemäß dem Satz von Schwartz (r + 1)(r + 2)/2 sog. Maxwell<sup>(u)</sup>-Relationen

$$\left(\frac{\partial^2 \mathcal{G}}{\partial X_j \,\partial X_k}\right)_{\{X_l\}_{l \neq j,k}} = \left(\frac{\partial^2 \mathcal{G}}{\partial X_k \,\partial X_j}\right)_{\{X_l\}_{l \neq j,k}} \quad \text{für } j \neq k \tag{III.32}$$

genügen.

Außerdem sind die r + 2 partiellen Ableitungen erster Ordnung  $\partial \mathcal{G}/\partial X_j$  homogene Funktion vom Grad 0, so dass ihre Ableitungen durch den Satz von Euler (C.2) verknüpft sind:

$$\sum_{k} X_{k} \frac{\partial^{2} \mathcal{G}}{\partial X_{k} \partial X_{j}} = 0, \qquad (\text{III.33})$$

entsprechend r + 2 zusätzlichen Beziehungen.

Insgesamt gibt es somit nur (r+1)(r+2)/2 unabhängige Ableitungen zweiter Ordnung. Dementsprechend existieren oft Relationen zwischen thermodynamischen Koeffizienten. Es gibt auch Beziehungen zwischen Koeffizienten, die Ableitungen unterschiedlicher thermodynamischer Potentiale sind.

Beispielsweise lassen sich Beziehungen zwischen den thermodynamischen Koeffizienten (III.29) herleiten. Dabei erweist sich die Methode der Jacobi<sup>(v)</sup>-Determinante (s. Anhang E) besonders günstig, um die partiellen Ableitungen unter verschiedenen Bedingungen auszudrücken.<sup>(6)</sup>

Die einfachste dieser Relationen ist

$$\alpha = \beta \kappa_T \mathcal{P}. \tag{III.34}$$

Dies folgt aus 
$$\alpha = \frac{1}{\mathcal{V}} \frac{\partial(\mathcal{V}, \mathcal{P})}{\partial(T, \mathcal{P})} = -\frac{1}{\mathcal{V}} \frac{\partial(\mathcal{V}, \mathcal{P})}{\partial(\mathcal{P}, T)} = -\frac{1}{\mathcal{V}} \frac{\partial(\mathcal{V}, \mathcal{P})}{\partial(\mathcal{V}, T)} \frac{\mathrm{d}(\mathcal{V}, T)}{\mathrm{d}(\mathcal{P}, T)}.$$

Die isobare und isochore Wärmekapazitäten hängen über die Mayer-Gleichung zusammen:

$$C_{\mathcal{P}} - C_{\mathcal{V}} = \frac{\alpha^2 T \mathcal{V}}{\kappa_T}.$$
(III.35)

Aus dieser Beziehung und der Positivität der isothermen Kompressibilität und der isochoren Wärmekapazität folgt  $C_{\mathcal{P}} > C_{\mathcal{V}} \ge 0$ , und daher  $\gamma > 1$  für den adiabatischen Index (II.15).

Beweis der Mayer-Gleichung: Mithilfe von Gl. (E.1a) wird Definition (III.29e) zu

$$C_{\mathcal{V}} = T \frac{\partial(S, \mathcal{V})}{\partial(T, \mathcal{V})} = T \frac{\partial(S, \mathcal{V})}{\partial(T, \mathcal{P})} \Big/ \frac{\partial(T, \mathcal{V})}{\partial(T, \mathcal{P})} = -\frac{T}{\mathcal{V}\kappa_T} \frac{\partial(S, \mathcal{V})}{\partial(T, \mathcal{P})}.$$

Die Jacobi-Determinante im rechten Glied lautet

$$\frac{\partial(S,\mathcal{V})}{\partial(T,\mathcal{P})} \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\mathcal{P}} \left(\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial \mathcal{P}}\right)_{T} - \left(\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial T}\right)_{\mathcal{P}} \left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{P}}\right)_{T} = -\frac{C_{\mathcal{P}}}{T} \mathcal{V} \kappa_{T} - \alpha \mathcal{V} \left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{P}}\right)_{T},$$

$$\alpha T \left(\partial S\right)$$

so dass

$$C_{\mathcal{V}} = C_{\mathcal{P}} + \frac{\alpha T}{\kappa_T} \left( \frac{\partial S}{\partial \mathcal{P}} \right)_T.$$

Die partielle Ableitung in dieser Gleichung kann noch mithilfe von Gl. (E.1a) umgeschrieben werden: werden: (2,2) (2,2) (2,2) (2,2) (2,2) (2,2) (2,2)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{P}}\right)_{T} = \frac{\partial(S,T)}{\partial(\mathcal{P},T)} = \frac{\partial(S,T)}{\partial(\mathcal{P},S)} \frac{\partial(\mathcal{P},S)}{\partial(\mathcal{P},T)} = -\left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{P}}\right)_{S} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\mathcal{P}}$$

Die Ableitung der Entropie im rechten Glied ist gleich  $C_{\mathcal{P}}/T$ . Für die andere kann man die Maxwell-Relation zwischen den zweiten Ableitungen der Enthalpie  $H(S, \mathcal{P}, N)$ 

$$\frac{\partial^2 H}{\partial S \, \partial \mathcal{P}} = \left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{P}}\right)_S = \left(\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial S}\right)_{\mathcal{P}}.$$

<sup>&</sup>lt;sup>(6)</sup>Der Kürze halber wird die feste Teilchenzahl in den folgenden Beweisen nicht geschrieben.

<sup>&</sup>lt;sup>(u)</sup>J. C. MAXWELL, 1831–1879 <sup>(v)</sup>C. G. JACOBI, 1804–1851

benutzen. Mit Jacobi-Determinanten kommt

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{P}}\right)_{S} = \left(\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial S}\right)_{\mathcal{P}} = \frac{\partial(\mathcal{V},\mathcal{P})}{\partial(T,\mathcal{P})} / \frac{\partial(S,\mathcal{P})}{\partial(T,\mathcal{P})} = \left(\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial T}\right)_{\mathcal{P}} / \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\mathcal{P}} = \frac{T\mathcal{V}\alpha}{C_{\mathcal{P}}},$$
(III.35) schließlich folgt

woraus Gl. (III.35) schließlich folgt.

Ähnlich kann man eine analoge Beziehung für die Differenz der Wärmekapazitäten zeigen:

$$\kappa_T - \kappa_S = \frac{\alpha^2 T \mathcal{V}}{C_{\mathcal{P}}}.$$
(III.36)

Dank der Positivität der isobaren Wärmekapazität gilt dann  $\kappa_T > \kappa_S \ge 0$ .

Gemäß den drei Beziehungen (III.34)–(III.36) sind (maximal) nur drei der sechs thermodynamischen Koeffizienten (III.29) unabhängig voneinander. Üblicherweise wählt man  $\alpha$ ,  $\kappa_T$  und  $C_{\mathcal{P}}$ .

Bemerkung: Der Vergleich der Gl. (III.35) und (III.36) liefert die Gleichung

$$\frac{C_{\varPsi}}{C_{\psi}} = \frac{\kappa_T}{\kappa_S}.$$
(III.37)

wobei das erste Verhältnis genau die Definition (II.15) des adiabatischen Index  $\gamma$  ist. Diese Relation wird manchmal *Reech*<sup>(w)</sup>-*Beziehung* genannt.

# Literatur zum Kapitel III

- Fließbach, Statistische Physik [3] Teil III, Kap. 17.
- Greiner, Neise & Stöcker Thermodynamik und statistische Mechanik [4], Kap. 4.
- Nolting, *Thermodynamik* [8] Kap. 3.

47

# KAPITEL IV

# Beispiele von einfachen Systemen

IV.1 Klassisches ideales Gas 48
IV.1.1 Allgemeines ideales Gas 48
IV.1.2 Einfaches ideales Gas 49
IV.1.3 Mehrkomponentiges ideales Gas 50
IV.2 Nicht-ideale Gase 51
IV.2.1 Virialentwicklung 51
IV.2.2 Van der Waals-Fluid 52

In diesem Kapitel wird die Thermodynamik einiger einfache Systeme dargestellt. Hier bezeichnet *n* die Molzahl, d.h.  $n = N/N_A$  mit der Avogadro<sup>(x)</sup>-Konstante  $N_A$ , die definitionsgemäß gleich 6,022 140 76 · 10<sup>23</sup> mol<sup>-1</sup> ist. Dazu wird N Molekülanzahl statt Teilchenzahl genannt.

# IV.1 Klassisches ideales Gas

Bei dem *idealen Gas* handelt es sich um ein Modell für reale Gase, das eine gute Beschreibung unter den üblichen Temperatur- und Druck-Bedingungen darstellt. Somit genügt ein ideales Gas den empirischen Gesetzen von Boyle<sup>(y)</sup>–Mariotte<sup>(z)</sup> (*Bei konstanter Temperatur ist der Druck umgekehrt proportional zum Volumen*) und von Avogadro (*Bei gleichem Druck und gleicher Temperatur enthalten gleiche Volumina von Gas gleich viele Moleküle*).

## IV.1.1 Allgemeines ideales Gas

Das allgemeine ideale Gas wird durch die zwei Beziehungen

$$\begin{cases} \mathcal{PV} = nRT\\ U = nf(T) \end{cases}$$
(IV.1)

definiert, wobei f(T) eine beliebige monoton wachsende Funktion der Temperatur alleine bezeichnet, während R eine *universelle* Konstante ist.

Aus diesen Definitionen folgen sofort der isobare Ausdehnungskoeffizient  $\alpha$  [Gl. (III.29a)], der Spannungskoeffizient  $\beta$  [Gl. (III.29b)] und die isotherme Kompressibilität  $\kappa_T$  [Gl. (III.29c)]:

$$\alpha = \beta = \frac{1}{T}$$
 und und  $\kappa_T = \frac{1}{P}$ .

Somit prüft man, dass  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\kappa_T$  wieder die Beziehung (III.34) erfüllen. Dazu vereinfacht sich die Mayer-Gleichung (III.35) zu

$$C_{\mathcal{P}} - C_{\mathcal{V}} = nR. \tag{IV.2}$$

Unabhängig von der Wahl der Funktion f in der Definition der inneren Energie lässt sich die Gibbs-Duhem-Gleichung in Energiedarstellung (III.7)  $N d\mu = -S dT + \mathcal{V} d\mathcal{P}$  entlang einer Isother-

<sup>&</sup>lt;sup>(x)</sup>A. Avogadro, 1776–1856 <sup>(y)</sup>R. Boyle, 1627–1691 <sup>(z)</sup>E. Mariotte, 1620–1684

me bei der Temperatur T einfach integrieren:

$$\mu(T, \mathcal{P}) = \mu(T, \mathcal{P}_0) + \int_{\mathcal{P}_0}^{\mathcal{P}} \frac{\mathcal{V}}{N} d\mathcal{P} = \mu(T, \mathcal{P}_0) + \frac{RT}{\mathcal{N}_A} \ln \frac{\mathcal{P}}{\mathcal{P}_0}.$$

Nach Multiplikation mit der Molekülanzahl N und unter Nutzung der Beziehung (III.23) zwischen dem chemischen Potential und der freien Enthalpie kommt

$$G(T, \mathcal{P}) = G(T, \mathcal{P}_0) + nRT \ln \frac{\mathcal{P}}{\mathcal{P}_0}$$

Um die weiteren thermodynamischen Potentiale bestimmen zu können, muss die innere Energie besser präzisiert werden.

## IV.1.2 Einfaches ideales Gas

Das Modell eines einfachen idealen Gases entspricht dem des allgemeinen idealen Gases mit einer zusätzlichen Bedingung, und zwar, dass die innere Energie U proportional zur Temperatur ist. Anders gesagt wird das einfache ideale Gas durch

$$\begin{cases} \mathcal{PV} = nRT\\ U = ncRT \end{cases}$$
(IV.3)

definiert, mit der universellen Gaskonstante<sup>(7)</sup>  $R \approx 8,314$  J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> und einer dimensionslosen Konstante c, die von der Natur des Gases abhängt.

Aus diesen Definitionen kann man die Fundamentalgleichung in Entropiedarstellung S(U, V, n)herleiten, wobei die Molzahl n die Rolle der Molekülanzahl unter den extensiven Zustandsvariablen übernimmt. Als Anfangspunkt lohnt es sich, die Gibbs-Duhem-Gleichung in Entropiedarstellung

$$U d\left(\frac{1}{T}\right) + \mathcal{V} d\left(\frac{\mathcal{P}}{T}\right) - N d\left(\frac{\mu}{T}\right) = 0$$
 (IV.4)

zu nehmen, die sich aus Gl. (III.8) und dem totalen Differential der Gl. (III.10) ableiten lässt. Unter Nutzung dieser Gleichung und der Definition (IV.3) ergibt sich

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = \frac{U}{N}d\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{\mathcal{V}}{N}d\left(\frac{\mathcal{P}}{T}\right) = \frac{cR}{\mathcal{N}_A}Td\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{R}{\mathcal{N}_A}\frac{T}{\mathcal{P}}d\left(\frac{\mathcal{P}}{T}\right).$$

Unter vorübergehender Vernachlässigung der physikalischen Dimension von den Zustandsgrößen kommt

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = -\frac{cR}{\mathcal{N}_A} d(\ln T) - \frac{R}{\mathcal{N}_A} d\left(\ln \frac{T}{\mathcal{P}}\right) = -\frac{cR}{\mathcal{N}_A} d\left(\ln \frac{U}{N}\right) - \frac{R}{\mathcal{N}_A} d\left(\ln \frac{\mathcal{V}}{N}\right) = -\frac{R}{\mathcal{N}_A} d\left(\ln \frac{U^c \mathcal{V}}{N^{c+1}}\right).$$

Daraus folgt durch Integration von einem durch den Index 0 gekennzeichneten Bezugszustand bis einem beliebigen Zustand  $(U, \mathcal{V}, N)$ 

$$\frac{\mu}{T} - \left(\frac{\mu}{T}\right)_0 = -\frac{R}{\mathcal{N}_A} \ln\left[\left(\frac{U}{U_0}\right)^c \frac{\mathcal{V}}{\mathcal{V}_0} \left(\frac{N_0}{N}\right)^{c+1}\right].$$
 (IV.5)

Dies ist die sog. chemische Zustandsgleichung für die intensive Zustandsgröße  $\mu/T$ .

Mit der integralen Form (III.10) der Fundamentalgleichung in Entropiedarstellung ergibt sich dann

$$S(U, \mathcal{V}, n) = \frac{U}{T} + \frac{\mathcal{P}\mathcal{V}}{T} - \frac{\mu N}{T} = \frac{n}{n_0}S_0 + nR\ln\left[\left(\frac{U}{U_0}\right)^c \frac{\mathcal{V}}{\mathcal{V}_0} \left(\frac{n_0}{n}\right)^{c+1}\right],\tag{IV.6}$$

mit einer Konstante  $S_0$ , die die Entropie des Bezugszustands darstellt.

<sup>&</sup>lt;sup>(7)</sup>Seit 2019 gilt definitionsgemäß  $R \equiv 8,314\,462\,618\,153\,24$  J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>.

Diese Funktion ist stetig, differenzierbar und konkav in  $U, \mathcal{V}, N$ , entsprechend den in § III.1.3 c angegebenen Eigenschaften. Dagegen erfüllt diese Entropie nicht den dritten Hauptsatz: für  $T \to 0$ , d.h. gemäß Gl. (IV.3) wenn  $U/n \to 0$ , divergiert Gl. (IV.6):  $S \to -\infty$ . Da das klassische ideale Gas ein Modell ist, und sogar ein klassisches Modell, ist diese Verletzung des dritten Hauptsatzes kein wesentliches Problem und bedeutet nur, dass das Modell bei kleinen Temperatur nicht gültig ist.

Die Ableitung der Entropie (IV.6) nach dem Molekülanzahl liefert  $-\mu/T$  in Abhängigkeit von U/N und  $\mathcal{V}/N$ , die mithilfe der Definitionen (IV.3) durch die Temperatur und den Druck ausgedruckt werden können. Somit erhält man

$$\mu(T, \mathcal{P}) = \mu(T, \mathcal{P}_0) + \frac{RT}{\mathcal{N}_A} \ln \frac{\mathcal{P}}{\mathcal{P}_0}$$
(IV.7)

mit  $\mu(T, \mathcal{P}_0) \equiv \frac{(c+1)RT}{\mathcal{N}_A} \left(1 - \ln \frac{T}{T_0}\right) - \frac{T}{N_0} S_0$ , wobei  $S_0$  implizit von  $\mathcal{P}_0$  abhängt.

Man prüft mithilfe der Definitionen (IV.3), dass für den Bezugszustand gilt

$$N_0\mu(T_0,\mathcal{P}_0) = n_0(c+1)RT_0 - T_0S_0 = U_0 + \mathcal{P}_0\mathcal{V}_0 - T_0S_0 = G_0,$$

in Übereinstimmung mit der allgemeinen Beziehung (III.23).

Aus der Fundamentalgleichung (IV.6) können alle thermodynamischen Eigenschaften des einfachen idealen Gases hergeleitet werden. Setzt man z.B. die innere Energie (IV.3) in Gl. (IV.6) ein und leitet man nach T ab, so ergibt sich die isochore Wärmekapazität. Die Mayer-Gleichung (IV.2) gibt dann die isobare Wärmekapazität

$$C_{\mathcal{V}} = \mathfrak{n}cR \quad , \quad C_{\mathcal{P}} = \mathfrak{n}(c+1)R. \tag{IV.8}$$

Somit sind die molaren Wärmekapazitäten  $C_{\mathcal{V},\text{mol}} = cR$ ,  $C_{\mathcal{P},\text{mol}} = (c+1)R$  konstant, unabhängig von  $T, \mathcal{P}$  oder  $\mathcal{V}$ .

Für monoatomare ideale Gase — was eine gute Näherung für Edelgase (He, Ne, Ar...) bei Temperaturen  $10^2 \lesssim T \lesssim 10^4$  K darstellt<sup>(8)</sup> — ist  $c = \frac{3}{2}$ . Für diatomare Gase wie O<sub>2</sub> oder NO gilt  $c = \frac{5}{2}$  für  $10^2 \lesssim T \lesssim 10^3$  K und  $c = \frac{7}{2}$  für  $10^3 \lesssim T \lesssim 10^4$  K.

# IV.1.3 Mehrkomponentiges ideales Gas

Sei jetzt in einem Volumen  $\mathcal{V}$  ein Gemisch mehrerer einfacher idealer Gase mit jeweiligen Molekülanzahlen  $N_j$  bzw. Molzahlen  $n_j$  und molaren Wärmekapazitäten  $C_{\mathcal{V}, \text{mol}, j} = c_j R$ .

Man kann zeigen, dass die Fundamentalgleichung in Entropiedarstellung in der Form

$$S(U, \mathcal{V}, n_1, \dots, n_r) = \sum_{j=1}^r \frac{n_j}{n_0} S_{0,j} + \left(\sum_{j=1}^r n_j c_j\right) R \ln \frac{T}{T_0} + \sum_{j=1}^r n_j R \ln \left(\frac{\mathcal{V}}{\mathcal{V}_0} \frac{n_0}{n_j}\right),$$
(IV.9a)

mit der inneren Energie

$$U = \left(\sum_{j=1}^{r} n_j c_j\right) RT \tag{IV.9b}$$

umgeschrieben werden kann, wobei T die Rolle eines Parameters spielt, der sich mit der Temperatur des Gasgemisches gleichstellen lässt.

Der Vergleich dieser Gleichungen mit der Entropie (IV.6) eines einfachen idealen Gases zeigt, dass die Entropie des Gasgemisches gleich der Summe der Entropien der einzelnen Gase ist, wenn jedes Gas dasselbe Volumen bei derselben Temperatur alleine besetzt. Zudem ist die innere Energie des Gemisches gleich der Summe der inneren Energien der einfachen Gase bei derselben Temperatur.

<sup>&</sup>lt;sup>(8)</sup>Bei tieferen Temperaturen nähert sich der Flüssigkeitszustand, während bei höheren Temperaturen die Atome ionisiert werden können, was zu einem *Plasma* führt.

Außerdem liefert die Ableitung der Beziehung (IV.9a) nach dem Volumen die Zustandsgleichung

$$\frac{\mathscr{P}}{T} = \sum_{j} n_{j} \frac{R}{\mathscr{V}},\tag{IV.10}$$

identisch der Zustandsgleichung eines einfachen idealen Gases. Ein ideales Gasgemisch verhält sich also wie ein einfaches ideales Gas, dessen Wärmekapazität durch die Summe der gewichteten Wärmekapazitäten der einzelnen Komponenten gegeben wird [Gl. (IV.9b)]:

$$c = \sum_{j=1}^r \frac{n_j}{n} c_j$$
 mit  $n = \sum_{j=1}^r n_j$ .

Schließlich findet man durch Ableitung der Entropie (IV.9a) nach  $N_j$  bei konstanter U, konstantem Volumen  $\mathcal{V}$  und konstanter  $N_{k\neq j}$  das chemische Potential des *j*-ten einfachen Gases

$$\mu_j(T, \mathcal{P}) = \mu_j(T, \mathcal{P}_0) + \frac{RT}{\mathcal{N}_A} \ln \frac{\mathcal{P}_j}{\mathcal{P}_0},$$

ähnlich Gl. (IV.7) mit dem partiellen Druck (oder Partialdruck)

$$\mathcal{P}_j \equiv \frac{n_j}{n}\mathcal{P}$$

anstelle des Gesamtdrucks  $\mathcal{P}$ . Somit ist das chemische Potential eines Bestandteils eines idealen Gasgemisches gleich dem chemischen Potential, das dieser Bestandteil hat, wenn er sich alleine bei derselben Temperatur und unter dem partiellen Druck befindet.

**Bemerkung:** Offensichtlich ist die Summe aller partiellen Drücke gleich dem Gesamtdruck des Gemisches, entsprechend dem  $Dalton^{(aa)}$ -Gesetz.

# IV.2 Nicht-ideale Gase

Während sich reale Gase im verdünnten Regime in guter Näherung als ideale Gase verhalten, treten bei höheren Dichten wichtigere Abweichungen vom Modell auf. In diesem Abschnitt wird zunächst eine allgemeine Parametrisierung für die Beschreibung der Eigenschaften solcher realen Gase dargelegt (§ IV.2.1). Dann wird in § (IV.2.2) das Modell des van der Waals<sup>(ab)</sup>-Fluids eingeführt, das sowohl den gasförmigen als auch den flüssigen Zustand beschreiben kann.

## IV.2.1 Virialentwicklung

Für ein beliebiges thermodynamisches System mit Volumen  $\mathcal{V}$  und Molzahl *n* wird das *molare* Volumen durch  $v \equiv \mathcal{V}/n$  definiert. Mit dessen Hilfe lässt sich die Zustandsgleichung des klassischen idealen Gases als

$$\frac{\mathcal{P}}{T} = \frac{R}{v}$$

umschreiben.

Im Fall eines realen klassischen Gases wird die Zustandsgleichung als eine Entwicklung in Potenzen von 1/v geschrieben:

$$\frac{\mathscr{P}}{T} = \frac{R}{\mathscr{v}} \left[ 1 + \frac{B_2(T)}{\mathscr{v}} + \frac{B_3(T)}{\mathscr{v}^2} + \cdots \right].$$
(IV.11)

Diese Reihenentwicklung wird Virialentwicklung genannt und  $B_2(T)$ ,  $B_3(T)$ ... werden jeweils als zweiter, dritter... Virialkoeffizient bezeichnet. Diese Koeffizienten hängen von den mikroskopischen Wechselwirkungen zwischen der Gasmoleküle ab, können aber auf der makroskopischen Ebene phänomenologisch ermittelt werden.

 $<sup>^{\</sup>rm (aa)}$  J. Dalton, 1766–1844  $^{\rm (ab)}$  J. D. van der Waals, 1837–1923

## IV.2.2 Van der Waals-Fluid

Anstatt die mechanische Zustandsgleichung durch eine Virialentwicklung zu bestimmen, wird sie manchmal in geschlossener Form angegeben. Dabei kann die entsprechende Gleichung mikroskopisch schlecht oder gar nicht begründet sein, obwohl sie eine gute makroskopische Beschreibung darstellt. Hier wird das durch van der Waals eingeführte einfache, jedoch fruchtbare Beispiel einer solchen Zustandsgleichung dargelegt.

### IV.2.2 a Allgemeines van der Waals-Fluid

Die van der Waals-Zustandsgleichung für nicht-ideale Gase sowie für Flüssigkeiten, die zusammen als *Fluide* bezeichnet werden, lautet

$$\mathcal{P} = \frac{nRT}{\mathcal{V} - nb} - \frac{n^2a}{\mathcal{V}^2} = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}.$$
 (IV.12)

Das "Kovolumen" b entspricht dem (molaren) Volumen, das durch die einzelnen Moleküle besetzt wird, und stellt somit eine untere Schranke für das Volumen eines Mols des makroskopischen Systems dar: v > b. Außerdem beschreibt der "Binnendruck" oder "Kohäsionsdruck" a eine Verminderung (im Vergleich zum Fall eines idealen Gases) des Drucks, die durch anziehende Wechselwirkungen zwischen den Molekülen verursacht wird. Dabei sind a und b nicht universell, sondern hängen vom betrachteten Fluid ab.

### Bemerkungen:

\* Aus der Zustandsgleichung (IV.12) lassen sich die Virialkoeffizienten für das van der Waals-Fluid einfach herleiten:

$$B_2(T) = b - \frac{a}{RT}, \qquad B_k(T) = b^{k-1} \text{ für } k \ge 3.$$

\* Das Kovolumen b ist nicht unbedingt gleich  $\mathcal{N}_A$  mal dem Eigenvolumen eines Moleküls, sondern kann größer sein, wenn ein Molekül die Anwesenheit anderer Moleküle in sein Umgebung ausschließt.

Die Gleichung (IV.12) alleine reicht nicht aus, um das thermodynamische System vollständig zu beschreiben. Dazu ist noch die Angabe einer kalorischen Zustandsgleichung

$$\frac{1}{T} = f\left(\frac{U}{N}, \frac{\nu}{N}\right) \tag{IV.13}$$

nötig, um die Gibbs-Duhem-Gleichung (IV.4) ohne unbekannte Konstante integrieren zu können.

Die Funktion f kann nicht beliebig sein: um den Satz von Schwartz zu erfüllen, soll

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \,\partial \mathcal{V}}\right)_{\!\!N} = \left(\frac{\partial^2 S}{\partial \mathcal{V} \,\partial U}\right)_{\!\!N} \quad \Leftrightarrow \quad \left(\frac{\partial}{\partial U} \left[\frac{\mathcal{P}}{T}\right]\right)_{\!\mathcal{V},N} = \left(\frac{\partial}{\partial \mathcal{V}} \left[\frac{1}{T}\right]\right)_{\!\!U,N}$$

gelten, d.h. indem nach dem Ersetzen von T durch  $1/f(U/N, \mathcal{V}/N)$  in Gl. (IV.12)

$$-\frac{a\pi^2}{\nu^2} \left(\frac{\partial f}{\partial (U/N)}\right)_{\mathcal{V}/N} = \left(\frac{\partial f}{\partial (\mathcal{V}/N)}\right)_{U/N}.$$

Dazu soll f noch positiv sein.

#### IV.2.2 b Isothermen und Theorem der korrespondierenden Zustände

Abbildung IV.1 zeigt Isothermen  $\mathcal{P}(v)$  der Zustandsgleichung (IV.12) für verschiedene Werte der Temperatur T. Für große T sind diese Isothermen monoton abnehmend und somit injektiv: einem gegebenen Druck  $\mathcal{P}$  entspricht nur ein einziger reeller Wert von v.

Dagegen sind die Isothermen unter einer Temperatur  $T_c$  nicht mehr monoton bzw. injektiv: unterschiedliche Werte des molaren Volumens entsprechen dem gleichen Druck. Tatsächlich lässt sich



Abbildung IV.1 – Isothermen der van der Waals-Zustandsgleichung (IV.12).

die Zustandsgleichung (IV.12) als eine (reelle) polynomiale Gleichung 3. Grades in v umschreiben, die je nach den Werten von T und  $\mathcal{P}$  entweder eine reelle und zwei komplexe oder drei reelle Lösungen hat. Im Grenzfall zwischen diesen Möglichkeiten, entsprechend einer Temperatur  $T_c$ , hat die Gleichung  $\mathcal{P} = \mathcal{P}(v)$  eine dreifache Nullstelle  $v_c$ , an der die erste und die zweite Ableitung von  $\mathcal{P}$  nach v verschwindet: bei  $v_c$  hat  $\mathcal{P}(v)$  einen Wendepunkt mit einem verschwindenden Anstieg. Diese zwei Bedingungen führen zu den Werten

$$T_c = \frac{8a}{27bR}$$
 und  $v_c = 3b$ , und damit  $\mathcal{P}_c \equiv \mathcal{P}(T_c, v_c) = \frac{a}{27b^2}$ . (IV.14)

Diese Werte definieren den *kritischen Punkt*, dessen physikalische Bedeutung, sowie die der unterschiedlichen reellen Lösungen, in Kap. V diskutiert wird.

Mithilfe der kritischen Werten (IV.14) können dimensionslose reduzierte Variablen  $T^* \equiv T/T_c$ ,  $\mathcal{V}^* \equiv v/v_c$  und  $\mathcal{P}^* \equiv \mathcal{P}/\mathcal{P}_c$  definiert werden. Die van der Waals-Gleichung (IV.12) lässt sich dann umschreiben als

$$\mathcal{P}^* = \frac{8T^*}{3\mathcal{V}^* - 1} - \frac{3}{(\mathcal{V}^*)^2}.$$
 (IV.15)

Im Gegensatz zur ursprünglichen thermischen Zustandsgleichung hängt die letztere Gleichung von keiner material-spezifischen Konstante ab. Somit verhalten sich die Zustände verschiedener Systeme ähnlich, wenn man deren Zustandsvariablen relativ zu den zugehörigen kritischen Größen betrachtet. Dieses Ergebnis bildet das sog. *Theorem der korrespondieren Zustände*.

**Bemerkung:** Für  $T^* < 27/32$  bzw.  $T < 27T_c/32$  kann der Druck  $\mathcal{P}$  negativ werden, entsprechend dem Vorherrschen der anziehenden Kräfte, d.h. des Terms mit dem Minus-Vorzeichen in Gl. (IV.12) oder (IV.15), gegenüber den abstoßenden Kräften.

### IV.2.2 c Einfaches van der Waals-Fluid

Die mechanische Zustandsgleichung des idealen Gases stellt den Limes  $a \to 0, b \to 0$  der van der Waals-Gleichung (IV.12) dar. Der Vergleich von Gl. (IV.3) und (IV.13) zeigt, dass die kalorische Zustandsgleichung des einfachen idealen Gases der Wahl  $f(U/N, \mathcal{V}/N) = ncR/U$  entspricht. In Analogie dazu wird das "einfache" van der Waals-Fluid durch die Annahme

$$f\left(\frac{U}{N},\frac{\mathcal{V}}{N}\right) = \frac{ncR}{U + n^2 a/\mathcal{V}}$$

definiert. Somit lauten dessen Zustandsgleichungen in Entropiedarstellung

$$\begin{cases} \frac{1}{T} = \frac{ncR}{U + n^2 a/\mathcal{V}} & \text{kalorische Zustandsgleichung} \\ \frac{\mathcal{P}}{T} = \frac{nR}{\mathcal{V} - nb} - \frac{n^3 a cR}{U \mathcal{V}^2 + n^2 a \mathcal{V}} & \text{thermische Zustandsgleichung.} \end{cases}$$
(IV.16)

**Bemerkung:** Das einfache van der Waals-Fluid wird manchmal (verwirrenderweise?) "ideales" van der Waals-Fluid genannt.

Die Integration der Gibbs–Duhem-Gleichung in Entropiedarstellung mit diesen Funktionalformen der intensiven Zustandsgrößen führt zur Fundamentalgleichung

$$S(U, \mathcal{V}, n) = \frac{n}{n_0} S_0 + nR \ln\left[\left(\frac{U + n^2 a/\mathcal{V}}{U_0 + n_0^2 a/\mathcal{V}_0}\right)^c \left(\frac{\mathcal{V} - nb}{\mathcal{V}_0 - n_0 b}\right) \left(\frac{n_0}{n}\right)^{c+1}\right],$$

wobei der tiefgestellte 0 einen Bezugszustand bezeichnet.

Die Inversion dieser Beziehung liefert die Energiedarstellung der Fundamentalgleichung

$$U(S, \mathcal{V}, n) = n \left(\frac{U_0}{n_0} + \frac{n_0 a}{\mathcal{V}_0}\right) \left(\frac{\mathcal{V}_0/n_0 - b}{\mathcal{V}/n - b}\right)^{1/c} \exp\left[\frac{1}{cR}\left(\frac{S}{n} - \frac{S_0}{n_0}\right)\right] - \frac{n^2 a}{\mathcal{V}}.$$

Aus der kalorischen Zustandsgleichung (IV.16) und dem Ausdruck der Entropie lässt sich auch die freie Energie herleiten

$$F(T, \mathcal{V}, n) = n \left( cR - \frac{S_0}{n_0} \right) T - \frac{n^2 a}{\mathcal{V}} - nRT \ln \left[ \left( \frac{T}{T_0} \right)^c \left( \frac{\mathcal{V}/n - b}{\mathcal{V}_0/n_0 - b} \right) \right].$$

Darauf kann man  $\mathcal{PV}$  mithilfe des Ausdrucks (IV.12) des Drucks addieren, woraus die freie Enthalpie G als Funktion von  $T, \mathcal{V}, n$  folgt:

$$G(T, \mathcal{V}, n) = n \left[ \left( c + \frac{\mathcal{V}}{\mathcal{V} - nb} \right) R - \frac{S_0}{n_0} \right] T - \frac{2n^2a}{\mathcal{V}} - nRT \ln \left[ \left( \frac{T}{T_0} \right)^c \left( \frac{\mathcal{V}/n - b}{\mathcal{V}_0/n_0 - b} \right) \right]$$

Dagegen ist es nicht möglich, einen analytischen Ausdruck für die freie Enthalpie in Abhängigkeit von deren natürlichen Variablen  $T, \mathcal{P}, n$  zu erhalten. Dies liegt daran, dass einer Temperatur und einem Druck, die kleiner sind als die kritischen Werte  $T_c$  und  $\mathcal{P}_c$ , mehr als ein physikalisch zulässiger Wert des Volumens assoziiert werden kann (Abb. IV.1). Somit ist  $G(T, \mathcal{P}, n)$  für solche Werte von  $T, \mathcal{P}$  mehrwertig.

# Literatur zum Kapitel IV

- Callen, Thermodynamics and an introduction to Thermostatistics [12], Kap. 13.
- Greiner, Neise & Stöcker Thermodynamik und statistische Mechanik [4], Kap. 1.7.
- Huang, Statistical Mechanics [5], Kap. 2.3.
- Reif, Fundamentals of statistical and thermal physics [10], Kap. 5.1–5.4.

# KAPITEL V

# Thermodynamik der Phasenübergänge

V.1	Stabilität	eines	thermody	namischen	S	vstems 5	5
					_		_

- V.1.1 Lokale Stabilität und globale Stabilität 55
- V.1.2 Phasentrennung und Phasenübergang 57
- V.1.3 Rolle der Fluktuationen 58
- V.2 Phasenübergänge 1. Ordnung in Einkomponentensystemen 58
  - V.2.1 Beispiel: van der Waals-ähnliche Zustandsgleichung 59
  - V.2.2 Stetige und unstetige Größen bei Phasenübergängen 1. Ordnung 61 V.2.3 Phasendiagramm 63
- V.3 Phasenübergänge 1. Ordnung in Mehrkomponentensystemen 66
- V.4 Kontinuierliche Phasenübergänge 66

Im § IV.2.2 wurde ein allgemeines Verhalten von Materialen am Beispiel des van der Waals-Fluids illustriert: bei gegebenen Werten der Molekülanzahl N (oder äquivalent der Molzahl n) und der intensiven Zustandsvariablen T und  $\mathcal{P}$  können das Volumen  $\mathcal{V}$  oder die freie Enthalpie G manchmal nicht eindeutig bestimmt sein. Dieses Kapitel befasst sich mit der physikalischen Bedeutung dieses Phänomens, und zwar der Existenz unterschiedlicher Phasen für das Material.

Zuerst wird in Abschn. V.1 die Stabilität von thermodynamischen Systemen unter der Veränderung von intensiven, von außen gesteuerten Zustandsgrößen diskutiert. Insbesondere wird die Möglichkeit, dass das thermodynamische Potential den gleichen Wert für zwei unterschiedliche Werte einer extensiven Zustandsgrößen annimmt, als Signal der Existenz zwei Phasen mit unterschiedlichen Eigenschaften anerkannt. Zwischen jenen Phasen kann dann ein Phasenübergang stattfinden. Je nachdem, ob einige extensiven Zustandsgrößen beim Übergang unstetig sind oder nicht, werden Phasenübergänge als erster Ordnung (Abschn. V.2 und V.3) oder kontinuierlich (Abschn. V.4) genannt, mit unterschiedlichen jeweiligen Eigenschaften.

# V.1 Stabilität eines thermodynamischen Systems

Im vorigen Kapitel wurde ausgeführt, wie sich der thermodynamische Gleichgewichtszustand eines makroskopischen Systems durch ein Extremalprinzip charakterisieren lässt: Je nach den von außen vorgegebenen physikalischen Bedingungen ist das passende thermodynamische Potential (innere Energie, freie Enthalpie...) im Gleichgewicht minimal, während die Entropie maximal ist. Dieser Abschnitt befasst sich mit der Verschiebung des Gleichgewichtszustands, die aus einer Veränderung der von außen gesteuerten Zustandsvariablen des Systems folgt.

# V.1.1 Lokale Stabilität und globale Stabilität

Ein thermodynamisches System sei beschrieben durch Zustandsvariablen  $X_1, X_2, \ldots$  und das Potential  $\mathcal{G}$ , wobei  $X_1$  extensiv und  $X_2$  intensiv ist.<sup>(9)</sup> Hiernach bleiben die nicht-spezifizierten Zu-

 $<sup>{}^{(9)}\</sup>mathrm{Im}$ "natürlichsten" Fall ist  $\chi_2$  konjugiert zu  $\chi_1$ , dies spielt aber hier keine Rolle.



**Abbildung V.1** – Schematische Darstellungen des Verlaufs des thermodynamischen Potentials eines Systems in Abhängigkeit einer dessen Variablen  $\mathcal{X}_1$  für verschiedene Werte einer anderen Variablen.

standsvariablen  $\chi_{k\geq 3}$  fest, während  $\chi_2$  die Rolle eines abstimmbaren "Kontrollparameters" spielt: bei gegebener  $\chi_2$  nimmt  $\chi_1$  im Gleichgewicht den Wert  $\chi_{1,\min}$  an, der das thermodynamische Potential  $\mathcal{G}$  minimiert. Dann führt eine Veränderung von  $\chi_2$  üblicherweise zu einer entsprechenden Veränderung der Minimumstelle  $\chi_{1,\min}$  von  $\mathcal{G}$  und somit zu einer Verschiebung des Gleichgewichtszustands.

Dieses Verhalten wird in Abb. V.1 veranschaulicht, die den Verlauf von  $\mathcal{G}$  in Abhängigkeit von  $\mathcal{X}_1$  für verschiedene Werte der Kontrollvariablen  $\mathcal{X}_2$  zeigt. Der linke Bereich der Abbildung zeigt den einfachsten Fall, in dem  $\mathcal{G}$  für alle Werte von  $\mathcal{X}_2$ , entsprechend den vier Kurven, überall konvex in  $\mathcal{X}_1$  ist: dann hat  $\mathcal{G}$  eine einzige Minimumstelle  $\mathcal{X}_{1,\min}$ , die durch einen Punkt hervorgehoben wird, und den Gleichgewichtszustand bestimmt. Dazu verschiebt sich diese Minimumstelle  $\mathcal{X}_{1,\min}$  stetig, wenn  $\mathcal{X}_2$  kontinuierlich verändert wird.

Eine andere Möglichkeit wird im rechten Bereich der Abb. V.1 dargestellt: dort ist das thermodynamische Potential  $\mathcal{G}$  nicht überall konvex in  $\mathcal{X}_1$ . Je nach dem Wert der Kontrollvariable  $\mathcal{X}_2$ kann  $\mathcal{G}(\mathcal{X}_1)$  in diesem Fall eine oder mehrere Minimumstellen haben. Somit hat  $\mathcal{G}(\mathcal{X}_1)$  entweder ein einziges Minimum bei größerem bzw. kleinerem  $\mathcal{X}_1$  (Kurve (1) bzw. (5)), oder ein mit einem gefüllten Punkt dargestelltes globales Minimum bei größerem  $\mathcal{X}_1$  und ein lokales (ungefüllter Punkt) bei kleinerem  $\mathcal{X}_1$  (Kurve (2)) oder umgekehrt (Kurve (4)), oder gar zwei entartete Minima (Kurve (3)).

Physikalisch bestimmt das globale Minimum des thermodynamischen Potentials den (absolut) stabilen Gleichgewichtszustand des Systems, in Übereinstimmung mit dem Extremalprinzip. Ein lokales Minimum von  $\mathcal{G}$  hingegen entspricht einem metastabilen Zustand des Systems. Dabei handelt es sich um einen Zustand, in dem das System möglicherweise lange (auf einer makroskopischen Zeitskala) bleiben kann, der aber nicht absolut stabil ist und in einen stabileren Zustand des Systems "zerfallen" kann.

**Bemerkung:** Mathematisch lässt sich das Extremalprinzip zur Bestimmung des Gleichgewichts des Systems mithilfe der Beziehungen

$$\left(\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial \mathcal{X}_1}\right)_{\{\mathcal{X}_{k\neq 1}\}} = 0 \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial^2 \mathcal{G}}{\partial \mathcal{X}_1^2}\right)_{\{\mathcal{X}_{k\neq 1}\}} > 0$$

57

bestimmen. Dabei ist aber zu bemerken, dass solche Bedingungen nur Auskunft über die Existenz und Stelle eines *lokalen* Minimums geben, während der stabile Gleichgewichtszustand eines Systems durch das *globale* Minimum des thermodynamischen Potentials  $\mathcal{G}$  festgelegt wird. Die Ermittlung dieses globalen Minimums erfordert also die Kenntnis des ganzen Verhaltens von  $\mathcal{G}$ , was sich ziemlich aufwendig gestalten kann.

# V.1.2 Phasentrennung und Phasenübergang

Dieses Paragraph befasst sich mit dem Verhalten eines einkomponentigen Systems beschrieben durch das thermodynamische Potential  $\mathcal{G}$  des rechten Bereichs der Abb. V.1, wenn die Kontrollvariable  $\mathcal{X}_2$  kontinuierlich vom Wert entsprechend dem Verlauf (1) zu dem assoziiert mit der Kurve (5) verändert wird. Der Kürze halber werden die verschiedenen Werte der betrachteten Zustandsgrößen als  $\mathcal{X}_j(\hat{u})$  mit  $j \in \{1, 2\}$  und  $i \in \{1, \ldots, 5\}$  geschrieben.

Beginnt man mit dem Wert  $\mathcal{X}_2(\textcircled{1})$ , so wird der Gleichgewichtszustand des Systems durch das zugehörige Minimum von  $\mathcal{G}(\mathcal{X}_1)$  gegeben, d.h. die extensive Zustandsgröße  $\mathcal{X}_1(\textcircled{1})$  nimmt einen "großen" Wert  $\mathcal{X}_{1,\min}$  an. Die Veränderung des Kontrollparameters  $\mathcal{X}_2$  bis zum Wert assoziiert mit Kurve 2 führt zu einer Verschiebung des Gleichgewichts des Systems, und  $\mathcal{X}_1$  nimmt einen neuen, etwa kleineren Gleichgewichtswert  $\mathcal{X}_{1,\min}(\textcircled{2})$  an.

Wird die Kontrollvariable  $\mathcal{X}_2$  weiter in die gleiche Richtung verändert, so erreicht sie den Wert entsprechend der Kurve (3) und das System weist den zugehörigen großen Wert von  $\mathcal{X}_1$  aus, bei dem  $\mathcal{G}(\mathcal{X}_1)$  minimal ist. Jetzt wird aber möglich, dass sich das System spontan (mehr dazu in § V.1.3) in zwei Teile trennt, wobei ein Teilsystem durch den großen und das andere durch den kleineren Wert von  $\mathcal{X}_1$  charakterisiert ist, während alle andere intensiven Zustandsgrößen den gleichen Wert in beiden Teilsystemen annehmen. Dabei handelt es sich um eine *Phasentrennung* bzw. ein *Phasengleichgewicht* und die stabilen Teilsysteme mit unterschiedlichen  $\mathcal{X}_1$  bilden unterschiedliche *Phasen* des Systems.

Schließlich wird bei weiteren Veränderungen von  $\chi_2$  (Kurven (4) und (5)) das Gleichgewicht des Systems so verschoben, dass die Variable  $\chi_1$  jetzt einen kleinen Wert  $\chi_{1,\min}$  hat.

Solange das globale Minimum des thermodynamischen Potentials nicht entartet ist, entspricht der stabile Zustand einem Ein-Phasen-System, das *homogen* ist — alle intensiven Größen sowie alle Dichten der extensiven Größen (Massendichte, Energiedichte...) nehmen den gleichen Wert im ganzen System an. Dagegen führt die Entartung von  $\mathcal{G}$  in Abb. V.1 rechts zur Entstehung eines stabilen *heterogenen* Zwei-Phasen-System, in dem die Dichten nicht überall den gleichen Wert annehmen.

**Bemerkung:** In der Praxis ist es auch oft möglich, ein thermodynamisches System als Ein-Phasen-System von Werten größer als dem (Schwellen)Wert für einen Phasenübergang zu Werten unterhalb der Schwelle — oder umgekehrt — zu steuern. Dabei erreicht das System einen metastabilen Zustand. Somit könnte man mit dem System von Abb. V.1 rechts im Gleichgewichtszustand  $\chi_{1,\min}(5)$ anfangen und  $\chi_2$  so variieren lassen, dass, wenn die Kontrollvariable den Wert  $\chi_2(2)$  hat, das System noch den mit einem ungefüllten Kreis markierten Wert von  $\chi_1$  annimmt, der dem lokalen Minimum der Kurve.

Beispiele dieses Phänomens sind die Unterkühlung einer Flüssigkeit, wobei deren Erstarrung nicht bei der "normalen" Temperatur stattfindet, oder deren Siedeverzug, wobei die Flüssigkeit über die zugehörige Siedetemperatur erhitzt wird, ohne dass sich Dampfblasen bilden.

### Klassifizierung der Phasenübergänge

In der gerade diskutierten kontinuierlichen Veränderung des Kontrollparameters  $\chi_2$  ändert sich der Gleichgewichtswert  $\chi_{1,\min}$  der Zustandsgröße  $\chi_1$  stetig von ① bis ③ und dann von ③ bis ⑤. Bei dem Phasenübergang entsprechend Kurve ③ "springt"  $\chi_{1,\min}$  von einem großen zu einem kleinen Wert, d.h.  $\chi_{1,\min}$  ist unstetig.

Allgemeiner finden Phasenübergänge in einem System dann statt, wenn das geeignete zugehörige thermodynamische Potential, betrachtet als Funktionen der intensiven Zustandsgrößen, keine analytische Funktion ist, so dass eine dessen Ableitungen von beliebiger Ordnung entweder einen Sprung aufweist oder sogar unendlich wird.

Wenn die Singularität bei einer Ableitung erster Ordnung des thermodynamischen Potentials auftritt, d.h. bei einer extensiven Zustandsgröße, dann handelt es sich immer um einen Sprung. Dabei spricht man von einem Phasenübergang erster Ordnung.

Beim Sprung koexistieren zwei (oder mehr) Phasen mit unterschiedlichen Werten der unstetigen extensiven Zustandsvariable. Dazu spiegelt sich die Diskontinuität in Sprünge der Entropie sowie anderer thermodynamischer Potentiale wider. Diesem Entropiesprung wird eine latente Wärme zugeordnet [s. Gl. (V.6)], so dass Phasenübergänge erster Ordnung auch als solche, die mit latenter Wärme verknüpft sind, charakterisiert werden können.

Die restlichen (thermodynamischen) Phasenübergänge werden als kontinuierliche Phasenübergänge bezeichnet.

**Bemerkung:** In der alten Klassifikation von Ehrenfest<sup>(ac)</sup> [13] waren Phasenübergänge bezüglich des Verhaltens der partiellen Ableitungen der freien Enthalpie G eingeordnet: bei einem Phasenübergang n-ter Ordnung ist G und alle deren partiellen Ableitungen bis zur n-1-ten Ordnung stetig, während (mindestens) eine der *n*-ten Ableitungen unstetig ist.

Dabei wird die Singularität des thermodynamischen Potentials aber nicht präzis genug charakterisiert: insbesondere fallen divergente Ableitungen außerhalb des Rahmens.

## V.1.3 Rolle der Fluktuationen

Wie wir in der Statistischen Physik sehen werden, ist die in den vorigen Paragraphen betrachtete extensive thermodynamische Zustandsgröße  $\mathcal{X}_1$  in der Tat der Erwartungswert einer Observablen. Somit kann der Wert von  $X_1$  fluktuieren und der Gleichgewichtswert  $X_{1,\min}$  entspricht dem wahrscheinlichsten Wert.

Die Fluktuationen der Größe um diesen Gleichgewichtswert spielen eine wichtige physikalische Rolle. Somit folgt das Erreichen eines (neuen) Gleichgewichtszustands aus deren Existenz, die dem System "erlaubt", unterschiedliche Parametersätze zu "probieren", um das Minimum des thermodynamischen Potentials zu finden. Dies gilt insbesondere, wenn das System sich in einem metastabilen Zustand befindet. Dann sind es die Fluktuationen der thermodynamischen Zustandsgrößen, die den Zerfall in einen stabileren Zustand ermöglichen.

Wenn zwei (oder mehr) Minima des thermodynamischen Potentials entartet sind und das System in einem davon, also in einer einzigen Phase, präpariert wird, dann sind die Fluktuationen verantwortlich für die Entstehung von Bereichen, wo das System sich im anderen Minimum befindet, d.h. wo die andere Phase auftaucht.

Streng genommen können aber die Fluktuationen der thermodynamischen Größen und somit die Kinetik der Phasenübergänge nur im Rahmen der Statistischen Mechanik beschrieben werden.

# V.2 Phasenübergänge 1. Ordnung in Einkomponentensystemen

Im Rest dieses Kapitels werden nur Phasenübergänge bei fester Molekülanzahl N betrachtet. Demzufolge können die extensiven Zustandsgrößen auf die (konstante) Molzahl n bezogen werden. Somit werden hiernach  $\mathcal{V}, S, U, H, F, G, \mu$  durch die folgenden Größen ersetzt:

- molares Volumen:  $v \equiv \frac{V}{n}$  molare Entropie:  $s \equiv \frac{S}{n}$ ;

<sup>(ac)</sup>P. Ehrenfest, 1880–1933

- molare innere Energie: u ≡ U/n;
  molare Enthalpie: h ≡ H/n;
  molare freie Energie: f ≡ F/n;
  chemisches Potential pro Mol:<sup>(10)</sup> μ̃ ≡ N<sub>A</sub>μ = G/n.

Das Letztere ist auch die molare freie Enthalpie, wie durch die zweite Gleichheit gezeigt wird. Diese Variablen sind alle intensiv, deren Natur unterscheidet sich aber von der von intensiven Zustandsvariablen wie T oder  $\mathcal{P}$ , die konjugiert zu extensiven Zustandsgrößen sind und in jedem Punkt des Systems definiert sind.

## V.2.1 Beispiel: van der Waals-ähnliche Zustandsgleichung

Zur Illustration betrachtet man in diesem Paragraphen ein einkompentiges einfaches Fluid, beschrieben durch eine mechanische Zustandsgleichung  $\mathcal{P}(v)$  mit einem kritischen Punkt  $(T_c, \mathcal{P}_c, v_c)$ ähnlich jenem der van der Waals-Gleichung (IV.12). Für Temperaturen  $T < T_c$  ist der Druck eine nicht-monotone Funktion des molaren Volumens, deshalb existieren Werte von  $\mathcal{P}$ , denen drei unterschiedliche Werte von v zugeordnet werden können, wie in Abb. V.2 dargestellt ist.





Man sieht sofort, dass zwischen den Punkten J und E auf der Isotherme die Kompressibilität

$$\kappa_T = -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial^2 \tilde{\mu}}{\partial \mathcal{P}^2} \right)_{T,n} = -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial \mathcal{P}} \right)_{T,n}$$

des Systems negativ ist. Dies kennzeichnet ein grundsätzlich mechanisch instabiles System, so dass die entsprechenden Werte des molaren Volumens — in der Abbildung in rot markiert — bei der Temperatur nicht realisiert werden können.

Umgekehrt stellt die Positivität von  $\kappa_T$  nur eine notwendige Bedingung für die Stabilität des Systems dar, sie ist aber nicht ausreichend. Um die relative Stabilität des Systems der Abbildung V.2 genauer zu diskutieren, muss man die molare freie Enthalpie  $\tilde{\mu}(T, \mathcal{P})$  bei der betrachteten Tem-

<sup>&</sup>lt;sup>(10)</sup>Oft wird das chemische Potential vom Anfang an als eine molare Größe definiert, insbesondere in der Chemie.



**Abbildung V.3** – Molare freie Enthalpie entlang einer Isotherme unterhalb der kritischen Temperatur für eine van der Waals-ähnliche Zustandsgleichung.

peratur genauer untersuchen. Diese lässt sich aus der Gibbs–Duhem-Gleichung für molare Größen  $d\tilde{\mu} = -s(T, \mathcal{P}) dT + v(T, \mathcal{P}) d\mathcal{P}$  herleiten:

$$\tilde{\mu}(T, \mathcal{P}) = \int v(T, \mathcal{P}) \, \mathrm{d}\mathcal{P} + \phi(T), \qquad (V.1)$$

wobei  $\phi(T)$  eine Funktion der Temperatur alleine bezeichnet, die entlang einer Isotherme nur die Rolle einer unwesentlichen Konstante spielt. Der Verlauf von  $\tilde{\mu}(\mathcal{P})$  wird in Abb. V.3 dargestellt. Darauf lässt sich wieder erkennen, dass das System entlang des konvexen Zweigs *JE* instabil ist.

Außerdem schneiden sich die konkaven Zweige AE und JM in der  $(\tilde{\mu}, \mathcal{P})$ -Ebene in einem einzigen Punkt D = K, in dem der Druck definitionsgemäß einen eindeutig definierten Wert annimmt. In der  $(\mathcal{P}, v)$ -Ebene (Abb. V.2) unterscheiden sich aber diese Punkte, entsprechend unterschiedlichen Werten  $v_D > v_K$  des molaren Volumens. Gemäß der Diskussion des § V.1.2 kann bei diesen Punkten D und K ein Phasenübergang 1. Ordnung stattfinden, so dass das Fluid als Ein-Phasen-System zwischen D und K nicht absolut stabil ist.

Somit kann man auf der Isotherme der Abb. V.2–V.3 die folgenden Bereichen identifizieren:

- Für  $\mathcal{P} < \mathcal{P}_B$  besteht das System aus einer stabilen einzigen Phase ("Phase II").
- Für  $\mathcal{P}_B \leq \mathcal{P} < \mathcal{P}_D$ :
  - zwischen B und D ist das einphasige System stabil, in der Phase II;
  - zwischen F und J ist das System wegen  $\kappa_T < 0$  instabil;
  - -zwischen J und Kkann das System als metastabiles Ein-Phasen-System in der bei hohen Drücken stabilen "Phase I" existieren.
- Für  $\mathcal{P} = \mathcal{P}_D$  tritt der Phasenübergang auf: der stabile Zustand entspricht einem zweiphasigen System, wobei der relative Anteil der Phasen durch das durch äußere Bedingungen festgelegte molare Volumen bestimmt ist, s. § V.2.2 a.
- Für  $\mathcal{P}_D < \mathcal{P} \leq \mathcal{P}_L$ :
  - -zwischen D und E kann das System als metastabiles Ein-Phasen-System aus Phase II existieren;

- zwischen E und F ist das System instabil ( $\kappa_T < 0$ );
- zwischen K und L ist das System in der Form einer einzigen Phase (I) stabil.
- Für  $\mathcal{P} > \mathcal{P}_L$  ist das Ein-Phasen-System in der Phase I stabil.

Die oben als "I" bzw. "II" bezeichnete Phase ist diejenige mit einem kleineren bzw. größeren molaren Volumen, d.h. mit einer größeren bzw. kleineren Massendichte. Auf Abb. V.2 sieht man zudem, dass der Betrag der Steigung der Isotherme  $\mathcal{P}(v)$  deutlich größer in Phase I als in Phase II ist. Daraus folgt, dass die isotherme Kompressibilität  $\kappa_T$  kleiner in Phase I ist. In Zusammenfassung lässt sich Phase I bzw. II durch eine große bzw. kleine Massendichte und eine kleine bzw. große Kompressibilität charakterisieren: Phase I entspricht einer Flüssigkeit und Phase II einem Gas. Somit beschreibt die Kurve zwischen K und J eine überhitzte Flüssigkeit, während die Strecke zwischen D und E ein unterkühltes Gas modelliert.

**Bemerkung:** Die sog. Maxwell-Konstruktion besteht darin, die "theoretische"<sup>(11)</sup> Isotherme  $\mathcal{P}(v)$  der Abb. V.2 zwischen den Punkten D und K durch eine gerade Strecke, entsprechend den "unter normalen Umständen" [14] physikalisch realisierten Zuständen, zu ersetzen.

Dabei ist aber zu bemerken, dass diese Konstruktion nicht nur die instabilen, sondern auch die ebenfalls physikalisch realisierten metastabilen Zustände weglässt. Außerdem beschreibt die so erhaltene Zustandsgleichung je nach dem Wert vom molaren Volumen v entweder ein einphasiges oder ein zweiphasiges System.

### Bestimmung des Phasenübergangsdrucks

Um den Druck  $\mathcal{P}_D = \mathcal{P}_K$  beim Phasenübergang für die Temperatur T entsprechend Abb. V.2 und V.3 genau zu bestimmen, soll man nur die definierende Beziehung

$$\tilde{\mu}_{\mathrm{I}}(T, \mathcal{P}_D) = \tilde{\mu}_{\mathrm{II}}(T, \mathcal{P}_K) \tag{V.2}$$

benutzen, wobe<br/>i $\tilde{\mu}_a$ das molare chemische Potential in Phas<br/>ea bezeichnet. Mit Gl. (V.1) und unter Nutzung von kurzen Schreibweisen kommt

$$0 = \tilde{\mu}_K - \tilde{\mu}_D = \int_D^K v(T, \mathcal{P}) \, \mathrm{d}\mathcal{P} = \int_D^E v \, \mathrm{d}\mathcal{P} + \int_E^F v \, \mathrm{d}\mathcal{P} + \int_F^J v \, \mathrm{d}\mathcal{P} + \int_J^K v \, \mathrm{d}\mathcal{P}$$
$$= \left[\int_D^E v \, \mathrm{d}\mathcal{P} - \int_F^E v \, \mathrm{d}\mathcal{P}\right] - \left[\int_J^F v \, \mathrm{d}\mathcal{P} - \int_J^K v \, \mathrm{d}\mathcal{P}\right].$$

Geometrisch entspricht der erste Term in eckigen Klammern der Fläche  $\mathcal{A}_1$  des Bereichs abgegrenzt durch den Kurvenbogen DEF und die gerade Strecke FD, während der zweite geklammerte Term gleich der Fläche  $\mathcal{A}_2$  des durch KJF und FK abgegrenzten Bereichs ist (s. Abb. V.4). Somit gilt die Gleichheit

$$\mathcal{A}_1 = \mathcal{A}_2,$$

die als Maxwell-Flächenregel [14] bezeichnet wird.

### V.2.2 Stetige und unstetige Größen bei Phasenübergängen 1. Ordnung

Allgemein sind die intensiven Zustandsvariablen (Temperatur, Druck, chemisches Potential) bei einem Phasenübergang erster Ordnung kontinuierlich — sie nehmen denselben Wert in allen koexistierenden Phasen an —, während die extensiven Größen<sup>(12)</sup> unstetig sein können.

 $<sup>^{(11)}</sup>$ In der Praxis kann die Zustandsgleichung  $\mathcal{P}(T, v)$  entweder aus einem theoretischen Modell hergeleitet werden oder aus experimentellen Daten extrapoliert werden.

<sup>&</sup>lt;sup>(12)</sup>Genauer gesagt, die auf die Molanzahl bezogenen extensiven Größen.



**Abbildung V.4** – Isotherme einer van der Waals-ähnlichen Zustandsgleichung unterhalb der kritischen Temperatur in der  $(v, \mathcal{P})$ -Ebene.

Die Sprünge der Letzteren beim Phasenübergang sind aber nicht unabhängig voneinander, sondern können alle in Abhängigkeit von nur zwei davon ausgedrückt werden, z.B. mithilfe der Sprünge des molaren Volumens v und der Entropie pro Mol s.

In Folgenden wird der Fall einer Substanz untersucht, die sich in zwei Phasen I und II befinden kann, wobei der Übergang zwischen den Phasen erster Ordnung ist. Dabei wird angenommen, dass Phase I jene ist, die bei festem Druck bei den niedrigeren Temperaturen auftritt.

### V.2.2 a Sprung des Volumens

Bei einem Phasenübergang bei Temperatur T und Druck  $\mathcal{P}$ ) unterscheiden sich die molaren Volumina  $v_{\mathrm{I}}$ ,  $v_{\mathrm{II}}$  der Phasen. Diese Diskontinuität des molaren Volumens für die einphasige Form des Systems entspricht wegen der Gleichheit  $v = (\partial \tilde{\mu} / \partial \mathcal{P})_T$  dem in Abb. V.3 dargestellten Knick der molaren freien Enthalpie beim Phasenübergangsdruck.

Hiernach wird die Differenz der molaren Volumina der reinen Phasen beim Übergang — der Sprung des molaren Volumens — als  $\Delta v \equiv v_{II} - v_I$  bezeichnet.

Obwohl der Wert des molaren Volumens für ein stabiles einphasiges System einen Sprung beim Phasenübergang hat, jedoch springt das physikalische Volumen v eines Mols des Systems nicht von  $v_{\rm I}$  nach  $v_{\rm II}$  oder umgekehrt. Zwischen  $v_{\rm I}$  und  $v_{\rm II}$  kann v stetig variieren, indem ein Teil des Systems mit dem Stoffmengenanteil  $x_{\rm I}$  sich in der Phase I befindet, während der Rest (Stoffmengenanteil  $x_{\rm II} = 1 - x_{\rm I}$ ) in der Phase II ist. Dann lautet das molare Volumen des Systems

$$v = x_{\rm I} v_{\rm I} + x_{\rm II} v_{\rm II} = x_{\rm I} v_{\rm I} + (1 - x_{\rm I}) v_{\rm II}.$$
(V.3)

Allgemeiner spaltet jede extensive Zustandsgröße beim Phasengleichgewicht ähnlich auf, wie z.B.

$$s = x_{\rm I}s_{\rm I} + x_{\rm II}s_{\rm II} = x_{\rm I}s_{\rm I} + (1 - x_{\rm I})s_{\rm II}.$$
 (V.4)

In der Praxis wird oft das molare Volumen des Systems durch äußere Umständen bedingt, woraus der Stoffmengenanteil jeder Phase folgt. Somit lässt sich die erste Gleichheit von Gl. (V.3) als  $(x_{\rm I} + x_{\rm II})v = x_{\rm I}v_{\rm I} + x_{\rm II}v_{\rm II}$  umschreiben, so dass

$$\frac{x_{\rm II}}{x_{\rm I}} = \frac{v_{\rm I} - v}{v - v_{\rm II}}.\tag{V.5}$$

Diese Gleichung wird als *Hebelbeziehung* bezeichnet.

#### V.2.2 b Sprung der Entropie

Neben dem molaren Volumen nimmt ebenfalls die molare Entropie s unterschiedliche Werte in den Phasen I und II an. Diesem Entropiesprung wird die (molare) *latente Wärme* 

$$L_{\rm I\to II} \equiv T(s_{\rm II} - s_{\rm I}) \tag{V.6}$$

zugeordnet.  $L_{I \to II}$  stellt die Energie dar, die dem System zugeführt werden soll, um ein Mol von Phase I in ein Mol von Phase II umzuwandeln.<sup>(13)</sup> Natürlich gilt für die Phasenumwandlung in die umgekehrte Richtung  $L_{II \to I} = -L_{I \to II}$ .

Mit der Wahl von Phase I als jene, die bei niedrigeren Temperaturen stabil ist, gilt normalerweise  $s_{\rm I} < s_{\rm II}$ , so dass der Übergang von Phase I nach Phase II Energie erfordert:  $L_{\rm I \to II} > 0$ . Dies ist insbesondere der Fall der *Schmelzwärme*, assoziiert mit dem Übergang von der festen nach der flüssigen Phase, und der *Verdampfungswärme* (Übergang Flüssigkeit nach Gas).

Im Rahmen der Statistischen Mechanik lässt sich  $s_{\rm I} < s_{\rm II}$  daraus folgern, dass die bei niedrigeren Temperaturen stabile Phase I üblicherweise mehr geordnet als Phase II ist, so dass die fehlende Information über den Makrozustand in Phase I kleiner als in Phase II ist. Dieser höhere Ordnungsgrad entspricht oft einer Symmetrie, die in Phase I gebrochen aber in Phase II nicht gebrochen ist.

Beispielsweise ist eine Flüssigkeit (Phase II) symmetrisch unter beliebige Raumtranslationen, während ein Kristall (Phase I) nur unter Translationen um Vektoren proportional zu gewissen Grundvektoren invariant bleibt.

**Bemerkung:** Alternativ zur Klassifikation des § V.1.2 kann man die Phasenübergänge erster Ordnung definieren als solche, bei denen latente Wärme ausgetauscht wird.

#### V.2.2 c Sprünge der anderen extensiven Zustandsgrößen. Thermodynamische Koeffizienten

Mithilfe von  $\llbracket v \rrbracket \equiv v_{II} - v_I$  und  $\llbracket s \rrbracket \equiv s_{II} - s_I = TL_{I \to II}$  lassen sich die mit  $\llbracket \cdot \rrbracket$  bezeichneten Sprünge der anderen extensiven Variablen einfach ausdrücken.

Beispielsweise ist der Sprung der inneren Energie pro Mol  $u = Ts - \mathcal{P}v + \tilde{\mu}$  gegeben durch

$$\llbracket u \rrbracket = T\llbracket s \rrbracket - \mathcal{P}\llbracket v \rrbracket + \llbracket \tilde{\mu} \rrbracket = L_{\mathrm{I} \to \mathrm{II}} - \mathcal{P}\llbracket v \rrbracket,$$

weil das molare chemische Potential den gleichen Wert in den beiden Phasen annimmt [Gl. (V.2)]. Für die molare Enthalpie  $\hbar = \tilde{\mu} + Ts$  (vgl. Tabelle III.1) erhält man

$$\llbracket h \rrbracket = T \llbracket s \rrbracket = L_{\mathrm{I} \to \mathrm{II}},$$

d.h. die latente Wärme ist gleich dem Sprung der Enthalpie, deshalb sie auch Umwandlungsenthalpie genannt wird.<sup>(14)</sup>

Gleichzeitig mit der Diskontinuität der molaren Zustandsgrößen v und s bei einem Phasenübergang 1. Ordnung kommt die Divergenz verschiedener thermodynamischer Koeffizienten, die partielle Ableitungen von Volumen oder Entropie sind (s. § III.3.2), und zwar des Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  [Gl. (III.29a)], der Kompressibilitäten  $\kappa_T$  und  $\kappa_S$  [Gl. (III.29c) und (III.29d)] und der molaren Wärmekapazitäten  $C_{v,mol}$  und  $C_{x,mol}$  [Gl. (III.29e) und (III.29f)].

### V.2.3 Phasendiagramm

Gemäß der Diskussion des § V.2.1 besteht die Isotherme im  $\mathcal{P}$ -v-Diagramm der Abb. V.2 aus drei unterschiedlichen Bereichen: links von K ist das System in der Form der Phase I, zwischen K

 $<sup>^{(13)}</sup>$ In der älteren Literatur wird manchmal die latente Wärme mit dem umgekehrten Vorzeichen definiert. Dann ist L die Wärme, die beim Phasenübergang  $L_{I \rightarrow II}$  freigesetzt wird.

<sup>&</sup>lt;sup>(14)</sup>Dementsprechend findet man je nach Art des Phasenübergangs die Bezeichnungen Schmelzenthalpie, Verdampfungsenthalpie, Sublimationssenthalpie...



Abbildung V.5 – Binodale und Spinodale.

und D ist das System vorzugsweise in einem Zwei-Phasen-Zustand, rechts von D ist das System in Phase II.

Die Menge der Punkte K und D für die verschiedenen Isothermen bildet eine Kurve in der  $(\mathcal{P}, v)$ -Ebene, die sog. *Binodale* oder *Koexistenzkurve*, die in Abb. V.5 dargestellt wird. Unterhalb der Binodale liegt der (Koexistenz-)Bereich, wo Phasengemische existieren können. Links davon ist Phase I, rechts ist Phase II. Man sieht sofort, dass es möglich ist, ohne Phasenübergang von einem Punkt in der Phase I zu einem Punkt in der Phase II oder umgekehrt zu gehen, indem man Zustandsänderungen mit variierender Temperatur betrachtet.

Dazu grenzen die Punkte J und E der Abb. V.2 eine Strecke ab, wo Ein-Phasen-Zustände wesentlich instabil sind. Die Menge dieser Punkte bildet in der  $(\mathcal{P}, v)$ -Ebene die Spinodale, unterhalb davon Ein-Phasen-Zustände nicht existieren können. Oberhalb der Spinodale und unterhalb der Binodale sind Ein-Phasen-Systeme metastabil.

Die Binodale und die Spinodale berühren sich genau am kritischen Punkt  $(T_c, \mathcal{P}_c, \nu_c)$ , wo der Volumensprung verschwindet.

In der  $(\mathcal{P}, T)$ -Ebene, d.h. im üblichen *Phasendiagramm*<sup>(15)</sup> bei Einkomponentensystemen, reduziert sich der Koexistenzbereich zu einer Koexistenzkurve  $\mathcal{P}(T)$ , die am kritischen Punkt endet. Auf dieser Koexistenzkurve gilt [Gl. (V.2)]

$$\tilde{\mu}_{\mathrm{I}}(T, \mathcal{P}(T)) = \tilde{\mu}_{\mathrm{II}}(T, \mathcal{P}(T)).$$

Die Ableitung des molaren chemischen Potentials nach der Temperatur entlang der Koexistenzkurve lautet in jeder Phase

$$\frac{\mathrm{d}\tilde{\mu}_a}{\mathrm{d}T} = \frac{\partial\tilde{\mu}_a}{\partial T} + \frac{\partial\tilde{\mu}_a}{\partial\mathcal{P}}\frac{\mathrm{d}\mathcal{P}}{\mathrm{d}T}$$

mit a = I oder II. Dabei können die partiellen Ableitungen von  $\tilde{\mu}_a$  aus der (molaren) Gibbs–Duhem-Gleichung d $\tilde{\mu}_a = v_a \, \mathrm{d}\mathcal{P} - s_a \, \mathrm{d}T$  gelesen werden.

Insgesamt folgt also aus den letzten zwei Gleichungen

$$\frac{\mathrm{d}\tilde{\mu}_{\mathrm{I}}}{\mathrm{d}T} = \frac{\mathrm{d}\tilde{\mu}_{\mathrm{II}}}{\mathrm{d}T} \qquad \Leftrightarrow \qquad -s_{\mathrm{I}} + v_{\mathrm{I}} \frac{\mathrm{d}\mathcal{P}}{\mathrm{d}T} = -s_{\mathrm{II}} + v_{\mathrm{II}} \frac{\mathrm{d}\mathcal{P}}{\mathrm{d}T}$$

 $<sup>^{(15)}</sup>$ In der Kernphysik bezeichnet man als Phasendiagramm die  $(T, \mu)$ - oder die (T, n)-Ebene, wobei n die Dichte einer erhaltenen (Quanten)Zahl ist.

Die letztere Gleichung lässt sich in der Form der *Clausius–Clapeyron*<sup>(ad)</sup>-*Gleichung* umschreiben:

$$\frac{\mathrm{d}\mathcal{P}}{\mathrm{d}T} = \frac{s_{\mathrm{II}} - s_{\mathrm{I}}}{v_{\mathrm{II}} - v_{\mathrm{I}}} = \frac{L_{\mathrm{I}\to\mathrm{II}}}{T(v_{\mathrm{II}} - v_{\mathrm{I}})}, \qquad (\mathrm{V.7})$$

die die Steigung der Koexistenzkurve  $\mathcal{P}(T)$  zwischen Phase I und II gibt.

Wenn I die Phase bezeichnet, die bei niedrigeren Temperaturen auftritt bzw. die kleinere molare Entropie besitzt, dann ist die latente Wärme  $L_{I \to II}$  positiv. Für die meisten Substanzen gilt  $v_I < v_{II}$ , so dass die Steigung  $d\mathcal{P}/dT$  positiv ist.

Eine wichtige Ausnahme ist Wasser, dessen flüssige Phase dichter als die feste ist. Weitere Beispiele jener *Dichteanomalie* sind Silicium, Gallium, Germanium oder Plutonium.

Abbildung V.6 zeigt schematische vereinfachte Phasendiagramme für eine einfache Substanz ohne (links) und eine mit (rechts) Dichteanomalie. Dabei werden nur die drei klassischen Aggregatzustände (fest, flüssig, gasförmig) dargestellt — in der Tat entspricht der feste Zustand oft verschiedenen Phasen mit unterschiedlichen kristallinen Strukturen, während bei sehr tiefen Temperatur einige gasförmige Substanzen zu einem Bose–Einstein-Kondensat übergehen können.



**Abbildung V.6** – Phasendiagramm für eine Substanz ohne (links) und mit (rechts) Dichteanomalie.

Die Phasengrenzen zwischen Festkörper und Flüssigkeit, Flüssigkeit und Gas, und Festkörper und Gas werden jeweils *Schmelz-*, *Verdampfungs-* (oder auch *Siedepunkts-*) und *Sublimationskurve* genannt. Die drei Koexistenzkurven treffen sich in einem einzigen Punkt T, dem *Tripelpunkt*, wo die drei Phasen koexistieren können. Dazu endet die Verdampfungskurve am kritischen Punkt C: oberhalb dieses Punkts können Flüssigkeit und Gas nicht mehr voneinander unterschieden werden, so dass man stattdessen von einem *überkritischen Fluid* spricht. Schließlich kann man bemerken, dass die Sublimationskurve üblicherweise vom Tripelpunkt bis zum Nullpunkt geht [15].

**Bemerkung:** Das Phasendiagramm von Helium unterscheidet sich wesentlich vom typischen Fall: für  $T \to 0, \mathcal{P} \to 0$  ist Helium ist weder fest noch gasförmig, sondern *suprafluid*, entsprechend einer quantenmechanischer Flüssigkeit mit verschwindender Entropie und Viskosität.

<sup>&</sup>lt;sup>(ad)</sup>E. Clapeyron, 1799–1834

# V.3 Phasenübergänge 1. Ordnung in Mehrkomponentensystemen

In diesem Abschnitt betrachten wir jetzt ein thermodynamisches System bestehend aus r unabhängigen einfachen Komponenten — entsprechend unterschiedlichen nicht-magnetisierten und nichtpolarisierten Substanzen, die sich ineinander nicht umwandeln können — mit relativen Anteilen  $x_1, \ldots, x_r$ . Alle diese Komponenten können sich in  $\varphi$  verschiedenen Phasen I, II... befinden. Insgesamt sind also  $2 + r\varphi$  intensiven Variablen  $(T, \mathcal{P}$  und Anteil  $x_{j,a}$  jeder Komponente j in der Phase a) nötig, um den Gleichgewichtszustand des Systems zu beschreiben.

Diese  $2 + r\varphi$  Variablen sind aber nicht unabhängig voneinander. Erstens werden sie in jeder Phase durch die Bedingung  $x_{1,a} + \cdots + x_{r,a} = 1$  verknüpft, entsprechend  $\varphi$  Beziehungen. Dazu lässt sich für jede Komponente das Phasengleichgewicht (V.2) als die Gleichheit der chemischen Potentiale in den  $\varphi$  Phasen ausdrücken:

$$\tilde{\mu}_{j,\mathrm{I}}(T,\mathcal{P}) = \tilde{\mu}_{j,\mathrm{II}}(T,\mathcal{P}) = \dots = \tilde{\mu}_{j,\varphi}(T,\mathcal{P}) \quad \text{für } j = 1,\dots,r,$$

entsprechend  $r(\varphi - 1)$  zusätzlichen Gleichungen zwischen den Variablen.

Somit bleiben nur

$$f = r + 2 - \varphi \tag{V.8}$$

"freie" Zustandsvariablen vorhanden: dieses Ergebnis bildet die Gibbs-Phasenregel.

Laut dieser Regel können nicht mehr als  $\varphi = r + 2$  Phasen im Gleichgewicht koexistieren, weil  $f \ge 0$  gelten muss. Beispielsweise gibt es für ein Einkomponentensystem (r = 1) nur drei Möglichkeiten:

- $\varphi = 1$  (einphasiges System): dann sind T und  $\mathcal{P}$  unabhängig.
- $\varphi = 2$ : dann hängen T und  $\mathscr{P}$  zusammen: dies bestimmt eine Koexistenzlinie in der  $(\mathscr{P}, T)$ -Ebene (Phasendiagramm), deren Steigung durch die Clausius-Clapeyron-Gleichung (V.7) gegeben ist.
- $\varphi = 3$ : es gibt keine freie Variable, d.h. T und  $\mathcal{P}$  können nur einen Wert annehmen, entsprechend einem einzigen Punkt im Phasendiagramm, dem Tripelpunkt.

# V.4 Kontinuierliche Phasenübergänge

In Abschn. V.2 wurde erwähnt, dass sich am Endpunkt der Flüssigkeit-Gas Koexistenzkurve der kritische Punkt befindet, der am Beispiel des van der Waals-Fluids schon im § IV.2.2 b identifiziert wurde.

An diesem Punkt ist der Phasenübergang zwischen den flüssigen und gasförmigen Zuständen nicht mehr erster Ordnung, weil der Volumensprung dort verschwindet, woraus gemäß der Clausius– Clapeyron-Gleichung (V.7) folgt, dass der Entropiesprung und damit die latente Wärme ebenfalls null sind. Der Phasenübergang wird also kontinuierlich.

Experimentell findet man, dass verschiedene thermodynamische Größen in der Nähe des kritischen Punkts Potenzgesetzen genügen, die vom Pfad im  $(T, \mathcal{P}, v)$ -Raum abhängen:

- für  $v = v_c, T > T_c: C_{\mathcal{P},\mathrm{mol}} \propto (T T_c)^{-\alpha}, \quad \kappa_T \propto (T T_c)^{-\gamma}$  (V.9a)
- für  $v = v_{\text{Fl.}}$  oder  $v_{\text{Gas}}$ ,  $T < T_c$ :  $C_{\mathcal{P},\text{mol}} \propto (T_c T)^{-\alpha}$ ,  $\kappa_T \propto (T_c T)^{-\gamma}$  (V.9b)
- für  $T \le T_c$ :  $v_{\text{Gas}} v_{\text{Fl.}} \propto (T_c T)^{\beta}$  (V.9c)

• für 
$$T = T_c$$
:  $(\mathcal{P} - \mathcal{P}_c) \propto |\boldsymbol{v} - \boldsymbol{v}_c|^{\delta}$  (V.9d)

Die Exponenten  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  dieser Potenzgesetze, die dank der Wahl der Vorzeichen in Gl. (V.9) alle positiv sind, werden *kritische Exponenten* genannt.
**Bemerkung:** Die hier definierten kritischen Exponenten  $\alpha, \beta, \gamma$  sollen nicht mit den thermodynamischen Koeffizienten  $\alpha$  und  $\beta$  [Gl. (III.29a) und (III.29b)] oder mit dem adiabatischen Index  $\gamma$ [Gl. (II.15)] verwechselt werden.

Laut Gl. (V.9a)–(V.9b) beschreiben die Exponenten  $\alpha$  und  $\gamma$  das Verhalten von thermodynamischen Koeffizienten entweder entlang der Isochore  $v = v_c$  für  $T > T_c$  oder entlang der Binodale  $v = v_{\rm Fl.}$  (links von  $v_c$ ) oder  $v = v_{\rm Gas}$  (rechts von  $v_c$ ) für  $T < T_c$ ,<sup>(16)</sup>. Als T nach  $T_c$  geht, divergieren  $C_{\rm 2,mol}$  und  $\kappa_T$ , wie aus § V.2.2 c zu erwarten war.

Das Potenzgesetz (V.9c) gibt das Verhalten von  $v_{\text{Gas}} - v_{\text{Fl.}}$  in der Nähe des kritischen Punkts. Dabei handelt es sich um eine Größe, die nur dann definiert ist, wenn Gas und Flüssigkeit vorhanden sind. Konventionell wird  $v_{\text{Gas}} - v_{\text{Fl.}}$  als Null im überkritischen Fluid angenommen. Eine derartige Größe, deren Verschwinden bzw. spontanes Auftreten den Phasenübergang kündigt, wird Ordnungsparameter genannt.

Im Fall des Flüssigkeit-Gas-Übergang ist die Bedeutung des Ordnungsparameters in der hoch-Temperatur-Phase nur konventionell. In anderen Systemen ist der Ordnungsparameter sinnvoll in den beiden Phasen definiert, wie z.B. die Magnetisierung in magnetischen Substanzen auf den beiden Seiten des entsprechenden Ferromagnet-Paramagnet-Übergangs. In der Phase, wo der Phasenparameter normalerweise verschwindet, kann die Anwendung einer äußeren Quelle zur Entstehung eines nicht-verschwindenden Ordnungsparameters führen. Die kritischen Exponenten  $\alpha, \beta, \gamma$  werden in Abwesenheit einer solchen Quelle definiert. Dagegen beschreibt  $\delta$  das Verhalten des Ordnungsparameters in Abhängigkeit dessen Quelle längs der kritischen Isotherme.

Experimentelle Messungen sowie die theoretische Behandlung unterschiedlicher Modelle führen zur *Universalitätshypothese*, dass die kritischen Exponenten fast universell sind, d.h. hängen nur von der räumlichen Dimension des Systems, dessen Spindimensionalität, und der Reichweite der Wechselwirkungen im System ab [16].

### Literatur zum Kapitel V

- Callen, Thermodynamics and an introduction to Thermostatistics [12], Kap. 13.
- Fließbach, Statistische Physik [3] Teil VI.
- Greiner, Neise & Stöcker Thermodynamik und statistische Mechanik [4], Kap. 3.
- Huang, *Statistical Mechanics* [5], Kap. 2.1.
- Nolting, *Thermodynamik* [8] Kap. 4.
- Reif, Fundamentals of statistical and thermal physics [10], Kap. 8.5–8.6.

<sup>&</sup>lt;sup>(16)</sup>Zur Beschreibung des Verhaltens entlang der Binodale für  $T < T_c$  werden manchmal Koeffizienten  $\alpha', \gamma'$  eingeführt, die experimentell mit den für  $T > T_c$  definierten  $\alpha, \gamma$  übereinstimmen.

# **Zweiter Teil**

# Grundlagen der Statistischen Physik

# KAPITEL VI

# Probabilistische Beschreibung makroskopischer Systeme

VI.1 Vom Mikroskopischen zum Makroskopischen 71 VI.1.1 Größenordnungen und charakteristische Skalen 71 VI.1.2 Notwendigkeit einer probabilistischen Beschreibung 72 VI.1.3 "More is different" 72 VI.1.4 Thermodynamischer Limes 73 VI.2 Probabilistische Beschreibung klassischer Vielteilchensysteme 73 VI.2.1 Beschreibung klassischer Systeme und deren Zeitentwicklung 73 VI.2.2 Phasenraumdichte 74 VI.2.3 Zeitentwicklung 75 VI.2.4 Reduzierte Phasenraumdichten 77 VI.2.5 Variierende Teilchenzahl 78 VI.3 Probabilistische Beschreibung guantenmechanischer Systeme 78 VI.3.1 Zufall in quantenmechanischen Systemen 78 VI.3.2 Zeitentwicklung 80 VI.3.3 Reduzierte Dichteoperatoren 80 VI.4 Statistische Entropie 81

VI.4.1 Information und Wahrscheinlichkeiten 81

- VI.4.2 Statistische Entropie eines guantenmechanischen Systems 83
- VI.4.3 Statistische Entropie eines klassischen Systems 84

Das Ziel der Statistischen Physik besteht darin, die Eigenschaften von makroskopischen physikalischen Systemen ausgehend von mikroskopischen Modellen und Grundgesetzen der Dynamik herzuleiten. In diesem Kapitel wird zuerst argumentiert, dass eine solche Aufgabe eine Änderung der Betrachtungsweise sowie den Einsatz von Wahrscheinlichkeiten erfordert (Abschn. VI.1). Die Modalitäten dieser Einführung der Wahrscheinlichkeiten in die Modellierung werden in Abschn. VI.2 für klassische und in Abschn. VI.3 für quantenmechanische Modelle dargestellt. Schließlich befasst sich der Abschnitt VI.4 mit einem quantitativen Maß für die fehlenden Information, die durch die probabilistische Natur der Beschreibung bedingt wird.

## VI.1 Vom Mikroskopischen zum Makroskopischen

#### VI.1.1 Größenordnungen und charakteristische Skalen

Unter dem Begriff eines *makroskopischen Systems* versteht man im üblichen Fall ein System, dessen charakteristische Skalen dem Alltag des Menschen entsprechen, d.h. typische Längen von 1 mm - 1 m, typische Zeitdauern von 1 s, typische (kinetische) Energien von 1 J, usw.

Dagegen handelt es sich bei den *mikroskopischen Skalen*, bei denen die Gesetze der Dynamik von Punktteilchen gelten, eher um atomare Skalen. Beispielsweise ist der typische Abstand zwischen Atomen oder Molekülen (hiernach der Kürze halber kollektiv als "Teilchen" bezeichnet) in einem Festkörper bzw. in einem Gas von etwa  $10^{-10}$  bzw.  $10^{-8}$  m — somit besteht 1 cm<sup>3</sup> Festkörper bzw. Gas aus  $N \approx 10^{24}$  bzw.  $10^{19}$  Teilchen. Die typische mikroskopische Energieskala ist das Elektronenvolt (1 eV =  $1, 6 \cdot 10^{-19}$  J), und die typischen Zeitdauern sind von etwa  $10^{-15}$  s [=  $\hbar/(1 \text{ eV})$ ] bis  $10^{-9}$  s (typische Zeit zwischen Kollisionen eines Moleküls in einem Gas unter normalen Bedingungen).

#### Bemerkungen:

\* Für die oben diskutierte gewöhnliche Anwendung der Statistischen Physik ist die Wechselwirkung zwischen den mikroskopischen Teilchen meistens die elektromagnetische Wechselwirkung: zum einen sind die typischen Abstände zwischen Teilchen zu groß, damit die starke und schwache Wechselwirkungen eine Rolle spielen. Zum anderen sind die Massen so klein, dass die Gravitationskraft vernachlässigbar gegen elektromagnetische Kräfte ist.

\* Die Methoden der Statistischen Physik werden auch in anderen Zusammenhängen benutzt, wobei die Teilchenzahl ziemlich kleiner sein kann, als im "üblichen" Fall. Beispielsweise wird das Modell des Fermi<sup>(ae)</sup>-Gases (Kap. XI.3) manchmal benutzt, um die Verteilung der etwa 10<sup>2</sup> Elektronen bzw. Nukleonen in der Hülle schwerer Atomen bzw. in Atomkernen zu beschreiben. Die  $10^3-10^4$  Teilchen emittiert in hochenergetischen Schwerionenkollisionen werden auch als Teile eines statistischen Systems betrachtet.

#### VI.1.2 Notwendigkeit einer probabilistischen Beschreibung

Das typische makroskopische System besteht also aus einer großen Anzahl von Teilchen, die mikroskopischen Gesetzen genügen. Man könnte hoffen, die Dynamik eines solchen Systems — von z.B. etwa  $10^{23}$  Teilchen — mithilfe sehr aufwändiger jedoch noch machbarer Computersimulationen zu bestimmen. Um die jeweiligen Orte und Impulse, kodiert als reellen Zahlen in einfacher Genauigkeit (4 Byte), zu einem Zeitpunkt  $t_0$  von so vielen Teilchen nur zu speichern, werden schon  $10^{12}$  1 TB-Festplatten benutzt! Dazu sollten noch die Bewegungsgleichungen gelöst werden...

Darüber hinaus zeichnen sich die Gleichungen der Dynamik des Systems durch ihre sensitive Abhängigkeit von den Anfangswerten, wenn die Teilchenzahl groß wird. So können zwei Trajektorien im Phasenraum entsprechend Anfangswerten, die um einen infinitesimal kleinen Abstand  $\epsilon$  voneinander abweichen, nach einer Zeit t um  $\epsilon e^{\lambda t}$  mit  $\lambda > 0$  entfernt voneinander werden, d.h. die Entfernung nimmt exponentiell zu: das System ist *chaotisch*, und Vorhersagen bezüglich individueller Teilchen werden rasch unmöglich.

Deshalb muss man auf eine rein mikroskopische Beschreibung verzichten und eine neue Herangehensweise einsetzen. Statt den genauen mikroskopischen Zustand des Systems zu einem Zeitpunkt ausführlich zu beschreiben, sollte man eher nach der Wahrscheinlichkeit suchen, dass das System in einem gegebenen mikroskopischen Zustand sei. Demnach sollen makroskopische Größen verwandt werden, um das System zu charakterisieren.

Eine solche Observable entsteht aus einer Summe über viele Teilchen von mikroskopischen Größen und wird sehr oft als der Erwartungswert der Summe definiert. Dann ist laut dem zentralem Grenzwertsatz (Abschn. F.5) die Abweichung um den Erwartungswert von relativer Ordnung  $1/\sqrt{N}$ , d.h. sehr gering für  $N \gtrsim 10^{20}$ . Die makroskopische Observable ist somit mit einer sehr hohen Genauigkeit bekannt.

#### VI.1.3 "More is different"

In seinem Artikel von 1972 betonte Philip W. Anderson<sup>(af)</sup> [17], dass es physikalische Phänomene gibt, die nur auftreten, wenn die Anzahl von Teilchen groß wird, und deren Entstehung sich nicht einfach von den mikroskopischen Gesetzen herleiten lässt. In diesem Sinne ist eine makroskopische Beschreibung nicht nur nötig, sondern auch hilfreich.

<sup>&</sup>lt;sup>(ae)</sup>E. Fermi, 1901–1954 <sup>(af)</sup>P. W. Anderson, 1923–2020

Das Paradebeispiel eines *kollektiven Phänomens* in der Physik ist der Phasenübergang: wenn die Temperatur einen kritischen Wert überschreitet, wird ein Festkörper plötzlich zu einer Flüssigkeit, oder eine Flüssigkeit zu einem Gas, oder ein ferromagnetisches Material zu einem paramagnetischen, obwohl die mikroskopischen Wechselwirkungen zwischen Atomen oder Molekülen unverändert geblieben sind.

#### VI.1.4 Thermodynamischer Limes

Seien  $\mathcal{V}$  bzw. N das Volumen bzw. die Teilchenzahl für ein makroskopisches System. Um Phasenübergänge genau zu beschreiben, ist es notwendig, den sog. *thermodynamischen Limes*, entsprechend den Grenzwerten  $\mathcal{V} \to \infty$ ,  $N \to \infty$  bei konstanter Teilchendichte  $n = N/\mathcal{V}$ , zu untersuchen. In diesem Limes werden Oberflächeneffekte verhältnismäßig vernachlässigbar.

Dieser Limes kann manchmal nicht existieren, insbesondere wenn die Teilchen über ein anziehendes Potential miteinander wechselwirken, wie z.B. das Gravitationspotential. Dann verklumpen die Teilchen, statt den ganzen zu Verfügung stehenden Raum gleichförmig zu besetzen.

Die messbaren Größen, mit denen der Zustand eines makroskopischen Systems charakterisiert wird, lassen sich in zwei Klassen einteilen. Eine *extensive Größe* ist eine Zustandsgröße beschrieben durch eine Observable O, deren Erwartungswert im Grenzfall  $\mathcal{V} \to \infty$  so divergiert, dass  $\langle O \rangle / \mathcal{V}$  endlich bleibt. Beispiele sind die (innere) Energie des Systems, die Teilchenzahl, das Volumen(!), usw. Jeder solchen extensiven Größe kann man eine entsprechende Dichte zuordnen: Energiedichte, Teilchendichte...

Als *intensive (Zustands-)Variablen* bezeichnet man Größen, die auch im thermodynamischen Limes endlich bleiben. Beispielsweise sind die Erwartungswerte von Dichten intensiver Variablen, sowie Größen wie die Temperatur, der Druck oder das chemische Potential.

# VI.2 Probabilistische Beschreibung klassischer Vielteilchensysteme

Im vorigen Abschnitt wurde argumentiert, dass die Beschreibung von makroskopischen physikalischen Systemen aus vielen Freiheitsgrade mit Hilfe von Wahrscheinlichkeiten erfolgen soll. Wie lassen sich diese Wahrscheinlichkeiten in die existierenden mikroskopischen Formalismen der klassischen oder Quantenmechanik einführen? Dieser Abschnitt und der nächste werden dieser Aufgabe gewidmet. Die Frage nach der Wahl der Wahrscheinlichkeitsverteilung wird aber nur im nächsten Kapitel beantwortet.

Nach einer Wiederholung (§ VI.2.1) zu den Grundlagen des Hamilton<sup>(ag)</sup>-Formalismus für genau bekannte klassische mechanische Systeme wird der Begriff der Wahrscheinlichkeitsdichte über den Phasenraum eingeführt, um die ungenaue Kenntnis des mikroskopischen Zustands eines solchen Systems mit einer festen Anzahl von Freiheitsgraden zu berücksichtigen (§ VI.2.2). In § VI.2.3 werden dann die Gleichungen für die Zeitentwicklung von dieser Wahrscheinlichkeitsdichte und von Observablen hergeleitet. In § VI.2.4 wird der Begriff der reduzierten Phasenraumdichte eingeführt, der sich für die Beschreibung von Observablen eignet, die nur von wenigen Freiheitsgraden abhängen. Schließlich wird die Verallgemeinerung auf Systeme mit variierender Teilchenzahl diskutiert (§ VI.2.5).

#### VI.2.1 Beschreibung klassischer Systeme und deren Zeitentwicklung

#### VI.2.1 a Zustand eines klassischen Vielteilchensystems

Sei ein isoliertes System aus N punktförmigen Teilchen im dreidimensionalen euklidischen Raum. Der Zustand des Systems zu einem Zeitpunkt t ist vollkommen durch die Angabe der 3N Ortskoordinaten  $q^1, \ldots, q^{3N}$  und der zugehörigen konjugierten Impulse  $p_1, \ldots, p_{3N}$  der Teilchen charakterisiert. Zusammen bilden diese Positionen und Impulse einen Punkt in einem 6*N*-dimensionalen Raum, dem *Phasenraum* oder manchmal  $\Gamma$ -*Raum* des Systems.<sup>(17)</sup> Umgekehrt entspricht jeder Punkt dieses Phasenraums einem möglichen *mikroskopischen Zustand* (auch *Mikrozustand* genannt) des Systems.

Für ein solches System wird eine messbare Größe oder (klassische) Observable als eine Funktion  $O_N(\{q^a\}, \{p_a\})$  der 6N Phasenraumvariablen definiert. Dabei werden wir im Folgenden nur Observablen ohne explizite Zeitabhängigkeit betrachten.

#### Bemerkungen:

\* Eine bessere Notation für den N-Teilchen-Phasenraum wäre  $\Gamma_{6N}$  mit der Spezifizierung der Dimension des Raums. Die Bezeichnung  $\Gamma$ -Raum ist aber üblich und wird daher im Folgenden benutzt.

\* Wenn die Teilchen nicht punktförmig sind, sondern besitzen interne Freiheitsgrade, die sich klassisch beschreiben lassen, kann der Formalismus unter Berücksichtigung dieser zusätzlichen Freiheitsgrade verallgemeinert werden. Die  $\{q^a\}$  und  $\{p_a\}$  sind dann verallgemeinerte Koordinaten und Impulse.

#### VI.2.1 b Zeitentwicklung des Systems

Die Zeitentwicklung des Systems wird durch die Bahnkurve  $(\{\mathfrak{q}^a(t)\}, \{\mathfrak{p}_a(t)\})$  des repräsentativen Punkts im  $\Gamma$ -Raum dargestellt, die eine Reihenfolge von Mikrozuständen beschreibt. Die "Geschwindigkeit"tangential zu dieser Bahnkurve ist der 6*N*-dimensionale Vector  $\boldsymbol{u}$ , dessen 6*N* Komponenten die Zeitableitungen  $\{\dot{\mathfrak{q}}^a(t)\}, \{\dot{\mathfrak{p}}_a(t)\}$  sind.

Die Dynamik des Systems — bzw. des repräsentativen Punkts im  $\Gamma$ -Raum — wird vollständig durch eine zeitunabhängige Hamilton-Funktion  $H_N(\{q^a\}, \{p_a\})$  bestimmt. Genauer genügt die Bahnkurve  $(\{\mathfrak{q}^a(t)\}, \{\mathfrak{p}_a(t)\})$  den Hamilton-Gleichungen

$$\dot{\mathfrak{g}}^{a}(t) \equiv \frac{\mathrm{d}\mathfrak{g}^{a}(t)}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial H_{N}}{\partial p_{a}} = \{q^{a}, H_{N}\},$$

$$\dot{\mathfrak{p}}_{a}(t) \equiv \frac{\mathrm{d}\mathfrak{p}_{\mathfrak{a}}(t)}{\mathrm{d}t} = -\frac{\partial H_{N}}{\partial q^{a}} = \{p_{a}, H_{N}\}, \qquad a = 1, \dots, 3N,$$
(VI.1)

wobei die partiellen Ableitungen der Hamilton-Function, und dementsprechend die Poisson<sup>(ah)</sup>-Klammer, im Punkt ( $\{q^a = \mathfrak{q}^a(t)\}, \{p_a = \mathfrak{p}_a(t)\}$ ) berechnet werden muss, entsprechend der Position des Systems im  $\Gamma$ -Raum zur Zeit t. Die Poisson-Klammer zweier Funktionen f und g über den Phaseraum ist selbst eine Funktion über  $\Gamma$  definiert durch<sup>(18)</sup>

$$\{f,g\} \equiv \sum_{a=1}^{3N} \left( \frac{\partial f}{\partial q^a} \frac{\partial g}{\partial p_a} - \frac{\partial f}{\partial p_a} \frac{\partial g}{\partial q^a} \right), \tag{VI.2}$$

wobei die Argumente der Poisson-Klammer und der Ableitungen der Kürze halber nicht geschrieben wurden.

Wichtig ist, dass die Hamilton-Bewegungsgleichungen vollkommen deterministisch sind: bei Angabe einer Anfangsbedingung ( $\{q^a(t_0)\}, \{p_a(t_0)\}$ ) zu einer Zeit  $t_0$  — egal ob in der Zukunft oder der Vergangenheit von t — ist der Mikrozustand zu jeder Zeit t eindeutig durch Gl. (VI.1) bestimmt.

Dementsprechend geht nur eine Bahnkurve durch jeden einzigen Punkt des  $\Gamma$ -Raums, so dass die Notation  $u(\{q^a\}, \{p_a\})$  eindeutig ist.

#### VI.2.2 Phasenraumdichte

Im Fall eines realen Vielteilchensystems ist der mikroskopische Zustand nicht genau bekannt. Somit führt man eine Wahrscheinlichkeitsdichte  $\rho_N(t, \{q^a\}, \{p_a\})$  auf dem Phasenraum  $\Gamma$  ("Phasen-

<sup>&</sup>lt;sup>(17)</sup>Genauer sind Phasenräume Mannigfaltigkeiten.

<sup>&</sup>lt;sup>(18)</sup>Die Vorzeichen-Konvention bei Poisson-Klammern ist nicht universell... Hier wird die gleiche Konvention wie bei Goldstein [18] oder Arnold [19] gewählt, während Landau & Lifschitz [20] die umgekehrte Konvention benutzen.

<sup>&</sup>lt;sup>(ah)</sup>S. Poisson, 1781–1840

raumwahrscheinlichkeitsdichte") ein, die wie üblich<sup>(19)</sup> nicht-negativ und normiert ist:

$$\rho_N(t, \{q^a\}, \{p_a\}) \ge 0 \quad \forall t, q^a, p_a \quad \text{und} \quad \int \rho_N(\{q^a\}, \{p_a\}) \,\mathrm{d}^{6N} \mathcal{V} = 1 \quad \forall t, \tag{VI.3}$$

wobei  $\rho_N(t, \{q^a\}, \{p_a\}) d^{6N} \mathcal{V}$  die Wahrscheinlichkeit ist, dass sich der Mikrozustand zur Zeit t in einem infinitesimalen Volumenelement  $d^{6N} \mathcal{V}$  des Phasenraums um den Punkt  $(\{q^a\}, \{p_a\})$  befindet. Hier soll dieses Volumenelement ein uniformes Maß auf dem Phasenraum bilden, d.h.

$$\mathrm{d}^{6N}\mathcal{V} = C_N \prod_{i=1}^{3N} \mathrm{d}q^a \,\mathrm{d}p_a,\tag{VI.4}$$

mit einer Normierungskonstante  $C_N$ .

Der Wert dieser Konstante  $C_N$  wird üblicher durch die Bedingung festgelegt, dass die klassische Mechanik als Grenzfall der Quantenmechanik erhalten werden soll. Dann treten Betrachtungen auf, die kein klassisches Pendant haben, insbesondere bezüglich der Unterscheidbarkeit der Teilchen. Für ein System von N ununterscheidbaren Teilchen wird das infinitesimale Phasenraumvolumenelement normiert gemäß

$$\mathrm{d}^{6N}\mathcal{V} = \frac{1}{N!} \prod_{i=1}^{3N} \frac{\mathrm{d}q_i \,\mathrm{d}p_i}{2\pi\hbar},\tag{VI.5}$$

mit dem reduzierten Planck-Wirkungsquantum  $\hbar$ . Somit ist  $d^{6N}\mathcal{V}$  dimensionslos.

**Bemerkung:** Wenn die Teilchen unterscheidbar sind — beispielsweise, weil jedes davon in der Nähe eines unterschiedlichen festen (Gitter)Punkts lokalisiert bleibt —, soll der Faktor 1/N! nicht berücksichtigt werden.

Mit der Einführung der Phasenraumdichte  $\rho_N$  wird die Position des Systems im  $\Gamma$ -Raum zur Zeit t zu einer Zufallsvariable. Dies gilt auch für den Wert einer Observable  $O_N(\{q^a\}, \{p_a\})$ , deren Momente durch die üblichen Formeln gegeben sind. Beispielsweise lauten der Erwartungswert

$$\langle O_N(t) \rangle = \int O_N(\{q^a\}, \{p_a\}) \,\rho_N(t, \{q^a\}, \{p_a\}) \,\mathrm{d}^{6N} \mathcal{V}$$
 (VI.6a)

und die Varianz

$$\sigma_{O_N}^2(t) = \left\langle O_N(t)^2 \right\rangle - \left\langle O_N(t) \right\rangle^2.$$
(VI.6b)

#### Bemerkungen:

\* Auch wenn die Observable keine explizite Zeitabhängigkeit aufweist, können deren Momente zeitabhängig werden.

\* Der Einsatz von Wahrscheinlichkeiten in der Beschreibung eines makroskopischen physikalischen Systems basiert tatsächlich auf einer Interpretation, die auf Gibbs zurückgeht. Dabei stellt  $\langle O_N \rangle$  (oder das quantenmechanische Pendant  $\langle \hat{O} \rangle$ ) einen Schar- oder *Ensemblemittelwert* dar. Im zugrundeliegenden Bild betrachtet man ein *Ensemble* von aus makroskopischer Sicht gleich präparierten Systemen. Dann stellt die Wahrscheinlichkeit  $\rho(\{q^a\}, \{p_a\}) d^{6N} \mathcal{V}$  den relativen Anteil der Systeme dar, deren Mikrozustand sich im Volumenelement  $d^{6N} \mathcal{V}$  um den Phasenraumpunkt  $\{q^a\}, \{p_a\}$  befindet.

#### VI.2.3 Zeitentwicklung

Streng genommen ist der Inhalt dieses Paragraphen im Rest des Skripts nie wieder genutzt, denn die folgenden Kapitel nur Systeme im thermodynamischen Gleichgewicht behandeln, bei denen die Phasenraumverteilung und die Observablen stationär ist. Ein Interesse des Paragraphen besteht aber darin, die Parallele zwischen der klassischen und der in § VI.3.2 dargelegten Beschreibung zu betonen.

 $<sup>^{(19)}</sup>$ Im Anhang F sind einige Begriffe und Ergebnisse über Zufallsvariablen zusammengefasst.

#### VI.2.3 a Zeitentwicklung der Phasenraumdichte

Sei  $\mathcal{V}$  ein festes Volumen im Phasenraum  $\Gamma$ , und  $\mathcal{N}(t)$  die Anzahl der Teilchen innerhalb dieses Volumens zur Zeit t. Die Änderungsrate dieser Anzahl lässt sich auf zwei verschiedenen Weisen berechnen.

Einerseits lässt sich die Anzahl von Teilchen mit Hilfe der Phasenraumdichte schreiben:

$$\mathcal{N}(t) = N \int_{\mathcal{V}} \rho_N(t, \{q^a\}, \{p_a\}) \,\mathrm{d}^{6N} \mathcal{V}.$$
(VI.7)

Dann ändert sich  $\mathcal{N}(t)$ , weil sich die Phasenraumdichte mit der Zeit ändert:

$$\frac{\mathrm{d}\mathcal{N}(t)}{\mathrm{d}t} = N \int_{\mathcal{V}} \frac{\partial \rho_N(t, \{q^a\}, \{p_a\})}{\partial t} \,\mathrm{d}^{6N}\mathcal{V}.$$
 (VI.8)

Andererseits ändert sich  $\mathcal{N}(t)$  wegen des Stroms von Teilchen durch die Oberfläche  $\partial \mathcal{V}$  des Volumens  $\mathcal{V}$ . Sei  $\mathbf{e}_n(\{q^a\}, \{p_a\})$  der nach außen gerichtete (6*N*-dimensionale) Einheitsvektor senkrecht auf  $\partial \mathcal{V}$  in einem Punkt  $\{q^a\}, \{p_a\}$  der Oberfläche. Mit dem schon früher eingeführten Geschwindigkeitsvektor  $\boldsymbol{u}(\{q^a\}, \{p_a\})$  tangential zur Bahnkurve durch den Punkt  $(\{q^a\}, \{p_a\})$  gilt

$$\frac{\mathrm{d}\mathcal{N}(t)}{\mathrm{d}t} = -N \int_{\partial \mathcal{V}} \rho_N(t, \{q^a\}, \{p_a\}) \, \boldsymbol{u}(\{q^a\}, \{p_a\}) \cdot \mathbf{e}_n(\{q^a\}, \{p_a\}) \, \mathrm{d}^{6N-1} \mathcal{S}.$$

Dank der 6*N*-dimensionalen Version des Gaußschen<sup>(ai)</sup> Integralsatzes transformiert sich das Oberflächenintegral über  $\partial \mathcal{V}$  in ein Volumenintegral über  $\mathcal{V}$ :

$$\frac{\mathrm{d}\mathcal{N}(t)}{\mathrm{d}t} = -N \int_{\mathcal{V}} \boldsymbol{\nabla} \cdot \left[ \rho_N(t, \{q^a\}, \{p_a\}) \, \boldsymbol{u}(\{q^a\}, \{p_a\}) \right] \mathrm{d}^{6N} \mathcal{V},\tag{VI.9}$$

wobei  $\nabla$  den 6*N*-dimensionalen Gradienten im  $\Gamma$ -Raum bezeichnet.

Setzt man die rechten Glieder der Gl. (VI.8) und (VI.9) gleich, so kommt:

$$N \int_{\mathcal{V}} \frac{\partial \rho_N(t, \{q^a\}, \{p_a\})}{\partial t} \, \mathrm{d}^{6N} \mathcal{V} = -N \int_{\mathcal{V}} \boldsymbol{\nabla} \cdot \left[ \rho_N(t, \{q^a\}, \{p_a\}) \, \boldsymbol{u}(\{q^a\}, \{p_a\}) \right] \mathrm{d}^{6N} \mathcal{V}.$$

Da diese Gleichung für ein beliebiges Phasenraumvolumen  $\mathcal{V}$  gilt, müssen die Integranden gleich sein. Somit erhält man die lokale Erhaltungsgleichung im  $\Gamma$ -Raum (der Kürze halber werden die Argumente der Funktion ab jetzt nicht mehr geschrieben)

$$\frac{\partial \rho_N}{\partial t} + \boldsymbol{\nabla} \cdot \left( \rho_N \boldsymbol{u} \right) = 0.$$
 (VI.10a)

Unter Verwendung der Koordinaten des Gradienten und der Geschwindigkeit u lautet die Divergenz

$$\boldsymbol{\nabla} \cdot \left( \rho_N \boldsymbol{u} \right) = \sum_{a=1}^{3N} \frac{\partial}{\partial q^a} \left( \rho_N \dot{\boldsymbol{\mathfrak{q}}}^a \right) + \sum_{a=1}^{3N} \frac{\partial}{\partial p_a} \left( \rho_N \dot{\boldsymbol{\mathfrak{p}}}_a \right)$$
$$= \sum_{a=1}^{3N} \left( \frac{\partial \rho_N}{\partial q^a} \, \dot{\boldsymbol{\mathfrak{q}}}^a + \frac{\partial \rho_N}{\partial p_a} \, \dot{\boldsymbol{\mathfrak{p}}}_a \right) + \sum_{a=1}^{3N} \left( \frac{\partial \dot{\boldsymbol{\mathfrak{q}}}^a}{\partial q^a} + \frac{\partial \dot{\boldsymbol{\mathfrak{p}}}_a}{\partial p_a} \right) \rho_N.$$

Mit den Hamilton-Gleichungen (VI.1) ergibt sich die  $Liouville^{(aj)}$ - $Gleichung^{(20)}$ 

$$\frac{\partial \rho_N}{\partial t} + \sum_{a=1}^{3N} \left( \frac{\partial \rho_N}{\partial q^a} \frac{\partial H_N}{\partial p_a} - \frac{\partial \rho_N}{\partial p_a} \frac{\partial H_N}{\partial q^a} \right) = \frac{\partial \rho_N}{\partial t} + \left\{ \rho_N, H_N \right\} = 0.$$
(VI.10b)

$$\frac{\partial \dot{\mathbf{q}}^a}{\partial q^a} = \frac{\partial}{\partial q^a} \frac{\partial H_N}{\partial p_a} = \frac{\partial}{\partial p_a} \frac{\partial H_N}{\partial q^a} = -\frac{\partial \dot{\mathbf{p}}_a}{\partial p_a}$$

gilt.

<sup>(ai)</sup>C. F. Gauss, 1777–1855 <sup>(aj)</sup>J. LIOUVILLE, 1809–1882

 $<sup>^{(20)}</sup>$ Hier wird angenommen, dass die Hamilton-Function  $H_N$  genug differenzierbar ist — und zwar, dass die zweifachen partiellen Ableitungen kontinuierlich sind —, damit die Identität

**Bemerkung:** Wenn die Phasenraumdichte  $\rho_N$  eine Funktion von der Hamilton-Funktion  $H_N$  alleine ist, so dass die Poisson-Klammer  $\{\rho_N, H_N\} = 0$ , ist  $\rho_N$  laut der Liouville-Gleichung (VI.10b) zeitunabhängig. Dies wird insbesondere der Fall sein, wenn sich das System im thermodynamischen Gleichgewicht befindet.

#### VI.2.3 b Zeitentwicklung von makroskopischen Observablen

Wie früher erwähnt wurde, können die Werte einer klassischen Observable eines dynamischen Systems mit Bahnkurve ( $\{\mathfrak{q}^a(t)\}, \{\mathfrak{p}_a(t)\}$ ) im  $\Gamma$ -Raum im Allgemeinen zeitabhängig sein, auch wenn die Observable selbst als eine zeitunabhängige Funktion definiert wurde. Kurz kann man schreiben

$$O_N(t) \equiv O_N(\{\mathfrak{q}^a(t)\}, \{\mathfrak{p}_a(t)\}). \tag{VI.11}$$

Die Ableitung dieser Funktion nach der Zeit gibt mithilfe der Kettenregel

$$\frac{\mathrm{d}O_N(t)}{\mathrm{d}t} = \sum_{a=1}^{3N} \left[ \frac{\partial O_N}{\partial q^a} \, \dot{\mathfrak{g}}^a(t) + \frac{\partial O_N}{\partial p_a} \, \dot{\mathfrak{p}}_a(t) \right],$$

wobei die partiellen Ableitungen nach den Phasenraumkoordinaten im Punkt  $({\mathfrak{q}}^a(t)), {\mathfrak{p}}_a(t))$  der Bahnkurve ausgewertet werden. Unter Berücksichtigung der Hamilton-Gleichungen (VI.1) ergibt sich dann

$$\frac{\mathrm{d}O_N}{\mathrm{d}t} = \sum_{a=1}^{3N} \left( \frac{\partial O_N}{\partial q^a} \frac{\partial H_N}{\partial p_a} - \frac{\partial O_N}{\partial p_a} \frac{\partial H_N}{\partial q^a} \right) = \left\{ O_N, H_N \right\}$$
(VI.12)

mit der Poisson-Klammer (VI.2).

#### Bemerkungen:

\* Diese Gleichung sieht zwar ähnlich der Liouville-Gleichung (VI.10b) aus, sie sind aber wegen der Antisymmetrie der Poisson-Klammer unterschiedlich.

\* Falls die Observable  $O_N$  explizit zeitabhängig ist, kommt noch ihre partiellen Ableitung nach der Zeit auf der rechten Seite der Gleichung (VI.12).

#### VI.2.4 Reduzierte Phasenraumdichten

In diesem Paragraphen werden die Positionen bzw. Impulse der N Teilchen mit  $\vec{r}_i$  bzw.  $\vec{p}_i$ für i = 1, ..., N bezeichnet. Dementsprechend wird das Argument einer Phasenraumfunktion als  $\vec{r}_1, \vec{p}_1, ..., \vec{r}_N, \vec{p}_N$  statt  $\{q^a\}, \{p_a\}$  geschrieben.

Viele makroskopische Observablen entsprechen mikroskopischen Größen, die nur von wenigen oft nur 1 oder 2 — Teilchen (oder allgemeiner Freiheitsgraden) abhängen. Beispielsweise ist die Temperatur eines Systems ein Maß für die kinetische Energie der Teilchen des Systems, wobei diese kinetische Energie eine Einteilchen-Observable ist. Für eine solche Ein- bzw. Zweiteilchen-Observable spielen die Werte der Orte und Impulse von den N - 1 bzw. N - 2 anderen Teilchen keine Rolle und können ausintegriert werden.

Somit lohnt es sich, *reduzierte Phasenraumdichten* zu definieren, mit denen die makroskopischen Observablen durch Integration über nur die relevanten Freiheitsgrade erhalten werden können. Zum Beispiel führt man die *reduzierte Einteilchen-Phasenraumdichte* 

$$f_1(t, \vec{r}, \vec{p}) \equiv \alpha_{N,1} \int \rho_N(t, \vec{r}, \vec{p}, \vec{r}_2, \vec{p}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_N) \,\mathrm{d}^{6(N-1)} \,\mathcal{V}$$
(VI.13a)

ein, wobei  $d^{6(N-1)} \mathcal{V}$  das infinitesimale Volumenelement im (Teilphasen-)Raum der Variablen  $\vec{r}_2, \vec{p}_2, \ldots, \vec{r}_N, \vec{p}_N$  ist. Ähnlich definiert man die *reduzierte Zweiteilchen-Dichte* 

$$f_2(t, \vec{r}, \vec{p}, \vec{r}', \vec{p}') \equiv \alpha_{N,2} \int \rho_N(t, \vec{r}, \vec{p}, \vec{r}', \vec{p}', \vec{r}_3, \vec{p}_3, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_N) \,\mathrm{d}^{6(N-2)} \mathcal{V}.$$
(VI.13b)

Allgemeiner erhält man die reduzierte *n*-Teilchen-Dichte  $f_n$  aus der *N*-Teilchen-Phasenraumdichte  $\rho_N$ , indem die Positionen und Impulse von N - n Teilchen ausintegriert werden.

In Gl. (VI.13) wurden Normierungskonstanten  $\alpha_{N,1}$ ,  $\alpha_{N,2}$  eingeführt, damit die Normierungsbedingungen der reduzierten Ein- und Zweiteilchendichten jeweils

$$\int f_1(t,\vec{r},\vec{p}) \,\mathrm{d}^3\vec{r} \,\mathrm{d}^3\vec{p} = N \tag{VI.14a}$$

$$\int f_2(t, \vec{r}, \vec{p}, \vec{r}', \vec{p}') \,\mathrm{d}^3 \vec{r} \,\mathrm{d}^3 \vec{p} \,\mathrm{d}^3 \vec{r}' \,\mathrm{d}^3 \vec{p}' = N(N-1) \tag{VI.14b}$$

zu jeder Zeit t lauten. Gleichung (VI.14a) zeigt, dass die reduzierte Einteilchen-Phasenraumdichte als Teilchendichte im Einteilchen-Phasenraum interpretiert werden kann. Dann ist die übliche Teilchendichte im Ortsraum

$$n(t,\vec{r}) \equiv \int f_1(t,\vec{r},\vec{p}) \,\mathrm{d}^3\vec{p}.$$
 (VI.15)

Der Erwartungswert einer Einteilchen-Observable  $O_1(\vec{r}, \vec{p})$  lässt sich dann einfach als

$$\langle O_1(t) \rangle = \int O_1(\vec{r}, \vec{p}) f_1(t, \vec{r}, \vec{p}) d^3 \vec{p}$$
 (VI.16)

ausdrücken, und ähnlich für Zweiteilchen-Observablen.

**Bemerkung:** Bis auf der Normierung [N!/(N - n)! statt 1] handelt es sich bei den reduzierten Phasenraumdichten um Marginalverteilungen (vgl. Anhang F.4.1).

#### VI.2.5 Variierende Teilchenzahl

Bisher wurde die Teilchenzahl N als bekannt angenommen. Oft is es aber nicht der Fall, und N muss auch als eine Zufallsvariable betrachtet werden.

Der Formalismus lässt sich aber einfach verallgemeinern. Der neue Phasenraum ist die Vereinigung der individuellen N-Teilchen-Phasenräume. Dann besteht die Wahrscheinlichkeitsdichte  $\rho$  auf diesem Phasenraum aus den Dichten  $\tilde{\rho}_N$ , jedoch so umnormiert, dass

$$\int \tilde{\rho}_N(\{q^a\},\{p_a\}) \,\mathrm{d}^{6N}\mathcal{V}$$

jetzt gleich der Wahrscheinlichkeit sei, dass es im System genau N Teilchen gibt.

Eine Observable O wird ebenfalls als eine Menge von Funktionen  $O_N$  auf jedem N-Teilchen-Phasenraum definiert, und ihr Erwartungswert lautet im System

$$\langle O \rangle = \sum_{N} \int O_N(\{q^a\}, \{p_a\}) \, \tilde{\rho}_N(\{q^a\}, \{p_a\}) \, \mathrm{d}^{6N} \mathcal{V}$$

# VI.3 Probabilistische Beschreibung quantenmechanischer Systeme

In diesem Abschnitt werden zuerst in § VI.3.1 die Grundlagen des Dichteoperator-basierten Formalismus für die Beschreibung von quantenmechanischen Systemen kurz dargelegt. Dann wird die Zeitentwicklung vom Dichteoperator und von den Erwartungswerten von Observablen in § VI.3.2 diskutiert.

#### VI.3.1 Zufall in quantenmechanischen Systemen

Ein quantenmechanisches System ist in einem genau bestimmten mikroskopischen Zustand, also in einem *Mikrozustand*, wenn es in einem *reinem Zustand* ist, beschrieben durch einen (normierten) Zustandsvektor  $|\Psi\rangle$  eines Hilbert<sup>(ak)</sup>-Raums  $\mathcal{H}$ . Experimentell kann dieser Zustand festgelegt

 $<sup>^{(</sup>ak)}$ D. Hilbert, 1862–1943

werden, indem Messungen entsprechend den Operatoren eines vollständigen Satzes kommutierender Observablen durchgeführt werden.

Sei f die Dimension des Hilbert-Raums  $\mathcal{H}$ , der also als endlich-dimensional angenommen wird, und  $\{|\phi_j\rangle\}_{j=1,\dots,f}$  eine orthonormierte Basis von  $\mathcal{H}$ .

#### VI.3.1 a Zufall in reinen Zuständen

Im Gegensatz zur Situation in der klassischen Mechanik kann eine Messung an einem quantenmechanischen System in einem reinen Zustand  $|\Psi\rangle$  ein zufälliges Ergebnis geben, sofern  $|\Psi\rangle$  kein Eigenzustand der Observable  $\hat{O}$  ist, die mit der gemessenen Größe assoziiert ist. Allgemein ist der Erwartungswert der Observable durch das "Matrixelement"

$$\langle \hat{\mathbf{O}} \rangle = \langle \Psi | \hat{\mathbf{O}} | \Psi \rangle$$
 (VI.17)

gegeben.

#### VI.3.1 b Zufall in Zustandsgemischen

In realistischen Fällen kann der Mikrozustand  $|\Psi\rangle$  nicht exakt bekannt sein, und man soll eher mehrere normierten (aber nicht unbedingt orthogonalen) mögliche Zustände  $|\Psi_1\rangle, \ldots, |\Psi_m\rangle, \ldots$  mit den jeweiligen Auftretenswahrscheinlichkeiten  $p_1, \ldots, p_m, \ldots$  in Betracht ziehen, wobei

$$p_m \ge 0 \quad \forall m \quad \text{und} \quad \sum_m p_m = 1.$$

Dann spricht man von einer statistischen Mischung von Zuständen oder von einem Zustandsgemisch.

**Bemerkung:** Eine statistische Mischung von Zuständen unterscheidet sich von einer Linearkombination von Zuständen. Im letzteren Fall befindet sich das System noch in einem reinen Zustand, entsprechend einem einzigen Vektor des Hilbert-Raums.

Der Erwartungswert einer Observable in einem Zustandsgemisch ergibt sich dann durch die gewichtete Summe der Erwartungswerte in jedem reinen Zustand:

$$\langle \hat{\mathbf{O}} \rangle = \sum_{m} p_m \langle \Psi_m | \hat{\mathbf{O}} | \Psi_m \rangle.$$
 (VI.18a)

Um solche Erwartungswerte günstig auszudrücken, führt man den *Dichteoperator* (auch *statistischer Operator* oder *Dichtematrix* genannt) [21, Kap. 3.10]

$$\hat{\rho} = \sum_{m} p_m |\Psi_m\rangle \langle \Psi_m|. \tag{VI.18b}$$

Dann gilt tatsächlich

$$\langle \hat{O} \rangle = \text{Tr}(\hat{\rho}\,\hat{O}),$$
 (VI.18c)

wobei Tr die Spur bezeichnet.

Mithilfe von den Matrixelementen  $\rho_{ij}$  bzw.  $O_{ij}$  von  $\hat{\rho}$  bzw.  $\hat{O}$  in der Basis  $\{|\phi_j\rangle\}$  und von zwei Zerlegungen der Identität ergibt sich

$$\langle \hat{\mathbf{O}} \rangle = \sum_{i,j} \sum_{m} p_m \langle \Psi_m | \phi_i \rangle \langle \phi_i | \hat{\mathbf{O}} | \phi_j \rangle \langle \phi_j | \Psi_m \rangle = \sum_{i,j} \rho_{ij} O_{ji} = \operatorname{Tr}(\hat{\mathbf{\rho}} \, \hat{\mathbf{O}}). \quad \Box$$

**Bemerkung:** Die Wahrscheinlichkeiten  $p_1, \ldots, p_m, \ldots$  sind offensichtlich die Eigenwerte des assoziierten Dichteoperators  $\hat{\rho}$ .

Der Dichteoperator enthält die ganze Information über das System. Seien  $\rho_{ij}$  dessen Matrixelemente in einer beliebigen Basis { $|\phi_j\rangle$ }. Dann stellt jedes Diagonalelement  $\rho_{ii}$  die Wahrscheinlichkeit dar, dass sich das System im Zustand  $|\phi_i\rangle$  befindet:  $\rho_{ii}$  wird Population des Zustands  $|\phi_i\rangle$  genannt. Wiederum heißen die Nichtdiagonalelemente  $\rho_{ij}$  mit  $i \neq j$  Kohärenzen: sie stellen eine rein quantenmechanische Korrelation zwischen den möglichen Zuständen  $|\phi_i\rangle$  und  $|\phi_j\rangle$  dar, die in klassischen Systemen nicht vorhanden ist.

#### Eigenschaften des Dichteoperators

1.  $\hat{\rho}$  ist hermitesch:  $\hat{\rho}^{\dagger} = \hat{\rho}$ .

Dies hat zur Folge, dass der Erwartungswert von jeder Obervable reell ist.

Der Beweis folgt aus der Hermitizität von  $\hat{O}$  und der Invarianz der Spur unter zyklischen Permutationen:  $\langle \hat{O} \rangle^* = [\operatorname{Tr}(\hat{\rho} \, \hat{O})]^* = \operatorname{Tr}(\hat{O}^{\dagger} \, \hat{\rho}^{\dagger}) = \operatorname{Tr}(\hat{O} \, \hat{\rho}) = \operatorname{Tr}(\hat{\rho} \, \hat{O}) = \langle \hat{O} \rangle.$ 

- 2.  $\hat{\rho}$  ist positiv:  $\forall |\phi\rangle \in \mathcal{H}, \ \langle \phi | \hat{\rho} | \phi \rangle \geq 0.$ Somit ist der Erwartungswert jedes positiven Operators eine positive Zahl.
- 3.  $\hat{\rho}$  ist normiert: Tr  $\hat{\rho} = 1$ .

**Bemerkung:** Im Formalismus des Dichteoperators können sowohl Zustandsgemische als auch reine Zustände beschrieben werden. Somit wird ein Mikrozustand  $|\Psi\rangle \in \mathcal{H}$  durch den Dichteoperator  $\hat{\rho} = |\Psi\rangle\langle\Psi|$  auf dem Hilbert-Raum  $\mathcal{H}$  dargestellt.

#### VI.3.2 Zeitentwicklung

Ausgehend aus der Schrödinger<sup>(al)</sup>-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{\mathsf{H}}\Psi \tag{VI.19}$$

zeigt man einfach, dass die Zeitentwicklung eines Dichteoperators  $\hat{\rho}$  durch die sog. Liouville-von Neumann<sup>(am)</sup>-Gleichung

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = \frac{1}{\mathrm{i}\hbar} [\hat{\mathsf{H}}, \hat{\rho}] \tag{VI.20}$$

gegeben wird.

Infolgedessen lautet die Zeitentwicklung des Erwartungswerts einer Observable

$$\frac{\mathrm{d}\langle O\rangle}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \left[ \mathrm{Tr}(\hat{\rho}\,\hat{O}) \right] = \frac{1}{\mathrm{i}\hbar} \mathrm{Tr}\left( \left[ \hat{\mathsf{H}}, \hat{\rho} \right] \hat{O} \right) = \frac{1}{\mathrm{i}\hbar} \mathrm{Tr}\left( \left[ \hat{O}, \hat{\mathsf{H}} \right] \hat{\rho} \right). \tag{VI.21}$$

#### VI.3.3 Reduzierte Dichteoperatoren

Sei ein System A + B bestehend aus zwei Teilsystemen A und B mit jeweiligen Hilbert-Räumen  $\mathscr{H}_A$  und  $\mathscr{H}_B$ , die jeweils durch Vektoren  $\{|\phi_j^A\rangle\}$  und  $\{|\psi_i^B\rangle\}$  aufgespannt sind. Der Hilbert-Raum für das gesamte System ist das Tensorprodukt  $\mathscr{H} = \mathscr{H}_A \otimes \mathscr{H}_B$ , aufgespannt durch die Vektoren  $|\phi_i^A, \psi_i^B\rangle \equiv |\phi_i^A\rangle \otimes |\psi_i^B\rangle$ . Sei  $\hat{\rho}$  ein Dichteoperator auf  $\mathscr{H}$ .

Unter den Observablen  $\hat{O}$  auf  $\mathcal{H}$  gibt es einige, die Messungen auf das Teilsystem A alleine beschreiben. Solche Observablen sind der Art  $\hat{O}_A \otimes \hat{\mathbb{1}}_B$ , wobei  $\hat{\mathbb{1}}_B$  den Identitätsoperator auf  $\mathcal{H}_B$ bezeichnet. Dann können ihre Erwartungswerte als  $\text{Tr}(\hat{\rho}_A \hat{O}_A)$  geschrieben werden, mit  $\hat{\rho}_A$  dem reduzierten Dichteoperator definiert durch

$$\hat{\rho}_A \equiv \text{Tr}_B(\hat{\rho}),\tag{VI.22}$$

wobei die *partielle Spur*  $\operatorname{Tr}_B(\cdot)$  die Summe über die Freiheitsgrade des Teilsystems *B* alleine bezeichnet.

Der Beweis folgt aus den Gleichungen

$$\begin{aligned} \operatorname{Tr}\big[\hat{\rho}\big(\hat{O}_{A}\otimes\hat{\mathbb{1}}_{B}\big)\big] &= \sum_{i,j} \langle \phi_{j}^{A}, \psi_{i}^{B} | \hat{\rho}\big(\hat{O}_{A}\otimes\mathbb{1}_{B}\big) | \phi_{j}^{A}, \psi_{i}^{B} \rangle \\ &= \sum_{i,i',j,j'} \langle \phi_{j}^{A}, \psi_{i}^{B} | \hat{\rho} | \phi_{j'}^{A}, \psi_{i'}^{B} \rangle \langle \phi_{j'}^{A}, \psi_{i'}^{B} | \big(\hat{O}_{A}\otimes\hat{\mathbb{1}}_{B}\big) | \phi_{j}^{A}, \psi_{i}^{B} \rangle \\ &= \sum_{i,j,j'} \langle \phi_{j}^{A}, \psi_{i}^{B} | \hat{\rho} | \phi_{j'}^{A}, \psi_{i}^{B} \rangle \langle \phi_{j'}^{A} | \hat{O}_{A} | \phi_{j}^{A} \rangle. \end{aligned}$$

<sup>(al)</sup>E. Schrödinger, 1887–1961 <sup>(am)</sup>J. von Neumann, 1903–1957

Denen zufolge spielen nur die Matrixelemente  $(\rho_A)_{jj'} \equiv \sum_i \langle \phi_j^A, \psi_i^B | \hat{\rho} | \phi_{j'}^A, \psi_i^B \rangle$  des reduzierten Dichteoperators (VI.22) eine Rolle in der Berechnung des Erwartungswerts.

Somit werden die Freiheitsgrade von B ausintegriert, und brauchen in der Berechnung von Erwartungswerten von Observablen auf A nicht mehr berücksichtigt zu werden.

### VI.4 Statistische Entropie

Die probabilistische Herangehensweise wird durch einen Mangel an Kenntnisse über den mikroskopischen Zustand des Systems verursacht. Man darf sich aber fragen, wie viel Information fehlt, indem nur Wahrscheinlichkeiten  $\{p_k\}$  bzw. eine Wahrscheinlichkeitsdichte  $\rho_N$  bekannt sind?

Intuitiv ist die fehlende Information "klein", wenn die Wahrscheinlichkeitsverteilung für nur wenige Zustände erhebliche Werte annimmt. Dagegen ist die fehlende Information größer, wenn sich die Verteilung über viele Zustände erstreckt. Um dieser Intuition Sinn zu geben, wird ein Maß für die fehlende Information in Wahrscheinlichkeitstheorie in § VI.4.1 eingeführt. Dann wird dieses Maß zu den Fällen der Wahrscheinlichkeitsverteilungen angewandt, die in der Beschreibung eines quantenmechanischen (§ VI.4.2) bzw. eines klassischen (§ VI.4.3) Systems eingeführt werden.

#### VI.4.1 Information und Wahrscheinlichkeiten

Der Einfachheit halber werden hiernach mit Ausnahme von Definition (VI.24) nur diskrete Wahrscheinlichkeitsverteilungen betrachtet. Die Verallgemeinerung auf den Fall einer stetigen Verteilung ist ziemlich einfach.

#### VI.4.1 a Statistische Entropie in der Informationstheorie

Es seien M Ereignisse  $\{\omega_1, \ldots, \omega_M\}$  mit jeweiligen Wahrscheinlichkeiten  $p_1, \ldots, p_M$ . Um die fehlende Information (Ignoranz, Informationsdefizit, oder kurz — und ziemlich irreführend — "Information") zu messen, die dem Einsatz dieser Wahrscheinlichkeitsverteilung entspricht, hat Claude Shannon [22] die statistische Entropie

$$S_{\text{stat}}(p_1, \dots, p_M) \equiv -k \sum_{m=1}^M p_m \ln p_m$$
(VI.23)

mit k einer zuerst beliebigen positiven Konstante eingeführt.  $S_{\text{stat}}(p_1, \ldots, p_M)$  ist somit genau der Erwartungswert von  $-k \ln p_m$ .

In der Informationstheorie wird gewöhnlich  $k = 1/\ln 2$  angenommen, so dass

$$S_{\text{stat}}(p_1,\ldots,p_M) = \left\langle \log_2 \frac{1}{p_m} \right\rangle$$

und die statistische Entropie dimensionslos<sup>(21)</sup> ist.

Die Größe  $I(p_m) \equiv -\log_2 p_m$  ist der Informationsgehalt oder auch Überraschungswert assoziert mit dem Ereignis  $\omega_m$  (bei Shannon handelte es sich bei den Ereignissen um mögliche Nachrichten). Umso unwahrscheinlicher  $\omega_m$  ist, desto aufschlussreich ist sein Auftreten.

Im Fall einer stetigen Wahrscheinlichkeitsverteilung, beschrieben durch eine Wahrscheinlichkeitsdichte p(x), lautet die statistische Entropie

$$\left[S_{\text{stat}}(p(x)) \equiv -k \int p(x) \ln p(x) \, \mathrm{d}x.\right]$$
(VI.24)

Hier auch ist  $S_{\text{stat}}$  gleich dem Erwartungswert des Logarithmus der Verteilung.

<sup>&</sup>lt;sup>(21)</sup>In diesem Zusammenhang ist die Einheit der statistischen Entropie das Bit.

#### VI.4.1 b Eigenschaften der statistischen Entropie

Die durch Gl. (VI.23) definierte statistische Entropie besitzt viele mathematische Eigenschaften, die hiernach ohne Beweis aufgezählt werden.

#### Symmetrie

Die Funktion  $S_{\text{stat}}(p_1,\ldots,p_M)$  ist eine symmetrische Funktion ihrer M Variablen.

#### Die statistische Entropie ist nicht-negativ

Für alle Wahrscheinlichkeitsverteilungen  $p_1, \ldots, p_M$  gilt  $S_{\text{stat}}(p_1, \ldots, p_M) \ge 0$ .

#### Minimum

Die statistische Entropie ist minimal, wenn eine der Wahrscheinlichkeiten gleich 1 ist, d.h. wenn das entsprechende Ereignis sicher ist. Dann ist  $S_{\text{stat}}(0, \ldots, 1, \ldots, 0) = 0$ .

#### Maximum

Bei fester Zahl M von möglichen Ereignissen ist die statistische Entropie  $S_{\text{stat}}(p_1, \ldots, p_M)$  maximal für die diskrete Gleichverteilung  $p_1 = \cdots = p_M = 1/M$ , d.h. wenn die Ereignisse gleich wahrscheinlich sind. Dann ist  $S_{\text{stat}}(p_1, \ldots, p_M) = k \ln M$ .

Im Fall gleich wahrscheinlicher Ereignisse nimmt die statistische Entropie  $S_{\text{stat}}(p_1, \ldots, p_M)$  mit der Zahl M zu.

#### Unmögliche Ereignisse

Wenn einige Ereignisse nicht stattfinden können, d.h. eine Wahrscheinlichkeit  $p_m = 0$  haben, tragen sie zur statistischen Entropie nicht bei:

$$S_{\text{stat}}(p_1,\ldots,p_M,0,\ldots,0)=S_{\text{stat}}(p_1,\ldots,p_M).$$

#### Additivität

Seien die M Ereignisse in zwei Gruppen  $A = \{\omega_1, \ldots, \omega_m\}$  und  $B = \{\omega_{m+1}, \ldots, \omega_M\}$  eingeteilt. Dann ist  $p'_A = p_1 + \cdots + p_m$  bzw.  $p'_B = p_{m+1} + \cdots + p_M$  die Wahrscheinlichkeit, dass eines unter den Ereignissen von A bzw. B auftritt. Die statistische Entropie (VI.23) kann dann als

$$S_{\text{stat}}(p_1, \dots, p_M) = S_{\text{stat}}(p'_A, p'_B) + p'_A S_{\text{stat}}\left(\frac{p_1}{p'_A}, \dots, \frac{p_m}{p'_A}\right) + p'_B S_{\text{stat}}\left(\frac{p_{m+1}}{p'_B}, \dots, \frac{p_M}{p'_B}\right) \quad (\text{VI.25})$$

umgeschrieben werden. Der erste Beitrag beschreibt die Auswahl zwischen A und B, die zwei nächsten die Auswahl innerhalb A bzw. B (z.B. ist  $p_1/p'_A$  die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von  $\omega_1$  unter der Bedingung, dass A auftritt). Somit beschreibt Gl. (VI.25) den Gewinn von Information in zwei Schritten.

#### Unteradditivität

Seien zwei Ereignismengen  $A = \{\omega_1, \ldots, \omega_M\}$  und  $B = \{\omega'_1, \ldots, \omega'_N\}$ , und kombinierte Ereignisse  $\omega''_{mn}$  bestehend aus der Vereinigung von einem Ereignis aus A und einem aus B, mit Wahrscheinlichkeiten  $p''_{mn}$ . Dann gilt

$$S_{\text{stat}}(p_{11}'', \dots, p_{mn}'', \dots, p_{MN}'') \le S_{\text{stat}}(p_1, \dots, p_M) + S_{\text{stat}}(p_1', \dots, p_N'), \quad (\text{VI.26})$$

mit  $p_m = \sum_{n=1}^{N} p''_{mn}$  bzw.  $p'_n = \sum_{m=1}^{M} p''_{mn}$  der Auftretenswahrscheinlichkeit für  $\omega_m$  bzw.  $\omega'_n$ .

Die Gleichheit findet nur dann statt, wenn A und B stochastisch unabhängig sind, so dass  $p''_{mn} = p_m p'_n$  für alle m, n: die fehlende Information über die kombinierten Ereignisse ist kleiner, wenn die Ereignisse von A und solche von B nicht unabhängig sind.

#### Konkavität

Seien zwei Wahrscheinlichkeitsverteilungen  $p_1, \ldots, p_M$  und  $p'_1, \ldots, p'_M$  für dieselben Ereignisse. Wenn  $\lambda$  eine reelle Zahl mit  $0 < \lambda < 1$  ist, dann bilden die  $\lambda p_m + (1 - \lambda)p'_m$  für  $m = 1, \ldots, M$  eine neue Wahrscheinlichkeitsverteilung, und es gilt

$$S_{\text{stat}}(\lambda p_1 + (1-\lambda)p'_1, \dots, \lambda p_M + (1-\lambda)p'_M) \ge \lambda S_{\text{stat}}(p_1, \dots, p_M) + (1-\lambda)S_{\text{stat}}(p'_1, \dots, p'_M), \quad (\text{VI.27})$$

wobei die Gleichung nur dann gilt, wenn  $p_m = p'_m$  für jedes m.

Die Ungleichung bedeutet, dass die Mischung zweier "identischen" Systeme mit unterschiedlichen Wahrscheinlichkeitsverteilungen zu einem System führt, das weniger bekannt als die ursprünglichen Systeme: der Informationsdefizit über das dritte System ist größer als der Mittelwert der Defizite für die zwei Anfangssysteme.

#### VI.4.2 Statistische Entropie eines quantenmechanischen Systems

Der Begriff der statistischen Entropie kann jetzt zu den Wahrscheinlichkeitsverteilungen angewandt werden, mit denen makroskopische quantenmechanische Systeme beschrieben werden.

#### VI.4.2 a Statistische Entropie und Dichteoperator

Sei  $\hat{\rho}$  der Dichteoperator zugeordnet einem quantenmechanischen Zustandsgemisch, mit den Eigenwerten  $p_1, \ldots, p_M$ . Die entsprechende statistische Entropie wird durch

$$S(\hat{\rho}) \equiv -k_B \sum_{m} p_m \ln p_m = -k_B \operatorname{Tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho})$$
(VI.28)

definiert, wobei sich die zweite Gleichung einfach in einer Basis prüfen lässt, in der  $\hat{\rho}$  diagonal ist. Dabei bezeichnet  $k_B$  die *Boltzmann*<sup>(an)</sup>-*Konstante*,  $k_B = 1, 38 \cdot 10^{-23}$  J K<sup>-1</sup>.

**Bemerkung:** Die erste Gleichung entspricht der Definition der Entropie nach Gibbs (1878) und die zweite, der von Neumann Entropie (1927).

#### VI.4.2 b Eigenschaften

Die allgemeinen mathematischen Eigenschaften der statistischen Entropie lassen sich auf  $S(\hat{\rho})$ übertragen.

#### Minimum

Die statistische Entropie (VI.28) ist minimal und gleich 0, wenn sich das System in einem reinem Zustand befindet.

Dies bedeutet insbesondere, dass  $S(\hat{\rho})$  immer nicht-negativ ist.

#### Maximum

Wenn die möglichen Mikrozustände einen endlich-dimensionalen Hilbert-Raum  $\mathcal{H}$  der Dimension W aufspannen, dann ist die statistische Entropie (VI.28) maximal im Fall gleich wahrscheinlicher Zustände, mit

$$S(\hat{\rho}) = k_B \ln W, \tag{VI.29}$$

entsprechend der Definition der Entropie nach Boltzmann.

Diese Eigenschaft, die der Charakterisierung des mikrokanonischen Ensembles zugrunde liegt, wird im § VII.3.1 hiernach bewiesen.

#### (Unter-)Additivität

Sei ein physikalisches System bestehend aus zwei unabhängigen Teilsystemen A und B, mit den jeweiligen Dichteoperatoren  $\hat{\rho}_A$  auf dem Hilbert-Raum  $\mathcal{H}_A$  und  $\hat{\rho}_B$  auf  $\mathcal{H}_B$ . Die statistische

<sup>&</sup>lt;sup>(an)</sup>L. BOLTZMANN, 1844–1906

Entropie des Gesamtsystems ist die Summe der statistischen Entropien der Teilsysteme

$$S(\hat{\rho}) = S(\hat{\rho}_A) + S(\hat{\rho}_B). \tag{VI.30}$$

Wenn die Teilsysteme korreliert sind,  $S(\hat{\rho}) < S(\hat{\rho}_A) + S(\hat{\rho}_B)$ : der Dichteoperator  $\hat{\rho}$  beschreibt die Korrelationen zwischen A und B, und somit enthält mehr Information als  $\hat{\rho}_A$  und  $\hat{\rho}_B$  zusammen.

#### Konkavität

Seien auf einem Hilbert-Raum  $\mathcal{H}$  zwei Dichteoperatoren  $\hat{\rho}_A$ ,  $\hat{\rho}_B$  sowie eine reelle Zahl  $0 < \lambda < 1$ . Dann ist

$$S(\lambda \hat{\rho}_A + (1 - \lambda) \hat{\rho}_B) \ge \lambda S(\hat{\rho}_A) + (1 - \lambda) S(\hat{\rho}_B), \qquad (VI.31)$$

mit Gleichung nur für  $\hat{\rho}_A = \hat{\rho}_B$ . Die Vereinigung zweier makroskopischen gemischten Zustände in eine einzige Mischung führt zum Wachstum der "Unordnung" gemessen durch die statistische Entropie.

#### VI.4.3 Statistische Entropie eines klassischen Systems

Die fehlende Information entsprechend der Wahrscheinlichkeitsdichte auf dem Phasenraum, mit der ein makroskopisches klassisches System beschrieben wird, kann ebenfalls mit der statistischen Entropie gemessen werden. Im Fall eines klassischen System mit unbekannter Teilchenzahl N lautet die statistische Entropie

$$S(\rho) = -k_B \sum_{N} \int \tilde{\rho}_N(\{q_i\}, \{p_i\}) \ln \tilde{\rho}_N(\{q_i\}, \{p_i\}) \,\mathrm{d}^{6N} \,\mathcal{V}.$$
(VI.32)

Diese statistische Entropie genügt denselben Eigenschaften wie sein quantenmechanisches Pendant (VI.28), mit einer wichtigen Ausnahme. Da eine Wahrscheinlichkeitsdichte nicht unbedingt nach oben durch 1 beschränkt ist, kann  $S(\rho)$  negativ sein. Zudem hat  $S(\rho)$  kein Minimum: für bestimmte Phasenraumwahrscheinlichkeitsdichten kann  $S(\rho)$  gegen  $-\infty$  gehen. Solche Dichten erfordern aber eine gleichzeitige Kenntnis von den Teilchenpositionen und -impulsen, die durch die Heisenberg<sup>(ao)</sup>-Unschärferelation der Quantenmechanik verboten ist.

## Literatur zum Kapitel VI

- Landau & Lifschitz, Lehrbuch der Theoretischen Physik. Band V: Statistische Physik [7], Kap. I.
- Reif, Fundamentals of statistical and thermal physics [10], Kap. 2.1–2.5.
- Schwabl, Statistische Mechanik [23], Kap. 1.

<sup>&</sup>lt;sup>(ao)</sup>W. Heisenberg, 1901–1976

# KAPITEL VII

# Gleichgewichtsverteilungen der Statistischen Physik

VII.1 Wahl	der Wahrscheinlichkeitsverteilung 85
VII.1.1	Thermodynamisches Gleichgewicht 85
VII.1.2	Prinzip der maximalen Entropie 86
VII.2 Gleichgewichtsverteilungen 86	
VII.2.1	Maximierung der von Neumann-Entropie 87
VII.2.2	Zustandssumme 88
VII.2.3	Gleichgewichtsentropie 89
VII.3 Übliche statistische Ensembles 90	
VII.3.1	Mikrokanonisches Ensemble 90
VII.3.2	Kanonisches Ensemble 91
VII.3.3	Großkanonisches Ensemble 92

- VII.3.4 Vergleich der unterschiedlichen statistischen Ensembles 94
- VII.3.5 Gleichgewichtsverteilungen der klassischen statistischen Mechanik 95

Im vorigen Kapitel wurde gezeigt, dass die Herleitung der Eigenschaften eines makroskopischen Systems aus mikroskopischen Gesetzen probabilistischer Natur sein soll. Die Frage bleibt offen, welche Wahrscheinlichkeitsverteilung unter gegeben Umständen einzusetzen ist. In Abschn. VII.1 und VII.2 wird diese Frage allgemein beantwortet im Fall makroskopischer Systeme im thermodynamischen Gleichgewicht. Einige häufige Gleichgewichtsverteilungen werden dann in Abschn. VII.3 ausführlicher behandelt.

### VII.1 Wahl der Wahrscheinlichkeitsverteilung

Der "Zustand" eines makroskopischen Systems wird durch die Angabe einiger makroskopischer Größen bestimmt, die auch Zustandsgrößen oder Zustandsvariablen genannt werden. Genau genommen sind einige dieser makroskopischen Zustandsvariablen nur dann definiert, wenn sich das System im thermodynamischen Gleichgewicht (§ VII.1.1) befindet. In diesem Fall kann man eindeutig vom makroskopischen Zustand, kurz Makrozustand, des Systems sprechen. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung für die Mikrozustände, die diesen Makrozustand bilden, wird dann durch die Bedingung bestimmt, dass die zugehörige statistische Entropie maximal ist (§ VII.1.2).

#### VII.1.1 Thermodynamisches Gleichgewicht

Wie im § VI.2.2 angemerkt wurde beruht der Einsatz von Wahrscheinlichkeiten in die Beschreibung eines physikalischen Systems auf der Interpretation der Erwartungswerte von Observablen als *Ensemblemittelwerte* über ein Ensemble von gleich präparierten Systemen. Dagegen entspricht ein Messprozess in der Physik keiner Ensemblemittelung über viele Systeme, sondern einer Zeitmittelung über die zeitliche Reihenfolge der Mikrozustände eines einzigen Systems, die während der Dauer der Messung realisiert sind. Somit liefert die Messung einer klassischen Observable O den Zeitmittelwert

$$\overline{O}_{\tau} \equiv \frac{1}{\tau} \int_{t}^{t+\tau} O\left(\{\mathfrak{q}^{a}(t')\}, \{\mathfrak{p}_{a}(t')\}\right) \rho\left(t', \{\mathfrak{q}^{a}(t')\}, \{\mathfrak{p}_{a}(t')\}\right) \mathrm{d}t'$$
(VII.1)

entlang der Trajektorie  $\{q^a(t'), \mathfrak{p}_a(t')\}$  im Phasenraum des Systems, wobei die mögliche Abhängigkeit der Wahrscheinlichkeitsdichte von der Zeit berücksichtigt wurde. Beispielsweise unterliegt jedes Molekül eines Gases unter normalen Bedingungen in einer Messzeit von 1  $\mu$ s ca. 10<sup>3</sup> Stöße, die den Impuls des Moleküls und somit den Mikrozustand des Systems ändern.

Um die zeitliche Änderung der Wahrscheinlichkeitsdichte zu vermeiden, kann man zunächst nur Systeme betrachten, deren makroskopischen Eigenschaften stationär sind, so dass das System im gleichen Makrozustand bleibt. Wenn es zusätzlich keinen (stationären) makroskopischen Strom im System gibt, dann spricht man von einem thermodynamischen Gleichgewichtszustand oder kurz von thermodynamischem Gleichgewicht.

Gemäß der Quasi-Ergodenhypothese werden im Lauf der spontanen Zeitentwicklung eines Systems im thermodynamischen Gleichgewicht alle erlaubten Mikrozustände beliebig nah<sup>(22)</sup> erreicht, und zwar mit derselben relativen Häufigkeit, vorausgesetzt die Zeitspanne der Entwicklung lang genug ist. Anders gesagt ist im Limes  $\tau \to \infty$  der zeitliche Mittelwert (VII.1) für fast jede Observable gleich dem Ensemblemittelwert  $\langle O \rangle$ .

#### VII.1.2 Prinzip der maximalen Entropie

Die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Mikrozustände für ein makroskopisches System im thermodynamischen Gleichgewicht wird durch das folgende *Prinzip der maximalen Entropie* charakterisiert [24, 25]:

> Unter allen Wahrscheinlichkeitsverteilungen — Dichteoperatoren  $\hat{\rho}$  bei quantenmechanischen Systemen oder Phasenraumwahrscheinlichkeitsdichten  $\rho$  bei klassischen Systemen —, die mit dem vorhandenen Wissen über das System verträglich sind, ist der eigentlich realisierte Makrozustand derjenige, dessen statistische Entropie maximal ist.

(VII.2)

Dieses Prinzip stellt eine Verallgemeinerung des *Indifferenzprinzips* oder *Prinzips vom unzurei*chenden Grund von Laplace<sup>(ap)</sup> dar, laut dem den unterscheidbaren Ereignissen eines Zufallsexperiments in Abwesenheit von Information eine gleichförmige Wahrscheinlichkeitsverteilung zugeordnet werden soll.

**Bemerkung:** Das Prinzip der maximalen Entropie ist sehr allgemein und wird in allen Wissenschaftsbereichen benutzt — beispielsweise in der Bildverarbeitung [26, 27], der Biologie [28] oder der Linguistik [29] —, insbesondere wenn man eine stetige Verteilung aus einer endlichen Anzahl von Datenpunkten "ableiten" möchte.

# VII.2 Gleichgewichtsverteilungen

In diesem Abschnitt wird das Prinzip der maximalen Entropie angewandt, um die Gleichgewichtsverteilung im allgemeinen Fall zu bestimmen. Der Kürze halber werden die Berechnungen nur für

<sup>&</sup>lt;sup>(22)</sup>Bei der noch stärkeren *Ergodenhypothese* soll die Phasenraumtrajektorie des Systems jeden erlaubten Mikrozustand genau durchlaufen.

<sup>&</sup>lt;sup>(ap)</sup>P.-S. LAPLACE, 1749–1827

den Fall eines quantenmechanischen Systems dargestellt — ein klassisches System bildet aber einen Grenzwertfall davon. Somit wird in § VII.2.1 der statistische Operator  $\hat{\rho}$  untersucht, der die maximale von Neumann-Entropie  $S(\hat{\rho})$  unter allgemeinen Nebenbedingungen liefert. Der Paragraph VII.2.2 befasst sich dann mit einer wichtigen Funktion, der *Zustandssumme*, die in der Berechnung auftaucht und einen einfachen Zugriff auf messbare Größen gibt, insbesondere auf die Entropie des Gleichgewichtszustands (§ VII.2.3).

#### VII.2.1 Maximierung der von Neumann-Entropie

#### VII.2.1 a Berücksichtigung der Kenntnisse über das System

Eine erste Aufgabe, wenn man das Prinzip der maximalen Entropie anwenden will, ist das Festellen und Ausdrücken der vorhandenen Kenntnisse über das System. Eine solche Kenntnis entspricht im Allgemeinen dem Erwartungswert einer Observable, die den Makrozustand des Systems im thermodynamischen Gleichgewicht charakterisiert. Unter diesen Observablen gibt es einerseits die Erhaltungsgrößen — Energie, Impuls, Drehimpuls, sowie in nicht-relativistischen Systemen die Teilchenzahl —, andererseits einige experimentell steuerbaren "Parameter" wie das Volumen, ein externes (elektromagnetisches) Feld, usw.

Dazu sind die Kenntnisse über diese physikalischen Größen von zwei Arten. Einige werden genau oder fast genau bekannt. Beispielsweise ist die Teilchenzahl eines isolierten Systems genau bekannt, oder dessen Energie fast genau, d.h. die Energie gehört einem Intervall  $[E, E + \delta E]$  mit  $\delta E \ll E$  an.<sup>(23)</sup> Solches Wissen wird durch die Wahl des geeigneten Hilbert-Raums  $\mathcal{H}$  für die Beschreibung berücksichtigt, der als einen Unterraum des Hilbert-Raums aller möglichen Mikrozustände des Systems zu wählen ist.

Dagegen können die Kenntnisse über die physikalischen Größen statistischer Natur sein: z.B. kennt man nur den Erwartungswert der Energie  $\langle E \rangle$  bzw. der Teilchenzahl  $\langle N \rangle$ . Für eine allgemeine Messgröße  $O_i$ , entsprechend der Observable  $\hat{O}_i$ , gibt eine solche Kenntnis eine Nebenbedingung

$$\langle O_i 
angle \equiv \langle \hat{\mathsf{O}}_i 
angle = \mathrm{Tr} ig( \hat{
ho} \hat{\mathsf{O}}_i ig),$$

oder äquivalent

$$\operatorname{Tr}(\hat{\rho}\hat{\mathsf{O}}_i) - \langle O_i \rangle = 0. \tag{VII.3a}$$

Mathematisch soll der Dichte<br/>operator noch weitere Bedingungen erfüllen, und zwar zuerst die Normierungsbedingung Tr<br/>  $\hat{\rho} = 1$  bzw.

$$\mathrm{Tr}\,\hat{\rho} - 1 = 0,\tag{VII.3b}$$

die die gleiche Form wie bei den "physikalischen" Bedingungen (VII.3a) mit  $\hat{O}_i = \hat{\mathbb{1}}_{\mathscr{H}}$  annimmt. Dazu soll noch  $\hat{\rho}$  hermitesch sein.

#### VII.2.1 b Herleitung der Gleichgewichtsverteilung

Zur Maximierung der von Neumann Entropie (VI.28) unter den Nebenbedingungen (VII.3) lässt sich die Methode der Lagrange<sup>(aq)</sup>-Multiplikatoren (s. Anhang G) günstig einsetzen.

Dazu führt man die (Lagrange-)Hilfsfunktion

$$F(\hat{\rho};\lambda_0,\{\lambda_i\}) \equiv -k_B \operatorname{Tr}(\hat{\rho}\ln\hat{\rho}) - \lambda_0 k_B [\operatorname{Tr}\hat{\rho} - 1] - \sum_i \lambda_i k_B [\operatorname{Tr}(\hat{\rho}\hat{\mathsf{O}}_i) - \langle \hat{\mathsf{O}}_i \rangle]$$
(VII.4)

mit Lagrange-Multiplikatoren  $\lambda_0$  für die Normierungsbedingung (VII.3b) bzw.  $\lambda_i$  für jede Nebenbedingung (VII.3a) ein. Dabei wurden alle Nebenbedingungen mit  $k_B$  multipliziert.

Betrachte man jetzt eine infinitesimale Variation  $\delta \hat{\rho}$  des Dichteoperators um einen Wert  $\hat{\rho}_0$ des Operators, d.h. infinitesimale Variationen  $\delta \rho_{jk}$  der Matrixelementen um solche von  $\hat{\rho}_0$ . Diese

<sup>&</sup>lt;sup>(23)</sup>Eine exakte Kenntnis der Energie eines Systems ist durch die Quantenmechanik verboten, weil sie gemäß der Energie-Zeit-Unschärferelation eine unendlich große Messzeit erfordert.

<sup>&</sup>lt;sup>(aq)</sup>J.-L. LAGRANGE, 1736–1813

Variation führt zu einer Variation der Hilfsfunktion um ihren Wert  $F(\hat{\rho}_0; \lambda_0, \{\lambda_i\})$ :

$$\delta F(\hat{\rho}_0; \lambda_0, \{\lambda_i\}) = -k_B \operatorname{Tr}\left[\delta \hat{\rho} \left(\ln \hat{\rho}_0 + \hat{\mathbb{1}} + \lambda_0 \hat{\mathbb{1}} + \sum_i \lambda_i \hat{O}_i\right)\right], \quad (\text{VII.5})$$

wobei die Identität  $\delta[\operatorname{Tr} f(\hat{X})] = \operatorname{Tr} [\delta \hat{X} f'(\hat{X})]$  für eine differenzierbare Funktion f des Operators  $\hat{X}$  benutzt wurde.

Diese Identität gilt nur dank der Invarianz der Spur unter zyklischen Transformationen! In der Tat kommutiert im Allgemeinen die Variation  $\delta \hat{X}$  nicht mit  $\hat{X}$ . Die Reihenentwicklung von  $f(\hat{X})$  lautet also

$$\delta f(\hat{\mathbf{X}}) = \delta \Big[ \sum_{n} a_n \hat{\mathbf{X}}^n \Big] = \sum_{n} a_n \sum_{m=0}^{n-1} \hat{\mathbf{X}}^m \, \delta \hat{\mathbf{X}} \, \hat{\mathbf{X}}^{n-m-1} \neq \delta \hat{\mathbf{X}} \, \sum_{n} n a_n \hat{\mathbf{X}}^{n-1} = \delta \hat{\mathbf{X}} \, f'(\hat{\mathbf{X}}).$$

Wenn man aber die Spur vom dritten Glied bildet, ist sie gleich der Spur des vierten.

Die Hilfsfunktion hat ein Extremum in  $\hat{\rho}_0$  dann und nur dann, wenn  $\delta F(\hat{\rho}_0; \lambda_0, \{\lambda_i\}) = 0$  für jede infinitesimale Variation  $\delta \hat{\rho}$ . Dies ist erfüllt, wenn der Term zwischen Klammern in Gl. (VII.5) verschwindet, d.h. wenn

$$\hat{\rho}_0 = \exp\left[-(\lambda_0+1)\hat{\mathbb{1}} - \sum_i \lambda_i \hat{\mathsf{O}}_i\right].$$

Lässt man der Kürze halber den tiefgestellten Index von  $\hat{\rho}_0$  weg und führt man die Bezeichnung  $Z \equiv e^{\lambda_0+1}$  ein, so ergibt sich für den Dichteoperator, der die Hilfsfunktion F extremal macht

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z} e^{-\sum_{i} \lambda_i \hat{O}_i}.$$
(VII.6)

Man muss noch zeigen, dass  $\hat{\rho}$  ein Maximum ist. Da das zweifache Differential von  $F(\hat{\rho})$  gleich dem von  $S(\hat{\rho})$  ist, das wegen der Konkavität von S [Gl. (VI.31)] überall negativ ist, ist dies garantiert.

**Bemerkung:** Wenn eine der Nebenbedingungen den Erwartungswert des Hamilton-Operators  $\langle \hat{H} \rangle$  bzw. der Energie betrifft, wird der zugehörige Lagrange-Parameter traditionell als  $\beta$  bezeichnet.

#### VII.2.2 Zustandssumme

Es bleibt noch, die Lagrange-Multiplikatoren  $\lambda_0$  (oder äquivalent  $Z \equiv e^{\lambda_0+1}$ ) und  $\lambda_i$  in Abhängigkeit von den Erwartungswerten  $\langle \hat{O}_i \rangle$  zu bestimmen.

Die Normierungsbedingung (VII.3b) gibt

$$Z = \operatorname{Tr}\left(e^{-\sum_{i}\lambda_{i}\hat{O}_{i}}\right), \qquad (\text{VII.7})$$

wobei man sieht, dass Z tatsächlich von den anderen Lagrange-Multiplikatoren abhängt, was hiernach in der Schreibweise berücksichtigt wird.  $Z(\{\lambda_i\})$  wird Zustandssumme genannt.

In der Praxis spielt die Zustandssumme eine wichtige Rolle, denn mit deren Hilfe können alle thermodynamischen Größen berechnet werden, die den Makrozustand charakterisieren. Beispielsweise lauten die in den Nebenbedingungen auftretenden Erwartungswerte

$$\langle \hat{\mathbf{O}}_j \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \lambda_j} (\{\lambda_i\}).$$
 (VII.8)

Dieses Ergebnis lässt sich wie folgt beweisen

$$\langle \hat{\mathsf{O}}_j \rangle = \operatorname{Tr}(\hat{\rho}\hat{\mathsf{O}}_j) = \frac{1}{Z(\{\lambda_i\})} \operatorname{Tr}\left(\mathrm{e}^{-\sum_i \lambda_i \hat{\mathsf{O}}_i} \hat{\mathsf{O}}_j\right) = -\frac{1}{Z(\{\lambda_i\})} \frac{\partial}{\partial \lambda_j} \left[ \operatorname{Tr}\left(\mathrm{e}^{-\sum_i \lambda_i \hat{\mathsf{O}}_i}\right) \right].$$

Ähnlich liefert die zweifache Ableitung der Zustandssumme die Varianz einer Observable

$$\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \lambda_i^2} (\{\lambda_i\}) = \langle \hat{\mathsf{O}}_j^2 \rangle - \langle \hat{\mathsf{O}}_j \rangle^2, \qquad (\text{VII.9})$$

oder allgemeiner die Kovarianz zweier kommutierenden Observablen

$$\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \lambda_j \, \partial \lambda_k} (\{\lambda_i\}) = \langle \hat{\mathsf{O}}_j \hat{\mathsf{O}}_k \rangle - \langle \hat{\mathsf{O}}_j \rangle \langle \hat{\mathsf{O}}_k \rangle. \tag{VII.10}$$

#### Bemerkungen:

\* Um die Lagrange-Multiplikatoren  $\{\lambda_i\}$  zu erhalten, muss man die Gl. (VII.8) für alle j als ein System von Gleichungen betrachten und nach den  $\{\lambda_i\}$  lösen. In der Praxis ist es nicht nötig, und ein Makrozustand wird durch die Angabe der Parameter  $\{\lambda_i\}$  anstatt der Erwartungswerte  $\langle O_i \rangle$ charakterisiert. Tatsächlich kann man den bisher als Hilfsparametern eingeführten  $\{\lambda_i\}$  physikalische Deutungen zuordnen.

\* Die Zustandssumme (VII.7) hängt nicht nur von den Parametern  $\{\lambda_i\}$  ab, sondern auch implizit von den genau bekannten Größen, durch die Definition der Spur im Hilbert-Raum  $\mathcal{H}$  und durch die Form der Operatoren  $\hat{O}_i$ .

#### Faktorisierung der Zustandssummen unabhängiger Systeme

Sei jetzt ein System  $\Sigma$  bestehend aus nicht-wechselwirkenden Teilsystemen  $\Sigma_m$ . Der Hilbert-Raum  $\mathscr{H}$  für  $\Sigma$  lässt sich dann in das direkte Produkt  $\mathscr{H} = \mathscr{H}_1 \otimes \cdots \otimes \mathscr{H}_m \otimes \cdots$  von Teilräumen  $\mathscr{H}_m$ zerlegen, während sich der Hamilton-Operator  $\hat{\mathsf{H}}$  als eine direkte Summe von Hamilton-Operatoren  $\hat{\mathsf{H}}^{(m)}$  für die individuellen Teilsysteme umschreiben lässt,  $\hat{\mathsf{H}} = \hat{\mathsf{H}}^{(1)} \oplus \cdots + \hat{\mathsf{H}}^{(m)} \oplus \cdots$ . Ähnlich können andere Observablen für das gesamte System als direkte Summen von Observablen für die Teilsysteme umgeschrieben werden:<sup>(24)</sup>

$$\hat{\mathsf{O}}_i = \bigoplus_m \hat{\mathsf{O}}_i^{(m)}$$

Die Zustandssumme für  $\Sigma$  lautet dann

$$Z(\{\lambda_i^{(m)}\}) = \operatorname{Tr}\left[\exp\left(-\bigoplus_m \sum_i \lambda_i^{(m)} \hat{\mathsf{O}}_i^{(m)}\right)\right] = \operatorname{Tr}\left(\bigotimes_m e^{-\sum_i \lambda_i^{(m)} \hat{\mathsf{O}}_i^{(m)}}\right).$$

Mit der in § VI.3.3 eingeführten reduzierten Spur  $\operatorname{Tr}_{\Sigma_m}$  lässt sich diese Spur eines Tensorprodukts von Operatoren als das Produkt von reduzierten Spuren auf den jeweiligen Teilräumen umschreiben:

$$Z(\{\lambda_i^{(m)}\}) = \prod_m Z^{(m)}(\{\lambda_i^{(m)}\}) \quad \text{mit} \quad Z^{(m)}(\{\lambda_i^{(m)}\}) = \text{Tr}_{\Sigma_m}\left(e^{-\sum_i \lambda_i^{(m)} \hat{\mathbf{O}}_i^{(m)}}\right).$$
(VII.11)

Ebenso faktorisiert sich der Dichteoperator  $\hat{\rho}$  für das gesamte System als Tensorprodukt von Dichteoperatoren  $\hat{\rho}^{(m)}$  für die Teilsysteme.

Gemäß Gl. (VII.11) addieren sich die  $\ln Z^{(m)}$  der Teilsysteme, d.h. man kann erwarten, dass  $\ln Z$  sowie ihre Ableitungen nach den Lagrange-Parametern extensive Größen sind.

#### VII.2.3 Gleichgewichtsentropie

Die statistische Entropie (VI.28) für den Gleichgewichtsdichteoperator (VII.6), die hiernach *Gleichgewichtsentropie* genannt wird, lässt sich einfach mithilfe der Zustandssumme (VII.7) ausdrücken. Somit gilt

$$S = -k_B \langle \ln \hat{\rho} \rangle = k_B \ln Z(\{\lambda_i\}) + k_B \sum_j \lambda_j \langle O_j \rangle$$

 $\overline{(^{24})}$ Genauer sollte man  $\hat{\mathsf{O}}_i = \bigoplus_m \hat{\mathbb{1}}_{\Sigma_1} \otimes \cdots \otimes \hat{\mathbb{1}}_{\Sigma_{m-1}} \otimes \hat{\mathsf{O}}_i^{(m)} \otimes \hat{\mathbb{1}}_{\Sigma_{m+1}} \otimes \cdots$  mit  $\hat{\mathbb{1}}_{\Sigma_{m'}}$  der Identität auf  $\Sigma_{m'}$  schreiben.

d.h.

$$S = k_B \ln Z(\{\lambda_i\}) - k_B \sum_j \lambda_j \frac{\partial \ln Z}{\partial \lambda_j}(\{\lambda_i\}).$$
(VII.12)

**Bemerkung:** Wenn man ein System bestehend aus nicht-wechselwirkenden Systemen betrachtet, folgt aus Gl. (VII.12) unter Berücksichtigung von Gl. (VII.11), dass die Gleichgewichtsentropie des Gesamtsystems gleich der Summe aus den Gleichgewichtsentropien der Teilsysteme ist, entsprechend der Additivitäts-Eigenschaft (VI.30) der statistischen Entropie.

Man kann jetzt untersuchen, was passiert, wenn der Gleichgewichtszustand verschoben wird. Es seien also infinitesimale Veränderungen  $d\langle O_i \rangle$  der Parameter  $\langle O_i \rangle$ , die einen Makrozustand im thermodynamischen Gleichgewicht charakterisieren. Diese Variationen führen allgemein zu einer Verschiebung der Wahrscheinlichkeitsverteilung, die die statistische Entropie maximiert, d.h. zu einer Verschiebung des Gleichgewichtszustands. Dies wiederum bedeutet, dass die Parameter  $\lambda_i$  für den Gleichgewichtszustand um  $d\lambda_i$  verschoben werden.

Gemäß Gl. (VII.8) gilt dann

$$d\ln Z(\{\lambda_i\}) = -\sum_j \langle O_j \rangle \, d\lambda_j, \qquad (\text{VII.13})$$

d.h. für die Variation der Gleichgewichtsentropie (VII.12)

$$dS = k_B \sum_{j} \lambda_j \, d\langle O_j \rangle \,, \tag{VII.14}$$

was sofort zum Ergebnis

$$\lambda_j = \frac{1}{k_B} \frac{\partial S}{\partial \langle O_j \rangle} \tag{VII.15}$$

führt. Die Beziehungen (VII.13) und (VII.14) zeigen, dass die natürlichen Variablen für  $\ln Z$  bzw. für die Entropie S die Parameter  $\lambda_i$  bzw. die Erwartungswerte  $\langle O_i \rangle$  sind. Dann bedeutet Gl. (VII.15), dass die Lagrange-Multiplikatoren Maße für die Variationen der statistischen Entropie bei einer Verschiebung des Gleichgewichts bilden.

Schließlich führen Gl. (VII.8), (VII.12) und (VII.15) insgesamt zu

$$\ln Z(\{\lambda_i\}) = \frac{1}{k_B} S - \frac{1}{k_B} \sum_{j} \langle O_j \rangle \frac{\partial S}{\partial \langle O_j \rangle}.$$
 (VII.16)

Der Vergleich dieser Beziehung mit Gl. (VII.12) zeigt die Existenz einer Symmetrie zwischen einerseits der Funktion  $S/k_B$  der Variablen  $\langle O_j \rangle$  und andererseits der Funktion  $\ln Z$  der Variablen  $\lambda_j$ . Je nachdem, ob die  $\langle O_j \rangle$  oder die  $\lambda_j$  experimentell einfacher zu kontrollieren sind, ist es einfacher entweder mit S oder mit  $\ln Z$  zu arbeiten.

**Bemerkung:** Wenn man  $-S/k_B$  anstatt  $S/k_B$  betrachtet, werden Gl. (VII.8) und (VII.15) ebenfalls symmetrisch. Dann erkennt man, dass die Transformation, die  $-S(\{\langle O_i \rangle\})/k_B$  in  $\ln Z(\{\lambda_i\})$  oder umgekehrt umwandelt, eine Legendre-Transformation ist.

## VII.3 Übliche statistische Ensembles

In diesem Abschnitt werden einige oft vorkommende statistische Ensembles eingeführt zusammen mit ihren Eigenschaften.

#### VII.3.1 Mikrokanonisches Ensemble

Sei zunächst ein (quasi-)isoliertes System, dessen Gleichgewichtszustand durch genau bekannte Teilchenzahl N und Volumen  $\mathcal{V}$ , sowie eine fast exakt bekannte Energie E charakterisiert ist. Diese Bedingungen beschränken den Raum der möglichen Mikrozustände für das System zu einem Hilbert-Raum  $\mathcal{H}$ . Sei  $W(E, \mathcal{V}, N)$  die Dimension von  $\mathcal{H}$ .

Gemäß Gl. (VII.6) und (VII.7) lautet die Gleichgewichtsverteilung für dieses System

$$\hat{\rho} = \frac{1}{W(E, \mathcal{V}, N)} \,\hat{\mathbb{1}}_{\mathcal{H}},\tag{VII.17a}$$

mit der Identität  $\hat{\mathbb{1}}_{\mathscr{H}}$  auf dem Hilbert-Raum  $\mathscr{H}$ , während die Zustandssumme Z hier gleich der Dimension  $W(E, \mathscr{V}, N)$  ist. Somit ist die Wahrscheinlichkeit für die Mikrozustände gleichförmig:

$$p_1 = p_2 = \dots = p_{W(E,\mathcal{V},N)} = \frac{1}{W(E,\mathcal{V},N)}.$$
 (VII.17b)

Diese Wahrscheinlichkeitsverteilung wird traditionell *mikrokanonische Verteilung* genannt, und die entsprechende Gesamtheit von gleich präparierten Systemen mit bekannten  $N, \mathcal{V}$  und E wird als *mikrokanonisches Ensemble* bezeichnet.

Die statistische Entropie für die mikrokanonische Verteilung (VII.17) ist [vgl. Gl. (VII.12)]

$$S = k_B \ln W(E, \mathcal{V}, N), \qquad (\text{VII.18})$$

in Übereinstimmung mit dem Ergebnis von Boltzmann.

#### Bemerkungen:

\* Die Ergebnisse dieses Paragraphen zeigen (obgleich auf verwickelte Weise!), dass das Maximum der statistischen Entropie tatsächlich für die gleichförmige Wahrscheinlichkeitsverteilung auftritt.

\* Die statistische Entropie (VII.18) könnte auch von der Breite  $\delta E$  der Unsicherheit auf die Energie abhängen, denn die Anzahl der Mikrozustände  $W(E, \mathcal{V}, N)$  ist für  $\delta E/E \ll 1$  ungefähr proportional zu  $\delta E$ . In der Tat ist diese Abhängigkeit aber vernachlässigbar.

#### VII.3.2 Kanonisches Ensemble

Dieses Paragraph befasst sich mit Systemen, deren Teilchenzahl N und Volumen  $\mathcal{V}$  genau bekannt sind, während nur der Erwartungswert  $\langle E \rangle \equiv \langle \hat{\mathsf{H}}_N \rangle$  deren Energie angegeben ist. Dabei ist  $\hat{\mathsf{H}}_N$  der Hamilton-Operator für das System, dessen Eigenwerte bzw. -zustände als  $E_m$  bzw.  $|\phi_{m,j}\rangle$ bezeichnet werden. Hier wurde der Index j eingeführt, um die weiteren Quantenzahlen darzustellen: insbesondere können mehrere (linear unabhängige) Eigenzustände die gleiche Energie  $E_m$  haben; der entsprechende Entartungsgrad wird als  $g(E_m)$  bezeichnet.

Eine solche Anordnung ist deutlich mehr realistisch als die Situation des vorigen Paragraphen und entspricht Systemen, die mit deren Umgebung gekoppelt sind. Dabei spielt die letztere die Rolle eines *Wärmebads*, d.h. eines viel größeren Systems, dessen Energieinhalt sich durch die Austausche mit dem kleinen System nicht ändert.

Eine Gesamtheit solcher Systeme wird kanonisches Ensemble oder Gibbs-Ensemble genannt.

Zunächst liefert Gl. (VII.6) den Dichteoperator für den Gleichgewichtszustand

$$\hat{\rho}_N = \frac{1}{Z_N(\beta, \mathcal{V})} e^{-\beta \hat{\mathsf{H}}_N}$$
(VII.19a)

entsprechend für einen Mikrozustand  $|\phi_{m,j}\rangle$  der Wahrscheinlichkeit

$$p_m = \frac{1}{Z_N(\beta, \mathcal{V})} e^{-\beta E_m}, \qquad (\text{VII.19b})$$

mit der kanonischen Zustandssumme (VII.7)

$$Z_N(\beta, \mathcal{V}) = \operatorname{Tr}\left(e^{-\beta \hat{\mathsf{H}}_N}\right) = \sum_{m,j} e^{-\beta E_m} = \sum_{E_m} g(E_m) e^{-\beta E_m}, \quad (\text{VII.19c})$$

wobei sich die zweite Gleichung in der Energieeigenbasis einfach prüfen lässt, während die dritte die mögliche Entartung der Energieniveaus in Betracht zieht.

**Bemerkung:** Bei den zwei Ausdrücken der kanonischen Zustandssumme in Gl. (VII.19c) muss man aufpassen, dass es sich einerseits um eine Summe über Mikrozustände, andererseits um eine Summe über Energieniveaus handelt.

Gemäß Gl. (VII.8) gibt eine partielle Ableitung von  $\ln Z_N$  den Erwartungswert der Energie des Systems:

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z_N}{\partial \beta} (\beta, \mathcal{V}).$$
 (VII.20)

Dann lautet die statistische Entropie (VII.12) des Gleichgewichtszustands

$$S = k_B \ln Z_N(\beta, \mathcal{V}) + k_B \beta \langle E \rangle, \qquad (\text{VII.21})$$

woraus sich der Lagrange-Multiplikator  $\beta$  herleiten lässt:

$$k_B \beta = \frac{\partial S}{\partial \langle E \rangle},\tag{VII.22}$$

wobei man aber nicht vergessen soll, dass  $\beta$  von  $\langle E \rangle$  abhängt.

In der Tat lautet die Ableitung der Gleichgewichtsentropie (VII.21)

$$\frac{\partial S}{\partial \langle E \rangle} = k_B \left[ \frac{\partial \ln Z_N}{\partial \beta} (\beta, \mathcal{V}) + \langle E \rangle \right] \frac{\partial \beta}{\partial \langle E \rangle} + k_B \beta = k_B \beta,$$

wobei Gl. (VII.20) benutzt wurde.

Schließlich kann man die Streuung der Fluktuationen der Energie um ihren Erwartungswert durch die Varianz

$$\left\langle \left( \hat{\mathsf{H}}_N - \langle E \rangle \right)^2 \right\rangle = \frac{\partial^2 \ln Z_N}{\partial \beta^2} (\beta, \mathcal{V}) = -\frac{k_B}{\partial^2 S / \partial \langle E \rangle^2} \tag{VII.23}$$

charakterisieren, wobei die erste Gleichung eine direkte Anwendung der allgemeinen Formel (VII.9) ist, während die zweite aus Gl. (VII.20), abgeleitet nach  $\beta$ , und (VII.22), abgeleitet nach  $\langle E \rangle$ , folgt.

**Bemerkung:** Laut Gl. (VII.23) ist die zweifache Ableitung von  $\ln Z_N$  nach  $\beta$  immer nicht-negativ, d.h.  $\ln Z_N$  ist eine konvexe Funktion von  $\beta$ . Dann ist die mittlere Energie (VII.20) eine monoton abnehmende Funktion von  $\beta$ .

#### VII.3.3 Großkanonisches Ensemble

Schließlich entspricht das sogenannte großkanonische Ensemble einer Gesamtheit von Systemen mit exakt bekanntem Volumen  $\mathcal{V}$  und im Durchschnitt bekannter Teilchenzahl  $\langle N \rangle$  und Energie  $\langle E \rangle$ .

Dieses Ensemble ist geeignet, um *offene Systeme* zu beschreiben, die Teilchen und Energie mit ihrer Umgebung austauschen können. Ein Beispiel davon ist ein durch eine immaterielle Fläche abgegrenzter Teil eines Gases, wobei der Rest des Gases die Rolle der Umgebung spielt.

Um ein quantenmechanisches System mit variierender Teilchenzahl zu beschreiben, führt man zunächst den zugehörigen  $Fock^{(ar)}$ -Raum ein, der als die äußere direkte Summe der Hilbert-Räume für feste Teilchenzahlen definiert ist:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 \oplus \mathcal{H}_1 \oplus \dots \oplus \mathcal{H}_N \oplus \dots . \tag{VII.24}$$

Insbesondere muss man einen eindimensionalen Raum  $\mathcal{H}_0$  berücksichtigen, der die Abwesenheit von Teilchen entspricht:  $\mathcal{H}_0$  wird durch das *Vakuum*  $|0\rangle$  aufgespannt.

<sup>&</sup>lt;sup>(аг)</sup>V. А. Focк (oder Foк), 1898–1974

Auf dem Fock-Raum (VII.24) definiert man den *Teilchenzahloperator*  $\hat{N}$ , dessen Eigenwerte bzw. Eigenzustände die natürlichen Zahlen (einschließlich Null) bzw. die Zustände mit fester Teilchenzahl sind. Zudem wird angenommen, dass der Hamilton-Operator die Teilchenzahl nicht ändert: dann ist  $\hat{H}$  die direkte Summe von Hamilton-Operatoren  $\hat{H}_N$  auf jedem Hilbert-Raum  $\mathcal{H}_N$ , und  $\hat{H}$  kommutiert mit  $\hat{N}$ . Die Nebenbedingungen auf den Dichteoperator  $\hat{\rho}$  auf dem Fock-Raum  $\mathcal{H}$  lauten dann

$$\operatorname{Tr}(\hat{\rho}\hat{\mathsf{N}}) = \langle N \rangle, \qquad \operatorname{Tr}(\hat{\rho}\hat{\mathsf{H}}) = \langle E \rangle, \qquad (\text{VII.25})$$

wobei der Lagrange-Multiplikator, der mit der Bedingung an den Erwartungswert der Teilchenzahl assoziiert ist, gewöhnlich als  $-\alpha$  bezeichnet wird.

Mithilfe einer Basis aus Eigenzuständen des Teilchenzahloperators  $\hat{N}$  prüft man einfach, dass die Bedingungen (VII.25) als

$$\sum_{N} N \operatorname{Tr}_{N}(\hat{\rho}_{N}) = \langle N \rangle, \qquad \sum_{N} \operatorname{Tr}_{N}(\hat{\rho}_{N}\hat{\mathsf{H}}_{N}) = \langle E \rangle$$

umgeschrieben werden können, wobei  $\hat{\rho}_N$  bzw. Tr<sub>N</sub> die Einschränkung von  $\hat{\rho}$  auf  $\mathcal{H}_N$  bzw. die partielle Spur (vgl. § VI.3.3) über  $\mathcal{H}_N$  bezeichnet. Außerdem ist Tr<sub>N</sub>( $\hat{\rho}_N$ ) die Wahrscheinlichkeit, genau N Teilchen im System zu finden.

**Bemerkung:** Die angenommene Kommutativität von Teilchenzahloperator und Hamilton-Operator bedeutet, dass die Teilchenzahl eine *Erhaltungsgröße* ist.

Unter den oben diskutierten Voraussetzungen führt Gl. (VII.6) zum Dichteoperator im thermodynamischen Gleichgewicht

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z(\beta, \mathcal{V}, \alpha)} e^{-\beta \hat{\mathsf{H}} + \alpha \hat{\mathsf{N}}}.$$
 (VII.26a)

Dann ist die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines N-Teilchen-Energie<br/>eigenzustands  $|\phi_{m,j}^{(N)}\rangle$ mit der Energie $E_m^{(N)}$  durch

$$p_m^{(N)} = \frac{1}{Z(\beta, \mathcal{V}, \alpha)} e^{-\beta E_m^{(N)} + \alpha N}$$
(VII.26b)

gegeben. Die großkanonische Zustandssumme lautet

$$Z(\beta, \mathcal{V}, \alpha) = \operatorname{Tr}\left(e^{-\beta \hat{\mathsf{H}} + \alpha \hat{\mathsf{N}}}\right) = \sum_{N} e^{\alpha N} \sum_{m_{N}, j} e^{-\beta E_{m_{N}}^{(N)}} = \sum_{N} e^{\alpha N} Z_{N}(\beta, \mathcal{V}), \qquad (\text{VII.26c})$$

wobei bei fester N die Summe über  $m_N$  bzw. j über alle Energieniveaus bzw. über alle entartete Energieeigenzustände jedes Niveaus läuft. In der letzten Gleichung wurde die kanonische Zustandssumme (VII.19c) eingeführt.

Die Erwartungswerte der Energie und der Teilchenzahl folgen aus dem partiellen Ableiten von  $\ln Z$  nach dem jeweiligen Lagrange-Multiplikator [Gl. (VII.8)]

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}(\beta, \mathcal{V}, \alpha),$$
 (VII.27)

$$\langle N \rangle = \frac{\partial \ln Z}{\partial \alpha} (\beta, \mathcal{V}, \alpha).$$
 (VII.28)

Gleichung (VII.12) gibt dann für die statistische Entropie des Gleichgewichtszustands

$$S = k_B \ln Z(\beta, \mathcal{V}, \alpha) + k_B \beta \langle E \rangle - k_B \alpha \langle N \rangle, \qquad (\text{VII.29})$$

woraus sich die Lagrange-Multiplikatoren  $\beta$  und  $\alpha$  herleiten lassen:

$$\beta = \frac{1}{k_B} \frac{\partial S}{\partial \langle E \rangle},\tag{VII.30}$$

$$\alpha = -\frac{1}{k_B} \frac{\partial S}{\partial \langle N \rangle}.$$
 (VII.31)

Die Varianzen der Verteilungen von der Energie und der Teilchenzahl werden durch Gl. (VII.9) gegeben:

$$\left\langle \left( \hat{\mathsf{H}} - \langle E \rangle \right)^2 \right\rangle = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} (\beta, \mathcal{V}, \alpha) = -\frac{k_B \frac{\partial^2 S}{\partial \langle N \rangle^2}}{\frac{\partial^2 S}{\partial \langle E \rangle^2} \frac{\partial^2 S}{\partial \langle N \rangle^2} - \left( \frac{\partial^2 S}{\partial \langle E \rangle \partial \langle N \rangle} \right)^2}, \tag{VII.32}$$

$$\left\langle \left( \hat{\mathsf{N}} - \langle N \rangle \right)^2 \right\rangle = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \alpha^2} (\beta, \mathcal{V}, \alpha) = -\frac{k_B \frac{\partial^2 S}{\partial \langle E \rangle^2}}{\frac{\partial^2 S}{\partial \langle E \rangle^2} \frac{\partial^2 S}{\partial \langle N \rangle^2} - \left( \frac{\partial^2 S}{\partial \langle E \rangle \partial \langle N \rangle} \right)^2}.$$
 (VII.33)

Der Vergleich von Gl. (VII.32) mit Gl. (VII.23) zeigt, dass die Fluktuation der Energie größer im großkanonischen als im kanonischen Ensemble ist. Dies folgt aus der zusätzliche Unsicherheit über die Teilchenzahl im ersteren Fall.

#### Bemerkungen:

\* Wie im Fall des kanonischen Ensembles ist  $\ln Z$  bzw.  $\langle E \rangle$  eine konvexe [Gl. (VII.32)] bzw. eine monoton fallende [Gl. (VII.27)] Funktion von  $\beta$ .

\* Falls es unterschiedliche Arten von Teilchen gibt, mit jeweiligen im Durchschnitt bekannten Zahlen  $N_a, N_b...$ , muss für jede Art eine Nebenbedingung und dementsprechend ein Lagrange-Multiplikator eingeführt werden. Dann lautet die Zustandssumme

$$Z(\beta, \mathcal{V}, \alpha_a, \alpha_b, \ldots) = \operatorname{Tr}\left(e^{-\beta \hat{\mathsf{H}} + \alpha_a \hat{\mathsf{N}}_a + \alpha_b \hat{\mathsf{N}}_b + \cdots}\right).$$
(VII.34)

Hier muss man die möglichen mikroskopischen Prozesse präzis identifizieren, um festzustellen, welchen Teilchenarten Lagrange-Multiplikatoren zuzuordnen sind. Wenn es sich bei a, b... um stabile Moleküle handelt, dann können  $\alpha_a, \alpha_b...$  mit ihnen assoziiert werden. Wenn chemische Reaktionen die Moleküle ineinander umwandeln können, dann sind die Molekülanzahlen keine Erhaltungsgrößen. Dementsprechend müssen die Lagrange-Multiplikatoren den Anzahlen der (nicht-umwandelbaren) konstituierenden Atomen zugeordnet werden.

#### VII.3.4 Vergleich der unterschiedlichen statistischen Ensembles

In den § VII.3.1–VII.3.3 wurden drei unterschiedliche Beschreibungen eines physikalisches Systems eingeführt, mit fester oder fluktuierender Energie bzw. Teilchenzahl. In der Praxis ist es für ein gegebenes System nicht immer deutlich, welche Bedingungen genau und welche im Durchschnitt erfüllt sind. Für ein makroskopisches System  $(N \gg 1)$  sind aber alle Ensembles in den meisten Fällen äquivalent, so dass man tatsächlich die Beschreibung wählen kann, die zu den einfachsten Berechnungen führt.

Der erste, schwierige Schritt des Beweises besteht im Zeigen, dass  $\ln Z/\mathcal{V}$  einen endlichen Wert im Limes  $\mathcal{V} \to \infty$  bei konstanter  $E/\mathcal{V}$ , konstanter  $N/\mathcal{V}$  und konstanten Lagrange-Multiplikatoren hat, d.h. dass  $\ln Z$  eine extensive Größe ist. Dies ist nur dann möglich, wenn die mikroskopischen Wechselwirkungen zum einen abstoßend bei kleinen Abständen, zum anderen anziehend bei großen Entfernungen sind, mit einer zusätzlichen Bedingung über das Verhalten im letzteren Fall.

Sei also ln Z extensiv. Dagegen sind die Lagrange-Multiplikatoren  $\lambda_i$  intensive Größen, so dass die Ableitungen von ln Z nach den  $\lambda_i$  noch extensiv sind, d.h. proportional zur Teilchenzahl N. Dann zeigt z.B. Gl. (VII.23), dass die relative Fluktuation von der Energie wie  $1/\sqrt{N}$  abnimmt, d.h. sie wird vernachlässigbar für große N.

#### Bemerkungen:

\* Die Berechnungen sind oft einfacher im großkanonischen Ensemble.

\* Wenn die Teilchenzahl nicht groß ist, können die verschiedenen Ensembles zu unterschiedlichen Ergebnissen führen. Dann muss man die richtige Beschreibung identifizieren.

#### VII.3.5 Gleichgewichtsverteilungen der klassischen statistischen Mechanik

Im Rahmen der klassischen Mechanik lässt sich der Formalismus der § (VII.1)–(VII.2) relativ einfach anpassen.

#### VII.3.5 a Gleichgewichtsverteilung und Zustandssumme

Dazu soll eine klassische Phasenraumwahrscheinlichkeitsdichte  $\rho$  (vgl. Abschn. VII.2) den quantenmechanischen Dichteoperator  $\hat{\rho}$  ersetzen. Dementsprechend geht man aus einer diskreten zu einer kontinuierlichen Beschreibung über. Die Spur wird durch ein Integral über den Phasenraum ersetzt, und die Entropie wird zu einem Funktional der Verteilung  $\rho$ , anstatt einer Funktion des endlichdimensionalen Operators  $\hat{\rho}$ .

Der Dichteoperator für den Gleichgewichtszustand (VII.6) wird durch die klassische Verteilung

$$\rho(\{q_i\}, \{p_i\}) = \frac{1}{Z} e^{-\sum_j \lambda_j O_j(\{q_i\}, \{p_i\})}$$
(VII.35a)

ersetzt. Dabei sind die  $\{O_j\}$  die im Durchschnitt bekannten Observablen auf dem Phasenraum, und die Zustandssumme ist gegeben durch

$$Z = \sum_{N} \int e^{-\sum_{j} \lambda_{j} O_{j}(\{q_{i}\},\{p_{i}\})} d^{6N} \mathcal{V}.$$
 (VII.35b)

Die Eigenschaften der Zustandssumme Z und deren Beziehungen mit den Erwartungswerten, Varianzen, usw. bleiben dieselben wie in § VII.2.2.

Beispielsweise gilt für das klassische kanonische bzw. großkanonische Ensemble

$$\rho_N = \frac{\mathrm{e}^{-\beta H_N}}{Z_N(\beta, \mathcal{V})} \quad \text{mit} \quad Z_N(\beta, \mathcal{V}) = \int \mathrm{e}^{-\beta H_N} \,\mathrm{d}^{6N} \mathcal{V}, \tag{VII.36}$$

bzw.  $\rho = \left\{ \tilde{\rho}_N \right\}_{N \in \mathbb{N}}$  mit

$$\tilde{\rho}_N = \frac{\mathrm{e}^{-\beta H_N + \alpha N}}{Z(\beta, \mathcal{V}, \alpha)} \quad \text{mit} \quad Z(\beta, \mathcal{V}, \alpha) = \sum_N \int \mathrm{e}^{-\beta H_N + \alpha N} \,\mathrm{d}^{6N} \mathcal{V} = \sum_N \mathrm{e}^{\alpha N} Z_N(\beta, \mathcal{V}). \tag{VII.37}$$

#### VII.3.5 b Anwendung: Isotherm-isobares Ensemble

Ein wichtiges Anwendungsbeispiel des klassischen Formalismus ist der Fall eines Systems mit genau bekannter Teilchenzahl N, während dessen Energie und Volumen nur im Durchschnitt bekannt sind. Dabei handelt es sich um das *isotherm-isobare Ensemble*, das beispielsweise ein System mit beweglichen Wänden im Kontakt mit einem Wärmebad beschreibt.

Dem Volumen wird ein Lagrange-Multiplikator  $\lambda \equiv \beta \mathcal{P}$  zugeordnet, und die entsprechende Gleichgewichtsverteilung lautet (der Kürze halber werden die Phasenraum-Variablen  $\{q_i\}, \{p_i\}$  nicht geschrieben)

$$\rho_{\rm ii} = \frac{1}{Z_{\rm ii}(\beta, N, \mathcal{P})} e^{-\beta H_N - \beta \mathcal{P} \mathcal{V}}, \qquad (\rm VII.38a)$$

mit der Hamilton-Funktion  $H_N$  und dem (fluktuierenden) Volumen  $\mathcal{V}$ . Die zugehörige Zustandssumme lautet [vgl. die letzte Gleichung von Gl. (VII.26c)]

$$Z_{\rm ii}(\beta, N, \mathcal{P}) = \frac{1}{\mathcal{V}_0} \int Z_N(\beta, \mathcal{V}) \,\mathrm{e}^{-\beta \mathcal{P} \mathcal{V}} \mathrm{d} \mathcal{V}.$$
(VII.38b)

Dabei ist  $1/\mathcal{V}_0$  eine geeignete dimensionierte Normierungskonstante und  $Z_N(\beta, \mathcal{V})$  die kanonische Zustandssumme.

In Gl. (VII.38b) wird über ein dreidimensionales Volumen integriert, während das Integral in der allgemeinen Formel (VII.35b) über ein 6N-dimensionales Phasenraumvolumen läuft. Die Herleitung der Ersteren aus der Letzteren besteht somit im Ausintegrieren der 3N Impulskoordinaten — was prinzipiell ziemlich trivial ist — sowie von 3N - 3 Ortskoordinaten. Der letztere Schritt ist nicht einfach, insbesondere wegen der nötigen richtigen Berücksichtigung des durch die Teilchen besetzten Volumens (s. z.B. Refs. [30, 31, 32]).

# Literatur zum Kapitel VII

- Fließbach, Statistische Physik [3], Kap. 22.
- Greiner, Neise & Stöcker Thermodynamik und statistische Mechanik [4], Kap. 7, 8 & 11.
- Huang, Statistical Mechanics [5], Kap. 6, 7 & 8.3.
- Landau & Lifschitz, Lehrbuch der Theoretischen Physik. Band V: Statistische Physik [7], Kap. III §28.
- Nolting, Statistische Physik [9], Kap. 1.2, 1.4, 1.5, 2.2–2.4.
- Reif, Fundamentals of statistical and thermal physics [10], Kap. 6.1–6.5, 6.9.
- Schwabl, Statistische Mechanik [23], Kap. 2.2, 2.3, 2.6, 2.7.

# KAPITEL VIII

# Statistische Thermodynamik

VIII.1 Hauptsätze der Thermodynamik 97
VIII.1.1 Thermischer Kontakt in der Statistischen Mechanik 97
VIII.1.2 Erster Hauptsatz 99
VIII.1.3 Zweiter Hauptsatz 101
VIII.1.4 Dritter Hauptsatz 103
VIII.2 Thermodynamische Potentiale 103
VIII.2.1 Entropie als thermodynamisches Potential 103
VIII.2.2 Freie Energie 103
VIII.2.3 Großkanonisches Potential 104
VIII.2.4 Freie Enthalpie 105
VIII.2.5 Zusammenfassung 106

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  $\Sigma_A$  und  $\Sigma_B$ , die ursprünglich nicht miteinander wechselwirken. Insbesondere sind  $\Sigma_A$  und  $\Sigma_B$  thermisch isoliert voneinander. Der Hamilton-Operator für  $\Sigma_A$  bzw.  $\Sigma_B$  wird als  $\hat{H}_A$  bzw.  $\hat{H}_B$  bezeichnet.

Es wird angenommen, dass  $\Sigma_A$  und  $\Sigma_B$  separat im kanonischen Gleichgewicht sind, mit mittleren Energien  $E_A$  und  $E_B$  und zugehörigen Lagrange-Multiplikatoren  $\beta_A$  und  $\beta_B$ . Gemäß den Ergebnissen des § VII.3.2 lauten die Dichteoperatoren, die Zustandssummen und die Energie-Erwartungswerte jeweils

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

und

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

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,<sup>(25)</sup> durch

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

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  $e^{-\beta_A \hat{H}_A} e^{-\hat{\beta}_B H_B} = e^{-\beta_A \hat{H}_A - \beta_B \hat{H}_B}$  schreiben zu können.

Auf der mikroskopischen Ebene entspricht das Bringen in thermischen Kontakt der Kopplung der beiden Systemen miteinander durch eine "kleine" Wechselwirkung.<sup>(26)</sup> 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 Energieaustäusche zwischen  $\Sigma_A$  und  $\Sigma_B$  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  $\beta_A$ ,  $\beta_B$  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  $\beta$  zuordnen. Dann lautet der Dichteoperator

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

Unter Vernachlässigung des Wechselwirkungsterms Ŵ darf dieser statistische Operator durch

$$\hat{\rho} \simeq \frac{\mathrm{e}^{-\beta(\mathsf{H}_A + \mathsf{H}_B)}}{Z_A(\beta) \, Z_B(\beta)} \tag{VIII.4}$$

angenähert werden.

Der Vergleich mit Gl. (VIII.2) verdeutlicht den Effekt des thermischen Kontakts, der zur Ausgleichung der Lagrange-Multiplikatoren  $\beta_A$  und  $\beta_B$  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  $\beta_A$ ,  $\beta_B$ ..., die der mittleren Energie zugeordnet werden, eine relative Temperaturskala, wie die des nullten Hauptsatzes.

**Bemerkung:** Die Interpretation von  $\beta$  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  $\beta$ . Somit liegt der Wert von  $\beta$  im neuen Gleichgewichtszustand zwischen  $\beta_A$  und  $\beta_B$ , und die Gleichgewichtstemperatur des Verbundsystems liegt zwischen den Temperaturen der Teilsysteme. Man sieht aber dass das Teilsystem, das Energie abgibt bzw. aufnimmt, den

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

<sup>&</sup>lt;sup>(26)</sup>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 <br/>  $\beta$ hat: die  $\beta$  bilden eine umgekehrt abgestufte Temperaturskala.

**Bemerkung:** Dass das Energie abgebende System *immer* das mit dem kleinsten  $\beta$  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.1.2 a Innere Energie

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

$$U = \langle \hat{\mathsf{H}} \rangle = \operatorname{Tr}(\hat{\rho}\hat{\mathsf{H}}) = \sum_{m} p_m E_m.$$
(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:

$$\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}\langle\mathsf{H}\rangle}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\mathrm{i}\hbar} \mathrm{Tr}\left(\left[\hat{\mathsf{H}}, \hat{\mathsf{H}}\right]\hat{\rho}\right) = 0,\tag{VIII.6}$$

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.1.2 b 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  $\xi$  ein solcher von außen steuerbarer Parameter. Definitionsgemäß ist die *verallgemeinerte* Kraft konjugiert zum Parameter  $\xi$  durch

$$\hat{\mathsf{F}}_{\xi} \equiv -\frac{\partial \mathsf{H}}{\partial \xi} \tag{VIII.7}$$

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  $\hat{\mathsf{F}}_{\mathcal{V}} = -\partial \hat{\mathsf{H}} / \partial \mathcal{V}$ .

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  $\xi$ . Dementsprechend verändert sich der Hamilton-Operator von  $\hat{H}$  auf  $\hat{H} + d\hat{H}$  mit

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

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

$$\mathrm{d}E_m = \frac{\partial E_m}{\partial \xi} \,\mathrm{d}\xi,\tag{VIII.9}$$

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

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

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  $\xi$  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

$$\delta W = \sum_{m} p_m \,\mathrm{d}E_m = \mathrm{Tr}\big(\hat{\rho} \,\mathrm{d}\hat{\mathsf{H}}\big), \tag{VIII.10}$$

wobei  $dE_m$  bzw.  $d\hat{H}$  die durch die Veränderung von  $\xi$  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  $\xi_a, \xi_b...$  verändert werden, wird d $\hat{\mathsf{H}}$  bzw. d $E_m$  durch eine Summe von Beiträgen der Art (VIII.8) bzw. (VIII.9) gegeben. Mit dem Erwartungswert  $\mathcal{F}_a$  von  $\hat{\mathsf{F}}_a$  ergibt sich

$$\delta W = \operatorname{Tr}\left(-\hat{\rho}\sum_{a}\hat{\mathsf{F}}_{a}\,\mathrm{d}\xi_{a}\right) = -\sum_{a}\mathcal{F}_{a}\,\mathrm{d}\xi_{a},\tag{VIII.11}$$

**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.1.2 c 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

$$\delta Q = \operatorname{Tr} \left( \mathrm{d}\hat{\rho} \, \hat{\mathsf{H}} \right) = \sum_{m} E_{m} \, \mathrm{d}p_{m} \tag{VIII.12}$$

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.1.2 d Wiederentdeckung des ersten Hauptsatzes

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

$$\delta W + \delta Q = \sum_{m} p_m \, \mathrm{d}E_m + \sum_{m} E_m \, \mathrm{d}p_m = \mathrm{d}\left(\sum_{m} p_m E_m\right) = \mathrm{d}U,\tag{VIII.13}$$

entsprechend dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik.

#### Bemerkungen:

\* Die Ausdrücke (VIII.10) und (VIII.12) zeigen nochmals, dass  $\delta W$  und  $\delta Q$  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.1.3 a 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

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

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

$$dS(t) = -k_B \sum_{m} \left[ -\beta(t) E_m(t) - \ln Z(t) \right] dp_m = k_B \beta(t) \sum_{m} E_m(t) dp_m$$

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

$$\mathrm{d}S = k_B \beta(t) \,\delta Q. \tag{VIII.14}$$

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 druckt Gl. (VIII.14) genau den zweiten Hauptsatz aus, wenn  $k_B\beta$  gleich dem Kehrwert der *absoluten Temperatur* ist:

$$\beta = \frac{1}{k_B T}.$$
 (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 quasistatischen Transformation.

\* Beim "nullten Hauptsatz" in § VIII.1.1 spielten nur  $\beta$ -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,<sup>(27)</sup> stellt die thermodynamische Entropie das Maximum von der statistischen Entropie unter gegebenen "Bedingungen" dar.

#### VIII.1.3 b Irreversible Transformationen

 $<sup>^{(27)}</sup>$ 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  $T \to 0$  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  $T \to 0$  bzw.  $\beta \to \infty$  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  $S \to 0$  für  $T \to 0$ , 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.

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

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.

### VIII.2 Thermodynamische Potentiale

In Kap. III wurden die thermodynamischen Potentiale eingeführt, die sich eignen, um Systeme mit unterschiedlichen Sätzen von "natürlichen" Variablen zu beschreiben. In diesem Abschnitt

### VIII.2.1 Entropie als thermodynamisches Potential

Bei einem isolierten System sind die innere Energie U, das Volumen  $\mathcal{V}$ , die Teilchenzahl N und die weiteren Parameter  $\xi_a$  exakt bekannt.<sup>(28)</sup> Somit stellen diese Zustandsgrößen die natürlichen Variablen dar, um ein solches System zu charakterisieren. Das geeignete thermodynamische Potential für diese Variablen ist (thermodynamische) Entropie  $S(U, \mathcal{V}, N, \xi_a)$ , s. § III.1.3.

In der Statistischen Mechanik eines isolierten Systems ist die Entropie (VII.18) verknüpft mit der mikrokanonischen Zustandssumme:

$$S(U, \mathcal{V}, N, \xi_a) = k_B \ln W(U, \mathcal{V}, N, \xi_a).$$
(VIII.16)

Diese Proportionalität zwischen zum einen dem thermodynamischen Potential, das für einen Satz von Zustandsvariablen geeignet ist, und zum anderen dem Logarithmus der Zustandssumme des statistisch-mechanischen Ensembles, das der Angabe dieser Variablen entspricht, wird hiernach allgemein gelten.

 $<sup>^{(28)}</sup>$ Genauer ist die innere Energie U nur fast genau bekannt.

### VIII.2.2 Freie Energie

Sei jetzt ein System mit exakt bekannter Teilchenzahl N und exakt bekanntem Volumen  $\mathcal{V}$  im thermischen Kontakt mit einem Wärmebad bei der Temperatur T. Die letztere ersetzt dann die innere Energie U in der Rolle einer natürlichen Variablen für das System.

In der klassischen Thermodynamik wurde die freie Energie

$$F(T, \mathcal{V}, N, \xi_a) = U(S, \mathcal{V}, N, \xi_a) - TS$$
(VIII.17a)

mit dem totalen Differential

$$dF = -S dT - \mathcal{P} d\mathcal{V} + \mu dN - \sum_{a} \mathcal{F}_{a} d\xi_{a}$$
(VIII.17b)

eingeführt (§ III.2.2).

In der Statistischen Mechanik lautet die Entropie eines Ensembles im kanonischen Gleichgewicht

$$-S = k_B \sum_{m} p_m \ln p_m = k_B \sum_{m} p_m \left[ -\frac{E_m}{k_B T} - \ln Z_N(T, \mathcal{V}, \xi_a) \right] = -\frac{U}{T} - k_B \ln Z_N(T, \mathcal{V}, \xi_a),$$

wobei Gl. (VIII.5) und die Normierung der Wahrscheinlichkeit benutzt wurden. Daraus folgt

$$F(T, \mathcal{V}, N, \xi_a) = -k_B T \ln Z_N(T, \mathcal{V}, \xi_a),$$
(VIII.18a)

ähnlich dem Zusammenhang (VIII.16) zwischen Entropie und mikrokanonischer Zustandssumme. Diese Gleichung lässt sich auch in der Form

$$Z_N(T, \mathcal{V}, \xi_a) = e^{-F(T, \mathcal{V}, N, \xi_a)/k_B T} = e^{-\beta F(T, \mathcal{V}, N, \xi_a)}$$
(VIII.18b)

umschreiben.

### VIII.2.3 Großkanonisches Potential

Es seien zwei ursprünglich unabhängige Systeme  $\Sigma_A$  und  $\Sigma_B$ . Zu einem Zeitpunkt werden sie in Kontakt gebracht, so dass sie Wärme und Teilchen austauschen können. Dann erreicht das Gesamtsystem  $\Sigma_A + \Sigma_B$  einen neuen Gleichgewichtszustand: laut dem Ergebnis des § VIII.1.1 gleichen sich die Lagrange-Multiplikatoren  $\beta_A$ ,  $\beta_B$  zu einem gemeinsamen  $\beta$  aus. Indem man die Systeme jetzt mithilfe des großkanonischen Ensembles beschreibt, findet man ähnlich, dass sich die Lagrange-Multiplikatoren  $\alpha_A$ ,  $\alpha_B$  ausgleichen. Somit verallgemeinert sich hier der nullte Hauptsatz auf den Austausch von Teilchen. Dann misst  $\alpha$  die Fähigkeit eines Systems, Teilchen abzugeben, während  $\beta$  seine Fähigkeit misst, Wärme aufzunehmen.

Um Systeme mit genau bekannten Volumen  $\mathcal{V}$ , fluktuierender inneren Energie und fluktuierender Teilchenzahl wurde in § III.2.5 das großkanonische Potential eingeführt, dessen natürliche Variablen  $\mathcal{V}$ , die Temperatur T und das chemische Potential  $\mu$  sind:

$$\Omega(T, \mathcal{V}, \mu, \xi_a) = U(S, \mathcal{V}, N, \xi_a) - TS - \mu N = F(T, \mathcal{V}, N, \xi_a) - \mu N.$$
(VIII.19a)

Dessen totales Differential lautet

$$d\Omega = -S \, dT - \mathcal{P} d\mathcal{V} - N \, d\mu - \sum_{a} \mathcal{F}_{a} \, d\xi_{a}, \qquad (\text{VIII.19b})$$

Andererseits lautet in der Statistischen Mechanik die Gleichgewichtsentropie eines Systems im großkanonischen Ensemble

$$-S = k_B \sum_{m} p_m \ln p_m = k_B \sum_{m} p_m \left[ -\frac{E_m}{k_B T} + \alpha N - \ln Z(T, \mathcal{V}, \alpha, \xi_a) \right]$$
$$= -\frac{U}{T} + k_B \alpha \langle N \rangle - k_B \ln Z(T, \mathcal{V}, \alpha, \xi_a),$$

mit der großkanonischen Zustandssumme  $Z(T, \mathcal{V}, \alpha, \xi_a)$ . Das Gleichsetzen

$$\mu = \frac{\alpha}{\beta} \tag{VIII.20}$$

führt daher für das großkanonische Potential (VIII.19a) zur Gleichung

$$\Omega(T, \mathcal{V}, \mu, \xi_a) = -k_B T \ln Z(T, \mathcal{V}, \mu, \xi_a),$$
(VIII.21a)

analog der Beziehung (VIII.18a) zwischen der freien Energie und der kanonischen Zustandssumme. **Bemerkung:** Neben dem chemischen Potential führt man auch die *Fugazität* 

$$z \equiv \mathrm{e}^{\mu/k_B T} = \mathrm{e}^{\beta\mu} \tag{VIII.22}$$

ein. Mit deren Hilfe lautet beispielsweise der Zusammenhang zwischen kanonischer und großkanonischer Zustandssumme [vgl. Gl. (VII.26c)]

$$Z(T, \mathcal{V}, z) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N(T, \mathcal{V}), \qquad (\text{VIII.23})$$

während sich die mittlere Teilchenzahl (VII.28) im großkanonischen Ensemble als

$$\langle N \rangle = z \frac{\partial \ln Z}{\partial z} (T, \mathcal{V}, z)$$
 (VIII.24)

umschreiben lässt.

### VIII.2.4 Freie Enthalpie

Sei zuletzt ein System mit fester Teilchenzahl im thermischen Kontakt mit einem Wärmebad bei der Temperatur T sowie mit einem "Druckreservoir" beim Druck  $\mathcal{P}$ . Die natürlichen Variablen für dieses System sind  $(T, \mathcal{P}, N, \xi_a)$ .

Für solche Systeme ist das geeignete thermodynamische Potential die Gibbs *freie Enthalpie* (§ III.2.4)

$$G(T, \mathcal{P}, N, \xi_a) = U(S, \mathcal{V}, N, \xi_a) - TS + \mathcal{PV} = F(T, \mathcal{V}, N, \xi_a) + \mathcal{PV}$$
(VIII.25a)

mit dem Differential

$$\mathrm{d}G = -S\,\mathrm{d}T + \mathcal{V}\mathrm{d}\mathcal{P} + \mu\,\mathrm{d}N - \sum_{a}\mathcal{F}_{a}\,\mathrm{d}\xi_{a}.$$
 (VIII.25b)

Man kann zeigen, dass bis auf eine additive Konstante

$$G(T, \mathcal{P}, N, \xi_a) = -k_B T \ln Z_{\rm ii}(T, \mathcal{P}, N, \xi_a)$$
(VIII.26)

wobei  $Z_{ii}$  die isotherm-isobare Zustandssumme (VII.38b) ist. Dies gilt, vorausgesetzt der dem Volumen zugeordnete Lagrange-Multiplikator mit  $\beta$  mal dem Druck gleichgestellt ist, was dessen Bezeichnung in § VII.3.5 b im Nachhinein begründet.

Bemerkung: In der Thermodynamik wird noch die Enthalpie als eine Funktion

$$H(S, \mathcal{P}, N, \xi_a) = U(S, \mathcal{V}, N, \xi_a) + \mathcal{P}\mathcal{V} = G(T, \mathcal{P}, N, \xi_a) + TS$$
(VIII.27)

mit der natürlichen Variablen  $(S, \mathcal{P}, N, \xi_a)$  definiert, entsprechend einem thermisch isolierten System mit fester Teilchenzahl im Kontakt mit einem Druckreservoir. Wie bei der inneren Energie entspricht die Enthalpie keinem statistisch-mechanischen Ensemble.

Variablen	Ensemble	Zustandssumme	Thermodynamisches Potential
$S, \mathcal{V}, N$	-	-	innere Energie $U$
$U, \mathcal{V}, N$	mikrokanonisch	$W(U, \mathcal{V}, N)$	Entropie $S = k_B \ln W$
$T, \mathcal{V}, N$	kanonisch	$Z_N(eta,\mathcal{V})$	freie Energie $F = -k_B T \ln Z_N$
$T, \mathcal{V}, \mu$	großkanonisch	$Z(eta,\mathcal{V},lpha)$	großkanonisches Potential $\Omega = -k_BT\ln Z$
$S, \mathcal{P}, N$	-	-	Enthalpie $H$
$T, \mathcal{P}, N$	isotherm-isobar	$Z_{ m ii}(eta, {\it P}, N)$	freie Enthalpie $G = -k_B T \ln Z_{\rm ii}$

### VIII.2.5 Zusammenfassung

**Tabelle VIII.1** – Thermodynamische Potentiale mit den zugehörigen natürlichen Zustandsvariablen und gegebenenfalls dem entsprechenden statistisch-mechanischen Ensemble mit dessen Zustandssumme.

# Literatur zum Kapitel VIII

- Feynman, Mechanik [33], Kap. 44.
- Fließbach, Statistische Physik [3], Kap. 7–13, 15, 17, 20 & 23.
- Huang, Statistical Mechanics [5], Kap. 1, 6.3 & 8.4.
- Nolting, *Thermodynamik* [34], Kap. 2, 3.1–3.3, 3.7 & 3.8 und *Statistische Physik* [9], Kap. 1.4.2, 1.5.2 & 2.5.
- Reif, Fundamentals of statistical and thermal physics [10], Kap. 2.6–2.11, 3 & 6.6.
- Schwabl, Statistische Mechanik [23], Kap. 2.4, 2.6.5, 2.7.3 & 3.1.

# **Dritter Teil**

# Anwendungen der Statistischen Physik im Gleichgewicht

# KAPITEL IX

# **Klassisches ideales Gas**

IX.1 Das Modell des klassischen idealen Gases 109
IX.2 Zustandssumme. Maxwell-Boltzmann-Verteilung 111

IX.2.1 Kanonische und großkanonische Zustandssumme 111
IX.2.2 Einteilchendichten in einem klassischen ideales Gas 112
IX.2.3 Gleichverteilungssatz 115

IX.3 Wiederentdeckung der Thermodynamik des klassischen idealen Gases 116

IX.3.1 Kanonisches Formalismus 116
IX.3.2 Großkanonischer Formalismus 117

IX.4 Kinetische Theorie des klassischen idealen Gases 118

IX.4.1 Wirkungsquerschnitt und mittlere freie Weglänge 118
IX.4.2 Effusion 120
IX.4.3 Kinetische Berechnung des Drucks 120
IX.4.4 Kinetische Interpretation der Temperatur 122

Ein sehr verdünntes Gas aus neutralen monoatomaren Molekülen kann in erster Näherung modelliert werden als ein System aus strukturlosen klassischen Teilchen, deren Wechselwirkungen vernachlässigt werden (Abschn. IX.1). Im thermodynamischen Gleichgewicht ist das resultierende klassische Modell ziemlich einfach und exakt lösbar: ausgehend aus der Zustandssumme (Abschn. IX.2) lassen sich die schon Abschn. IV.1 dargestellten thermodynamischen Zustandsgrößen durch Anwendung der Ideen des Kap. VIII wiederfinden (Abschn. IX.3). Dazu liefert das mikroskopische Modell auch eine anschauliche Interpretation für manche makroskopischen Zustandsgrößen (Abschn. IX.4).

# IX.1 Das Modell des klassischen idealen Gases

Bei einem Gas aus neutralen monoatomaren Molekülen unter normalen Bedingungen ( $T \simeq 300$  K,  $\mathcal{P} \simeq 10^5$  Pa) kann man verschiedene mikroskopische Längenskalen identifizieren:

- Der Atomradius liegt bei etwa  $a \simeq 1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}.$
- Da die Atome elektrisch neutral sind, können sie nur dann miteinander wechselwirken, wenn deren Abstand klein genug ist, damit das eine die Details der Atomhülle des anderen auflösen kann. Somit ist die Reichweite der Wechselwirkung zwischen Atomen auch  $r_0 \simeq 1$  Å.
- Aus dem molaren Volumen<sup>(29)</sup>  $\mathcal{V}_{mol} = 22, 4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$  folgt für den typischen Abstand zwischen Atomen  $d \simeq 33$  Å.

 $<sup>^{(29)}</sup>$  Hier ist der Wert für eine Temperatur  $T = 273, 15 \,\mathrm{K}$ , d.h. 0 °C, und den Druck  $\mathcal{P} = 1,013 \cdot 10^5 \,\mathrm{Pa} = 1 \,\mathrm{atm}$ angegeben.

• Die thermische de Broglie<sup>(as)</sup>-Wellenlänge definiert durch<sup>(30)</sup>

$$\lambda_{\rm th} \equiv \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \tag{IX.1}$$

ist für ein Atom mit der relativen Atommasse  $\tilde{m}$  der Ordnung  $\lambda_{\rm th} \simeq 1/\tilde{m}$  Å.

• Die *mittlere freie Weglänge* — d.h. die durchschnittliche Wegstrecke, die ein Teilchen ohne Wechselwirkung mit anderen Teilchen zurücklegt, s. § IX.4.1 — ist  $\ell_{mfp} \approx 10^2 \cdot 10^3$  Å.

Aus diesen Skalen kann man verschiedene Annahmen folgern, die zur Konstruktion eines vereinfachten Modells für das Gas benutzt werden können.

Erstens können wegen der Trennung der Längenskalen

$$a \ll d$$
 (IX.2a)

die Atome in guter Näherung als *punktförmig* betrachtet werden, so dass sie kein Eigenvolumen haben. Dazu können dank

$$\lambda_{\rm th} \ll d,$$
 (IX.2b)

die quantenmechanischen Effekte, die typischerweise auf der Skala  $\lambda_{\rm th}$  auftreten,<sup>(31)</sup> vernachlässigt werden. Somit darf man den Formalismus der klassischen Statistischen Mechanik der Abschn. VI.2 und VII.3.5 benutzen. Deshalb spricht man hier von einem *klassischen* Gas.

Schließlich ist die Reichweite der Wechselwirkungen viel kleiner als der typische Abstand zwischen Atomen und als die mittlere freie Weglänge

$$r_0 \ll d \ll \ell_{\rm mfp}.$$
 (IX.2c)

Anders gesagt sind die Atome die meiste Zeit so entfernt von einander, dass sie nicht miteinander wechselwirken. In erster Näherung kann man also die Wechselwirkungen zwischen den Atomen vernachlässigen.

In Zusammenfassung bezeichnet man als klassisches ideales Gas eine Menge von *freien* (d.h. nicht-wechselwirkenden) punktförmigen Teilchen, deren Bewegungen durch die klassische Mechanik beschrieben werden.

Genau genommen kann das ideale Gas aber nicht völlig wechselwirkungsfrei sein, sonst könnte kein thermisches Gleichgewicht entstehen. Auf der makroskopischen Skala führen die Zahlenwerte der mittleren freien Weglänge und der typischen Atomgeschwindigkeit  $v \approx (3k_BT/m)^{1/2}$  [vgl. Gl. (IX.14)] d.h.  $v \approx 10^2$ –10<sup>3</sup> m s<sup>-1</sup> zu etwa 10<sup>10</sup> Atom-Atom-Stöße pro Sekunde — was hinreichend ist, um das Einstellen des Gleichgewichts zu gewährleisten.

### Bemerkungen:

\* Eine kleinere Dichte des Gases entspricht einem größeren typischen Abstand d sowie einer größeren mittleren freien Weglänge  $\ell_{\rm mfp}$ , während die Reichweite der Wechselwirkungen zwischen Atomen unverändert bleibt. Dann sind die Wechselwirkungen umso mehr vernachlässigbar, d.h. die Modellierung als ein ideales Gases wird besser mit wachsender Verdünnung des Gases.

\* Wenn die Temperatur um einen Faktor 10 kleiner ist, dann ist die thermische Wellenlänge  $\sqrt{10}$  größer, während der interatomare Abstand d um einen Faktor  $10^{1/3}$  kleiner ist — vorausgesetzt, die Substanz noch gasförmig ist. Deshalb gilt  $\lambda_{\rm th} \ll d$  auch bei  $T \simeq 30$  K. Bei den meisten Gasen (im üblichen Sinne) spielen quantenmechanische Effekte keine bedeutende Rolle — mit der Ausnahme von Helium, das noch bei ein paar Kelvin gasförmig bleibt.

 $<sup>^{(30)}</sup>$ Die aus erster Sicht willkürlich eingeführten Faktoren  $2\pi$  führen später zu einem einfachen Ausdruck für die kanonische oder großkanonische Zustandssummen, Gl. (IX.8) und (IX.9b).

 $<sup>^{(31)}\</sup>mathrm{Das}$  Kriterium (IX.2b) wird später begründet.

 $<sup>^{\</sup>rm (as)}{\rm L}.$  de Broglie, 1892–1987

\* Die Bedingungen IX.2 werden auch durch Gase aus diatomaren Molekülen wie  $N_2$ ,  $O_2$ , NO, CO... erfüllt, sowie durch Gase aus mehratomigen Molekülen ( $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $CH_4$ ...). Bei diesen Gasen spielt aber die innere Struktur der Moleküle, insbesondere deren Rotationsmoden, unter normalen Temperatur- und Druck-Bedingungen eine Rolle. Somit sollen solche Moleküle noch als ausdehnungslos, nicht aber als strukturlos betrachtet werden. Dementsprechend tauchen weitere Terme in der Hamilton-Funktion (IX.3) bzw. im entsprechenden Hamilton-Operator auf.

\* Dagegen sind monoatomare Moleküle unter normalen Temperatur-Bedingungen in sehr guter Näherung strukturlos: die typische atomare Anregungsenergie ist etwa 10 eV, entsprechend einer Temperatur  $T \sim 10^4$  K, so dass die angeregten Energieniveaus bei 300 K nicht auftreten. Die inneren Freiheitsgrade der Atome sind "eingefroren".

## IX.2 Zustandssumme. Maxwell–Boltzmann-Verteilung

Gemäß der im vorigen Abschnitt dargestellten Annahmen des Modells des klassischen ideales Gases kann man für die Hamilton-Funktion für ein Gas aus N nicht-relativistischen Atomen mit den Positionen  $\{\vec{r}_i\}$  und Impulsen  $\{\vec{p}_i\}$  die Form

$$H_N(\{\vec{r}_j\},\{\vec{p}_j\}) = \sum_{j=1}^N \left[\frac{\vec{p}_j^2}{2m} + V(\vec{r}_j)\right]$$
(IX.3)

annehmen, wobei V ein Impuls-unabhängiges äußeres Potential bezeichnet, in dem sich die Atome befinden. Teil dieses Potentials soll ein Kastenpotential  $V_{\infty}$  sein, das dazu dient, die Atome in einem Volumen  $\mathcal{V}$ einzuschließen:  $V_{\infty} = 0$  innerhalb des Volumens und  $+\infty$  außerhalb.

### IX.2.1 Kanonische und großkanonische Zustandssumme

Das Modell des klassischen idealen Gases ist einfach genug, um in jedem statistischen Ensemble behandelt werden zu können. Hiernach werden die kanonische und die großkanonische Behandlung dargelegt.<sup>(32)</sup>

### IX.2.1 a Kanonische Zustandssumme des klassischen idealen Gases

Die kanonische Phasenraum-Wahrscheinlichkeitsdichte lautet [Gl. (VII.19a)]

$$\rho_N(\{\vec{r}_j\},\{\vec{p}_j\}) = \frac{1}{Z_N} e^{-\beta H_N(\{\vec{r}_j\},\{\vec{p}_j\})}$$
(IX.4)

mit der kanonischen Zustandssumme

$$Z_N(\beta, \mathcal{V}) = \int e^{-\beta H_N(\{\vec{r}_j\}, \{\vec{p}_j\})} d^{6N} \mathcal{V} = \frac{1}{N!} \int \prod_{j=1}^N \left[ \exp\left(-\beta \left[\frac{\vec{p}_j^2}{2m} + V(\vec{r}_j)\right]\right) \frac{d^3 \vec{r}_j d^3 \vec{p}_j}{(2\pi\hbar)^3} \right], \quad (IX.5)$$

wobei das Phasenraum-Volumenelement (VI.5) mit dem "Ununterscheidbarkeitsfaktor" 1/N! eingeführt wurde.

Das Produkt kann aus dem Integral herausgezogen werden. Dann lässt sich die Zustandssumme als  $[-\infty,\infty]^N$ 

$$Z_N(\beta, \mathcal{V}) = \frac{\left[Z_1(\beta, \mathcal{V})\right]^N}{N!}$$
(IX.6a)

 $\operatorname{mit}$ 

$$Z_1(\beta, \mathcal{V}) = \int \exp\left(-\beta \left[\frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r})\right]\right) \frac{\mathrm{d}^3 \vec{r} \,\mathrm{d}^3 \vec{p}}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int \mathrm{e}^{-\beta V(\vec{r})} \,\mathrm{d}^3 \vec{r} \int \mathrm{e}^{-\beta \vec{p}^2/2m} \,\mathrm{d}^3 \vec{p} \quad (\mathrm{IX.6b})$$

umschreiben.

<sup>&</sup>lt;sup>(32)</sup>Die mikrokanonische Behandlung kann z.B. in Ref. [3], Kap. 25 oder Ref. [9] Kap. 1.3.7 gefunden werden.

**Bemerkung:** Die Faktorisierung der Exponentialfunktionen in Gl. (IX.6b) beruht stillschweigend auf der Kommutativität der kinetischen und der potentiellen Energien. In der Quantenmechanik kommutieren die Impuls- und Ortsoperatoren aber nicht, so dass sich der Operator  $e^{-\beta \hat{H}_N}$  nicht so einfach faktorisieren lässt.

Wenn das Potential V nur dem Kastenpotential  $V_{\infty}$  entspricht, dann ist das Integral über die Ortskoordinaten trivial und gibt einen Faktor  $\mathcal{V}$ . Außerdem ist das Integral über die Impulskoordinaten ebenfalls einfach, da es sich für jede Komponente  $p_x, p_y, p_z$  um ein Gaußsches Integral [Gl. (A.1a)] handelt. Letztendlich findet man

$$Z_1(\beta, \mathcal{V}) = \frac{\mathcal{V}}{(2\pi\hbar)^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2} = \frac{\mathcal{V}}{\lambda_{\rm th}^3},\tag{IX.7}$$

wobei die thermische Wellenlänge (IX.1) und die Beziehung (VIII.15)  $\beta = 1/k_B T$  benutzt wurden. Somit lautet die kanonische Zustandssumme eines klassischen idealen Gases aus N Teilchen in einem Volumen  $\mathcal{V}$  bei der Temperatur T in Abwesenheit eines äußeren Potentials

$$Z_N(T, \mathcal{V}) = \frac{\mathcal{V}^N}{N! \,\lambda_{\rm th}^{3N}} = \frac{\mathcal{V}^N}{N!} \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3N/2}.$$
 (IX.8)

**Bemerkung:** In Anwesenheit eines äußeren Potentials  $V(\vec{r})$  muss man nur das Volumen  $\mathcal{V}$  durch das Integral von  $e^{-\beta V(\vec{r})}$  über die Ortskoordinaten ersetzen. Auch in diesem zusätzlichen Term spielt die Temperatur eine Rolle.

### IX.2.1 b Großanonische Zustandssumme des klassischen idealen Gases

Aus dieser kanonischen Zustandssumme und der allgemeinen Beziehung (VII.26c) zwischen der großkanonischen und der kanonischen Zustandssumme folgt sofort die großkanonische Zustandssumme des klassischen idealen Gases:

$$Z(\beta, \mathcal{V}, \alpha) = \sum_{N=0}^{\infty} Z_N e^{\alpha N} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{(Z_1)^N}{N!} e^{\alpha N} = \exp\left(Z_1 e^{\alpha}\right), \qquad (IX.9a)$$

d.h.

$$Z(T, \mathcal{V}, \mu) = \exp\left(\frac{\mathcal{V}}{\lambda_{\rm th}^3} e^{\mu/k_B T}\right), \qquad (IX.9b)$$

mit der thermischen Wellenlänge (IX.1). Die entsprechende Wahrscheinlichkeitsverteilung besteht aus einer Menge von Dichten  $\tilde{\rho}_N$  auf jedem N-Teilchen-Phasenraum für alle  $N \in \mathbb{N}$ .

### IX.2.2 Einteilchendichten in einem klassischen ideales Gas

Ausgehend aus der Phasenraumwahrscheinlichkeitsdichte (IX.4) für N Atome kann man alle reduzierten Phasenraumdichten (§ VI.2.4) durch Integration der nicht beobachteten Freiheitsgrade berechnen.

### IX.2.2 a Einteilchen-Wahrscheinlichkeitsdichte im Ortsraum

Wenn man nur die Wahrscheinlichkeitsverteilung für die Position eines einzigen Atoms erhalten will, soll man über die Ortskoordinaten der N-1 anderen Atome sowie über die Impulskoordinaten aller N Atome integrieren.

Dank der Symmetrie der Wahrscheinlichkeitsdichte (IX.4) bezüglich der N Atome ist es nicht nötig, die Berechnung explizit durchzuführen. Stattdessen kann man sofort schreiben, dass die Wahrscheinlichkeitsdichte für die Position eines Atoms proportional zu  $e^{-\beta V(\vec{r})}$  sein soll, wobei der Proportionalitätsfaktor durch die Normierung bestimmt wird. Statt der auf 1 normierten Wahrscheinlichkeitsdichte für die Position benutzt man üblicherweise die auf N normierte Atomdichte, die somit durch

$$n(\vec{r}) = \frac{N}{\int e^{-\beta V(\vec{r}\,')} \, \mathrm{d}^3 \vec{r}\,'} \, e^{-\beta V(\vec{r})}$$
(IX.10)

gegeben ist.

Wenn sich das Potential  $V(\vec{r})$  auf das unendliche Kastenpotential  $V_{\infty}$  reduziert, gilt

$$n(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{N}{\mathcal{V}} & \text{für } \vec{r} \in \mathcal{V} \\ 0 & \text{sonst,} \end{cases}$$

entsprechend einer konstanten Atomdichte im Volumen  $\mathcal{V}$ .

Befindet sich das ideale Gas in einem Gravitationsfeld mit der potentiellen Energie  $V(\vec{r}) = mgz$ , wobei z die nach oben gerichtete vertikale Koordinatenachse bezeichnet, so führt Gl. (IX.10) zur Teilchendichte

$$n(\vec{r}) \propto e^{-mgz/k_BT},\tag{IX.11}$$

entsprechend einer exponentiellen Abnahme mit der Höhe. Diese Teilchendichte stellt den isothermen Fall der *barometrischen Höhenformel* dar.

### IX.2.2 b Einteilchen-Wahrscheinlichkeitsdichte im Impulsraum

Interessiert man sich für die Wahrscheinlichkeitsverteilung für den Impuls eines Atoms, so soll man die Impulse der N-1 anderen Atome sowie die Ortskoordinaten aller N Atome ausintegrieren.

Aus der Symmetrie der N-Teilchen-Phasenraumwahrscheinlichkeitsdichte folgt sofort, dass die Wahrscheinlichkeit, dass ein Atom einen Impuls zwischen  $\vec{p}$  und  $\vec{p} + d^3\vec{p}$  hat, durch

$$p_{\vec{p}}(\vec{p}) \,\mathrm{d}^3 \vec{p} \propto \mathrm{e}^{-\beta \vec{p}\,^2/2m} \,\mathrm{d}^3 \vec{p}$$

gegeben ist. Hier auch liefert die Normierung auf 1 der Wahrscheinlichkeitsdichte den Proportionalitätsfaktor. Somit erhält man die *Maxwell–Boltzmann-Verteilung* 

$$p_{\vec{p}}(\vec{p}) = \frac{1}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} e^{-\vec{p}^{\,2}/2m k_B T}.$$
 (IX.12)

Aus der Letzteren folgert man die durchschnittliche kinetische Energie eines Atoms

$$\left\langle \frac{\vec{p}^2}{2m} \right\rangle = \int \frac{\vec{p}^2}{2m} p_{\vec{p}}(\vec{p}) \,\mathrm{d}^3 \vec{p} = \frac{3}{2} k_B T. \tag{IX.13}$$

Dabei liefert jede (quadrierte) Komponente des Impulses einen Beitrag  $\frac{1}{2}k_BT$ , unabhängig von der Masse der Atome, in Übereinstimmung mit dem hiernach diskutierten Gleichverteilungssatz (§ IX.2.3). Dementsprechend ist der quadratische Mittelwert der Geschwindigkeit

$$\sqrt{\langle \vec{v}^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}.$$
 (IX.14)

#### Bemerkungen:

\* Dank der Unabhängigkeit der potentiellen Energien von den Impulsen der Atome hängt die Maxwell–Boltzmann-Verteilung nicht vom Potential V ab.

\* Statt der Wahrscheinlichkeit für den Impuls kann man die Wahrscheinlichkeit für eine andere kinematische Größe brauchen, wie z.B. die Wahrscheinlichkeit dafür, dass der Betrag  $v \equiv |\vec{v}|$  der Geschwindigkeit zwischen v und v + dv ist.<sup>(33)</sup> Bei einer solchen Variablenänderung soll die Wahrscheinlichkeit invariant bleiben, wie beispielsweise  $p_v(v) dv = p_{\vec{p}}(\vec{p}) d^3\vec{p}$ . Dementsprechend muss  $p_{\vec{p}}(\vec{p})$  mit der Jacobi-Determinante der Variablenänderung multipliziert werden, hier z.B.

$$p_{v}(v) = \frac{4\pi m^{3} v^{2}}{(2\pi m k_{B}T)^{3/2}} e^{-mv^{2}/2k_{B}T} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{m}{k_{B}T}\right)^{3/2} v^{2} e^{-mv^{2}/2k_{B}T}.$$
 (IX.15)

<sup>(at)</sup>O. Stern, 1888–1969

<sup>&</sup>lt;sup>(33)</sup>Diese Geschwindigkeitsverteilung wurde durch Otto Stern<sup>(at)</sup> gemessen [35, 36], der somit eine indirekte Messung der Maxwell–Boltzmann-Verteilung durchgeführt hat.

Aus dieser Wahrscheinlichkeitsverteilung und der Gl. (A.1d) folgt die mittlere Geschwindigkeit

$$\langle v \rangle = \int_0^\infty v \, p_v(v) \, \mathrm{d}v = \sqrt{\frac{8}{\pi} \frac{k_B T}{m}},$$

die leicht vom quadratischen Mittelwert (IX.14) abweicht.

Alternative Herleitung der Wahrscheinlichkeitsdichte (IX.15): Man schreibe

$$p_{v}(v) = \int p_{\vec{p}}(\vec{p}) \delta\left(v - \frac{|\vec{p}|}{m}\right) \mathrm{d}^{3}\vec{p} = \int p_{\vec{p}}(\vec{p}) \delta\left(v - \frac{p}{m}\right) 4\pi p^{2} \mathrm{d}p,$$

mit einer Dirac<sup>(au)</sup>-Verteilung, die die Beziehung zwischen der neuen Variable v und dem Impuls darstellt. Mit

$$\delta\left(v - \frac{p}{m}\right) = m\delta(p - mv)$$

und der Form (IX.12) der Maxwell-Boltzmann-Verteilung kommt

$$p_{v}(v) = \frac{4\pi m}{(2\pi m k_{B}T)^{3/2}} \int e^{-p^{2}/2m k_{B}T} \delta(p - mv) p^{2} dp = \frac{4\pi m}{(2\pi m k_{B}T)^{3/2}} e^{-m^{2}v^{2}/2m k_{B}T} (mv)^{2}$$
  
I somit Gl. (IX.15) nach Vereinfachung.

und somit Gl. (IX.15) nach Vereinfachung.

\* Die Maxwell–Boltzmann-Verteilung (IX.12) beschreibt tatsächlich die Verteilung der Impulse in einem idealen Gas nur im thermodynamischen Limes. In Gleichgewichtssystemen mit einer kleinen Teilchenzahl N ist die Impulsverteilung unterschiedlich [37].

Im mikrokanonischen Ensemble für ein klassisches ideales Gas aus N Atomen mit der Gesamtenergie (in Abwesenheit eines äußeren Potentials)

$$E = \sum_{j=1}^{N} \frac{\vec{p}_j^2}{2m}$$

ist die Wahrscheinlichkeitsdichte  $p_{\vec{p}}(\vec{p})$  proportional zum Bruchteil des N-Teilchen-Phasenraums, in dem sich der Mikrozustand befinden kann, wenn einer der Impulse auf  $\vec{p}$  festgelegt ist. Dabei kann man die Ortskoordinaten weglassen und nur die Impulskoordinaten betrachten, so dass dieser Teilbereich des Phasenraums gerade der (3N - 4)-dimensionalen Kugel entspricht, die durch

$$\sum_{j=1}^{N-1} \vec{p}_j^2 = 2mE - \vec{p}^2$$

definiert ist, d.h. mit dem Radius  $r = (2mE - \vec{p}^2)^{1/2}$ . Deren Volumen ist aus dimensionalen Gründen proportional zu  $r^{3N-4}$ , so dass

$$p_{\vec{p}}(\vec{p}) \propto \left(2mE - \vec{p}^{\,2}\right)^{(3N-4)/2} \propto \left(1 - \frac{\vec{p}^{\,2}}{2mE}\right)^{(3N-4)/2}$$

was tatsächlich von der Maxwell-Boltzmann-Verteilung abweicht.

Für 
$$N \gg 1$$
 führt die Äquivalenz  $\left(1 + \frac{x}{k}\right)^{k} \underset{k \gg 1}{\sim} e^{x}$  zu
$$p_{\vec{p}}(\vec{p}) \propto e^{-3N\vec{p}^{2}/4mE} = e^{-\vec{p}^{2}/2mk_{B}T},$$

wobei  $E = \frac{3}{3}Nk_BT$  [s. Gl. (IX.26)] benutzt wurde. Somit findet man die Maxwell-Boltzmann-Verteilung (IX.12) wieder.

\* Ideale Gase relativistischer Teilchen genügen nicht der Maxwell-Boltzmann-Verteilung, sondern die sog. Maxwell-Jüttner<sup>(av)</sup>-Verteilung [38]. Hier wurde die Annahme eines nicht-relativistischen Systems vom Anfang an in der Form der Hamilton-Funktion (IX.3) gemacht.

<sup>&</sup>lt;sup>(au)</sup>P. A. M. DIRAC, 1902–1984 <sup>(av)</sup>F. Jüttner, 1878–1958

### IX.2.2 c Einteilchendichte im Phasenraum

Das Ausintegrieren der Orts- und Impulskoordinaten von N-1 Teilchen liefert die Einteilchen-Phasenraumdichte (VI.13a). Die Letztere faktorisiert sich einfach zum Produkt aus der Atomdichte im Ortsraum (IX.10) mit der Maxwell-Boltzmann-Verteilung (IX.12):

$$f_1(\vec{r}, \vec{p}) = n(\vec{r}) \, p_{\vec{p}}(\vec{p}). \tag{IX.16}$$

Diese Faktorisierung bedeutet, dass die Position und der Impuls eines Atoms eines klassischen idealen Gases nicht miteinander korreliert sind.

**Bemerkung:** Statt aus der kanonischen Zustandssumme auszugehen, kann man die Einteilchendichten aus der großkanonischen Zustandssumme (IX.9b) berechnen. Dann findet man die faktorisierte Form (IX.16) wieder, mit einer unveränderten Impulsverteilungen und der Atomdichte

$$n(\vec{r}) = \frac{1}{\lambda_{\rm th}^3} e^{[\mu - V(\vec{r})]/k_B T}.$$
 (IX.17)

Dank der Gl. (IX.31) unten ist dieser Ausdruck äquivalent zu Gl. (IX.10).

### IX.2.3 Gleichverteilungssatz

Unter Gl. (IX.13) wurde schon erwähnt, dass jede Komponente des Impulses eines Atoms einen Beitrag  $\frac{1}{2}k_BT$  zur durchschnittlichen kinetischen Energie gibt, die hier wegen der Abwesenheit von bedeutender potentieller Energie gleich der mittleren Gesamtenergie ist. Dies stellt ein besonderer Fall des *Gleichverteilungssatzes* (auch Äquipartitionstheorem gennant) dar:

> Im thermischen Gleichgewicht bei der Temperatur T besitzt jeder Freiheitsgrad eines klassischen thermodynamischen Systems, wovon die Hamilton-Funktion des Systems quadratisch abhängt, im Mittel die gleiche Energie

$$\langle e \rangle = \frac{1}{2} k_B T,$$

vorausgesetzt der Freiheitsgrad bei der Temperatur tatsächlich relevant ist.

Wenn f Freiheitsgrade bei der Temperatur relevant sind, d.h. sie können tatsächlich angeregt werden, dann ist die gesamte innere Energie des Systems

$$U = \frac{f}{2}k_BT.$$

$$H_f(\{\chi_j\}) = \sum_{j=1}^{J} \frac{1}{2} k_j \chi_j^2$$

für die f Freiheitsgrade  $\chi_1, \ldots, \chi_f$  berechnen, wobei  $k_1, \ldots, k_f$  positive Konstanten sind, und zwar

$$Z_f(\beta) = C \int e^{-\beta H_f(\{\chi_j\})} d\chi_1 \cdots d\chi_f$$

mit einer unwesentlichen Konstante C. Die Gaußschen Integrale führen sofort zu

$$Z_f(\beta) = C \prod_{j=1}^f \sqrt{\frac{2\pi}{\beta k_j}}.$$

Dann ist die durchschnittliche Energie für den Freiheitsgrad j durch

$$\langle e_j \rangle \equiv \left\langle \frac{1}{2} k_j \chi_j^2 \right\rangle = -k_j \frac{\partial \ln Z_f}{\partial (k_j \beta)} = \frac{1}{2\beta},$$

wobei Gl. (VII.8) [bzw. Gl. (VII.20) mit einem konstanten Faktor  $k_j$  in der Variablen, um den Beitrag von  $\chi_j$  zu vereinzeln] benutzt wurde.

(IX.18)

### Bemerkungen:

\* Ähnlich kann man zeigen, dass die Varianz der inneren Energie ebenfalls die gleiche für jeden relevanten Freiheitsgrad ist:

$$\langle e^2 - \langle e \rangle^2 \rangle = \frac{1}{2} (k_B T)^2 = 2 \langle e \rangle^2.$$
 (IX.19)

Daraus folgt für f Freiheitsgrade

$$\frac{\left\langle H_f^2 - U^2 \right\rangle}{U^2} = \frac{2}{f},\tag{IX.20}$$

d.h. im Fall der Maxwell–Boltzmann-Verteilung ist die relative Fluktuation der kinetischen Energie um deren Erwartungswert  $\sqrt{2/3}$ .

\* Wichtig ist, dass der Gleichverteilungssatz nur für klassische Freiheitsgrade gültig ist, nicht aber für quantenmechanische Freiheitsgrade. Tatsächlich beruht der obige Beweis auf der Annahme, dass die (innere) Energie eine kontinuierliche Funktion auf dem Raum der Variablen  $\{\chi_j\}$  ist, was in der Quantenmechanik natürlich nicht gilt.

\* Beim klassischen monoatomaren idealen Gases im dreidimensionalen Raum sind die Freiheitsgrade die drei Translationsfreiheitsgrade.

# IX.3 Wiederentdeckung der Thermodynamik des klassischen idealen Gases

Durch die Anwendung der allgemeinen Ergebnisse des Abschn. VIII.2 können die thermodynamischen Eigenschaften des klassischen idealen Gases hergeleitet werden, die in Abschn. IV.1 aus der postulierten — weil empirisch motivierten — thermischen Zustandsgleichung und der Beziehung zwischen inneren Energie und Temperatur gefunden wurden.

### IX.3.1 Kanonisches Formalismus

Im kanonischen Formalismus sind die natürlichen Variablen die Temperatur T, das Volumen  $\mathcal{V}$  und die Teilchenzahl N. Das entsprechende geeignete thermodynamische Potential ist die freie Energie, die mit der kanonischen Zustandssumme durch Gl. (VIII.18a) verknüpft ist:

$$F(T, \mathcal{V}, N) = -k_B T \ln Z_N(T, \mathcal{V}) = -\frac{3}{2} N k_B T \ln \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2}\right) - N k_B T \ln \mathcal{V} + k_B T \ln N!. \quad (IX.21)$$

Der letzte Term im rechten Glied dieses Ausdrucks kommt aus dem Faktor 1/N! in Gl. (IX.5), der wiederum aus der Form (VI.5) des Volumenelements auf dem N-Teilchen-Phasenraum folgt. Ohne diesen Faktor würde man für das ideale Gas eine freie Energie  $F^*(T, \mathcal{V}, N) = F(T, \mathcal{V}, N) - k_B T \ln N!$ erhalten, die aber unzufriedenstellend ist, da  $F^*$  nicht extensiv ist. In der Tat divergiert  $F^*$  im thermodynamischen Limes  $N \to \infty$  bei festem  $N/\mathcal{V}$  wie  $-Nk_B T \ln \mathcal{V}$ , d.h. schneller als N. Dieses Verhalten stellt eine Form vom Gibbs-Paradoxon dar.

Mit dem Term  $k_B T \ln N! = N k_B T (\ln N - 1) + \mathcal{O}(\ln N)$  [vgl. die Stirling<sup>(aw)</sup>-Formel (A.2a)] gilt unter Vernachlässigung von Termen der Ordnung  $\mathcal{O}(\ln N)$  oder kleiner

$$F(T, \mathcal{V}, N) = -\frac{3}{2}Nk_BT\ln\left(\frac{mk_BT}{2\pi\hbar^2}\right) - Nk_BT\ln\frac{\mathcal{V}}{N} - Nk_BT.$$
 (IX.22)

Dieser Ausdruck der freien Energie divergiert wie N im thermodynamischen Limes, d.h. entspricht einer extensiven Größe, was den Faktor 1/N! in Gl. (IX.5) motivieren kann.

<sup>&</sup>lt;sup>(aw)</sup>J. Stirling, 1692–1770

Mithilfe dieser Form der freien Energie und der thermodynamischen Beziehungen (III.16c) lassen sich verschiedene thermodynamische Zustandsgrößen für das klassische ideale Gas im thermodynamischen Gleichgewicht berechnen, und zwar

• die Entropie

$$S(T, \mathcal{V}, N) = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{\mathcal{V}, N} = Nk_B \ln\left[\frac{\mathcal{V}}{N}\left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\right] + \frac{5}{2}Nk_B; \qquad (IX.23)$$

• den Druck

$$\mathcal{P}(T,\mathcal{V},N) = -\left(\frac{\partial F}{\partial \mathcal{V}}\right)_{T,N} = \frac{Nk_BT}{\mathcal{V}},\qquad(\text{IX.24})$$

entsprechend der üblichen (thermischen) Zustandsgleichung des idealen Gases [vgl. Gl. (IV.1)], wobei die Identifizierung  $Nk_B = nR$  den Ausdruck  $R = \mathcal{N}_A k_B$  für die Gaskonstante liefert;

• sowie das chemische Potential

$$\mu(T, \mathcal{V}, N) = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T, \mathcal{V}} = -k_B T \ln\left[\frac{\mathcal{V}}{N} \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\right].$$
 (IX.25)

Dazu folgt aus der kanonischen Zustandssumme (IX.8) die innere Energie

$$U = -\frac{\partial \ln Z_N}{\partial \beta} = \frac{3N}{2\beta} = \frac{3}{2}Nk_BT,$$
 (IX.26)

und deren Varianz [Gl. (VII.23)]

$$\sigma_U^2 = \frac{\partial^2 \ln Z_N}{\partial \beta^2} = \frac{3N}{2\beta^2} = \frac{3}{2}N(k_B T)^2,$$
 (IX.27)

in Übereinstimmung mit dem Gleichverteilungssatz angewandt auf die 3N relevanten Freiheitsgrade der Hamilton-Funktion (IX.3).

Drückt man die Temperatur durch die innere Energie pro Teilchen U/N aus, dann lässt sich die Entropie (IX.23) in der Form der Sackur<sup>(ax)</sup>–Tetrode<sup>(ay)</sup>-Gleichung [39, 40]

$$S(U, \mathcal{V}, N) = Nk_B \ln\left[\frac{\mathcal{V}}{N}\left(\frac{U}{N}\right)^{3/2}\right] + \frac{3}{2}Nk_B\left(\frac{5}{3} + \frac{m}{3\pi\hbar^2}\right)$$
(IX.28)

umschreiben [vgl. auch Gl. (IV.6) mit  $c = \frac{3}{2}$ ].

Schließlich kann man die isochore Wärmekapazität des klassischen idealen Gases erhalten:

$$C_{\mathcal{V}} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{\mathcal{V},N} = \frac{3}{2}Nk_B.$$
 (IX.29)

Bemerkung: Die Entropie (IX.23) lässt sich auch mithilfe der thermischen Wellenlänge als

$$S(T, \mathcal{V}, N) = Nk_B \ln\left(\frac{\mathcal{V}}{N\lambda_{\rm th}^3}\right) + \frac{5}{2}Nk_B$$

umschreiben. Dann sieht man, dass für Volumina kleiner als  $N\lambda_{\rm th}^3$ , d.h. wenn das Kriterium (IX.2b) nicht erfüllt ist, die Entropie negativ wird, im Widerspruch zum dritten Hauptsatz der Thermodynamik. Dies bedeutet natürlich, dass das Modell des klassischen idealen Gases für solche Volumina nicht mehr gilt, weil quantenmechanische Effekte wichtig werden.

<sup>&</sup>lt;sup>(ax)</sup>O. Sackur, 1880–1914 <sup>(ay)</sup>H. Tetrode, 1895–1931

### IX.3.2 Großkanonischer Formalismus

Das großkanonische Potential entsprechend den natürlichen Variablen  $T, \mathcal{V}, \mu$  des großkanonischen Formalismus ist gegeben durch [Gl. (VIII.21a)]

$$\Omega(T, \mathcal{V}, \mu) = -k_B T \ln Z(T, \mathcal{V}, \mu) = -k_B T \frac{\mathcal{V}}{\lambda_{\rm th}^3} e^{\mu/k_B T}, \qquad (IX.30)$$

wobei die Zustandssumme (IX.9b) benutzt wurde.

Die mittlere Teilchenzahl wird dann durch Gl. (III.25c) gegeben, d.h.

$$N = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{T,\nu} = \frac{\nu}{\lambda_{\rm th}^3} e^{\mu/k_B T} = -\frac{\Omega}{k_B T},\tag{IX.31}$$

wobei die letzte Gleichheit aus dem Vergleich mit Gl. (IX.30) folgt. Mit der allgemeinen Beziehung [Gl. (III.27)]  $\Omega = -\mathcal{PV}$  kommt somit wieder

$$N = \frac{\mathcal{PV}}{k_B T}.$$

Die thermische Zustandsgleichung des idealen Gases kann also auch im Rahmen des großkanonischen Formalismus hergeleitet werden.

### IX.4 Kinetische Theorie des klassischen idealen Gases

Dieser Abschnitt befasst sich mit einer mikroskopischen Beschreibung des idealen Gases, die einen Einblick in einige der Zustandsgrößen des Gases ermöglicht. Dazu können mit dieser Herangehensweise Probleme behandelt werden, bei denen das Gas nicht im Gleichgewicht ist.

### IX.4.1 Wirkungsquerschnitt und mittlere freie Weglänge

### IX.4.1 a Wirkungsquerschnitt

In einem Streuexperiment stoßen einlaufende Teilchen — beschrieben durch eine (Teilchen-) Stromdichte  $\vec{j}_{ein}$ , entsprechend der Anzahl der pro Flächen- und Zeiteinheit einfallenden Teilchen — auf einem "Ziel". Dann misst man die Anzahl der Teilchen, die pro Zeiteinheit in einem elementaren Raumwinkel d $\Omega$  — entsprechend einer um r entfernten Fläche d $\mathcal{A}$  (s. Abb. IX.1) — um die Richtung  $(\theta, \varphi)$  gestreut werden, wobei  $\theta$  bzw.  $\varphi$  den Polar- bzw. Azimutwinkel bezeichnet.



**Abbildung IX.1** – Darstellung einiger Größen für die Definition (IX.32a) des differentiellen Wirkungsquerschnitts.

Die Wahrscheinlichkeit für diesen Prozess wird charakterisiert durch den durch  $d\sigma = \frac{\text{Anzahl der pro Zeiteinheit in } d\mathcal{A} \text{ gestreuten Teilchen}}{\text{Anzahl der einlaufenden Teilchen pro Flächen- und Zeiteinheit}}.$ 

definierten differentiellen Wirkungsquerschnitt  $\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}(\theta,\varphi)$ .

Mit der einlaufenden Teilchenstromdichte  $\vec{j}_{ein}$  und der in das betrachtete Raumwinkelelement auslaufenden Teilchenstromdichte  $\vec{j}_{aus}$  ergibt sich

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}(\theta,\varphi) = \frac{|\vec{j}_{\mathrm{aus}}(\theta,\varphi)|}{|\vec{j}_{\mathrm{ein}}|} r^2.$$
(IX.32a)

Die Integration über den Raumwinkel liefert den totalen Wirkungsquerschnitt

$$\sigma = \int \frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}(\theta,\varphi) \,\mathrm{d}\Omega. \tag{IX.32b}$$

Damit stellt  $\sigma$  die Fläche dar, an der die einlaufende Stromdichte  $\vec{j}_{ein}$  effektiv gestreut wird.

#### Bemerkungen:

\* Per Annahme werden die kollidierenden Teilchen als punktförmig modelliert: im klassischen Fall wird deren Ausdehnung im Wirkungsquerschnitt berücksichtigt.

Somit ist  $\sigma$  bei "harten Kugeln" mit dem Radius R, die elastisch an einender stoßen, gleich  $\pi(2R)^2$ , entsprechend der Streuung eines Punktteilchens an einem kreisförmigen Ziel mit Radius 2R.

\* Der Wirkungsquerschnitt hat die Dimension einer Fläche.

\* Betrachtet man den Stoß eines Teilchens auf ein anderes, entspricht dies im Schwerpunktssystem der beiden Teilchen der Streuung eines Punktteilchens an einem punktförmigen *Streuzentrum*, das die Rolle des Ziels spielt.

### IX.4.1 b Mittlere freie Weglänge, mittlere Stoßzeit

Wendet man den Begriff des Wirkungsquerschnitts auf die Atome bzw. Moleküle eines Gases an, dann können charakteristische mikroskopische Skalen für dieses Gas festgelegt werden.

Somit stößt ein Atom, das in der Zeit  $\tau$  eine Weglänge  $\ell$  in einem Gas zurücklegt, an allen Atomen, die sich in einem Volumen  $\sigma \ell$  befinden. Wenn n die Atomdichte bezeichnet, unterliegt das Atom also im Mittel  $\mathcal{N}_{\text{coll.}} = n\sigma\ell$  Stößen auf diesem Weg.

Sei  $\bar{v}$  die mittlere Geschwindigkeit eines Atoms im Gas. Dann gilt im Durchschnitt  $\ell = \bar{v}\tau$  und somit  $\mathcal{N}_{\text{coll.}} = n\sigma\bar{v}\tau$ . In dieser Schlussfolgerung wurde aber angenommen, dass sich die "Ziel-Atome" nicht bewegen. Berücksichtigt man ihre Bewegung, dann muss  $\bar{v}$  durch die durchschnittliche relative Geschwindigkeit  $\bar{v}_{\text{rel.}}$  zweier Atome ersetzt werden:  $\mathcal{N}_{\text{coll.}} = n\sigma\bar{v}_{\text{rel.}}\tau$ .

Die *mittlere Stoßzeit*  $\tau_{mfp}$  ist die durchschnittliche Zeitdauer, in der ein Atom nur einem einzigen Stoß unterliegt — oder äquivalent die durchschnittliche Zeit zwischen zwei sukzessiven Stößen. Somit gilt

$$\tau_{\rm mfp} = \frac{1}{n\sigma\bar{v}_{\rm rel.}}.$$
 (IX.33)

Dann ist die *mittlere freie Weglänge*  $\ell_{mfp}$  die Weglänge, die in dieser Zeit durch ein Atom im Mittel zurückgelegt wird, entsprechend auch der durchschnittlichen Weglänge zwischen zwei sukzessiven Stößen eines Atoms:

$$\ell_{\rm mfp} = \bar{v}\tau_{\rm mfp} = \frac{1}{n\sigma} \frac{v}{\bar{v}_{\rm rel.}} \approx \frac{1}{n\sigma}.$$
 (IX.34)

Für die Maxwell–Boltzmann-Verteilung (IX.12), d.h. in einem klassischen idealen Gas im thermischen Gleichgewicht, gilt  $\bar{v}_{rel.} = \sqrt{2}\bar{v}$  und somit

$$\ell_{\rm mfp} = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma}.$$
 (IX.35)

**Bemerkung:** Der Begriff der mittleren freien Weglänge macht nur dann Sinn, wenn sie größer als die typische Größe der Atome ist.

### IX.4.2 Effusion

Ein Gas im thermischen Gleichgewicht aus N Atomen der Masse m befinde sich in einem Gefäß mit dem Volumen  $\mathcal{V}$ . Es wird angenommen, dass die Teilchendichte  $n = N/\mathcal{V}$  in diesem Gas konstant ist, entsprechend der Abwesenheit eines äußeren Potentials. Sei  $\Delta \mathcal{A}$  ein Flächenelement der Wand des Gefäßes und x die Koordinatenachse senkrecht zu  $\Delta \mathcal{A}$ .

Die  $\Delta N_{\vec{p}}$  Atome mit einem Impuls zwischen  $\vec{p}$  und  $\vec{p} + d^3\vec{p}$ , die zwischen t und  $t + \Delta t$  auf  $\Delta \mathcal{A}$  einfallen, sind solche, die zur Zeit  $t - \Delta t$  in einem (möglicherweise schiefen) Zylinder mit der Grundfläche  $\Delta \mathcal{A}$  und der Länge  $|\vec{p}/m| \Delta t$  entlang der Richtung von  $\vec{p}$ , entsprechend einer Höhe  $p_x \Delta t/m$ , waren. Das Volumen dieses Zylinders beträgt  $\Delta \mathcal{A} p_x \Delta t/m$ , so dass er im Durchschnitt

$$\frac{N}{\mathcal{V}} \Delta \mathcal{A} \frac{p_x}{m} \Delta t = n \, \Delta \mathcal{A} \frac{p_x}{m} \, \Delta t$$

Atome beinhaltet. Von diesen Atomen besitzen ein Bruchteil  $p_{\vec{p}}(\vec{p}) d^3 \vec{p}$  einen Impuls im geeigneten Intervall, wobei  $PZCp_{\vec{p}}$  die Wahrscheinlichkeitsdichte für den Impuls bezeichnet. Somit ist die Anzahl  $\Delta N_{\vec{p}}$  durch

$$\Delta N_{\vec{p}} = n \,\Delta \mathcal{A} \frac{p_x}{m} \,\Delta t \, p_{\vec{p}}(\vec{p}) \,\mathrm{d}^3 \vec{p} \tag{IX.36}$$

gegeben.

Durch Integration dieser Anzahl über den Impuls, eingeschränkt auf  $p_x > 0$ , erhält man die gesamte Anzahl  $\Delta N$  der auf  $\Delta \mathcal{A}$  einfallenden Atome. Diese Berechnung lässt sich mit der Maxwell-Boltztmann-Verteilung (IX.12) einfach durchführen und gibt

$$\Delta N = n \, \Delta \mathcal{A} \, \Delta t \, \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}}$$

Somit lautet die Anzahl der Atome, die pro Zeiteinheit auf  $\Delta \mathcal{A}$  einfallen

$$\frac{\Delta N}{\Delta t} = n \,\Delta \mathcal{A} \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}}.\tag{IX.37}$$

Wenn das Flächenelement  $\Delta \mathcal{A}$  ein kleines Loch in der Wand des Gefäßes ist,<sup>(34)</sup> dann ist  $\Delta N/\Delta t$  die Anzahl der Atome, die pro Zeiteinheit das Gefäß verlassen. Dieser Prozess wird *Effusion* genannt.

Gleichung (IX.36) zeigt, dass bei einem Effusionsprozess verhältnismäßig mehr schnelle als langsame Atome das Gefäß verlassen, so dass sich das restliche Gas nach dem Einstellen eines neuen thermischen Gleichgewichts abkühlt.

Bei einem Gasgemisch verlassen gemäß der Rate (IX.37) die leichteren Atome das Gefäß schneller als die schwereren.

### IX.4.3 Kinetische Berechnung des Drucks

Im Rahmen der kinetischen Theorie des Gases resultiert der Druck  $\mathcal{P}$  aus den Stößen der Atome gegen die Wände des Gefäßes. Bei jedem Stoß wird einem Flächenelement  $\Delta \mathcal{A}$  der Wand Impuls übertragen und die Mittelung über die vielen Stöße in einem makroskopischen Zeitintervall  $\Delta t$  führt zu Druckkräften, die proportional zu  $\Delta \mathcal{A}$  sind.

Sei ein Atom mit dem Impuls  $\vec{p}$ , das gegen  $\Delta \mathcal{A}$  prallt und mit einem Impuls  $\vec{p}'$  zurückspringt (Abb. IX.2). Bei diesem Stoß wird der Wand der Impuls  $\vec{p} - \vec{p}'$  übertragen.

Im Zeitintervall  $\Delta t$  ist der gesamte Impuls, der dem Flachenelement übertragen wird, die Summe dieses Impulsübertrags pro Stoß über alle Stöße, die in  $\Delta t$  stattfinden. Für den Term in  $\vec{p}$ , entsprechend der mit dem Impuls  $\vec{p}$  einfallenden Atomen, wird die Anzahl der letzteren durch Gl. (IX.36)

<sup>&</sup>lt;sup>(34)</sup>Die typische Längenskala des Lochs  $\Delta \mathcal{A}^{1/2}$  soll klein gegen die mittlere freie Weglänge sein, damit die Effusion das Gleichgewicht des Gases im Gefäß nur geringfügig beeinflusst.



Abbildung IX.2 – Stoß eines Atoms auf eine Wand.

gegeben. Damit das Gas im Gleichgewicht bleibt, soll die Impulsverteilung der Atome vor und nach dem Stoß unverändert bleiben, so dass die Anzahl der zurückprallenden Atome durch

$$n \Delta \mathcal{A} \frac{\left| p_x' \right|}{m} \Delta t \, p_{\vec{p}}(\vec{p}\,') \, \mathrm{d}^3 \vec{p}\,'$$

gegeben ist. Somit lautet der gesamte Impulsübertrag auf  $\Delta \mathcal{A}$  in  $\Delta t$ :

$$\Delta \vec{P} = \int_{p_x > 0} n \,\Delta \mathcal{A} \frac{p_x}{m} \,\Delta t \, \vec{p} \, p_{\vec{p}}(\vec{p}) \,\mathrm{d}^3 \vec{p} - \int_{p'_x < 0} n \,\Delta \mathcal{A} \frac{|p'_x|}{m} \,\Delta t \, \vec{p}' p_{\vec{p}}(\vec{p}\,') \,\mathrm{d}^3 \vec{p}\,' = \frac{n}{m} \,\Delta \mathcal{A} \Delta t \int p_x \, \vec{p} \, p_{\vec{p}}(\vec{p}) \,\mathrm{d}^3 \vec{p},$$

wobei das letzte Integral über alle Werte von  $p_x$  läuft. Dieser Impulsübertrag entspricht einer Kraft pro Flächenelement

$$\frac{1}{\Delta \mathcal{A}} \frac{\Delta \vec{P}}{\Delta t} = \frac{n}{m} \int p_x \, \vec{p} \, p_{\vec{p}}(\vec{p}) \, \mathrm{d}^3 \vec{p}.$$

Wenn sich das Gas im Gleichgewicht befindet, ist  $p_{\vec{p}}(\vec{p})$  isotrop. Dann ist das Integrand ungerade in  $p_y$  und  $p_z$ , und die Kraft ist gerichtet entlang der Richtung x:

$$\frac{1}{\Delta \mathcal{A}} \frac{\Delta \vec{P}}{\Delta t} \equiv \mathcal{P} \vec{\mathbf{e}}_x = \frac{n}{m} \vec{\mathbf{e}}_x \int p_x^2 p_{\vec{p}}(\vec{p}) \,\mathrm{d}^3 \vec{p} = \frac{n}{m} \left\langle p_x^2 \right\rangle \,\vec{\mathbf{e}}_x,$$

wobei  $\vec{e}_x$  den Einheitsvektor in die Richtung x bezeichnet, während  $\mathcal{P}$  der Druck ist.

Die Isotropie der Eigenschaften des Gases gibt dann  $\langle p_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle \vec{p}^2 \rangle$ , d.h.

$$\mathcal{P} = \frac{2n}{3} \left\langle \frac{\vec{p}^2}{2m} \right\rangle = \frac{2}{3} \frac{U}{\mathcal{V}}.$$
 (IX.38)

Somit ist der Druck proportional zur Dichte und zur mittleren kinetischen Energie der Atome. Dieser Ausdruck kann auch als

$$\mathcal{P} = \frac{1}{3} nm \left\langle v^2 \right\rangle \tag{IX.39}$$

umgeschrieben werden.

#### Bemerkungen:

\* Die Herleitung des Ausdrucks (IX.38) des kinetischen Drucks beruht nur auf der Isotropie der Impulsverteilung, deren explizite Form (die Maxwell–Boltzmann-Verteilung) wurde aber nicht benutzt. Somit gilt Gl. (IX.38) auch in einem isotropen klassischen Gas außer thermischen Gleichgewicht. Das Gas muss aber noch in einem stationären Zustand sein, wie angenommen wurde, um die Verteilungen vor und nach einem Stoß gleichzumachen.

\* Außerdem war es in der Herleitung ebenfalls nicht nötig, einen gegebenen Zusammenhang zwischen den Impulsen vor und nach einem Stoß an der Wand anzunehmen — z.B. sollen die Impulse nicht unbedingt dem (Snellius<sup>(az)</sup>–Descartes<sup>(ba)</sup>-) Gesetz der optischen Reflexion genügen. Dies lässt Raum für irgendeine Rauigkeit der Wand auf der mikroskopischen Skala.

### IX.4.4 Kinetische Interpretation der Temperatur

Der Vergleich des kinetischen Drucks (IX.38)

$$\mathcal{P} = \frac{2}{3} \frac{N}{\mathcal{V}} \left\langle \frac{\vec{p}^2}{2m} \right\rangle$$

mit der empirisch bekannten Zustandsgleichung  $\mathcal{P} = Nk_BT/\mathcal{V}$  des klassischen idealen Gases führt zur Identifizierung

$$\left\langle \frac{\vec{p}^{\,2}}{2m} \right\rangle = \frac{3}{2} \frac{R}{\mathcal{N}_A} T = \frac{3}{2} k_B T,$$

d.h. Temperatur bildet ein Maß für die mittlere kinetische Energie der Atome. Die letztere Gleichung entspricht natürlich dem Ergebnis, das im Rahmen der Statistischen Mechanik gefunden wird.

# Literatur zum Kapitel IX

- Feynman, Mechanik [33], Kap. 39.
- Fließbach, Statistische Physik [3], Kap. 24–25.
- Huang, Statistical Mechanics [5], Kap. 6.4–6.6.
- Landau & Lifschitz, Lehrbuch der Theoretischen Physik. Band V: Statistische Physik [7], Kap. IV §37–38, 41–45.
- Nolting, *Statistische Physik* [9], Kap. 1.3.6–1.3.7.
- Reif, Fundamentals of statistical and thermal physics [10], Kap. 7.2–7.6, 7.9–7.13.
- Schwabl, Statistische Mechanik [23], Kap. 2.2.2, 2.5.1, 2.6.2, 2.6.4, 2.7.4.

 $^{\rm (az)} {\rm W. \ Snell, \ 1580{-}1626}$   $^{\rm (ba)} {\rm P. \ Debye, \ 1884{-}1966}$ 

# KAPITEL X

# Klassisches verdünntes Gas

X.1 Großkanonisches Potential des verdünnten Gases 123
 X.1.1 Triviale Korrelationen im kanonischen Ensemble 123
 X.1.2 Großkanonischer Formalismus für das verdünnte Gas 124
 X.2 Cluster-Entwicklung 125

Dieses Kapitel befasst sich mit den "Korrekturen" zu den thermodynamischen Eigenschaften eines klassischen idealen Gases, die auftreten, wenn Wechselwirkungen zwischen dessen Molekülen berücksichtigt werden. Der Einfachheit halber werden hiernach nur Zwei-Körper-Wechselwirkungen in Betracht gezogen, entsprechend dem Fall eines verdünnten Gases, in dem Drei- oder Mehr-Körper-Stöße äußerst selten stattfinden und daher vernachlässigbar bleiben.

Dazu wird angenommen, dass das Gas monoatomar ist: dann sind die Moleküle in deren Grundzustand kugelsymmetrisch, was zu einer Vereinfachung der Wechselwirkung führt. Somit kann die mögliche Abhängigkeit der letzteren von der relativen Orientierung der Gasmoleküle weggelassen werden, so dass die Wechselwirkung nur von deren Entfernung abhängt. Ein Beispiel einer solchen Wechselwirkung ist das Lennard-Jones<sup>(bb)</sup>-Potential [41]

$$W_{\rm LJ}(r) = W_0 \left( \frac{r_0^{12}}{r^{12}} - 2 \frac{r_0^6}{r^6} \right), \tag{X.1}$$

das stark abstoßend bei Entfernungen  $r < r_0/2^{1/6}$  und anziehend für größere Entfernungen ist.

Unter diesen Annahmen lautet die Hamilton-Funktion für ein Gas aus N Molekülen

$$H_N(\{\vec{r}_j\},\{\vec{p}_j\}) = \sum_{j=1}^N \left[\frac{\vec{p}_j^2}{2m} + V(\vec{r}_j)\right] + \sum_{j < k} W_2(\left|\vec{r}_k - \vec{r}_j\right|), \tag{X.2}$$

wobei das Potential V teilweise zum Einschluss der Moleküle in einem Volumen  $\mathcal{V}$  dient. Der Kurze halber wird hiernach manchmal die Schreibweise  $W_{jk} \equiv W_2(|\vec{r}_k - \vec{r}_j|)$  benutzt.

# X.1 Großkanonisches Potential des verdünnten Gases

Während das Modell des klassischen idealen Gases in allen statistischen Ensembles behandelt werden kann, ist es nicht mehr der Fall des wechselwirkenden Gases. Dies liegt daran, dass Wechselwirkungen *Korrelationen* zwischen den Gasmolekülen erzeugen: die Wahrscheinlichkeit, dass sich ein Molekül in einem Ort befindet, hängt von der Position jedes anderen Moleküls ab. Umgekehrt könnte man erwarten, dass die Korrelationen in Abwesenheit von Wechselwirkungen verschwinden. Dies gilt aber nur im großkanonischen Formalismus (§ X.1.1), das somit einen besseren Rahmen darstellt, um die Eigenschaften des wechselwirkenden Gases zu untersuchen (§ X.1.2).

Der Einfachheit halber wird hiernach angenommen, dass das äußere Potential V nur aus dem unendlichen Kastenpotential  $V_{\infty}$  (s. Abschn. IX.2) besteht.

<sup>&</sup>lt;sup>(bb)</sup>J. Lennard-Jones, 1894–1954

### X.1.1 Triviale Korrelationen im kanonischen Ensemble

In Gl. (VI.13) wurden die reduzierten Ein- und Zweiteilchen-Phasenraumdichten  $f_1$  und  $f_2$  eingeführt, die aus der Integration der N-Teilchen-Phasenraumdichte  $\rho_N$  über nicht-beobachtete Freiheitsgrade folgen. Intuitiv erwartet man, dass sich die Zweiteilchendichte bei unabhängigen Teilchen als Produkt zweier Einteilchendichten umschreiben lässt, insbesondere weil sie nicht miteinander wechselwirken;

$$f_2(\vec{r}, \vec{p}, \vec{r}', \vec{p}') = f_1(\vec{r}, \vec{p}) f_1(\vec{r}', \vec{p}').$$
(X.3)

Sei zunächst  $\rho_N = e^{-\beta H_N}/Z_N$  die kanonische Phasenraumdichte. Für nicht-wechselwirkende Teilchen gilt  $H_N = h(1) + \cdots + h(N)$  mit der Einteilchen-Hamilton-Funktion h, und die kanonische Zustandssumme genügt der Beziehung  $Z_N = (Z_1)^N/N!$ . Dann nimmt die Einteilchen-Phasenraumdichte (VI.13a) die Form

$$f_1(\vec{r}_1, \vec{p}_1) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int \frac{1}{Z_N} e^{-\beta [h(1) + \dots + h(N)]} d^{6(N-1)} \mathcal{V} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \frac{e^{-\beta h(1)}}{Z_N} \int e^{-\beta [h(2) + \dots + h(N)]} d^{6(N-1)} \mathcal{V}$$

an, d.h.

$$f_1(\vec{r}_1, \vec{p}_1) = \frac{Z_{N-1}}{Z_N} \frac{\mathrm{e}^{-\beta h(1)}}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{N}{Z_1} \frac{\mathrm{e}^{-\beta h(1)}}{(2\pi\hbar)^3}.$$
 (X.4a)

Ähnlichfindet man

$$f_2(\vec{r}_1, \vec{p}_1, \vec{r}_2, \vec{p}_2) = \frac{Z_{N-2}}{Z_N} \frac{\mathrm{e}^{-\beta[h(1)+h(2)]}}{(2\pi\hbar)^6} = \frac{N(N-1)}{(Z_1)^2} \frac{\mathrm{e}^{-\beta[h(1)+h(2)]}}{(2\pi\hbar)^6},\tag{X.4b}$$

so dass Gl. (X.3) nicht erfüllt wird.

Im großkanonischen Ensemble ist die Einschränkung der Phasenraumdichte auf dem N-Teilchen-Phasenraum durch  $\tilde{\rho}_N = e^{-\beta H_N + \alpha N}/Z$  gegeben, mit  $Z = \exp(Z_1 e^{\alpha})$  bei nicht miteinander wechselwirkenden Teilchen [Gl. (IX.9a)]. Der Beitrag des N-Teilchen-Phasenraums zur Einteilchendichte ist dann

$$\frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \frac{\mathrm{e}^{\alpha N}}{Z} \int \mathrm{e}^{-\beta [h(1)+\dots+h(N)]} \,\mathrm{d}^{6(N-1)} \,\mathcal{V} = \frac{\mathrm{e}^{-\beta h(1)}}{(2\pi\hbar)^3} \frac{\mathrm{e}^{\alpha N}}{Z} \int \mathrm{e}^{-\beta [h(2)+\dots+h(N)]} \,\mathrm{d}^{6(N-1)} \,\mathcal{V}$$
$$= \frac{\mathrm{e}^{-\beta h(1)}}{(2\pi\hbar)^3} \frac{\mathrm{e}^{\alpha N}}{Z} \frac{(Z_1)^{N-1}}{(N-1)!} = \frac{\mathrm{e}^{-\beta h(1)}}{(2\pi\hbar)^3} \frac{\mathrm{e}^{\alpha}}{Z} \frac{(Z_1 \mathrm{e}^{\alpha})^{N-1}}{(N-1)!}.$$

Nach Summierung über N von 1 bis  $\infty$  gibt dies die Einteilchen-Phasenraumdichte

$$f_1(\vec{r}_1, \vec{p}_1) = \frac{\mathrm{e}^{-\beta h(1)}}{(2\pi\hbar)^3} \,\mathrm{e}^{\alpha}.$$
 (X.5a)

Ähnlich findet man

$$\frac{1}{(2\pi\hbar)^6} \frac{\mathrm{e}^{\alpha N}}{Z} \int \mathrm{e}^{-\beta [h(1) + \dots + h(N)]} \,\mathrm{d}^{6(N-2)} \,\mathcal{V} = \frac{\mathrm{e}^{-\beta [h(1) + h(2)]}}{(2\pi\hbar)^6} \frac{\mathrm{e}^{2\alpha}}{Z} \frac{\left(Z_1 \mathrm{e}^{\alpha}\right)^{N-2}}{(N-2)!}$$

und damit

$$f_2(\vec{r}_1, \vec{p}_1, \vec{r}_2, \vec{p}_2) = \frac{\mathrm{e}^{-\beta[h(1)+h(2)]}}{(2\pi\hbar)^6} \,\mathrm{e}^{2\alpha} \tag{X.5b}$$

für die großkanonische Zweiteilchen-Phasenraumdichte. In diesem Fall genügen die Dichten (X.5a) und (X.5b) der Gl. (X.3).

Anders gesehen bedeuten die Gl. (X.4), dass die Bedingung einer festen gesamten Teilchenzahl eine Korrelation zwischen zwei Teilchen induziert,<sup>(35)</sup> die verschwindet, wenn die Teilchenzahl variieren kann.

 $<sup>^{(35)}</sup>$ Man kann einfach prüfen, dass diese Korrelation der Ordnung 1/N ist, und somit vernachlässigbar für  $N \gg 1$  ist.

### X.1.2 Großkanonischer Formalismus für das verdünnte Gas

Im Ausdruck der großkanonischen Zustandssumme (VII.26c)

$$Z(\beta, \mathcal{V}, \alpha) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\alpha N} \int e^{-\beta H_N(\{\vec{r}_j\}, \{\vec{p}_j\})} d^{6N} \mathcal{V}$$
(X.6)

mit der Hamilton-Funktion  $(X.2)^{(36)}$  können die Integrale über Positionen und Impulse separiert werden, wobei sich die Letzteren einfach berechnen lassen

$$Z(\beta, \mathcal{V}, \alpha) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\mathrm{e}^{\alpha N}}{N!} \left[ \int \mathrm{e}^{-\beta \vec{p}^{\,2}/2m} \frac{\mathrm{d}^{3} \vec{p}}{(2\pi\hbar)^{3}} \right]^{N} \int_{\mathcal{V}} \exp\left(-\beta \sum_{j < k} W_{jk}\right) \mathrm{d}^{3} \vec{r}_{1} \cdots \mathrm{d}^{3} \vec{r}_{N}$$
$$= 1 + \mathrm{e}^{\alpha} \left(\frac{mk_{B}T}{2\pi\hbar^{2}}\right)^{3/2} \mathcal{V} + \sum_{N=2}^{\infty} \frac{\mathrm{e}^{\alpha N}}{N!} \left(\frac{mk_{B}T}{2\pi\hbar^{2}}\right)^{3N/2} \int_{\mathcal{V}} \exp\left(-\beta \sum_{j < k} W_{jk}\right) \mathrm{d}^{3} \vec{r}_{1} \cdots \mathrm{d}^{3} \vec{r}_{N}.$$
(X.7)

Dabei wird für jedes  $N \ge 2$  das Integral<sup>(37)</sup>

$$Q_N(\beta, \mathcal{V}) \equiv \frac{1}{\mathcal{V}^N} \int_{\mathcal{V}} \exp\left(-\beta \sum_{j < k} W_{jk}\right) \mathrm{d}^3 \vec{r}_1 \cdots \mathrm{d}^3 \vec{r}_N \tag{X.8}$$

Konfigurationsintegral genannt, da es nur von den "Konfigurationen" (d.h. den Positionen) der Moleküle abhängt. In Abwesenheit von Wechselwirkungen zwischen Molekülen, d.h. wenn  $W_{jk} = 0$  für alle j und k, gilt  $Q_N = 1$ .

Mithilfe dieser Konfigurationsintegrale und der thermischen Wellenlänge (IX.1) lässt sich die großkanonische Zustandssumme (X.7) als

$$Z(\beta, \mathcal{V}, \alpha) = 1 + \sum_{N=1}^{\infty} \frac{\mathrm{e}^{\alpha N}}{N!} \frac{\mathcal{V}^{N}}{\lambda_{\mathrm{th}}^{3N}} Q_{N}(\beta, \mathcal{V}) = 1 + \sum_{N=1}^{\infty} \frac{(n_{0}\mathcal{V})^{N}}{N!} Q_{N}(\beta, \mathcal{V})$$
(X.9)

umschreiben, mit

$$n_0 \equiv \frac{\mathrm{e}^{\alpha}}{\lambda_{\mathrm{th}}^3}.\tag{X.10}$$

Der Vergleich mit Gl. (IX.17) zeigt, dass  $n_0$  die Teilchendichte eines klassischen idealen Gases bei der gleichen Temperatur und dem gleichen chemischen Potential ist.

Aus der Zustandssumme (X.9) folgt das großkanonische Potential

$$\Omega(T, \mathcal{V}, \mu) = -k_B T \ln \left[ 1 + \sum_{N=1}^{\infty} \frac{(n_0 \mathcal{V})^N}{N!} Q_N(T, \mathcal{V}) \right]$$
(X.11)

und dadurch die ganzen thermodynamischen Eigenschaften des verdünnten klassischen Gases. Dabei muss man aber die Konfigurationsintegrale (X.8) berechnen, was im allgemeinen Fall auch mit einem vereinfachten Potential  $W_2$  nicht möglich ist. Somit sollen Näherungsverfahren benutzt werden, um die großkanonische Zustandssumme (X.9) bzw. das großkanonische Potential (X.11) zu approximieren.

### X.2 Cluster-Entwicklung

Ein solches Verfahren — das prinzipiell systematisch verwendet werden kann, um die Zustandssumme bis zu einer gegebenen Ordnung in der Teilchendichte zu berechnen — ist die (Ursell<sup>(bc)</sup>– Yvon<sup>(bd)</sup>–) Mayer<sup>(be)</sup>-*Cluster-Entwicklung*.

 $<sup>(^{(36)}</sup>$ Im Fall N = 1 gibt es keinen Wechselwirkungsterm in der Hamilton-Funktion, denn sie beschreibt ein einziges Teilchen.

<sup>&</sup>lt;sup>(37)</sup>Unter der Konvention, dass das Argument der Exponentialfunktion im Integranden im Fall N = 1 Null ist — weil es kein Teilchenpaar j < k gibt —, definiert man auch  $Q_1 \equiv 1$ .

<sup>&</sup>lt;sup>(bc)</sup>H. Ursell, 1907–1969 <sup>(bd)</sup>J. Yvon, 1903–1979 <sup>(be)</sup>J. Mayer, 1904–1983

Das Konfigurationsintegral (X.8) kann trivial umgeschrieben werden als

$$Q_N(\beta, \mathcal{V}) \equiv \frac{1}{\mathcal{V}^N} \int_{\mathcal{V}} \prod_{\text{Paare}} e^{-\beta W_{jk}} d^3 \vec{r}_1 \cdots d^3 \vec{r}_N.$$
(X.12)

In Anwesenheit von Wechselwirkungen weicht  $Q_N$  von dessen Wert 1 für den Fall eines idealen Gases ab. Dementsprechend lohnt es sich, die Abweichung jedes Faktors  $e^{-\beta W_{jk}}$  von 1 zu isolieren. Dazu führt man die Mayer-f-Funktion

$$f(\vec{r}) \equiv e^{-\beta W_2(|\vec{r}|)} - 1$$
 (X.13)

ein, mit der Notation  $f_{jk} \equiv e^{-\beta W_{jk}} - 1$ . Das Integrand in Gl. (X.12) wird dann zu

$$\prod_{\text{Paare}} (1 + f_{jk}) = 1 + \sum_{\text{Paare}} f_{jk} + \sum_{\substack{\text{unterschiedliche} \\ \text{Paare}}} f_{jk} f_{il} + \dots$$
(X.14)

Setzt man den ersten Term dieser Entwicklung in das Integral (X.8) ein, so erhält man einfach 1.

Für die Terme mit einer einzigen f-Funktion, z.B.  $f_{12}$ , tragen die N-2 andere Teilchen triviale Faktoren von  $\mathcal{V}$  zum Konfigurationsintegral bei:

$$\frac{1}{\mathcal{V}^N} \int_{\mathcal{V}} f_{12} \,\mathrm{d}^3 \vec{r}_1 \cdots \mathrm{d}^3 \vec{r}_N = \frac{1}{\mathcal{V}^2} \int_{\mathcal{V}} f_{12} \,\mathrm{d}^3 \vec{r}_1 \,\mathrm{d}^3 \vec{r}_2.$$

Tatsächlich gibt jeder Term mit einer einzigen f-Funktion diesen gleichen Beitrag, weil die N Teilchen identisch sind und daher symmetrische Rolle spielen. Da es N(N-1)/2 unterschiedliche Paare gibt, gilt somit

$$\frac{1}{\mathcal{V}^N} \int_{\mathcal{V}} \sum_{\text{Paare}} f_{jk} \, \mathrm{d}^3 \vec{r}_1 \cdots \mathrm{d}^3 \vec{r}_N = \frac{N(N-1)}{2\mathcal{V}^2} \int_{\mathcal{V}} f_{12} \, \mathrm{d}^3 \vec{r}_1 \, \mathrm{d}^3 \vec{r}_2.$$

Für die Diskussion der nächsten Terme in der Entwicklung (X.14) lohnt es sich, eine bildliche Darstellung einzuführen, die die Moleküle durch Punkte und deren Wechselwirkungen durch Linien darstellt:

$$= \frac{N(N-1)}{2\mathcal{V}^2} \int_{\mathcal{V}} f_{12} \,\mathrm{d}^3 \vec{r}_1 \,\mathrm{d}^3 \vec{r}_2.$$
 (X.15a)

Die Übersetzung zwischen Formeln und Diagrammen erfolgt gemäß den folgenden Regeln:

- 1. Die Punkte sollen ab 1 nummeriert werden. Jedem Punkt j entspricht ein Integral  $\int (\cdot) d^3 \vec{r}_j$ , wobei das Integrand (.) durch die zweite Regel hiernach bestimmt ist, multipliziert mit einem Faktor  $(N + 1 j)/\mathcal{V}$ .
- 2. Einer Linie zwischen zwei Punkten j und k entspricht ein Beitrag  $f_{jk}$  zum Integranden.
- 3. Schließlich soll durch den Symmetriefaktor des Diagramms geteilt werden, d.h. durch die Anzahl der Permutationen von Punkten, die das Diagramm unverändert lassen. Für das Diagramm der Gl. (X.15a) ist dieser Symmetriefaktor 2, entsprechend  $f_{12} = f_{21}$ .

Solche Diagramme haben eine direkte physikalische Bedeutung: z.B. beschreibt Gl. (X.15a) die Konfigurationen, in den nur zwei Moleküle miteinander wechselwirken.

Im nächsten Term der Entwicklung (X.14) treten zwei f-Funktionen auf, d.h. zwei Paare von Moleküle. Dabei können diese zwei Paare entweder ein gemeinsames Molekül ("1") besitzen oder nicht. Im ersten Fall ist der Beitrag zum Konfigurationsintegral durch

$$= \frac{N(N-1)(N-2)}{2\mathcal{V}^3} \int_{\mathcal{V}} f_{12} f_{13} \,\mathrm{d}^3 \vec{r}_1 \,\mathrm{d}^3 \vec{r}_2 \,\mathrm{d}^3 \vec{r}_3$$
 (X.15b)

gegeben, wobei der Symmetriefaktor dem Austausch von den Molekülen 2 und 3 entspricht. Hier wechselwirkt ein Molekül gleichzeitig mit zwei anderen, die aber nicht miteinander wechselwirken.

Wenn die zwei Paare kein gemeinsames Molekül haben, d.h. aus vier unterschiedlichen Molekülen bestehen, kommt

$$\begin{pmatrix} \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet \end{pmatrix} = \frac{N(N-1)(N-2)(N-3)}{8\mathcal{V}^4} \int_{\mathcal{V}} f_{12} f_{34} \,\mathrm{d}^3 \vec{r}_1 \,\mathrm{d}^3 \vec{r}_2 \,\mathrm{d}^3 \vec{r}_3 \,\mathrm{d}^3 \vec{r}_4. \tag{X.15c}$$

Dies entspricht zwei gleichzeitigen Wechselwirkungen zwischen Molekülpaaren.

Insgesamt tritt jedes mögliche Diagram, das mit den obigen Regel<br/>n konstruiert werden kann, in der Konfigurations<br/>integral gerade einmal auf. Bis zur Ordnung  $f^3$  gilt

$$Q_N(\beta, \nu) = 1 + \left( + \right) + \left( + \right)$$

Als nächster Schritt soll dieses Konfigurationsintegral in den Ausdruck (X.9) der großkanonischen Zustandssumme eingesetzt werden. Durch sorgfältige Berücksichtigung der kombinatorischen Faktoren kann man zeigen,<sup>(38)</sup> dass die Letztere gleich dem Exponential einer Summe ist, und zwar der Summe über  $k \ge 1$  von  $(n_0 \mathcal{V})^k$  multipliziert für  $k \ge 2$  mit dem Beitrag der zusammenhängenden Diagramme mit k Punkten, die nach Entfernung eines beliebigen Punktes noch zusammenhängend bleiben:

$$Z(\beta, \mathcal{V}, \alpha) = \exp\left[n_0 \mathcal{V} + \left(n_0 \mathcal{V}\right)^2 + \left(n_0 \mathcal{V}\right)^3 + \left(\mathbf{v} + \mathbf{v}\right)^4 + \mathbf{v}\right) (n_0 \mathcal{V})^4 + \cdots\right].$$
(X.17)

Daraus folgt dann durch Anwendung der Gl. (VIII.21a) das großkanonische Potential des verdünnten klassischen Gases. Nach ein paar Berechnungen kommt nach Division durch das Volumen

$$\frac{\Omega}{\mathcal{V}} = -k_B T \Big[ n_0 + n_0^2 b_2 + n_0^3 \big( 2b_2^2 + b_3 \big) + \cdots \Big], \tag{X.18}$$

wobe<br/>i $n_0$ in Gl. (X.10) definiert wurde, während die Temperatur-<br/>abhängigen Koeffizienten  $b_2,\,b_3$  durch

$$b_2 = \frac{1}{2} \int f(\vec{r}) \, \mathrm{d}^3 \vec{r} = \frac{1}{2} \int \left[ \mathrm{e}^{-W_2(\vec{r})/k_B T} - 1 \right] \mathrm{d}^3 \vec{r}$$
  
$$b_3 = \frac{1}{6} \int f(\vec{r}_1) \, f(\vec{r}_2) f(\vec{r}_2 - \vec{r}_1) \, \mathrm{d}^3 \vec{r}_1 \, \mathrm{d}^3 \vec{r}_2$$

gegeben sind. Da das Verhältnis  $\Omega/\mathcal{V}$  gleich dem Negativen des Drucks ist [Gl. (III.27)], während  $n_0$  mit der Teilchendichte verknüpft ist, stellt Gl. (X.18) eine Virialentwicklung ähnlich der empirischen Form (IV.11) dar.

# Literatur zum Kapitel X

• Domb, Graph theory and embeddings [42].

<sup>&</sup>lt;sup>(38)</sup>Vgl. z.B. Ref. [42], in der die Cluster-Entwicklung nach einer Einführung in die Graphentheorie dargestellt wird.

# KAPITEL XI

# **Ideales Quantengas**

XI.1 Identische Teilchen in der Quantenmechanik 129 XI.1.1 Symmetrisierungspostulat 129 XI.1.2 Konstruktion von physikalischen Zuständen 129 XI.1.3 Folgerungen des Symmetrisierungspostulats 133
XI.2 Gleichgewicht idealer Quantengase 135 XI.2.1 Kanonische Zustandssumme zweier identischer Teilchen 135 XI.2.2 Großkanonische Zustandssumme eines idealen Quantengases 136 XI.2.3 Verteilung der Besetzungszahl 139 XI.2.4 Limes großer Volumina 141 XI.2.5 Klassischer Limes eines idealen Quantengases 144
XI.3 Ideales Fermi-Gas 146 XI.3.1 Ideales Fermi-Gas bei Temperatur Null 146 XI.3.2 Ideales Fermi-Gas bei endlicher Temperatur 148

- XI.4 Ideales Bose-Gas 152
  - XI.4.1 Ideales Gas massiver Bosonen 152
  - XI.4.2 Photonen und Phononen 158

Das Modell des klassischen idealen Gases scheitert nicht nur in Anwesenheit von Wechselwirkungen zwischen den Bestandteilen des Gases, sondern auch, wenn der Abstand zwischen Teilchen derselben Ordnung wird als die zugehörige thermische Wellenlänge. Quantenmechanische Effekte können dann nicht mehr vernachlässigt werden, die wie eine Art Wechselwirkung zwischen den Teilchen wirken, auch in Abwesenheit von expliziten Wechselwirkungstermen im Hamilton-Operator für das Gas.

Nach einer Wiederholung zur Behandlung von identischen Teilchen in der Quantenmechanik (Abschn. XI.1) wird der großkanonische Formalismus für wechselwirkungsfreie Quantengase dargestellt, erstens im allgemeinen Fall (Abschn. XI.2), dann anhand Beispiele von Gasen aus Fermionen (Abschn. XI.3) und Bosonen<sup>(bf)</sup> (Abschn. XI.4).

 $^{\rm (bf)}{\rm S.}$  N. Bose, 1894–1974

# XI.1 Identische Teilchen in der Quantenmechanik

Sei ein System aus N identischen Teilchen, d.h. aus Teilchen, die durch keine Messung voneinander unterschieden werden können. Zur Behandlung dieses Systems soll neben den allgemeinen Grundpostulaten der Quantenmechanik ein zusätzliches Postulat eingeführt werden.

### XI.1.1 Symmetrisierungspostulat

Die N Teilchen seien durch  $1, \ldots, N$  gekennzeichnet. Der Transpositionsoperator  $\hat{\tau}_{ij}$  wird als der Operator definiert, der die Zustände der Teilchen *i* und *j* austauscht:

$$\hat{\tau}_{ij}\Psi(1,\ldots,i,\ldots,j,\ldots,N) = \Psi(1,\ldots,j,\ldots,i,\ldots,N),\tag{XI.1}$$

wobei  $\Psi$  die Wellenfunktion des Systems ist.

Den Grundpostulaten der nicht-relativistischen Quantenmechanik wird das Symmetrisierungspostulat hinzugefügt [43, 44]:

Die einzigen erlaubten Zustandsvektoren für ein System aus N ununterscheidbaren Teilchen sind entweder total symmetrisch oder total antisymmetrisch unter der Permutation unterschiedlicher Teilchen. Im ersteren bzw. letzteren Fall werden die Teilchen Bosonen bzw. Fermionen genannt.

(XI.2)

Wenn  $|\Psi\rangle$  einen zulässigen N-Teilchen-Zustand bezeichnet, gilt für beliebige  $i, j \in \{1, \dots, N\}$ 

$$\hat{\tau}_{ij}|\Psi\rangle = \epsilon|\Psi\rangle,\tag{XI.3}$$

mit  $\epsilon = +1$  bzw. -1 für Bosonen bzw. Fermionen.

**Bemerkung:** Dem Spin-Statistik-Theorem [45] nach sind die sich in drei Raumdimensionen bewegenden Teilchen mit einem ganzzahligen bzw. halbzahligen Spin Bosonen bzw. Fermionen.<sup>(39)</sup>

In weniger als drei Raumdimensionen wurde dazu noch die Möglichkeit von Anyonen theoretisch vorgeschlagen [47, 48], bei denen der Faktor  $\epsilon$  in Gl. (XI.3) durch einen Phasenfaktor  $e^{i\theta}$  mit einem beliebigen Winkel  $\theta$  ersetzt wird — dann ist  $\theta = 0$  bzw.  $\pi$  für Bosonen bzw. Fermionen. Die experimentelle Realisierung solcher Anyonen (in zwei Raumdimensionen) wurde in 2020 durch zwei Gruppen angekundigt [49, 50].

### Kompatibilität des Symmetrisierungspostulats mit der Schrödinger-Gleichung

Damit die Teilchen *i* und *j* ununterscheidbar bleiben, muss jeder beliebige Transpositionsoperator  $\hat{\tau}_{ij}$  mit dem Hamilton-Operator  $\hat{\mathsf{H}}_N$  kommutieren:  $[\hat{\tau}_{ij}, \hat{\mathsf{H}}_N] = 0$ . Es sei dann zur Zeit *t* ein (anti)symmetrischer Zustandsvektor  $|\Psi(t)\rangle$ . Gemäß der Schrödinger-Gleichung lautet der Zustandsvektor zur Zeit t + dt

$$|\Psi(t+\mathrm{d}t)\rangle = \left(1 - \frac{\mathrm{i}\,\mathrm{d}t}{\hbar}\,\hat{\mathsf{H}}_N\right)|\Psi(t)\rangle,$$

so dass

$$\hat{\tau}_{ij}|\Psi(t+\mathrm{d}t)\rangle = \left(1 - \frac{\mathrm{i}\,\mathrm{d}t}{\hbar}\hat{\mathsf{H}}_N\right)\hat{\tau}_{ij}|\Psi(t)\rangle = \left(1 - \frac{\mathrm{i}\,\mathrm{d}t}{\hbar}\hat{\mathsf{H}}_N\right)\epsilon|\Psi(t)\rangle = \epsilon|\Psi(t+\mathrm{d}t)\rangle,$$

wobei die Kommutationseigenschaft  $\hat{\tau}_{ij}\hat{\mathsf{H}}_N = \hat{\mathsf{H}}_N\hat{\tau}_{ij}$  in der ersten Gleichung benutzt wurde. Laut dieses Ergebnisses ist der Zustandsvektor zur Zeit t+dt ebenfalls symmetrisch oder antisymmetrisch unter dem Austausch der Teilchen i und j.

<sup>&</sup>lt;sup>(39)</sup>Laut Feynman [46]: "It appears to be one of the few places in physics where there is a rule which can be stated very simply, but for which no one has found a simple and easy explanation. (...) This probably means that we do not have a complete understanding of the fundamental principle involved."

### XI.1.2 Konstruktion von physikalischen Zuständen

Das System aus N wechselwirkungsfreien un<br/>unterscheidbaren Teilchen sei beschrieben durch einen Hamilton-Operator

$$H_N = h(1) + h(2) + \dots + h(N),$$
 (XI.4)

wobei h ein Ein-Teilchen-Hamilton-Operator auf einem Hilbert-Raum  $\mathcal{H}_1$  ist. h enthält einen kinetischen Anteil, sowie möglicherweise eine potentielle Energie.

Sei  $\{|\alpha\rangle, |\beta\rangle, \ldots\}$  eine orthonormierte Basis von  $\mathcal{H}_1$ . Mit deren Hilfe wird der Hilbert-Raum  $\mathcal{H}_N$  der N-Teilchen-Zustände aufgespannt durch die Zustände

$$|1:\alpha_1;2:\alpha_2;\ldots;N:\alpha_N\rangle = |\alpha_1\rangle \otimes |\alpha_2\rangle \otimes \ldots \otimes |\alpha_N\rangle$$

Wenn die N Teilchen identisch sind, bilden deren erlaubte physikalische Zustandsvektoren einen Unterraum von  $\mathcal{H}_N$ .

### XI.1.2 a Zwei-Teilchen-Zustände

Bei einem System aus zwei ununterscheidbaren Bosonen, die jeweils mit 1 bzw. 2 gekennzeichnet werden, sind die erlaubten Zustände der Form

$$|\Psi\rangle = |1:\alpha;2:\alpha\rangle \tag{XI.5a}$$

wenn die zwei Bosonen in demselben Zustand  $|\alpha\rangle$  sind. Falls sie sich in unterschiedlichen Zuständen befinden, ist der Zwei-Teilchen-Zustand der Form

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1:\alpha;2:\beta\rangle + |1:\beta;2:\alpha\rangle), \quad |\alpha\rangle \neq |\beta\rangle.$$
(XI.5b)

Für ein System aus zwei Fermionen ist die einzige Möglichkeit

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1:\alpha;2:\beta\rangle - |1:\beta;2:\alpha\rangle), \qquad (XI.6)$$

mit unterschiedlichen Ein-Teilchen-Zuständen  $|\alpha\rangle \neq |\beta\rangle$ . Dies stellt ein Beispiel von Anwendung des *Pauli*<sup>(bg)</sup>-*Prinzips* dar: zwei identische Fermionen dürfen nicht in demselben Zustand sein.

Für zwei nicht-relativistische Teilchen mit Spin, z.B. mit dem Spin  $\frac{1}{2}$ , entkoppeln die Orts- und Spinfreiheitsgrade voneinander, so sich dass die Ein-Teilchen-Zustände als  $|\Psi\rangle = |\psi\rangle_{\text{Ort}} \otimes |\chi\rangle_{\text{Spin}}$  faktorisieren lassen. Wenn die zwei Teilchen identisch sind, kann ein erlaubter Zwei-Teilchen-Zustand geschrieben werden als

- entweder das Produkt einer symmetrischen Ortsfunktion und einer antisymmetrischen Spinfunktion;

- oder das Produkt einer antisymmetrischen Ortsfunktion und einer symmetrischen Spinfunktion. Es seien dann  $|\psi_a\rangle$  und  $|\psi_b\rangle$  die Ein-Teilchen-Ortsfunktionen der beiden Teilchen.

• Falls  $|\psi_a\rangle = |\psi_b\rangle$  ist der Ortsteil des Zwei-Teilchen-Zustands symmetrisch, und der Gesamtzustand lautet

$$|\Psi\rangle = |1:\psi_a; 2:\psi_a\rangle \otimes \frac{1}{\sqrt{2}} (|1:\uparrow; 2:\downarrow\rangle - |1:\downarrow; 2:\uparrow\rangle).$$
(XI.7)

• Falls  $|\psi\rangle_a \neq |\psi\rangle_b$  ist der Zwei-Teilchen-Zustand entweder der Singulett-Zustand

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( |1:\psi_a; 2:\psi_b\rangle + |1:\psi_b; 2:\psi_a\rangle \right) \otimes \frac{1}{\sqrt{2}} \left( |1:\uparrow; 2:\downarrow\rangle - |1:\downarrow; 2:\uparrow\rangle \right)$$
(XI.8a)

oder der Triplett-Zustand

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \big( |1:\psi_a; 2:\psi_b\rangle - |1:\psi_b; 2:\psi_a\rangle \big) \otimes \frac{1}{\sqrt{2}} \big( |1:\uparrow; 2:\downarrow\rangle + |1:\downarrow; 2:\uparrow\rangle \big), \tag{XI.8b}$$

entsprechend jeweils den zwei oben erwähnten Möglichkeiten.

 $<sup>^{\</sup>rm (bg)}{\rm W}.$  Pauli, 1900–1958

### XI.1.2 b N-Teilchen-Zustände

### Symmetrische Gruppe

Definitionsgemäß ist die symmetrische Gruppe  $\mathfrak{S}_N$  die Gruppe der Permutationen von N Objekten, mit den folgenden Eigenschaften:

- $\mathfrak{S}_N$  ist eine Gruppe mit N! Elementen.
- Jede Permutation  $\pi$  kann dargestellt werden als Produkt von Transpositionen  $\tau_{ij}$ , die dem Austausch von zwei Objekten beschreiben:  $\tau_{ij}(i) = j$ ,  $\tau_{ij}(j) = i$ ,  $\tau_{ij}(k) = k$  wenn  $k \notin \{i, j\}$ . Obwohl diese Faktorisierung nicht eindeutig ist, ist aber die Parität der Anzahl der Transpositionen eindeutig.
- Jeder Permutation  $\pi$  kann eine Zahl  $\epsilon_{\pi} \in \{-1, +1\}$  zugeordnet werden, deren *Parität* (auch *Signatur* oder *Signum* genannt), mit  $\epsilon_{\pi\pi'} = \epsilon_{\pi}\epsilon_{\pi'}$  für das Produkt aus zwei Permutationen. Dann ist die Parität der Identität bzw. einer beliebigen Transposition  $\epsilon_{\mathbb{1}} = 1$  bzw.  $\epsilon_{\tau} = -1$ .

Die symmetrische Gruppe  $\mathfrak{S}_N$  besitzt eine lineare Darstellung auf dem Hilbert-Raum  $\mathscr{H}_N$  der N-Teilchen-Zustände, die der Permutation  $\pi$  den unitären Operator  $\hat{\pi}$  mit

$$\hat{\pi}|1:\alpha_1;2:\alpha_2;\ldots;N:\alpha_N\rangle = |1:\alpha_{\pi(1)};2:\alpha_{\pi(2)};\ldots;N:\alpha_{\pi(N)}\rangle \tag{XI.9}$$

assoziiert. Man prüft einfach nach, dass  $\widehat{\pi_2 \pi_1} = \hat{\pi}_2 \hat{\pi}_1$  für das Produkt beliebiger Permutationen  $\pi_1$ ,  $\pi_2 \in \mathfrak{S}_N$ .

**Bemerkung:** Wenn  $\Psi$  eine *N*-Teilchen-Wellenfunktion bezeichnet, z.B. in der Darstellung, die mit den Ein-Teilchen-Zuständen  $\{|\alpha_i\rangle\}$  assoziiert wird, gilt

$$\hat{\pi}\Psi(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N) = \Psi(\alpha_{\pi^{-1}(1)}, \alpha_{\pi^{-1}(2)}, \dots, \alpha_{\pi^{-1}(N)}).$$
(XI.10)

Dann stellt Gl. (XI.1) einen besonderen Fall der Gl. (XI.10) mit  $\pi = \tau_{ij} = \tau_{ij}^{-1}$  dar.

Gleichung (XI.10) folgt aus

$$\begin{split} \hat{\pi}\Psi(\alpha_{1},\ldots,\alpha_{N}) &= \langle 1\!:\!\alpha_{1};\ldots;N\!:\!\alpha_{N}|\hat{\pi}|\Psi\rangle \\ &= \langle 1\!:\!\alpha_{1};\ldots;N\!:\!\alpha_{N}|\hat{\pi}|\sum_{\alpha'_{1},\ldots,\alpha'_{N}} |1\!:\!\alpha'_{1};\ldots;N\!:\!\alpha'_{N}\rangle\langle 1\!:\!\alpha'_{1};\ldots;N\!:\!\alpha'_{N}|\Psi\rangle \\ &= \sum_{\alpha'_{1},\ldots,\alpha'_{N}} \langle 1\!:\!\alpha_{1};\ldots;N\!:\!\alpha_{N}|1\!:\!\alpha'_{\pi(1)};\ldots;N\!:\!\alpha'_{\pi(N)}\rangle\,\Psi(\alpha'_{1},\ldots,\alpha'_{N}) \\ &= \sum_{\alpha''_{1},\ldots,\alpha''_{N}} \langle 1\!:\!\alpha_{1};\ldots;N\!:\!\alpha_{N}|1\!:\!\alpha''_{1};\ldots;N\!:\!\alpha''_{N}\rangle\,\Psi(\alpha''_{\pi^{-1}(1)},\ldots,\alpha''_{\pi^{-1}(N)}). \end{split}$$

Dabei wurde Gl. (XI.9) in der dritten Zeile benutzt, und die Umbenennung  $\alpha'_{\pi(i)} \to \alpha''_i$  in der vierten Zeile.

### Symmetrisierungs- und Antisymmetrisierungsoperator

Diese Operatoren auf dem Hilbert-Raum  $\mathcal{H}_N$  werden jeweils durch

$$\hat{\mathsf{S}}_N = \frac{1}{N!} \sum_{\pi \in \mathfrak{S}_N} \hat{\pi} \tag{XI.11a}$$

und

$$\hat{\mathsf{A}}_N = \frac{1}{N!} \sum_{\pi \in \mathfrak{S}_N} \epsilon_\pi \hat{\pi} \tag{XI.11b}$$

definiert. Sie genügen den einfach nachzuprüfenden folgenden Eigenschaften:

- $\hat{S}_N$  und  $\hat{A}_N$  sind hermitesch;
- für eine beliebige Permutation  $\pi \in \mathfrak{S}_N$  gelten  $\hat{\pi}\hat{\mathsf{S}}_N = \hat{\mathsf{S}}_N$  und  $\hat{\pi}\hat{\mathsf{A}}_N = \epsilon_{\pi}\hat{\mathsf{A}}_N$ ;

- $\hat{\mathsf{S}}_N$  und  $\hat{\mathsf{A}}_N$  sind Projektoren:  $\hat{\mathsf{S}}_N^2 = \hat{\mathsf{S}}_N$  und  $\hat{\mathsf{A}}_N^2 = \hat{\mathsf{A}}_N$ ;
- $\hat{\mathsf{S}}_N \hat{\mathsf{A}}_N = \hat{\mathsf{A}}_N \hat{\mathsf{S}}_N = 0.$

Es seien dann  $\mathscr{H}_N^{(\mathrm{B})} = \operatorname{im}(\hat{\mathsf{S}}_N)$  und  $\mathscr{H}_N^{(\mathrm{F})} = \operatorname{im}(\hat{\mathsf{A}}_N)$  die jeweiligen Bilder von  $\hat{\mathsf{S}}_N$  und  $\hat{\mathsf{A}}_N$ .

### Bemerkungen:

\* Im Fall N = 2 lauten die Definitionen (XI.11)  $\hat{S}_2 = \frac{1}{2}(\hat{\mathbb{1}} + \hat{\tau}_{12})$  und  $\hat{A}_2 = \frac{1}{2}(\hat{\mathbb{1}} - \hat{\tau}_{12})$ , wobei  $\hat{\mathbb{1}}$  der Identitätsoperator auf  $\mathcal{H}_1$  ist.

\*  $\hat{\mathsf{S}}_N$  und  $\hat{\mathsf{A}}_N$  sind für N > 2 nicht orthogonal.

### Total symmetrische und total antisymmetrische Zustandsvektoren

Mithilfe des Symmetrisierungs- bzw. Antisymmetrisierungsoperators lassen sich die erlaubten Zustände eines Systems mit N identischen Bosonen bzw. Fermionen sofort schreiben.

Sei  $|\Psi\rangle = |1:\alpha_1; 2:\alpha_2; \ldots; N:\alpha_N\rangle \in \mathcal{H}_N$ . Dank den Eigenschaften des Operators  $\hat{\mathsf{S}}_N$  bzw.  $\hat{\mathsf{A}}_N$ ist der Vektor  $\hat{\mathsf{S}}_N |\Psi\rangle \in \mathcal{H}_N^{(B)}$  bzw.  $\hat{\mathsf{A}}_N |\Psi\rangle \in \mathcal{H}_N^{(F)}$  total symmetrisch bzw. antisymmetrisch unter dem Austausch zweier beliebiger Teilchen, und genügt deshalb dem Symmetrisierungspostulat.

Umgekehrt ist jeder N-Bosonen-Zustand bzw. N-Fermionen-Zustand, der die Bedingung (XI.3) mit  $\epsilon = +1$  bzw.  $\epsilon = -1$  erfüllt, ein Vektor des Unterraums  $\mathcal{H}_N^{(B)}$  bzw.  $\mathcal{H}_N^{(F)}$ . Es gilt also

$$\mathscr{H}_{N}^{(\mathrm{B})} = \Big\{ |\Psi\rangle \in \mathscr{H}_{N} \mid \hat{\pi} |\Psi\rangle = |\Psi\rangle \; \forall \pi \in \mathfrak{S}_{N} \Big\},$$
(XI.12a)

$$\mathscr{H}_{N}^{(\mathrm{F})} = \left\{ |\Psi\rangle \in \mathscr{H}_{N} \mid \hat{\pi} |\Psi\rangle = \epsilon_{\pi} |\Psi\rangle \; \forall \pi \in \mathfrak{S}_{N} \right\},$$
(XI.12b)

d.h.  $\mathscr{H}_N^{(B)}$  bzw.  $\mathscr{H}_N^{(F)}$  ist genau der Hilbert-Raum der physikalischen Zustände für N ununterscheidbare Bosonen bzw. Fermionen.

Wenn der Zustand  $|\Psi\rangle$  auf 1 normiert ist, denn ist das nicht der Fall der Vektoren  $\hat{S}_N |\Psi\rangle$  und  $\hat{A}_N |\Psi\rangle$ . Normierte Zustände lassen sich dann aus kombinatorischen Betrachtungen erhalten. Für Fermionen gilt dank der Hermitizität des Projektors  $\hat{A}_N$ 

$$\langle \Psi | \hat{A}_N^{\dagger} \hat{A}_N | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{A}_N | \Psi \rangle = \frac{1}{N!} \sum_{\pi \in \mathfrak{S}_N} \epsilon_{\pi} \langle \Psi | \hat{\pi} | \Psi \rangle = \frac{1}{N!},$$

weil alle  $|\alpha_i\rangle$  unterschiedlich sind (sonst wäre  $\hat{A}_N|\Psi\rangle$  null), so dass nur die Identität zur Summe beiträgt. Deshalb wird ein normierter N-Fermionen-Zustand durch

$$\sqrt{N!}\hat{A}_N|1:\alpha_1;2:\alpha_2;\ldots;N:\alpha_N\rangle \tag{XI.13}$$

gegeben, wobei die Ein-Teilchen-Zustände  $|\alpha_i\rangle$  unterschiedlich voneinander sind.

Bei einem System aus identischen Bosonen ist es möglich, dass sich  $n_{\alpha_1}$  davon im Zustand  $|\alpha_1\rangle$  befinden,  $n_{\alpha_2}$  im Zustand  $|\alpha_2\rangle$ , usw., mit  $n_{\alpha_1} + n_{\alpha_2} + \cdots = N$ . Dann gilt unter Nutzung der Hermitizität des Symmetrisierungsoperators  $\hat{S}_N$ 

$$\langle \Psi | \hat{\mathsf{S}}_N^{\dagger} \hat{\mathsf{S}}_N | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{\mathsf{S}}_N | \Psi \rangle = \frac{1}{N!} \sum_{\pi \in \mathfrak{S}_N} \langle \Psi | \hat{\pi} | \Psi \rangle.$$

Zur Summe tragen nur die Permutationen bei, die die unterschiedlichen Untermengen von Bosonen in einem gegebenen Zustand  $|\alpha_i\rangle$  invariant lassen. Dann findet man  $\langle \Psi | \hat{S}_N^{\dagger} \hat{S}_N | \Psi \rangle = n_{\alpha_1}! n_{\alpha_2}! \dots$ , so dass ein normierter N-Bosonen-Zustand durch

$$\sqrt{\frac{N!}{n_{\alpha_1}! n_{\alpha_2}! \dots}} \hat{\mathsf{S}}_N | 1 : \alpha_1; 2 : \alpha_1; \dots; n_{\alpha_1}: \alpha_1; n_{\alpha_1} + 1 : \alpha_2; \dots; n_{\alpha_1} + n_{\alpha_2}: \alpha_2; \dots \rangle, \qquad (XI.14)$$

gegeben wird, wobei die N Teilchen nach dem jeweiligen Ein-Teilchen-Zustand geordnet wurden.

#### Bemerkungen:

\* Der N-Fermionen-Zustand (XI.13) wird oft als eine (normierte) sog.  $Slater^{(bh)}$ -Determinante [51] umgeschrieben, und zwar als die Determinante der Matrix, deren (i, j)-Element durch  $M_{ij} \equiv |i : \alpha_j\rangle$  gegeben ist:

$$\sqrt{N!} \hat{A}_N | 1 : \alpha_1; 2 : \alpha_2; \dots; N : \alpha_N \rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} 1 : \alpha_1 & 2 : \alpha_1 & \dots & N : \alpha_1 \\ 1 : \alpha_2 & 2 : \alpha_2 & \dots & N : \alpha_2 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 1 : \alpha_N & 2 : \alpha_N & \dots & N : \alpha_N \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \mathsf{M}_{ij}. \quad (XI.15)$$

Auf dieser Schreibweise sieht man sofort, dass zwei unterschiedliche Fermionen nicht in demselben Zustand  $|\alpha_i\rangle$  sein können (Pauli-Prinzip): sonst wären zwei Zeilen identisch und die Determinante verschwände.

\* In Gl. (XI.14) wurde die Reihenfolge der Teilchen vertauscht, damit sie nach dem Ein-Teilchen-Zustand  $|\alpha_i\rangle$  zugeordnet werden. Dies ist für Bosonen möglich, für Fermionen aber nicht.

### XI.1.2 c Darstellung der N-Teilchen-Zustände mithilfe der Besetzungszahl

Die Energieeigenzustände des Ein-Teilchen-Hamilton-Operators h, die eine Basis des Hilbert-Raums  $\mathcal{H}_1$  bilden, seien nach der zugehörigen Energie  $\varepsilon_1 \leq \varepsilon_2 \leq \cdots \leq \varepsilon_k \leq \ldots$  geordnet, wobei jede Eigenenergie  $\varepsilon_a$  einem einzigen Eigenzustand (bis auf einer Phase) entspricht. Dabei kennzeichnet der Index *a* somit alle Quantenzahlen, und nicht nur das Energieniveau.

Eine günstige Schreibweise für einen Zustand  $|\Psi\rangle$  aus *N* identischen Bosonen oder Fermionen, beschrieben durch den Hamilton-Operator (XI.4), beruht auf den Anzahlen der Teilchen, die sich in den jeweiligen Ein-Teilchen-Eigenzuständen befinden. Somit wird jedem Eigenzustand eine ganze Zahl  $n_a$ , die *Besetzungszahl*, mit folgenden Eigenschaften zugeordnet:

- $\sum_{a} n_a = N$  (alle Teilchen befinden sich in irgendeinem Zustand);
- $n_a = 0$  oder 1 für Fermionen (Pauli-Prinzip);
- für Bosonen kann  $n_a$  kann eine beliebige ganze Zahl (einschließlich 0) sein.

Mit Hilfe dieser Besetzungszahlen kann der N-Teilchen-Zustand als

$$|\Psi\rangle = |n_1, n_2, \dots, n_a, \dots\rangle \tag{XI.16}$$

bezeichnet werden. Man prüft einfach nach, dass dieser Zustand ein Eigenzustand des N-Teilchen-Hamilton-Operators  $\hat{H}_N$  mit der Energie

$$E(\{n_1, n_2, \dots, n_a, \dots\}) = \sum_a n_a \varepsilon_a \tag{XI.17}$$

ist.

### XI.1.3 Folgerungen des Symmetrisierungspostulats

### XI.1.3 a Stoß zweier identischer Teilchen

Bei einer elastischen Streuung haben zwei Teilchen 1 und 2 die jeweiligen Impulse im Schwerpunktssystem  $\vec{p}_i$  und  $-\vec{p}_i$  vor dem Stoß. Es seien  $\vec{p}_f$  und  $-\vec{p}_f$  die Impulse nach dem Stoß. Diesem Prozess tragen zwei Wahrscheinlichkeitsamplituden bei:  $\mathcal{A}(\vec{p}_i \to \vec{p}_f, -\vec{p}_i \to -\vec{p}_f)$ , entsprechend der Detektion des Teilchens 1 bzw. 2 mit dem Impuls  $\vec{p}_f$  bzw.  $-\vec{p}_f$ ; und  $\mathcal{A}(\vec{p}_i \to -\vec{p}_f, -\vec{p}_i \to \vec{p}_f)$  (Detektion von Teilchen 1 bzw. 2 mit  $-\vec{p}_f$  bzw.  $\vec{p}_f$ ).

<sup>&</sup>lt;sup>(bh)</sup>J. C. Slater, 1900–1976

Wenn die zwei Teilchen unterscheidbar sind, wird die Wahrscheinlichkeit, dass im Endzustand ein Teilchen den Impuls  $\vec{p}_{\rm f}$  und das andere den Impuls  $-\vec{p}_{\rm f}$  hat, durch die Summe der Betragsquadrate der beiden obigen Amplituden gegeben, da die zwei möglichen Endzustände orthogonal zueinander sind. Wenn die Teilchen *identisch* sind, hat die Unterscheidung in zwei Endzuständen keine sinnvolle Bedeutung, weil es sich um denselben Endzustand handelt. Dann lässt sich fragen, was in diesem Fall mit der Amplitude zu tun sei.

Mithilfe des Symmetrisierungspostulats lässt sich das Problem des elastischen Stoßes zweier identischer Teilchen beantworten. Für eine korrekte Beschreibung des Systems müssen der Anfangsund der Endzustand (anti)symmetrisiert werden:

$$|\Psi_{\mathbf{i}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{\mathbb{1}} + \epsilon \hat{\tau}_{12}) |1:\vec{p}_{\mathbf{i}}; 2:-\vec{p}_{\mathbf{i}}\rangle, \quad |\Psi_{\mathbf{f}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{\mathbb{1}} + \epsilon \hat{\tau}_{12}) |1:\vec{p}_{\mathbf{f}}; 2:-\vec{p}_{\mathbf{f}}\rangle,$$

mit  $\epsilon = +1$  bzw. -1 für Bosonen bzw. Fermionen.

Sei  $\hat{U}$  der Entwicklungsoperator zwischen dem Anfangszeitpunkt — lange vor dem Stoß — und dem Endzeitpunkt — als die Teilchen detektiert werden. Die Wahrscheinlichkeitsamplitude für den Übergang vom Anfangs- in den Endzustand wird gegeben durch

$$\mathcal{A}(|\Psi_{\rm i}\rangle \rightarrow |\Psi_{\rm f}\rangle) = \langle \Psi_{\rm f} | \hat{\mathsf{U}} | \Psi_{\rm i} \rangle = \langle 1 : \vec{p}_{\rm f} ; 2 : -\vec{p}_{\rm f} | \frac{\hat{\mathbb{I}} + \epsilon \hat{\tau}_{12}}{\sqrt{2}} \, \hat{\mathsf{U}} \, \frac{\hat{\mathbb{I}} + \epsilon \hat{\tau}_{12}}{\sqrt{2}} | 1 : \vec{p}_{\rm f} ; 2 : -\vec{p}_{\rm f} \rangle.$$

Wegen der Ununterscheidbarkeit der kollidierenden Teilchen kommutiert der Transpositionsoperator mit dem Hamilton-Operator und daher mit dem Entwicklungsoperator  $\hat{U}$ . So kann die Amplitude als

$$\begin{aligned} \mathcal{A}(|\Psi_{\mathbf{i}}\rangle \to |\Psi_{\mathbf{f}}\rangle) &= \langle 1\!:\!\vec{p}_{\mathbf{f}}; 2\!:\!-\vec{p}_{\mathbf{f}}| \left(\hat{1} + \epsilon\hat{\tau}_{12}\right) \hat{\mathbf{U}}| 1\!:\!\vec{p}_{\mathbf{f}}; 2\!:\!-\vec{p}_{\mathbf{f}}\rangle \\ &= \mathcal{A}(\vec{p}_{\mathbf{i}} \to \vec{p}_{\mathbf{f}}, -\vec{p}_{\mathbf{i}} \to -\vec{p}_{\mathbf{f}}) + \epsilon\mathcal{A}(\vec{p}_{\mathbf{i}} \to -\vec{p}_{\mathbf{f}}, -\vec{p}_{\mathbf{i}} \to \vec{p}_{\mathbf{f}}) \end{aligned}$$

umgeschrieben werden. Je nachdem, ob die Teilchen Bosonen oder Fermionen sind, müssen die (Teil-)Amplituden entweder addiert oder subtrahiert werden.

Sei  $\theta$  der Winkel zwischen  $\vec{p}_i$  und  $\vec{p}_f$ . Wegen der Rotationssymmetrie um die Achse der Streuung hängt die Amplitude  $\mathcal{A}(\vec{p}_i \to \vec{p}_f, -\vec{p}_i \to -\vec{p}_f)$  nur von  $\theta$  ab, und kann daher als  $f(\theta)$  bezeichnet werden. Dann ist die Wahrscheinlichkeit, dass die Teilchen mit dem Winkel  $\theta$  bzw.  $\pi - \theta$  gestreut werden, gegeben durch [52]

$$\left|\mathcal{A}(\theta)\right|^{2} = \left|f(\theta) + \epsilon f(\pi - \theta)\right|^{2}.$$

Für den besonderen Fall  $\theta = \pi/2$  verschwindet diese Wahrscheinlichkeit für Fermionen! Dagegen ist  $|\mathcal{A}(\pi/2)|^2$  für identische Bosonen zweimal größer als die entsprechende Wahrscheinlichkeit für unterscheidbare Teilchen.<sup>(40)</sup>

**Bemerkung:** Für eine genauere Berechnung müssen die Orientierungen der Spins der Teilchen berücksichtigt werden: die Teilchen sind nur dann ununterscheidbar, wenn die Spins dieselbe Orientierung haben.

### XI.1.3 b Stimulierte Emission

Als zweites Beispiel kann man den Übergang eines Teilchens aus einem Anfangszustand  $|\varphi_i\rangle$  in einen Endzustand  $|\varphi_f\rangle$  unter dem Einfluss eines Potentials betrachten. Diesem Übergang wird eine Wahrscheinlichkeitsamplitude zugeordnet. Die Frage ist, wie sich diese Amplitude ändert, wenn sich N weitere identische Teilchen schon im Zustand  $|\varphi_f\rangle$  befinden, d.h. für den Prozess

1 Teilchen in  $|\varphi_i\rangle + N$  Teilchen in  $|\varphi_f\rangle \rightarrow N + 1$  Teilchen in  $|\varphi_f\rangle$ .

Sei  $\mathcal{A}_{\varphi_i \to \varphi_f}^{(1)}$  die Amplitude in Abwesenheit von anderen Teilchen (N = 0) und  $\mathcal{A}_{\varphi_i \to \varphi_f}^{(N+1)}$  die Amplitude in Anwesenheit von N zusätzlichen identischen Teilchen. Für  $N \ge 1$  ist der Übergang nur dann

<sup>&</sup>lt;sup>(40)</sup>Ein Beispiel von experimentellen Ergebnissen für die Stöße der Atomkernen der Kohlenstoff-Isotopen <sup>12</sup>C (Bosonen) und <sup>13</sup>C (Fermionen) findet sich in Ref. [53].

möglich, wenn die Teilchen Bosonen sind — bei Fermionen ist es durch das Pauli-Prinzip verboten. Man kann die Bosonen nummerieren, und die Anfangs- und Endzustand symmetrisieren:

$$\begin{split} |\Psi_{\mathbf{i}}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N+1}} \left( |1\!:\!\varphi_{\mathbf{i}}; 2\!:\!\varphi_{\mathbf{f}}; \ldots; N+1\!:\!\varphi_{\mathbf{f}}\rangle + \cdots + |1\!:\!\varphi_{\mathbf{f}}; 2\!:\!\varphi_{\mathbf{f}}; \ldots; N+1\!:\!\varphi_{\mathbf{i}}\rangle \right) \\ |\Psi_{\mathbf{f}}\rangle &= |1\!:\!\varphi_{\mathbf{f}}; 2\!:\!\varphi_{\mathbf{f}}; \ldots; N+1\!:\!\varphi_{\mathbf{f}}\rangle. \end{split}$$

Die Amplitude wird gegeben durch  $\langle \Psi_{\rm f} | \hat{\sf U} | \Psi_{\rm i} \rangle$ , wobei  $\hat{\sf U}$  den Entwicklungsoperator für das System von N+1 Teilchen bezeichnet. Für nicht-wechselwirkende Teilchen ist  $\hat{\sf U} = \hat{\sf U}^{(1)} \otimes \hat{\sf U}^{(2)} \otimes \cdots \otimes \hat{\sf U}^{(N+1)}$ , mit einem Ein-Teilchen-Entwicklungsoperator  $\hat{\sf U}^{(k)}$ ,  $k \in \{1, \ldots, N+1\}$ . Die N+1 Komponenten von  $|\Psi_{\rm i}\rangle$  tragen identisch zur Amplitude bei, die damit durch

$$\mathcal{A}_{\varphi_{i} \to \varphi_{f}}^{(N+1)} = \sqrt{N+1} \, \mathcal{A}_{\varphi_{i} \to \varphi_{f}}^{(1)}$$

gegeben wird, wobei  $\mathcal{A}_{\varphi_{\mathrm{f}}\to\varphi_{\mathrm{f}}}^{(1)} = 1$  angenommen wurde.

Die Wahrscheinlichkeit für den Übergang  $\varphi_i \rightarrow \varphi_f$  wird also mit dem Faktor N + 1 multipliziert, d.h. sie wird durch die Anwesenheit N identischer Bosonen erhöht. Dieses Phänomen liegt zugrunde dem Betrieb eines Lasers, worin die Anwesenheit von N Photonen in einer Mode des elektromagnetischen Feldes die Wahrscheinlichkeit für die Emission eines zusätzlichen Photons in dieselbe Mode erhöht.

**Bemerkung:** Für Fermionen kann man ähnlich (aber künstlich?)  $\mathcal{A}_{\varphi_i \to \varphi_f}^{(N+1)} = (1 - N) \mathcal{A}_{\varphi_i \to \varphi_f}^{(1)}$  mit N = 0 oder 1 schreiben.

### Literatur zum Abschnitt XI.1

- Cohen-Tannoudji, Diu & Laloë, Quantenmechanik, Band 2 [62], Kap. XIV.
- Feynman, Quantenmechanik [63], Kap. 3.4, 4.1–4.4.
- Fließbach, Quantenmechanik [64], Kap. 46.
- Greiner, Neise & Stöcker Thermodynamik und statistische Mechanik [4], Kap. 13.1.
- Landau & Lifschitz, Lehrbuch der Theoretischen Physik. Band III: Quantenmechanik [65], Kap. IX §61–63.
- Nolting, Quantenmechanik. Methoden und Anwendungen [66], Kap. 8.1–8.2.
- Schwabl, Quantenmechanik [67], Kap. 13.1.

### XI.2 Gleichgewicht idealer Quantengase

Ein System aus N Teilchen sei durch den Hamilton-Operator (XI.4) beschrieben:

$$\hat{\mathsf{H}}_N = \hat{\mathsf{h}}(1) + \hat{\mathsf{h}}(2) + \dots + \hat{\mathsf{h}}(N). \tag{XI.4}$$

Wie im § XI.1.2 c werden die Eigenenergien des Ein-Teilchen-Hamilton-Operators h als  $\varepsilon_a$  bezeichnet, wobei *a* für alle Quantenzahlen steht. Daher können unterschiedliche Werte  $a \neq b$  mit unabhängigen Eigenzuständen assoziiert sein, die die gleiche Energie  $\varepsilon_a = \varepsilon_b$  haben.

### XI.2.1 Kanonische Zustandssumme zweier identischer Teilchen

Um den Unterschied zu illustrieren, der durch das Symmetrisierungspostulat bedingt ist, kann man mit dem einfachen Fall N = 2 anfangen.

Für unterscheidbare Teilchen und eine beliebige Teilchenzahl ${\cal N}$  prüft man schnell, dass die kanonische Zustandssumme faktorisiert

$$Z_N(\beta, \mathcal{V}) = [Z_1(\beta, \mathcal{V})]^N.$$

Hier gilt das natürlich auch im besonderen Fall N = 2.

Für identische Teilchen, entweder Fermionen oder Bosonen, sind weniger Zwei-Teilchen-Zustände vorhanden als für unterscheidbare Teilchen: Wenn  $a_1$ ,  $a_2$  die Zustände der einzelnen Teilchen bezeichnen, dann

- für Fermionen ist der Zwei-Teilchen-Zustand mit  $a_1 = a_2$  verboten (Pauli-Prinzip);
- für Bosonen sowie Fermionen gibt es nur einen Zwei-Teilchen-Eigenzustand charakterisiert durch  $a_1, a_2$ , entsprechend jeweils Gl. (XI.5b) und (XI.6), statt zwei Zustände bei unterscheidbaren Teilchen.

Somit lassen sich die kanonischen Zustandssummen für zwei Fermionen oder für zwei Bosonen einfach berechnen.

Für Fermionen gilt

$$Z_2^{(F)}(\beta, \mathcal{V}) = \frac{1}{2} \sum_{a_1 \neq a_2} e^{-\beta E_{a_1, a_2}} = \frac{1}{2} \sum_{a_1 \neq a_2} e^{-\beta(\varepsilon_{a_1} + \varepsilon_{a_2})} = \frac{1}{2} \bigg[ \sum_{a_1, a_2} e^{-\beta E_{a_1, a_2}} - \sum_a e^{-2\beta\varepsilon_a} \bigg],$$

d.h.

$$Z_2^{(\mathrm{F})}(\beta, \mathcal{V}) = \frac{1}{2} \left[ Z_1(\beta, \mathcal{V}) \right]^2 - \frac{1}{2} Z_1(2\beta, \mathcal{V}).$$

In diesem Ausdruck wurde benutzt, dass die Ein-Teilchen-Zustandssumme die gleiche bleibt, egal ob das Teilchen ein Fermion, ein Boson, oder ein "unterscheidbares" klassisches Teilchen ist.

Für Bosonen findet man ähnlich

$$Z_{2}^{(B)}(\beta, \mathcal{V}) = \frac{1}{2} \sum_{a_{1} \neq a_{2}} e^{-\beta E_{a_{1}, a_{2}}} + \sum_{a} e^{-2\beta \varepsilon_{a}} = \frac{1}{2} \sum_{a_{1} \neq a_{2}} e^{-\beta(\varepsilon_{a_{1}} + \varepsilon_{a_{2}})} + \sum_{a} e^{-2\beta \varepsilon_{a}}.$$

Der erste Term im rechten Glied ist die oben berechnete Zustandssumme  $Z_2^{(F)}(\beta, \mathcal{V})$ , während der zweite gleich  $Z_1(2\beta, \mathcal{V})$  ist. Insgesamt erhält man somit

$$Z_2^{(\mathrm{B})}(\beta, \mathcal{V}) = \frac{1}{2} \Big( \big[ Z_1(\beta, \mathcal{V}) \big]^2 + Z_1(2\beta, \mathcal{V}) \Big).$$

In Zusammenfassung findet man, dass schon in einem System aus nur zwei Teilchen die kanonische Zustandssumme — und mithin alle thermodynamischen Eigenschaften — unterschiedlich für unterscheidbare Teilchen, Fermionen und Bosonen ist.

### XI.2.2 Großkanonische Zustandssumme eines idealen Quantengases

Während die kanonische Zustandssumme für N ununterscheidbare Teilchen keinen einfachen Ausdruck besitzt, lässt sich dagegen die großkanonische Zustandssumme einfach berechnen.

### XI.2.2 a Faktorisierung der großkanonischen Zustandssumme

Der Anfangspunkt für die Berechnung der großkanonischen Zustandssumme ist die allgemeine Beziehung [vgl. Gl. (VII.26c)]

$$Z(\beta, \mathcal{V}, \alpha) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\alpha N} Z_N(\beta, \mathcal{V}) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\alpha N} \sum_m e^{-\beta E_m^{(N)}}, \qquad (XI.18)$$

wobei die  $E_m^{(N)}$  die Eigenwerte des N-Teilchen-Hamilton-Operators  $\hat{H}_N$  sind. Unter Verwendung der Besetzungszahlen  $\{n_a\}$  der unterschiedlichen Eigenzustände des Ein-Teilchen-Hamilton-Operators  $\hat{h}$  nimmt ein solcher Eigenwert die Form

$$E_m^{(N)} = \sum_a n_a \varepsilon_a$$

an, s. Gl. (XI.17). Somit lautet die großkanonische Zustandssumme

$$Z(\beta, \mathcal{V}, \alpha) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\alpha N} \sum_{\substack{\sum a \\ a = N}} e^{-\beta \sum_{a} n_{a} \varepsilon_{a}} = \sum_{\{n_{a}\}} e^{\alpha \sum_{a} n_{a} - \beta \sum_{a} n_{a} \varepsilon_{a}},$$

wobei die Summe im rechten Glied über alle möglichen Werte der Besetzungszahlen für alle Ein-Teilchen-Zustände läuft. Im Exponenten können die Terme mit gegebenem Index *a* gruppiert werden. Somit findet man, dass die Beiträge der Besetzungszahlen entsprechend unterschiedlichen Zuständen faktorisieren:

$$Z(\beta, \mathcal{V}, \alpha) = \prod_{a} \left[ \sum_{n_a} e^{(\alpha - \beta \varepsilon_a) n_a} \right].$$
(XI.19)

Diese Formel gilt sowohl für Fermionen als auch für Bosonen: der Unterschied betrifft nur die möglichen Werte von  $n_a$ .

Gemäß der allgemeinen Beziehung (VII.26a) lautet der entsprechende Dichteoperator

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z(\beta, \mathcal{V}, \alpha)} e^{-\beta \hat{\mathsf{H}} + \alpha \hat{\mathsf{N}}},\tag{XI.20}$$

wobei  $\hat{H}$  die direkte Summe von den Hamilton-Operatoren  $\hat{H}_N$  ist und  $\hat{N}$  der Teilchenzahloperator. Dabei sind  $\hat{H}$ ,  $\hat{N}$  und  $\hat{\rho}$  Operatoren auf dem Fock-Raum (VII.24).

### Bosonischer und fermionischer Fock-Raum

Genauer wirken diese Operatoren wegen des Symmetrisierungspostulats auf einem Unterraum des allgemeinen Fock-Raums, der aus der äußeren direkten Summe der Hilbert-Räume für N Bosonen (XI.12a) bzw. N Fermionen (XI.12b) besteht

$$\mathcal{H}^{(\mathrm{B})} = \mathcal{H}_0^{(\mathrm{B})} \oplus \mathcal{H}_1^{(\mathrm{B})} \oplus \dots \oplus \mathcal{H}_N^{(\mathrm{B})} \oplus \dots, \qquad (\mathrm{XI.21a})$$

$$\mathscr{H}^{(\mathrm{F})} = \mathscr{H}_0^{(\mathrm{F})} \oplus \mathscr{H}_1^{(\mathrm{F})} \oplus \cdots \oplus \mathscr{H}_N^{(\mathrm{F})} \oplus \cdots .$$
(XI.21b)

Für feste Bosonen- bzw. Fermionenzahl N überzeugt sich man schnell, dass eine Basis des Hilbert-Raums  $\mathscr{H}_N^{(B)}$  bzw.  $\mathscr{H}_N^{(F)}$  aus den Zuständen  $|n_1, \ldots, n_a, \ldots\rangle$  für alle möglichen Mengen  $\{n_a\}$  von ganzen Zahlen  $n_a \in \mathbb{N}$  bzw.  $n_a \in \{0, 1\}$  mit der Bedingung  $\sum_a n_a = N$  besteht. Somit bilden die Zustände  $|n_1, \ldots, n_a, \ldots\rangle$  ohne Beschränkung der Summe eine Basis ("Fock-Basis") des entsprechenden bosonischen oder fermionischen Fock-Raums.

Auf  $\mathscr{H}_N^{(B)}$  und  $\mathscr{H}_N^{(F)}$  kann man *Besetzungszahl-Operatoren*  $\hat{n}_a$  definieren. Deren Eigenzustände sind die *N*-Teilchen-Zustände mit Teilchen nur im Ein-Teilchen-Zustand *a*, während die Eigenwerte jede ganze Zahl bei Bosonen bzw. entweder 0 oder 1 bei Fermionen sein können. Dazu kommutieren zwei Operatoren  $\hat{n}_a$  und  $\hat{n}_b$  miteinander. Mithilfe dieser Operatoren lautet der Teilchenzahloperator

$$\hat{\mathsf{N}} = \sum_{a} \hat{\mathsf{n}}_{a}.\tag{XI.22}$$

Wiederum nimmt der Hamilton-Operator die Form [vgl. Gl. (XI.17)]

$$\hat{\mathsf{H}} = \sum_{a} \varepsilon_a \hat{\mathsf{n}}_a \tag{XI.23}$$

an. Somit wird der Dichteoperator (XI.20) zu

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z(\beta, \mathcal{V}, \alpha)} e^{-\sum_{a} (\beta \varepsilon_{a} - \alpha) \hat{\mathbf{n}}_{a}} = \frac{1}{Z(\beta, \mathcal{V}, \alpha)} \prod_{a} e^{-(\beta \varepsilon_{a} - \alpha) \hat{\mathbf{n}}_{a}}.$$
 (XI.24)

### Bemerkungen:

\* Entsprechend der Fock-Basis  $\{|n_1, \ldots, n_a, \ldots\rangle\}$  kann  $\mathscr{H}_N^{(B)}$  bzw.  $\mathscr{H}_N^{(F)}$  als direkte Summe von Hilbert-Räumen  $\mathscr{H}_a$  betrachtet werden, jeder davon mit einem einzelnen Ein-Teilchen-Zustand a

assoziiert ist. Für Bosonen ist jeder Raum  $\mathcal{H}_a$  durch die abzählbar unendlich vielen Vektoren entsprechend  $n_a = 0, 1, 2...$  Teilchen im Zustand *a* aufgespannt; dagegen ist für Fermionen jeder  $\mathcal{H}_a$ zweidimensional.

Der Dichteoperator (XI.24) wirkt separat auf jedem  $\mathcal{H}_a$ , in Übereinstimmung mit der Faktorisierung der großkanonischen Zustandssumme:

$$\hat{\rho} = \prod_{a} \frac{\mathrm{e}^{-(\beta\varepsilon_{a}-\alpha)\,\hat{\mathbf{n}}_{a}}}{\sum_{n_{a}} \mathrm{e}^{-(\beta\varepsilon_{a}-\alpha)n_{a}}} \equiv \prod_{a} \frac{\mathrm{e}^{-(\beta\varepsilon_{a}-\alpha)\,\hat{\mathbf{n}}_{a}}}{Z_{a}(\beta,\mathcal{V},\alpha)}.$$
(XI.25)

Physikalisch sind die Ein-Teilchen-Zustände unabhängig voneinander, auch wenn die Teilchen über das Symmetrisierungspostulat korreliert sind.

 $\ast$ Aus dem letzteren Ausdruck folgt sofort die Wahrscheinlichkeit für die Besetzungszahl $n_a$ 

$$p(n_a) = \frac{1}{Z_a} \left( e^{-\beta \varepsilon_a + \alpha} \right)^{n_a}.$$
 (XI.26)

### XI.2.2 b Großkanonische Zustandssumme für Fermionen

Für Fermionen kann wegen des Pauli-Prinzips die Besetzungszahl  $n_a$  jedes Zustands nur die Werte 0 oder 1 annehmen, d.h. jede Summe in Gl. (XI.19) besteht aus nur zwei Termen.

Daher lautet die großkanonische Zustandssumme für ein ideales Gas aus Fermionen

$$Z^{(\mathrm{F})}(\beta, \mathcal{V}, \alpha) = \prod_{a} \left( 1 + \mathrm{e}^{\alpha - \beta \varepsilon_{a}} \right), \qquad (\mathrm{XI.27a})$$

d.h.

$$\ln Z^{(\mathrm{F})}(\beta, \mathcal{V}, \alpha) = \sum_{a} \ln \left( 1 + \mathrm{e}^{\alpha - \beta \varepsilon_{a}} \right).$$
(XI.27b)

Dabei läuft die Summe über die durch a gekennzeichneten Ein-Teilchen-Eigenzustände. Die letzteren können teilweise entartet sein, so dass jedes Energieniveau möglicherweise mehrmals auftritt.

### XI.2.2 c Großkanonische Zustandssumme für Bosonen

Bei Bosonen kann die Besetzungszahl eine beliebige ganze Zahl sein. Dann ist  $e^{\beta(\mu-\varepsilon_a)n_a}$  in Gl. (XI.19) der  $n_a$ -te Glied einer geometrischen Folge mit dem Anfangsglied 1 und dem Quotient  $e^{\beta(\mu-\varepsilon_a)}$ . Wenn der Letztere kleiner als 1 ist, dann konvergiert die geometrische Reihe. Dies führt zur großkanonischen Zustandssumme für ein ideales Gas aus Bosonen

$$Z^{(B)}(\beta, \mathcal{V}, \alpha) = \prod_{a} \frac{1}{1 - e^{\alpha - \beta \varepsilon_{a}}},$$
 (XI.28a)

d.h.

$$\ln Z^{(B)}(\beta, \mathcal{V}, \alpha) = -\sum_{a} \ln \left(1 - e^{\alpha - \beta \varepsilon_{a}}\right).$$
(XI.28b)

Damit die geometrische Reihe für jedes Energieniveau konvergent ist, soll  $e^{\alpha-\beta\varepsilon_a} < 1$  für jede Eigenenergie  $\varepsilon_a$  gelten, d.h.  $\alpha$  soll kleiner als  $\beta$  mal der Grundzustandsenergie  $\varepsilon_1$  des Ein-Teilchen-Hamilton-Operators  $\hat{h}$  sein

$$\alpha < \beta \varepsilon_1. \tag{XI.28c}$$

#### Bemerkungen:

\* Oft wird die Bedingung (XI.28c) einfach als  $\alpha < 0$  geschrieben unter der impliziten Annahme, dass die Grundzustandsenergie  $\varepsilon_1$  als Nullpunkt der Energieskala genommen wird.

\* Bei Fermionen existiert keine ähnliche Bedingung.
#### XI.2.2 d Thermodynamik

Gleichungen (XI.27b) und (XI.28b) lassen sich zusammenfassen als

$$\ln Z(\beta, \mathcal{V}, \alpha) = \pm \sum_{a} \ln \left( 1 \pm e^{\alpha - \beta \varepsilon_{a}} \right), \qquad (XI.29)$$

mit dem oberen bzw. unteren Vorzeichen für Fermionen bzw. für Bosonen.

Aus der allgemeinen Formel (VIII.21a) folgt das großkanonisches Potential

$$\Omega(\beta, \mathcal{V}, \alpha) = -\frac{1}{\beta} \ln Z(\beta, \mathcal{V}, \alpha) = \mp \frac{1}{\beta} \sum_{a} \ln \left( 1 \pm e^{\alpha - \beta \varepsilon_a} \right)$$
(XI.30)

des idealen Quantengases. Die Beziehungen (VII.27) und (VII.28) liefern dann jeweils die (mittlere) innere Energie

$$U = \langle \hat{\mathsf{H}} \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \sum_{a} \frac{\varepsilon_{a}}{\mathrm{e}^{\beta \varepsilon_{a} - \alpha} \pm 1}$$
(XI.31)

und den Erwartungswert der Teilchenzahl

$$\langle N \rangle = \langle \hat{\mathsf{N}} \rangle = \frac{\partial \ln Z}{\partial \alpha} = \sum_{a} \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta \varepsilon_{a} - \alpha} \pm 1}.$$
 (XI.32)

# XI.2.3 Verteilung der Besetzungszahl

Jede Besetzungszahl  $n_a$  stellt eine Zufallsvariable mit der Wahrscheinlichkeit  $p(n_a)$  dar. Dank der Faktorisierung der großkanonischen Zustandssumme und des zugehörigen Dichteoperators (XI.25) sind die Besetzungszahlen für unterschiedliche Zustände unabhängig voneinander.

Die mittlere Besetzungszahl des Zustands a lautet definitionsgemäß

$$\langle n_a \rangle \equiv \sum_{n_a} n_a p(n_a),$$
 (XI.33)

wobei die Wahrscheinlichkeit durch Gl. (XI.26) gegeben ist. Mithilfe des Ausdrucks (XI.19) der Zustandssumme folgt die nützliche Relation

$$\langle n_a \rangle = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \varepsilon_a},$$
 (XI.34)

die für Fermionen und Bosonen gilt. Unter Nutzung der Formel (XI.29) kommt sofort

$$\langle n_a \rangle = \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta \varepsilon_a - \alpha} \pm 1},$$
 (XI.35)

mit nochmals dem oberen Vorzeichen für Fermionen und dem unteren für Bosonen.

#### XI.2.3 a Mittlere Besetzungszahl bei Fermionen

Im Fall von Fermionen gibt die allgemeine Formel (XI.35)

$$\langle n_a^{(\mathrm{F})} \rangle = \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta \varepsilon_a - \alpha} + 1}.$$
 (XI.36)

Somit ist  $\langle n_a^{(F)} \rangle$  immer zwischen 0 und 1, was für den Erwartungswert einer Zufallsvariablen, die nur die Werte 0 oder 1 annehmen kann, zu erwarten war.

**Bemerkung:** Für Fermionen kann die mittlere Besetzungszahl auch direkt aus Definition (XI.33) berechnet werden, da die Summe nur über die zwei Werte  $n_a = 0$  oder 1 läuft, wobei der Beitrag des ersteren Null ist, so dass  $\langle n_a^{(F)} \rangle = p(n_a = 1)$ .

# XI.2.3 b Mittlere Besetzungszahl bei Bosonen

Für Bosonen führt Gl. (XI.35) zu

$$\langle n_a^{(B)} \rangle = \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta \varepsilon_a - \alpha} - 1}.$$
 (XI.37)

Dank Gl. (XI.28c) ist dies automatisch eine positive Zahl.

# XI.2.3 c Fluktuationen der Besetzungszahl

Tatsächlich reicht der Ausdruck (XI.35) der mittleren Besetzungszahl aus, um die ganze Wahrscheinlichkeitsverteilung von  $n_a$  zu charakterisieren.

einlichkeitsverteilung von  $n_a$  zu Grafakterisieren. Beispielsweise findet man mithilfe der Beziehungen (XI.34) und  $\langle n_a^2 \rangle = \frac{1}{\beta^2} \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \varepsilon_a^2}$  die Varianz

$$\left\langle \left(n_a - \langle n_a \rangle\right)^2 \right\rangle = \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \varepsilon_a^2} = -\frac{1}{\beta^2} \frac{\partial \langle n_a \rangle}{\partial \varepsilon_a}$$

der Verteilung  $p(n_a)$ , und zwar

$$\left\langle \left(n_a - \langle n_a \rangle\right)^2 \right\rangle = \langle n_a \rangle \left(1 \mp \langle n_a \rangle\right).$$
 (XI.38)

Allgemeiner gilt [vgl. Gl. (XI.26) und (XI.35)]

$$p(n_a) = \frac{\langle n_a \rangle^{n_a}}{\left(1 \mp \langle n_a \rangle\right)^{n_a \mp 1}}$$

Somit kann man erwarten, dass die ganzen thermodynamischen Größen durch die mittleren Besetzungszahlen der unterschiedlichen Zustände ausgedrückt werden kann.

#### XI.2.3 d Thermodynamik

Die Beziehung (XI.35) zwischen der mittleren Besetzungszahl  $\langle n_a \rangle$  und dem Faktor  $e^{\beta \varepsilon_a - \alpha}$  kann auch in der Form

$$1 \mp \langle n_a \rangle = \frac{1}{1 \pm e^{-\beta \varepsilon_a + \alpha}} \quad \Leftrightarrow \quad 1 \pm e^{-\beta \varepsilon_a + \alpha} = \frac{1}{1 \mp \langle n_a \rangle}$$

umgeschrieben werden. Somit wird die großkanonische Zustandssumme (XI.29) zu

$$\ln Z(\beta, \mathcal{V}, \alpha) = \mp \sum_{a} \ln \left( 1 \mp \langle n_a \rangle \right), \qquad (XI.39)$$

woraus das großkanonische Potential

$$\Omega(\beta, \mathcal{V}, \alpha) = \pm \frac{1}{\beta} \sum_{a} \ln\left(1 \mp \langle n_a \rangle\right) \tag{XI.40}$$

sofort folgt.

Außerdem können Gl. (XI.31) und (XI.32) dank der Formel (XI.35) einfach als

$$U = \sum_{a} \langle n_a \rangle \varepsilon_a \tag{XI.41}$$

$$\langle N \rangle = \sum_{a} \langle n_a \rangle,$$
 (XI.42)

ausgedrückt werden. Da  $\langle n_a \rangle$  offensichtlich der Erwartungswert des Besetzungszahl-Operators  $\hat{n}_a$  ist, können diese Beziehungen auch aus Gl. (XI.22) und (XI.23) gewonnen werden.

Schließlich erhält man aus Gl. (VII.29) mithilfe der obigen Gl. (XI.39), (XI.41) und (XI.42) und der Gleichung [vgl. Gl. (XI.35)]

$$\beta \varepsilon_a - \alpha = \ln\left(\frac{1}{\langle n_a \rangle} \mp 1\right) = \ln\left(1 \mp \langle n_a \rangle\right) - \ln\langle n_a \rangle$$

die Entropie

$$S = k_B (\ln Z + \beta U - \alpha \langle N \rangle) = k_B \sum_a \left[ \mp \left( 1 \mp \langle n_a \rangle \right) \ln \left( 1 \mp \langle n_a \rangle \right) - \langle n_a \rangle \ln \langle n_a \rangle \right]$$
(XI.43)

des idealen Quantengases im großkanonischen Gleichgewicht.

# XI.2.4 Limes großer Volumina

Die thermodynamischen Zustandsgrößen (XI.30)–(XI.31) bzw. (XI.40)–(XI.43) hängen vom Ein-Teilchen-Zustand *a* nur über dessen Energie  $\varepsilon_a$  ab. Somit lohnt es sich, die Verteilung dieser Energie zu charakterisieren. Für freie Teilchen in einem makroskopischen Kasten mit dem Volumen  $\mathcal{V}$  hängt die entsprechende Zustandsdichte nur vom Teilchenspin und von  $\mathcal{V}$  ab.

# XI.2.4 a Zustandsdichte. Fermi–Dirac und Bose–Einstein-Verteilungen

Zur Charakterisierung der Verteilung der Ein-Teilchen-Energieniveaus wird eine Zustandsdichte  $\mathscr{D}(\varepsilon)$  eingeführt. Diese ist so definiert, dass  $\mathscr{D}(\varepsilon) d\varepsilon$  die Anzahl der Ein-Teilchen-Zustände angibt, deren Energie zwischen  $\varepsilon$  und  $\varepsilon + d\varepsilon$  ist. Genauer definiert man

$$\mathcal{D}(\varepsilon) = \sum_{a} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{a}). \tag{XI.44}$$

Dann gilt für jede beliebige kontinuierliche Funktion  $\mathcal{F}_{\varepsilon}$  der Energie die Gleichung

$$\sum_{a} \mathscr{F}_{\varepsilon}(\varepsilon_{a}) = \int \mathscr{F}_{\varepsilon}(\varepsilon) \mathscr{D}(\varepsilon) \,\mathrm{d}\varepsilon.$$
 (XI.45)

Beispielsweise werden die innere Energie (XI.31) und die mittlere Teilchenzahl (XI.32) jeweils zu

$$U = \int f(\varepsilon) \,\varepsilon \, \mathfrak{D}(\varepsilon) \,\mathrm{d}\varepsilon, \qquad (XI.46)$$

$$\langle N \rangle = \int f(\varepsilon) \mathcal{D}(\varepsilon) d\varepsilon,$$
 (XI.47)

wobei die Verteilungsdichte  $f(\varepsilon)$  durch

$$f(\varepsilon) \equiv \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\varepsilon - \alpha} \pm 1} \tag{XI.48}$$

mit dem oberen bzw. unteren Vorzeichen für Fermionen bzw. Bosonen definiert ist, entsprechend der mittleren Besetzungszahl (XI.35).

Im ersteren Fall handelt es sich um die in Abb. XI.1 dargestellte Fermi-Dirac-Verteilung

$$f^{(F)}(\varepsilon) \equiv \frac{1}{e^{\beta \varepsilon - \alpha} + 1}.$$
(XI.49)

Für Bosonen wird die entsprechende Dichte (Abb. XI.2) Bose-Einstein-Verteilung genannt

$$f^{(B)}(\varepsilon) \equiv \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\varepsilon - \alpha} - 1}.$$
 (XI.50)

**Bemerkung:** Die Fermi-Dirac oder Bose-Einstein-Verteilung (XI.49)–(XI.50) und die Zustandsdichte (XI.44) sind unterschiedlicher Natur. Während  $\mathcal{D}(\varepsilon)$  die quantenmechanischen Eigenschaften des Systems, und zwar das Spektrum der Schrödinger-Gleichung für ein einziges Teilchen, charakterisiert, spiegeln dagegen  $f^{(F)}(\varepsilon)$  oder  $f^{(B)}(\varepsilon)$  die statistischen Eigenschaften der Teilchen wider.



# XI.2.4 b Zustandsdichte eines freien Teilchens im Limes großer Volumina

Ein freies Teilchen mit der Masse m und dem Spin s sei eingeschlossen in einem quaderförmigen Volumen  $\mathcal{V} = L_x L_y L_z$ . Der zugehörige Hamilton-Operator lautet

$$\hat{\mathbf{h}} = \frac{\ddot{\mathbf{p}}^2}{2m} + V_{\infty}(\vec{r}),$$

wobei das Kastenpotential  $V_{\infty}(\vec{r})$  die Bewegung des Teilchens auf dem Volumen  $\mathcal{V}$  beschränkt. Die Lösungen der Schrödinger-Gleichung, die an den Wänden des Volumens verschwinden, sind

$$\Psi_{\vec{p}}(\vec{r}) = C \sin \frac{p_x x}{\hbar} \sin \frac{p_y y}{\hbar} \sin \frac{p_z z}{\hbar}, \qquad (XI.51a)$$

wobei der Spinanteil weggelassen wurde. Dabei ist  $C = \sqrt{8/\mathcal{V}}$  eine im Folgenden unwesentliche Normierungskonstante, während die Komponenten von  $\vec{p} = (p_x, p_y, p_z)$  der Form

$$p_x = \frac{\pi\hbar}{L_x} n_x, \quad p_y = \frac{\pi\hbar}{L_y} n_y, \quad p_z = \frac{\pi\hbar}{L_z} n_z, \tag{XI.51b}$$

mit drei positiven ganzen Zahlen  $n_x, n_y, n_z$  sind. Die Eigenenergie für den Zustand  $\Psi_{\vec{p}}(\vec{r})$  ist

$$\varepsilon_{\vec{p}} = \frac{\vec{p}^2}{2m} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left( \frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right).$$
(XI.51c)

Dem Ortsanteil (XI.51a) können 2s+1 linear unabhängige Eigenzustände assoziiert werden, entsprechend den möglichen Projektionen  $\hbar\sigma$  des Spins mit  $\sigma = -s, -s+1, \ldots, s-1, s$  auf einer gegebenen Achse. Somit trägt jeder Wert  $\vec{p}$  des Impulses (2s+1)-mal zur Summe über Zustände bei:

$$\sum_{a} \mathscr{F}_{\varepsilon}(\varepsilon_{a}) = (2s+1) \sum_{\vec{p}} \mathscr{F}_{\varepsilon}\left(\frac{\vec{p}^{\,2}}{2m}\right) = (2s+1) \sum_{n_{x},n_{y},n_{z}=1}^{\infty} \mathscr{F}_{\varepsilon}\left(\frac{\pi^{2}\hbar^{2}}{2m} \left[\frac{n_{x}^{2}}{L_{x}^{2}} + \frac{n_{y}^{2}}{L_{y}^{2}} + \frac{n_{z}^{2}}{L_{z}^{2}}\right]\right).$$

Wenn  $L_x$ ,  $L_y$ ,  $L_z$  groß werden, während  $\mathcal{F}$  eine langsam variierende Funktion ist, darf man die Summe als ein Integral umschreiben. Tatsächlich wird das Intervall  $\pi \hbar/L_x$  zwischen zwei sukzessiven Werten von  $p_x$  so klein, dass das Ersetzen

$$\sum_{n_x=1}^{\infty} \mathscr{F}_p\left(\frac{\pi\hbar}{L_x}n_x\right) \to \frac{L_x}{\pi\hbar} \int_0^{\infty} \mathscr{F}_p(p_x) \,\mathrm{d}p_x$$

für eine gegebene Funktion  $\mathscr{F}_p$  dem Ersetzen einer Riemann<sup>(bi)</sup>-Summe durch das entsprechende Integral entspricht. In drei Dimensionen lautet dies

$$\sum_{a} \mathscr{F}_{\varepsilon}(\varepsilon_{a}) \to (2s+1) \frac{\mathscr{V}}{(\pi\hbar)^{3}} \int_{\mathscr{O}} \mathscr{F}_{\varepsilon}\left(\frac{\vec{p}^{2}}{2m}\right) \mathrm{d}^{3}\vec{p},$$

wobei  $\mathcal{O}$  den 1. Oktanten  $p_x \ge 0$ ,  $p_y \ge 0$ ,  $p_z \ge 0$  im Impulsraum bezeichnet. Da das Integrand gerade in  $p_x$  ist, ist das Integral über  $p_x$  von 0 bis  $\infty$  gleich der Hälfte des Integrals über  $p_x \in \mathbb{R}$ . Das gleiche gilt auch für die zwei anderen Richtungen, so dass das Integral über den 1. Oktanten gleich 1/8 mal dem Integral über den ganzen Impulsraum ist

$$\sum_{a} \mathscr{F}_{\varepsilon}(\varepsilon_{a}) \to (2s+1) \frac{\mathscr{V}}{(2\pi\hbar)^{3}} \int \mathscr{F}_{\varepsilon}\left(\frac{\vec{p}^{\,2}}{2m}\right) \mathrm{d}^{3}\vec{p}. \tag{XI.52}$$

Das Integral kann dann einfach durch eine Transformation in Kugelkoordinaten gefolgt durch eine Substitution des Impulsbetrags durch die kinetische Energie berechnet werden:

$$\int \mathscr{F}_{\varepsilon}\left(\frac{\vec{p}^{\,2}}{2m}\right) \mathrm{d}^{3}\vec{p} = 4\pi \int_{0}^{\infty} \mathscr{F}_{\varepsilon}\left(\frac{p^{2}}{2m}\right) p^{2} \,\mathrm{d}p = 4\pi \frac{(2m)^{3/2}}{2} \int_{0}^{\infty} \mathscr{F}_{\varepsilon}(\varepsilon) \sqrt{\varepsilon} \,\mathrm{d}\varepsilon$$

Mit Gl. (XI.45) und (XI.52) führt die letztere Gleichung zur Zustandsdichte

$$\mathscr{D}(\varepsilon) = (2s+1)\mathcal{V}\frac{(2m)^{3/2}}{4\pi^2\hbar^3}\sqrt{\varepsilon}\,\Theta(\varepsilon),\tag{XI.53}$$

mit der Heaviside<sup>(bj)</sup>-Funktion  $\Theta(\varepsilon)$ .

Die Zustandsdichte  $\mathfrak{D}(\varepsilon)$  ist proportional zum Volumen  $\mathcal{V}$ . Dann ist es auch der Fall der inneren Energie (XI.46) und der Teilchenzahl (XI.47), die somit extensive Größen sind, wie zu erwarten war.

### Bemerkungen:

\* Statt "stationärer Randbedingungen"  $\Psi_{\vec{p}}(L_x,y,z)=\Psi_{\vec{p}}(0,y,z)=0$ usw. zu benutzen, hätte man Born<sup>(bk)</sup>–von Kármán<sup>(bl)</sup>-Randbedingungen

$$\Psi_{\vec{p}}(x + L_x, y, z) = \Psi_{\vec{p}}(x, y + L_y, z) = \Psi_{\vec{p}}(x, y, z + L_z) = \Psi_{\vec{p}}(x, y, z)$$

annehmen können. Die entsprechenden Lösungen der Schrödinger-Gleichung sind dann

$$\Psi_{\vec{p}}(\vec{r}) = C' \mathrm{e}^{\mathrm{i}p_x x/\hbar} \, \mathrm{e}^{\mathrm{i}p_y y/\hbar} \, \mathrm{e}^{\mathrm{i}p_z z/\hbar},\tag{XI.54a}$$

<sup>(bi)</sup>B. Riemann, 1826–1866 <sup>(bj)</sup>O. Heaviside, 1850–1925 <sup>(bk)</sup>M. Born 1882–1970 <sup>(bl)</sup>T. von Kármán, 1881–1963

mit  $C' = \sqrt{1/\mathcal{V}}$ . In diesem Fall werden die Komponenten von  $\vec{p} = (p_x, p_y, p_z)$  gegeben durch

$$p_x = \frac{2\pi\hbar}{L_x} n_x, \quad p_y = \frac{2\pi\hbar}{L_y} n_y, \quad p_z = \frac{2\pi\hbar}{L_z} n_z \tag{XI.54b}$$

mit drei beliebigen ganzen Zahlen  $n_x, n_y, n_z$ , entsprechend der Eigenenergie

$$\varepsilon_{\vec{p}} = \frac{4\pi^2 \hbar^2}{2m} \left( \frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right).$$
(XI.54c)

Der Abstand zwischen zwei sukzessiven Werten von  $p_x$ ,  $p_y$  oder  $p_z$  ist zwar zweimal größer als im Fall stationärer Randbedingungen, entsprechend einem achtmal größeren Volumen  $8 \times (\pi \hbar)^3 / \mathcal{V}$ besetzt durch jeden Eigenzustand im Impulsraum. Da die Zahlen  $n_x, n_y, n_z$  positiv oder negativ sein können, entspricht aber die Summe über diese Zahlen dem ganzen Impulsraum, statt nur dessen ersten Oktanten, d.h. die ganzen Zustände mit einer Energie zwischen  $\varepsilon$  und  $\varepsilon + d\varepsilon$  besetzen ein ebenfalls achtmal größeres Volumen als früher. Insgesamt gilt also wieder das Ersetzen (XI.52) und somit die Zustandsdichte (XI.53).

\* Die obige Berechnung mit periodischen Randbedingungen und einem Integral über den ganzen Impulsraum liefert eine nützliche Gedächtnisstütze, indem man die Dichte  $\mathcal{D}_{\vec{p}}(\vec{p})$ , die die Anzahl  $\mathcal{D}_{\vec{p}}(\vec{p}) d^3\vec{p}$  der Zustände mit einem Impuls zwischen  $\vec{p}$  und  $\vec{p} + d^3\vec{p}$  gibt, einführt. Dann gilt für eine ausreichend reguläre Funktion  $\mathscr{F}$  das Ersetzen

$$\sum_{\vec{p}} \mathscr{F}(\vec{p}) \to \int \mathscr{F}(\vec{p}) \, \mathscr{D}_{\vec{p}}(\vec{p}) \, \mathrm{d}^{3}\vec{p} \quad \mathrm{mit} \quad \mathscr{D}_{\vec{p}}(\vec{p}) = \frac{\mathscr{V}}{(2\pi\hbar)^{3}}, \tag{XI.55}$$

woraus die Summe über Zustände, d.h. über Impulse und Spins, einfach folgt:

$$\sum_{a} \mathscr{F}(\varepsilon_{a}) = \sum_{\vec{p},\sigma} \mathscr{F}(\varepsilon_{\vec{p}}) = (2s+1) \int \mathscr{F}(\varepsilon_{\vec{p}}) \frac{\mathscr{V}}{(2\pi\hbar)^{3}} d^{3}\vec{p}$$
$$= (2s+1) \frac{\mathscr{V}}{(2\pi\hbar)^{3}} \int_{0}^{\infty} \mathscr{F}\left(\frac{p^{2}}{2m}\right) 4\pi p^{2} dp = (2s+1) \mathscr{V}\frac{(2m)^{3/2}}{4\pi^{2}\hbar^{3}} \int_{0}^{\infty} \mathscr{F}(\varepsilon) \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon,$$

entsprechend wieder der Zustandsdichte (XI.53).

\* Die Zustandsdichte  $\mathfrak{D}(\varepsilon)$  hängt von der Dimension des Raums ab, sowie von der relativistischen Natur der Teilchen — für relativistische Teilchen lautet die Beziehung zwischen Energie und Impuls  $\varepsilon_{\vec{p}} = (\vec{p}^2 c^2 + m^2 c^4)^{1/2}$  statt  $\varepsilon_{\vec{p}} = \vec{p}^2/2m$ .

Beispielsweise gilt für nicht-relativistische Teilchen in 2 Dimensionen

$$\mathscr{D}(\varepsilon) = (2s+1)\mathcal{V}\frac{m}{2\pi\hbar^2}\Theta(\varepsilon), \qquad (XI.56)$$

und in einer Dimension

$$\mathfrak{D}(\varepsilon) = (2s+1)\mathcal{V}\frac{\sqrt{2m}}{2\pi\hbar}\frac{1}{\sqrt{\varepsilon}}\Theta(\varepsilon).$$
(XI.57)

In § XI.4.2 b wird die Zustandsdichte von masselosen (und daher relativistischen) Teilchen in 3 Raumdimensionen berechnet.

# XI.2.5 Klassischer Limes eines idealen Quantengases

Mithilfe der Zustandsdichte (XI.53) lautet die mittlere Teilchenzahl (XI.47) eines idealen dreidimensionalen Quantengases aus Fermionen oder Bosonen

$$\langle N \rangle = \int \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta \varepsilon - \alpha} \pm 1} \, \mathcal{D}(\varepsilon) \,\mathrm{d}\varepsilon = (2s+1) \,\mathcal{V} \frac{(2m)^{3/2}}{4\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon}}{\mathrm{e}^{\beta \varepsilon - \alpha} \pm 1} \,\mathrm{d}\varepsilon \tag{XI.58}$$

d.h. nach der Substitution von  $\varepsilon$  durch  $x=\beta\varepsilon$  als Integrationsvariable

$$\frac{\langle N \rangle}{\mathcal{V}} = \frac{2s+1}{4\pi^2} \left(\frac{2mk_BT}{\hbar^2}\right)^{3/2} u_{\pm}(\alpha) \quad \text{mit} \quad u_{\pm}(\alpha) \equiv \int_0^\infty \frac{\sqrt{x}}{e^{x-\alpha} \pm 1} \,\mathrm{d}x. \tag{XI.59}$$

Unter Verwendung der thermischen de Broglie-Wellenlänge (IX.1) nimmt die (mittlere) Teilchendichte die Form

$$\frac{\langle N \rangle}{\mathcal{V}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{2s+1}{\lambda_{\rm th}^3} u_{\pm}(\alpha) \tag{XI.60}$$

an. Bei den Funktionen  $u_{\pm}(\alpha)$  handelt es sich um positive — das Integrand ist positiv — monoton wachsende Funktionen von  $\alpha$  bzw. von der Fugazität  $e^{\alpha}$ , mit  $u_{-}(\alpha) > u_{+}(\alpha)$  bei gegebenem  $\alpha$ . Wenn  $\alpha$  nach  $-\infty$  geht, gilt für Fermionen sowie für Bosonen

$$u_{\pm}(\alpha) \underset{\mathrm{e}^{\alpha} \ll 1}{\sim} \mathrm{e}^{\alpha} \int_{0}^{\infty} \sqrt{x} \, \mathrm{e}^{-x} \, \mathrm{d}x = \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \mathrm{e}^{\alpha} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \, \mathrm{e}^{\alpha}.$$

In diesem Limes gilt somit gemäß Gl. (XI.60)

$$\frac{\langle N \rangle}{\mathcal{V}} \frac{\lambda_{\rm th}^3}{2s+1} = e^{\alpha} \ll 1, \tag{XI.61}$$

d.h. der typische Abstand zwischen Teilchen  $(\mathcal{V}/\langle N \rangle)^{1/3}$  ist viel größer als die thermische Wellenlänge, entsprechend der Bedingung (IX.2b) für die Gültigkeit des Modells des klassischen idealen Gases.

Für  $\alpha \to -\infty$  gilt  $f^{(F)}(\varepsilon) \sim f^{(B)}(\varepsilon) \sim e^{\alpha} e^{-\beta \varepsilon} \ll 1$ , d.h.  $\langle n_a \rangle \ll 1$  für alle Ein-Teilchen-Zustände. Jeder Zustand ist also mit einer sehr hohen Wahrscheinlichkeit nicht besetzt, dann werden einige Zustände durch ein einziges Teilchen besetzt, und die Anzahl von Zuständen mit  $n_a > 1$  ist vernachlässigbar, so dass das quantenmechanische Symmetrisierungspostulat tatsächlich keine Rolle spielt:  $\alpha \to -\infty$  entspricht dem klassischen Limes.

Aus der Fugazität (XI.61) folgt das chemische Potential  $\mu = \alpha/\beta$ . Wenn man den durch den Spin bedingten Entartungsgrad 2s + 1 weglässt, ergibt sich

$$\mu = k_B T \ln\left(\frac{\langle N \rangle}{\mathcal{V}} \lambda_{\rm th}^3\right),\tag{XI.62}$$

in Übereinstimmung mit dem Ausdruck (IX.25) des chemischen Potentials des klassischen idealen Gases.

Im Limes  $\mathrm{e}^{\alpha} \ll 1$ lautet das großkanonische Potential (XI.30)

$$\Omega(\beta, \mathcal{V}, \alpha) = \mp \frac{1}{\beta} \sum_{a} \ln\left(1 \pm e^{\alpha - \beta \varepsilon_{a}}\right) \sim -\frac{1}{\beta} e^{\alpha} \sum_{a} e^{\beta \varepsilon_{a}} = -\frac{1}{\beta} e^{\alpha} Z_{1}(\beta, \mathcal{V}), \quad (XI.63)$$

mit der kanonischen Zustandssumme  $Z_1(\beta, \mathcal{V})$  für ein Teilchen. Der Vergleich mit der allgemeinen Beziehung (VIII.21a) zwischen  $\Omega$  und der großkanonischen Zustandssumme führt zu

$$\ln Z(\beta, \mathcal{V}, \alpha) \underset{e^{\alpha} \ll 1}{\sim} e^{\alpha} Z_1(\beta, \mathcal{V}) \quad \Leftrightarrow \quad Z^{(\mathrm{kl})}(\beta, \mathcal{V}, \alpha) = \sum_N e^{\alpha N} \frac{\left[ Z_1(\beta, \mathcal{V}) \right]^N}{N!},$$

wobei  $Z^{(kl)}$  die klassische großkanonische Zustandssumme bezeichnet. Da die letztere durch mit der kanonischen Zustandssumme  $Z_N^{(kl)}$  über die allgemeine Beziehung

$$Z^{(\mathrm{kl})}(\beta, \mathcal{V}, \alpha) = \sum_{N} \mathrm{e}^{\alpha N} Z_{N}^{(\mathrm{kl})}(\beta, \mathcal{V})$$

verknüpft wird, findet man für die letztere in Übereinstimmung mit Gl. (IX.6a)

$$Z_N^{(\mathrm{kl})}(\beta, \mathcal{V}) = \frac{\left[Z_1(\beta, \mathcal{V})\right]^N}{N!} = \frac{\left[Z_1^{(\mathrm{kl})}(\beta, \mathcal{V})\right]^N}{N!},$$

mit dem aus dem Symmetrisierungspostulat folgenden Faktor 1/N!.

# Literatur zum Abschnitt XI.2

- Fließbach, Statistische Physik [3], Kap. 29.
- Greiner, Neise & Stöcker Thermodynamik und statistische Mechanik [4], Kap. 13.2.
- Huang, Statistical Mechanics [5], Kap. 9.5–9.6.
- Landau & Lifschitz, Lehrbuch der Theoretischen Physik. Band V: Statistische Physik [7], Kap. V §53–54.
- Nolting, Statistische Physik [9], Kap. 3.1.
- Reif, Fundamentals of statistical and thermal physics [10], Kap. 9.2–9.11.
- Schwabl, *Statistische Mechanik* [23], Kap. 4.1–4.2.

# XI.3 Ideales Fermi-Gas

Dieser Abschnitt befasst sich mit der Thermodynamik eines dreidimensionalen idealen *Fermi-Gases*, d.h. eines Gases aus nicht-wechselwirkenden identischen Fermionen, insbesondere bei tiefer Temperatur, wobei die quantenmechanischen Effekte, verknüpft mit dem Pauli-Prinzip, eine wichtige Rolle spielen.

Der Einfachheit halber werden nur Teilchen mit der Masse m und dem Spin  $s = \frac{1}{2}$  betrachtet, so dass der Spin-Entartungsfaktor 2s + 1 = 2 ist. Dann lautet die Zustandsdichte (XI.53)

$$\mathscr{D}(\varepsilon) = 2\mathscr{V}\frac{(2m)^{3/2}}{4\pi^2\hbar^3}\sqrt{\varepsilon}\,\Theta(\varepsilon). \tag{XI.64}$$

Die Verallgemeinerung der folgenden Ergebnisse zum Fall eines beliebigen halbzahligen Spins ist einfach.

# XI.3.1 Ideales Fermi-Gas bei Temperatur Null

Einige wichtigen Begriffe für Fermi-Gase lassen sich am einfachsten im Grenzfall einer verschwindenden Temperatur definieren.

# XI.3.1 a Kanonische Beschreibung. Fermi-Energie und Fermi-Temperatur

Das Verhältnis der Wahrscheinlichkeit für einen angeregten Zustand  $\varepsilon_a$  zu der Wahrscheinlichkeit für den Grundzustand  $\varepsilon_1$  ist  $p_a/p_1 = e^{-\beta(\varepsilon_a - \varepsilon_1)}$ . Im mathematischen Grenzfall einer Temperatur Null bzw.  $\beta \to \infty$  gilt  $p_a/p_1 \to 0$  für  $\varepsilon_a > \varepsilon_1$ . Somit wird nur der Zustand niedrigster Energie besetzt.

Im kanonischen Gleichgewicht bei Temperatur Null befindet sich also ein System aus N identischen Fermionen im Grundzustand des N-Teilchen-Hamilton-Operators. Dabei besetzen die Fermionen die sukzessiven Eigenzustände des Ein-Teilchen-Hamilton-Operators, beginnend mit den Zuständen niedrigster Energien, mit 2s + 1 = 2 Teilchen pro Energieniveau  $\varepsilon_a$ .

Die Energie des letzten besetzten Ein-Teilchen-Zustands heißt *Fermi-Energie* und wird als  $\varepsilon_{\rm F}$  bezeichnet. Definitionsgemäß wird jeder Zustand mit einer Energie  $\varepsilon_a \leq \varepsilon_{\rm F}$  besetzt, so dass die Teilchenzahl durch

$$N = \sum_{a; \varepsilon_a \le \varepsilon_{\rm F}} 1 \tag{XI.65}$$

gegeben ist. Mithilfe der Zustandsdichte kann man auch

$$N = \int_{-\infty}^{\varepsilon_{\rm F}} \mathcal{D}(\varepsilon) \,\mathrm{d}\varepsilon. \tag{XI.66}$$

schreiben. Daraus leitet man unter Nutzung des Ausdrucks (XI.64) die Fermi-Energie her:

$$\varepsilon_{\rm F} = (3\pi^2)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{N}{\mathcal{V}}\right)^{2/3}.$$
 (XI.67)

Dieses wichtige Ergebnis kann anders wiedergefunden werden, mithilfe einer Berechnung im Impuls-Raum. Im Letzteren werden alle Ein-Teilchen-Zustände besetzt, deren Impulsbetrag kleiner ist als der *Fermi-Impuls* 

$$p_{\rm F} = \sqrt{2m\,\varepsilon_{\rm F}},\tag{XI.68}$$

wobei jeder Zustand das Volumen  $(2\pi\hbar)^3/\mathcal{V}$  besetzt. Unter Verwendung der Zustandsdichte im Impulsraum (XI.55) lautet das Integral über die *Fermi-Kugel*  $|\vec{p}| \leq p_{\rm F}$ 

$$N = 2 \int_{|\vec{p}| \le p_{\rm F}} \mathcal{D}_{\vec{p}}(\vec{p}) \,\mathrm{d}^3 \vec{p} = 2 \,\frac{\mathcal{V}}{(2\pi\hbar)^3} \frac{4\pi}{3} \,p_{\rm F}^3,\tag{XI.69}$$

wobei der Faktor 2 den Spin-Entartungsfaktor darstellt. Zusammen führen Gl. (XI.68) und (XI.69) sofort zur Fermi-Energie (XI.67).

Schließlich kann man ausgehend aus der Fermi-Energie die zugehörige Fermi-Temperatur  $T_{\rm F}$  definieren:

$$\varepsilon_{\rm F} = k_B T_{\rm F}.$$
 (XI.70)

**Bemerkung:**  $T_{\rm F}$  hat zwar die Dimension einer Temperatur, wird aber nur durch die Teilchendichte  $\langle N \rangle / \mathcal{V}$  bestimmt.

Als Anwendungsbeispiel kann man das *Elektronengas* der Leitungselektronen eines Metalls betrachten. Im Fall von Natrium (Ordnungszahl Z = 11, Massenzahl A = 23) trägt nur eines der Elektronen jedes Atoms zur elektrischen Leitfähigkeit bei, das ohne weitere Begründung als "frei" angenommen wird. Somit können die Leitungselektronen eines Natriumstücks modelliert werden als ein Fermi-Gas aus nicht-wechselwirkenden Teilchen, die in einem Kasten entsprechend dem Volumen des Stücks eingeschlossen sind.

Aus der Massendichte  $0, 97 \cdot 10^3$  kg m<sup>-3</sup> und der atomaren Masse  $23 \times 1, 66 \cdot 10^{-27}$  kg von Natrium folgt die Teilchendichte, die gleich der Anzahl  $N/\mathcal{V}$  der Leitungselektronen pro Volumeneinheit ist. Damit kann man den Zahlenwert  $\varepsilon_{\rm F} \approx 3$  eV der Fermi-Energie (XI.67) berechnen, sowie die entsprechende Fermi-Temperatur (XI.70)  $T_{\rm F} \approx 35 \cdot 10^3$  K.

# XI.3.1 b Großkanonische Beschreibung

Bei Temperatur Null können die Eigenschaften des idealen Fermi-Gases im Rahmen des kanonischen Ensembles, entsprechend einer festen Teilchenzahl, hergeleitet werden. Wenn die Temperatur endlich ist, soll man aber die großkanonische Beschreibung benutzen.

# Fermi-Energie und chemisches Potential

Damit die mittlere Teilchenzahl konstant bleibt, wenn die Temperatur verändert wird, soll gleichzeitig das chemische Potential geändert werden. Sei angenommen, dass das chemische Potential im Limes  $T \to 0$  nach einem endlichen Wert  $\mu(T = 0)$  konvergiert. Dementsprechend konvergiert die Fermi-Dirac-Verteilung  $f^{(F)}(\varepsilon)$  nach einer Stufen-Funktion  $\Theta(\mu(T=0) - \varepsilon)$ , so dass die mittlere Teilchenzahl (XI.47) durch

$$\langle N \rangle = \int_{-\infty}^{\mu(T=0)} \mathcal{D}(\varepsilon) \,\mathrm{d}\varepsilon$$
 (XI.71)

gegeben wird. Der Vergleich dieser Beziehung mit Gl. (XI.66) zeigt, dass die Fermi-Energie den Grenzwert des chemischen Potentials für  $T \rightarrow 0$  ist:

$$\lim_{\substack{T \to 0 \\ \langle N \rangle / \nu' \text{ fest}}} \mu(T) = \varepsilon_{\mathrm{F}}.$$
(XI.72)

Dann gilt für die Fermi-Dirac-Verteilung im Limes verschwindender Temperatur

$$\lim_{T \to 0} f^{(F)}(\varepsilon) = \Theta(\varepsilon_F - \varepsilon).$$
 (XI.73)

#### **Innere Energie und Druck**

Mithilfe des vereinfachten Ausdrucks (XI.73) der Fermi–Dirac-Verteilung wird die innere Energie (XI.46) des idealen Fermi-Gases zu

$$U(T=0) = \int_{-\infty}^{\varepsilon_{\rm F}} \varepsilon \mathcal{D}(\varepsilon) \,\mathrm{d}\varepsilon.$$
 (XI.74)

Aus  $\mathfrak{D}(\varepsilon) = C \mathcal{V} \sqrt{\varepsilon} \Theta(\varepsilon)$  — wobei der bekannte Ausdruck des Vorfaktors C keine Rolle spielt — folgen die innere Energie  $U(T=0) = \frac{2}{5}C \mathcal{V} \varepsilon_{\mathrm{F}}^{5/2}$  und die durch Gl. (XI.47) gegebene Teilchenzahl  $\langle N \rangle = \frac{2}{3}C \mathcal{V} \varepsilon_{\mathrm{F}}^{3/2}$ . Somit gilt

$$U(T=0) = \frac{3}{5} \langle N \rangle \varepsilon_{\rm F}, \qquad ({\rm XI.75})$$

d.h. die mittlere kinetische Energie pro Teilchen beträgt  $\frac{3}{5}\varepsilon_{\rm F}$ .

Im Gegensatz zur inneren Energie des klassischen idealen Gases verschwindet die innere Energie eines Fermi-Gases also nicht im Limes einer verschwindenden Temperatur. Dies folgt aus dem Pauli-Prinzip, gemäß dem alle Fermionen nicht im Ein-Teilchen-Grundzustand sein können und deshalb die angeregten Energieniveaus ausfüllen sollen.

Beispielsweise ist für Natrium die mittlere kinetische Energie eines Leitungselektrons  $\frac{3}{5}\varepsilon_{\rm F} \approx 2 \, {\rm eV}$ , entsprechend einer typischen Geschwindigkeit von ca. 800 km s<sup>-1</sup>.

Die Definition  $\Omega = U - TS - \mu N$  des großkanonischen Potentials und die Beziehung [Gl. (III.27)]  $\Omega = -\mathcal{PV}$  führen zu

$$\mathcal{P} = -\frac{U - TS - \mu N}{\mathcal{V}},$$

d.h. für ein Fermi-Gas bei Temperatur T = 0 mit dem chemischen Potential (XI.72) und der inneren Energie (XI.75)

$$\mathcal{P}(T=0) = \frac{2}{5} \frac{\langle N \rangle}{\mathcal{V}} \varepsilon_{\rm F} = \frac{2}{5} (3\pi^2)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{N}{\mathcal{V}}\right)^{5/3}.$$
 (XI.76)

n /n

Hier auch verschwindet dieser *Fermi-Druck* nicht für  $T \rightarrow 0$ , im Gegensatz zum Druck eines klassischen idealen Gases.

# XI.3.2 Ideales Fermi-Gas bei endlicher Temperatur

Bei endlicher Temperatur ist die Fermi–Dirac-Verteilung nicht mehr eine Stufen-Funktion, sondern nimmt Werte wesentlich unterschiedlich von 0 oder 1 in einem Bereich der Breite ca.  $k_BT$ um den Wert  $\varepsilon = \mu$  an. Teilchen mit einer Energie nah am chemischen Potential — das jetzt von der Fermi-Energie abweicht — werden angeregt, mit einer typischen Anregungsenergie der Ordnung  $k_BT$ .

Vorausgesetzt die Temperatur klein genug ist, kann man die Eigenschaften des idealen Fermi-Gases berechnen, wobei der Unterschied mit den Eigenschaften bei T = 0 in Potenzreihen von  $k_B T$ ausgedrückt werden kann.

# XI.3.2 a Entartetes Fermi-Gas

Für Teilchen mit dem Spin  $\frac{1}{2}$  nimmt die in Gl. (XI.59) definierte Funktion  $u_+(\alpha)$  die Form

$$u_{+}(\alpha) \equiv \int_{0}^{\infty} \frac{\sqrt{x}}{\mathrm{e}^{x-\alpha}+1} \,\mathrm{d}x = 2\pi^{2} \,\frac{\langle N \rangle}{\mathcal{V}} \left(\frac{\hbar^{2}}{2mk_{B}T}\right)^{3/2}$$

an. Drückt man die Teilchendichte  $\langle N \rangle / \mathcal{V}$  durch die Fermi-Energie aus [vgl. Gl. (XI.67)], so wird die rechte Seite dieser Gleichung zu

$$u_{+}(\alpha) = \frac{2}{3} \left(\frac{\varepsilon_{\rm F}}{k_B T}\right)^{3/2}.$$
 (XI.77)

Somit hängt  $\alpha$ , und dabei die ganze Thermodynamik des Fermi-Gases, nur vom Zahlenwert des Verhältnisses  $\varepsilon_{\rm F}/k_BT = T_{\rm F}/T$  ab:

• Für  $T \gg T_{\rm F}$  ist der rechte Glied von Gl. (XI.77) viel kleiner als 1, woraus  $\alpha \to -\infty$  folgt. Dies entspricht dem im § XI.2.5 betrachteten klassischen Limes. Das Kriterium eines Abstands zwischen Teilchen viel größer als die thermische Wellenlänge kann also durch die äquivalente Formulierung mit Hilfe des Verhältnisses der Temperatur zur Fermi-Temperatur ersetzt werden:

klassischer Limes: 
$$\left(\frac{\nu}{\langle N \rangle}\right)^{1/3} \gg \lambda_{\rm th} \quad \Leftrightarrow \quad T \gg T_{\rm F}.$$
 (XI.78)

• Der Fall  $T \ll T_{\rm F}$  entspricht einem großen Wert von  $\alpha$ , so dass man den Grenzfall einer Temperatur Null wieder findet und anwenden darf.

Im obigen Beispiel der Leitungselektronen von Natrium war  $T_{\rm F} \approx 35 \cdot 10^3$  K, so dass diese Elektronen auch unter normalen Temperatur-Bedingungen als ein Fermi-Gas bei T = 0 beschrieben werden können.

Ähnlich können die Neutronen eines Neutronensterns (Masse  $M \approx 1, 4-3 M_{\odot}$ , entsprechend ca.  $10^{57}$  Teilchen) trotz dessen Temperatur  $T \approx 10^8$  K als ein nicht-relativistisches Fermi-Gas bei Temperatur Null beschrieben werden, weil die entsprechende Fermi-Temperatur 3 bis 4 Zehnerpotenzen größer ist.

Somit können quantenmechanische Effekte auch in makroskopischen Körpern bei nicht unendlich kleinen Temperaturen auftreten.

Schließlich können auch große Atomkerne als ein ideales Zweikomponenten-Fermi-Gas aus Protonen und Neutronen, eingeschlossen in jeweiligen Potentialen, bei Temperatur Null beschrieben werden. Dabei beträgt die Fermi-Energie  $\varepsilon_{\rm F} \approx 40$  MeV. In diesem Modell lässt sich einfach erklären, warum die Gesamtenergie eines Kerns einen Beitrag enthält ("Asymmetrieterm"), der minimal ist, wenn die Protonen- und Neutronenzahl des Kerns gleich groß sind.

**Bemerkung:** Wenn quantenmechanische Effekte nicht vernachlässigbar sind, d.h. wenn das Kriterium (XI.78) nicht gilt,  $T \leq T_{\rm F}$ , spricht man von einem *entarteten* (Fermi-)Gas. Wenn  $e^{\beta\mu} \gg 1$  ist das Gas "stark entarteten"; bei Fermionen ist dies der Fall wenn  $T \ll T_{\rm F}$ .

# XI.3.2 b Quantitative Eigenschaften eines idealen Fermi-Gases bei niedriger Temperatur

Die Untersuchung der Eigenschaften eines stark entarteten Fermi-Gases beruht auf der Sommerfeld<sup>(bm)</sup>-Entwicklung der Fermi-Dirac-Verteilung bei kleiner Temperatur. Im Sinne der Distributionen gilt

$$f^{(\mathrm{F})}(\varepsilon) = \frac{1}{\mathrm{e}^{(\varepsilon-\mu)/k_BT} + 1} \underset{T \to 0}{\sim} \Theta(\mu - \varepsilon) - \frac{\pi^2}{6} (k_BT)^2 \delta'(\varepsilon - \mu) + \mathcal{O}(T^4), \qquad (\mathrm{XI.79a})$$

d.h. für eine beliebige Test-Funktion  $\mathscr{F}(\varepsilon)$  gilt die Entwicklung

$$\int \frac{\mathscr{F}(\varepsilon)}{\mathrm{e}^{(\varepsilon-\mu)/k_BT}+1} \,\mathrm{d}\varepsilon \, \underset{T\to 0}{\sim} \, \int_{-\infty}^{\mu} \mathscr{F}(\varepsilon) \,\mathrm{d}\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_BT)^2 \mathscr{F}'(\mu) + \mathcal{O}(T^4).$$
(XI.79b)

<sup>&</sup>lt;sup>(bm)</sup>A. Sommerfeld, 1868–1951

Beweis: Sei  $\mathscr{F}(\varepsilon)$  eine Test-Funktion. Zieht man von der Fermi–Dirac-Verteilung deren Limes für  $T \to 0$  bei festem chemischem Potential  $\Theta(\mu - \varepsilon)$  ab, so erhält man

$$\Delta \equiv \int \mathscr{F}(\varepsilon) \left[ f^{(\mathrm{F})}(\varepsilon) - \Theta(\mu - \varepsilon) \right] \mathrm{d}\varepsilon = \int_{-\infty}^{\mu} \mathscr{F}(\varepsilon) \left[ \frac{1}{\mathrm{e}^{(\varepsilon - \mu)/k_B T} + 1} - 1 \right] \mathrm{d}\varepsilon + \int_{\mu}^{\infty} \frac{\mathscr{F}(\varepsilon)}{\mathrm{e}^{(\varepsilon - \mu)/k_B T} + 1} \, \mathrm{d}\varepsilon.$$

Das Integrand des ersten Integrals im rechten Glied kann als  $-1/[e^{-(\varepsilon-\mu)/k_BT}+1]$  umgeschrieben werden. Mit der Substitutionen  $x = -(\varepsilon - \mu)/k_BT$  in diesem ersten Integral und  $x = (\varepsilon - \mu)/k_BT$ im zweiten ergibt sich

$$\Delta = k_B T \int_0^\infty \frac{\mathscr{F}(\mu + xk_B T) - \mathscr{F}(\mu - xk_B T)}{\mathrm{e}^x + 1} \,\mathrm{d}x.$$

Dann führt eine Taylor-Entwicklung des Zählers im Integrand zu

$$\Delta = \sum_{n=0}^{\infty} (k_B T)^{2n+2} \mathscr{F}^{(2n+1)}(\mu) \,\mathcal{I}_n \quad \text{mit} \quad \mathcal{I}_n \equiv \frac{2}{(2n+1)!} \int_0^\infty \frac{x^{2n+1}}{e^x + 1} \,\mathrm{d}x$$

wobei  $\mathcal{F}^{(k)}$  die k-te Ableitung von  $\mathcal{F}$  bezeichnet.

Anhand der Taylor-Entwicklung von  $\frac{1}{e^x + 1} = \frac{e^{-x}}{1 + e^{-x}}$  in Potenzen von  $e^{-x}$  findet man  $\sum_{i=1}^{\infty}$  $(-1)^{k}$ 

$$\mathcal{I}_n = 2 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(k+1)^{2n+2}}.$$

Wenn man die Summe der geraden und die der ungeraden Terme trennt, und die Erstere als  $2^{-2n+2}$  mal der Summe aller Terme umschreibt, findet man

$$\begin{split} \mathcal{I}_n &= 2\sum_{j=0}^{\infty} \left[ \frac{(-1)^{2j}}{(2j+1)^{2n+2}} + \frac{(-1)^{2j+1}}{(2j+2)^{2n+2}} \right] = 2 \left[ \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{(2j+1)^{2n+2}} - \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{2^{2n+2}(k+1)^{2n+2}} \right] \\ &= 2 \left[ \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(k+1)^{2n+2}} - \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{(2j+2)^{2n+2}} - \frac{1}{2^{2n+2}} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(k+1)^{2n+2}} \right] \\ &= 2 \left[ \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(k+1)^{2n+2}} - \frac{2}{2^{2n+2}} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(k+1)^{2n+2}} \right] = \left( 2 - \frac{1}{2^{2n}} \right) \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(k+1)^{2n+2}}, \end{split}$$

d.h.  $\mathcal{I}_n = (2 - 2^{-2n}) \zeta(2n + 2)$  mit der Riemann-Funktion  $\zeta$ , die bei den geraden ganzen Zahlen einfache Werte annimmt:  $\zeta(2) = \pi^2/6$ ,  $\zeta(4) = \pi^4/90$ , .... Insgesamt gilt somit

$$\int \frac{\mathscr{F}(\varepsilon)}{\mathrm{e}^{(\varepsilon-\mu)/k_BT}+1} \,\mathrm{d}\varepsilon = \int_{-\infty}^{\mu} \mathscr{F}(\varepsilon) \,\mathrm{d}\varepsilon + \sum_{n=0}^{\infty} (k_BT)^{2n+2} (2-2^{-2n}) \,\zeta(2n+2) \mathscr{F}^{(2n+1)}(\mu), \quad (\text{XI.79c})$$
oraus Gl. (XI.79a) durch Trunkierung folgt.

woraus Gl. (XI.79a) durch Trunkierung folgt.

Mit der Sommerfeld-Entwicklung erhält man beispielsweise die mittlere Teilchenzahl (XI.47) bei gegebenen chemischem Potential und Temperatur

$$\langle N \rangle \underset{T \to 0}{\sim} \int_{-\infty}^{\mu} \mathscr{D}(\varepsilon) \,\mathrm{d}\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \,\mathscr{D}'(\mu) + \mathcal{O}(T^4).$$
 (XI.80a)

Unter Berücksichtigung des Ausdrucks (XI.64) der dreidimensionalen Zustandsdichte wird dies zu

$$\langle N \rangle \underset{T \to 0}{\sim} \frac{(2m)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^2} \mathcal{V} \mu^{3/2} \left[ 1 + \frac{\pi^2}{8} \left( \frac{k_B T}{\mu} \right)^2 + \mathcal{O}(T^4) \right].$$
 (XI.80b)

Für die innere Energie (XI.46) ergibt sich

$$U \underset{T \to 0}{\sim} \int_{-\infty}^{\mu} \varepsilon \mathscr{D}(\varepsilon) \,\mathrm{d}\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \big[ \mu \mathscr{D}'(\mu) + \mathscr{D}(\mu) \big] + \mathcal{O}(T^4), \qquad (\text{XI.81a})$$

d.h. mit der Zustandsdichte (XI.64)

$$U_{T \to 0} \sim \frac{(2m)^{3/2}}{5\pi^2 \hbar^2} \mathcal{V} \mu^{5/2} \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{8} \left( \frac{k_B T}{\mu} \right)^2 + \mathcal{O}(T^4) \right].$$
(XI.81b)

Durch partielle Integration findet man für das großkanonische Potential

$$\Omega = -k_B T \int \ln\left[1 + e^{(\mu - \varepsilon)/k_B T}\right] \mathfrak{D}(\varepsilon) \,\mathrm{d}\varepsilon = -\int \mathcal{N}(\varepsilon) f^{(\mathrm{F})}(\varepsilon) \,\mathrm{d}\varepsilon \tag{XI.82}$$

mit der Anzahl

$$\mathcal{N}(\varepsilon) \equiv \int_{-\infty}^{\varepsilon} \mathcal{D}(\varepsilon') \,\mathrm{d}\varepsilon' \tag{XI.83}$$

der Ein-Teilchen-Zustände mit einer Energie kleiner als  $\varepsilon$ . Im Grenzfall  $T \ll T_{\rm F}$  erhält man mit der Sommerfeld-Entwicklung

$$\Omega_{T \to 0} \sim -\int_{-\infty}^{\mu} \mathcal{N}(\varepsilon) \,\mathrm{d}\varepsilon - \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \mathcal{D}(\mu) + \mathcal{O}(T^4).$$
(XI.84a)

Mit der Zustandsdichte (XI.64) gilt  $\mathcal{N}(\varepsilon) = \frac{(2m)^{3/2}}{3\pi^2\hbar^3} \mathcal{V}\varepsilon^{3/2}$  und somit

$$\Omega_{T\to 0} \sim -\frac{2(2m)^{3/2}}{15\pi^2\hbar^2} \mathcal{V}\mu^{5/2} \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu}\right)^2 + \mathcal{O}(T^4) \right].$$
(XI.84b)

Der Vergleich mit der inneren Energie (XI.81b) gibt

$$\Omega = -\frac{2U}{3} \quad \Leftrightarrow \quad \mathcal{PV} = \frac{2U}{3}. \tag{XI.85}$$

Dieses Ergebnis gilt in der Tat nicht nur bei kleiner Temperatur, sondern allgemeiner bei beliebiger Temperatur,<sup>(41)</sup> insbesondere im Regime, wo das entartete Fermi-Gas durch das klassische ideale Gas ersetzt wird [vgl. (IX.24) und (IX.26)].

Schließlich kann man aus der inneren Energie U, der Teilchenzahl  $\langle N \rangle$  und dem großkanonischen Potential  $\Omega$  die Entropie folgern:

$$S = \frac{1}{T} \left( U - \mu \left\langle N \right\rangle - \Omega \right)$$

Zusammen führen Gl. (XI.80b), (XI.81b) und (XI.84b) zu

$$S = \frac{(2m)^{3/2}}{6\hbar^2} \mathcal{V}\sqrt{\mu} \, k_B^2 T.$$
 (XI.86)

Diese Entropie — und genauer das Verhältnis  $S/\langle N \rangle$  — verschwindet im Limes  $T \rightarrow 0$ , in Übereinstimmung mit dem dritten Hauptsatz der Thermodynamik, und im Gegensatz zur Entropie des klassischen idealen Gases.

**Bemerkung:** S und  $\langle N \rangle$  können auch aus dem großkanonischen Potential (XI.84b) mittels partieller Ableitungen gewonnen werden.

Die Beziehungen (XI.80), (XI.81), (XI.84) und (XI.86) gelten für ein Fermi-Gas mit festem chemischem Potential, entsprechend einer variierenden mittleren Teilchenzahl wenn T verändert wird. Um die Eigenschaften eines idealen Fermi-Gases mit fester mittlerer Teilchenzahl  $\langle N \rangle$  zu erhalten, muss man  $\mu$  durch  $\langle N \rangle$  und somit durch die Temperatur ausdrücken. Die Inversion der Gl. (XI.80a) und der Grenzwert (XI.72) liefern

$$\mu_{T \to 0} \approx (3\pi^2)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\langle N \rangle}{\mathcal{V}}\right)^{2/3} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F}\right)^2 + \mathcal{O}(T^4)\right],$$

d.h. mit dem Ausdruck (XI.67) der Fermi-Energie

<sup>&</sup>lt;sup>(41)</sup>Man kann einfach zeigen, dass Gl. (XI.85) durch die Dimension des Raums (hier 3) und die Potenz (2) des Impulses im Ausdruck  $\varepsilon = \vec{p}^2/2m$  der Energie völlig bestimmt ist.

$$\mu_{T \to 0} \approx_{\rm F} \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{T}{T_{\rm F}} \right)^2 + \mathcal{O}(T^4) \right]. \tag{XI.87}$$

Setzt man diesen Ausdruck in die innere Energie (XI.81b) ein, dann erhält man

$$U_{T \to 0} \approx \frac{3}{5} \langle N \rangle \varepsilon_{\rm F} \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left( \frac{T}{T_{\rm F}} \right)^2 + \mathcal{O}(T^4) \right]. \tag{XI.88}$$

Daraus folgert man die isochore Wärmekapazität bei Temperaturen  $T \ll T_{\rm F}$ 

$$C_{\Psi} \underset{T \to 0}{\sim} \frac{\pi^2}{2} \langle N \rangle k_B \frac{T}{T_{\rm F}}.$$
 (XI.89)

Dies weicht vom Temperatur-unabhängigen Ausdruck der Wärmekapazität eines klassischen idealen Gases ab.

**Bemerkung:** Zusammen mit der Beziehung (XI.85) gibt Gl. (XI.88) einen Zusammenhang zwischen Druck, Volumen, (mittlerer) Teilchenzahl und Temperatur, entsprechend der thermischen Zustandsgleichung des stark entarteten Fermi-Gases.

# Literatur zum Abschnitt XI.3

- Fließbach, Statistische Physik [3], Kap. 32.
- Greiner, Neise & Stöcker, Thermodynamik und statistische Mechanik [4], Kap. 14.3.
- Huang, Statistical Mechanics [5], Kap. 11.1–11.2.
- Landau & Lifschitz, Lehrbuch der Theoretischen Physik. Band V: Statistische Physik [7], Kap. V §56–58.
- Nolting, *Statistische Physik* [9], Kap. 3.2.
- Schwabl, Statistische Mechanik [23], Kap. 4.3.

# XI.4 Ideales Bose-Gas

In diesem Abschnitt werden die thermodynamischen Eigenschaften eines idealen Gases aus Bosonen untersucht, zunächst im Fall nicht-relativistischer massiver Teilchen (§ XI.4.1), dann für Bosonen, deren Anzahl nicht erhalten ist (§ XI.4.2).

# XI.4.1 Ideales Gas massiver Bosonen

Gemäß Gl. (XI.53) lautet die Zustandsdichte eines idealen Gases aus Bosonen mit der Massemund dem Spins

$$\mathscr{D}(\varepsilon) = (2s+1)\mathcal{V}\frac{(2m)^{3/2}}{4\pi^2\hbar^3}\sqrt{\varepsilon}\,\Theta(\varepsilon). \tag{XI.53}$$

Dabei hat der Grundzustand die Energie  $\varepsilon_1 = 0$ . Wiederum wird die mittlere Besetzungszahl eines Energieniveaus durch die Bose–Einstein-Verteilung

$$f^{(B)}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/k_BT} - 1} \quad \text{mit } \mu < 0 \tag{XI.90}$$

gegeben.



# XI.4.1 a Massive Bosonen bei tiefer Temperatur. Bose-Kondensation

Gemäß Gl. (XI.59)–(XI.60) kann die Teilchendichte  $n = \langle N \rangle / \mathcal{V}$ eines idealen Bose-Gases in der Form

$$n = \frac{2(2s+1)}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{mk_BT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} u_{-} \left(\frac{\mu}{k_BT}\right) = \frac{2s+1}{\lambda_{\rm th}(T)^3} \operatorname{Li}_{3/2}(e^{\mu/k_BT})$$
(XI.91a)

umgeschrieben werden, wobei  $\lambda_{\text{th}}(T)$  die thermische Wellenlänge bei der Temperatur T ist. Dabei bezeichnet Li<sub>3/2</sub> den Abb. XI.3 dargestellten Polylogarithmus [54, Kap. 25.12(ii)] der Ordnung  $\frac{3}{2}$ 

$$\operatorname{Li}_{3/2}(z) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{\sqrt{x}}{z^{-1} e^x - 1} \, \mathrm{d}x = \sum_{n=1}^\infty \frac{z^n}{n^{3/2}}.$$
 (XI.91b)

Im Limes  $z = e^{\mu/k_BT} \rightarrow 0$  gilt  $\text{Li}_{3/2}(z) \sim z$ , entsprechend dem Grenzfall kleiner Teilchendichten oder hoher Temperaturen.

Wenn die Temperatur sinkt, während die Teilchendichte fest bleibt, dann nimmt der Betrag von  $\mu$  ab. Für  $z \to 1$  konvergiert der Polylogarithmus nach einem endlichen Wert

$$\operatorname{Li}_{3/2}(1) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^{3/2}} = \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \simeq 2,612\dots$$

mit der Riemann-Funktion  $\zeta$ . Somit wird der Grenzwert  $\mu = 0$  für einen endlichen Wert des Verhältnisses  $n/\lambda_{\rm th}^3$  erreicht, d.h. bei fester Teilchendichte für eine positive Temperatur  $T_0$  gegeben durch

$$n = (2s+1) \left(\frac{mk_B T_0}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \quad \Leftrightarrow \quad T_0 = \frac{2\pi\hbar^2}{mk_B} \left[\frac{1}{2s+1} \frac{n}{\zeta\left(\frac{3}{2}\right)}\right]^{2/3}.$$
 (XI.92)

Diese Temperatur  $T_0$  hängt nur von einer einzigen thermodynamischen Zustandsgröße, der Teilchendichte n, ab.

Für eine Temperatur  $T > T_0$  und eine feste Teilchendichte *n* hat Gl. (XI.91a) eine einzige negative Lösung in  $\mu$ . Die thermodynamischen Eigenschaften des entsprechenden idealen Bose-Gases in diesem Regime werden hiernach in § XI.4.1 b untersucht.

Für  $T < T_0$  wird  $n\lambda_{\rm th}(T)^3/(2s+1) > \zeta(\frac{3}{2})$ , so dass Gl. (XI.91a) keine Lösung mit  $\mu < 0$  hat. Dies bedeutet, dass Gl. (XI.91a) für solche Temperaturen nicht gilt. Physikalisch erwartet man, dass sich die Teilchen bei tiefen Temperaturen auf den niedrigeren Energieniveaus befinden. Nimmt man beispielsweise an, dass die Teilchen in einem quaderförmigen Volumen mit periodischen Randbedingungen eingeschlossen sind, so sind die Ein-Teilchen-Energieniveaus durch Gl. (XI.54c) gegeben, mit einem (2s + 1)-mal entarteten Grundzustand mit Energie  $\varepsilon_1 = 0$ . Da die Teilchen Bosonen sind, können auf einem niedrigen N-Teilchen-Energieniveau viele Teilchen im Ein-Teilchen-Grundzustand sein.

Sei  $\langle N_0(T) \rangle$  die durchschnittliche Anzahl von Teilchen in diesem Grundzustand. Dann gilt

$$\langle N \rangle = \sum_{a} \frac{1}{\mathrm{e}^{(\varepsilon_a - \mu)/k_B T} - 1} = \langle N_0(T) \rangle + \sum_{a; \varepsilon_a > \varepsilon_1} \frac{1}{\mathrm{e}^{(\varepsilon_a - \mu)/k_B T} - 1}$$
(XI.93)

 $\operatorname{mit}$ 

$$\langle N_0(T) \rangle = \frac{2s+1}{\mathrm{e}^{-\mu/k_B T} - 1}.$$

Wenn  $|\mu|/k_BT$  der Ordnung  $1/\langle N \rangle \propto 1/\mathcal{V}$  ist, wobei eine feste Teilchendichte angenommen wird, dann ist  $\langle N_0(T) \rangle$  "makroskopisch", d.h. proportional zum Volumen bzw. zur mittleren Teilchenzahl

$$\langle N_0(T) \rangle \underset{\mu \to 0^-}{\sim} (2s+1) \frac{k_B T}{|\mu|} \approx \langle N \rangle.$$
 (XI.94)

Für das erste angeregte Energieniveau gilt  $\varepsilon_a \propto 1/L^2$ , wobei L eine der Kantenlängen des Volumens  $\mathcal{V}$  bezeichnet. Aus  $L \propto \mathcal{V}^{1/3} \sim \langle N \rangle^{1/3}$  folgt  $\varepsilon_a \propto \langle N \rangle^{-2/3}$ . Dann ist die mittlere Besetzungszahl  $\langle n_a \rangle$  der Ordnung  $\langle N \rangle^{2/3}$ , d.h. viel kleiner als  $\langle N_0(T) \rangle$ . In einem solchen Fall ist die mittlere Besetzungszahl keine langsam variierende Funktion der Energie für  $\varepsilon \to 0$ , so dass das Ersetzen (XI.45) einer diskreten Summe durch ein Integral nicht zulässig ist.

Dagegen wird die Besetzungszahl regulär für  $\varepsilon_a > \varepsilon_1$ , so dass die Summe über die angeregten Niveaus durch ein Integral ersetzt werden kann. Dazu gilt für diese Energieniveaus  $\mu \ll \varepsilon_a$ , so dass man  $\mu = 0$  im entsprechenden Integral annehmen kann. Insgesamt lautet also die mittlere Teilchenzahl für  $T < T_0$ 

$$\langle N \rangle = \langle N_0(T) \rangle + \int_0^\infty \frac{\mathscr{D}(\varepsilon)}{\mathrm{e}^{\varepsilon/k_B T} - 1} \,\mathrm{d}\varepsilon = \langle N_0(T) \rangle + (2s+1)\frac{\mathscr{V}}{\lambda_{\mathrm{th}}^3} \,\zeta\left(\frac{3}{2}\right),\tag{XI.95}$$

wobei  $\langle N_0(T) \rangle$  durch Gl. (XI.94) gegeben ist.

Mithilfe der Definition (XI.92) der Temperatur  $T_0$  kann man diese Gleichung noch in der Form

$$\frac{\langle N_0(T) \rangle}{\langle N \rangle} = 1 - \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} \quad \text{für } T < T_0 \tag{XI.96}$$

schreiben. Darauf sieht man, dass sich ein makroskopischer Anteil der Bosonen im Grundzustand befindet, der mit abnehmender Temperatur zunimmt. Im Grenzfall T = 0 sind alle Bosonen im Ein-Teilchen-Grundzustand,  $\langle N_0(T=0) \rangle = \langle N \rangle$ , wie zu erwarten war.

Dieses Phänomen einer makroskopischen Besetzung des Ein-Teilchen-Grundzustands wird als Bose-Einstein-Kondensation bezeichnet, und  $T_0$  ist die Temperatur des Phasenübergangs zwischen dem "normalen" Bose-Gas und dem Bose-Einstein-Kondensats.

Bei dieser Kondensation muss man berücksichtigen, dass sie nicht — wie beispielsweise im Fall der Kondensation eines Dampfs — im Ortsraum, sondern im Impulsraum stattfindet: Im Kondensat befinden sich Teilchen im Zustand mit dem minimalen Impuls — hier entspricht  $\varepsilon = 0$  tatsächlich  $\vec{p} = \vec{0}$  —, d.h. mit der maximalen Delokalisierung —  $\lambda_{\rm th}$  geht nach  $\infty$  wenn  $T \to 0$  — im Ortsraum.

Um das Verhalten bei fester Temperatur  $T < T_0$  zu finden, kann man Gl. (XI.95) als

$$n = \frac{\langle N \rangle}{\mathcal{V}} = \frac{\langle N_0(T) \rangle}{\mathcal{V}} + (2s+1)\zeta \left(\frac{3}{2}\right) \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}$$
(XI.97)

umschreiben. Der zweite Term im rechten Glied hängt nur von der Temperatur ab, und bleibt somit konstant bei fester Temperatur. Erhöht man die Teilchendichte n, so ändert sich nur der erste

Term, d.h. die Besetzung des Grundzustands. Dagegen bleiben die mittleren Besetzungszahlen der angeregten Ein-Teilchen-Zustände unverändert.

#### Bemerkungen:

\* Bei der Beziehung (XI.96) muss man verstehen, dass für  $T \to T_0^-$  und in der Tat auch für  $T \ge T_0$ die mittlere Anzahl der Teilchen im Grundzustand vernachlässigbar gegen  $\langle N \rangle$  ist.

 $\ast$ Der Abstand zwischen der Energien des Grundzustands und des ersten angeregten Niveaus ist bis auf Faktoren der Ordnung 1

$$\Delta \varepsilon \sim \frac{\hbar^2}{mL^2} \simeq \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{n}{\langle N \rangle}\right)^{2/3} \ll \frac{\hbar^2}{m} n^{2/3} \sim k_B T_0.$$

Die Bose-Kondensation findet bei Temperaturen viel höher als  $\Delta \varepsilon / k_B$  statt. Jedoch bleibt der erste angeregte Niveau viel weniger besetzt als der Grundzustand.

\* Der Ein-Teilchen-Grundzustand — d.h. der Zustand, in dem die Bosonen unterhalb  $T_0$  kondensieren — hängt von der Wahl der Randbedingungen ab. Wählt man z.B. stationäre Randbedingungen, wobei die Wellenfunktion an den Wänden des Volumens Null ist, dann entspricht der Grundzustand einem endlichen Impuls, statt  $\vec{p} = \vec{0}$ . Diese Sensitivität bezüglich der Randbedingungen für Systeme von nicht-wechselwirkenden massiven Bosonen bei tiefen Temperaturen stellt eine Verletzung der Extensivität dar, da Oberflächeneffekte einen Einfluss auf Volumen-Eigenschaften haben.

\* Das Auftreten eines Phasenübergangs zwischen Bose-Gas und -Kondensat folgt aus der Existenz eines endlichen Grenzwerts für  $\text{Li}_{3/2}(z)$  im Limes  $z \to 1^-$ , so dass die Temperatur nicht unendlich klein werden kann.

In einem *D*-dimensionalen Raum ist die Zustandsdichte massiver Teilchen proportional zu  $\varepsilon^{(D-2)/2}$ , vgl. z.B. Gl. (XI.56) und (XI.57) für D = 2 bzw. D = 1. Dann wird der Zusammenhang (XI.91a) zwischen Teilchendichte, thermischer Wellenlänge und chemischem Potential durch eine ähnliche Beziehung mit dem Polylogarithmus Li<sub>s</sub>(e<sup> $\alpha$ </sup>) der Ordnung s = D/2.<sup>(42)</sup> Dieser Polylogarithmus hat einen endlichen Grenzwert für e<sup> $\alpha$ </sup>  $\rightarrow$  1<sup>-</sup> nur für s > 1, divergiert aber nach + $\infty$  wenn  $s \leq$  1. Dementsprechend findet in einem ein- oder zweidimensionalen idealen Gas aus Bosonen kein Phasenübergang statt, da die thermische Wellenlänge in Gl. (XI.98) unendlich groß werden kann. Diese Abhängigkeit der Eigenschaften eines Phasenübergangs von der Raumdimension ist in der Tat ein allgemeines Phänomen.

# XI.4.1 b Thermodynamik des idealen Bose-Gases oberhalb der Übergangstemperatur

Die thermodynamischen Eigenschaften der beiden Phasen können jetzt hergeleitet werden. Der Kurze halber wird s = 0 angenommen: dann vereinfacht sich der Spin-Entartungsfaktor zu 1.

Ausgehend aus dem großkanonischen Potential (XI.40) erhält man den Druck

$$\mathcal{P} = -\frac{\Omega}{\mathcal{V}} = -\frac{k_B T}{\mathcal{V}} \sum_{a} \ln\left[1 - e^{(\mu - \varepsilon_a)/k_B T}\right],\tag{XI.99}$$

d.h. nach dem Ersetzen der diskreten Summe durch ein Integral

$$\mathcal{P} = -\frac{k_B T}{\mathcal{V}} \int \ln\left(1 - e^{\mu/k_B T} e^{-\varepsilon/k_B T}\right) \mathcal{D}(\varepsilon) \,\mathrm{d}\varepsilon = \frac{k_B T}{\lambda_{\rm th}(T)^3} \,\mathrm{Li}_{5/2}\left(e^{\mu/k_B T}\right) \tag{XI.100}$$

mit dem Polylogarithmus der Ordnung  $\frac{5}{2}$ 

$$\operatorname{Li}_{5/2}(z) = -\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \sqrt{x} \ln(1 - z \,\mathrm{e}^{-x}) \,\mathrm{d}x = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{x^{3/2}}{z^{-1} \mathrm{e}^x - 1} \,\mathrm{d}x = \sum_{n=1}^\infty \frac{z^n}{n^{5/2}}.$$
 (XI.101)

<sup>(42)</sup>Aus dimensionalen Gründen soll diese Beziehung

$$n \sim \frac{1}{\lambda_{\rm th}^D} \operatorname{Li}_{D/2}(\mathrm{e}^{\alpha})$$
 (XI.98)

sein, wobei die beiden Seiten die Dimension  $[L\ddot{\rm a}nge]^{-D}$ haben.

Mithilfe der Beziehung (XI.91a) kann man die thermische Wellenlänge durch die Teilchendichte in Gl. (XI.100) ersetzen:

$$\frac{\mathcal{P}}{k_B T} = n \frac{\text{Li}_{5/2}(e^{\mu/k_B T})}{\text{Li}_{3/2}(e^{\mu/k_B T})} \quad \text{für } T > T_0,$$
(XI.102)

wobei das chemische Potential  $\mu$  mithilfe der Beziehung  $n\lambda_{\rm th}(T)^3 = {\rm Li}_{3/2}(e^{\mu/k_B T})$  durch die Temperatur und die Teilchendichte ausgedrückt werden kann.

Im Limes kleiner Fugazitäten  $z = e^{\mu/k_BT} \ll 1$  gilt  $\text{Li}_{3/2}(z) \sim \text{Li}_{5/2}(z) \sim z$ , und somit

$$\frac{\mathcal{P}}{k_B T} \sim n,$$

entsprechend der thermischen Zustandsgleichung eines klassischen idealen Gases — und der Vernachlässigbarkeit der Quanteneffekte.

Durch partielle Integration findet man einfach, dass die innere Energie [Gl. (XI.46)]

$$U = \int \frac{\varepsilon}{\mathrm{e}^{(\varepsilon - \mu)/k_B T} - 1} \mathcal{D}(\varepsilon) \,\mathrm{d}\varepsilon,$$

mit dem Druck und dem Volumen über

$$U = \frac{3}{2} \mathcal{PV} = \frac{3}{2} \langle N \rangle \frac{\text{Li}_{5/2}(e^{\mu/k_B T})}{\text{Li}_{3/2}(e^{\mu/k_B T})} k_B T \quad \text{für } T > T_0$$
(XI.103)

verknüpft ist. Dieser Ausdruck reduziert sich zur inneren Energie  $U = \frac{3}{2} \langle N \rangle k_B T$  eines klassischen idealen Gases im Limes kleiner Fugazitäten.

Die Ableitung dieser inneren Energie nach der Temperatur bei festem Volumen und fester Teilchenzahl gibt die isochore Wärmekapazität

$$\frac{C_{\nu}}{\langle N \rangle k_B} = \frac{15}{4} \frac{\text{Li}_{5/2}(z)}{\text{Li}_{3/2}(z)} - \frac{9}{4} \frac{\text{Li}_{3/2}(z)}{\text{Li}_{1/2}(z)} \quad \text{für } T > T_0.$$
(XI.104)

Aus Gl. (XI.103) folgt zuerst

$$C_{\nu} = \frac{3}{2} \langle N \rangle k_B \frac{\text{Li}_{5/2}(z)}{\text{Li}_{3/2}(z)} + \frac{3}{2} \langle N \rangle k_B T \left[ \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z} \frac{\text{Li}_{5/2}(z)}{\text{Li}_{3/2}(z)} \right] \left( \frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}T} \right)_{\nu,\langle N \rangle}.$$
 (XI.105)

Die Beziehung (XI.91a) mit 2s + 1 = 1 führt zu

$$\frac{\mathrm{d}\operatorname{Li}_{3/2}(z)}{\operatorname{Li}_{3/2}(z)} = 3\frac{\mathrm{d}\lambda_{\mathrm{th}}(T)}{\lambda_{\mathrm{th}}(T)} = -\frac{3}{2}\frac{\mathrm{d}T}{T} \qquad \Leftrightarrow \qquad \frac{\mathrm{d}\operatorname{Li}_{3/2}(z)}{\mathrm{d}T} = -\frac{3}{2T}\operatorname{Li}_{3/2}(z).$$

Dies gibt

d.h.

$$\frac{\mathrm{d}\operatorname{Li}_{3/2}(z)}{\mathrm{d}z} = \frac{\mathrm{d}\operatorname{Li}_{3/2}(z)}{\mathrm{d}T}\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z} = -\frac{3}{2T}\operatorname{Li}_{3/2}(z)\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z},$$
$$\frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}T} = -\frac{3}{2T}\operatorname{Li}_{3/2}(z)\left/\frac{\mathrm{d}\operatorname{Li}_{3/2}(z)}{\mathrm{d}z}\right.$$

Dann gibt die einfach zu prüfende Formel

$$z \frac{\mathrm{d}\operatorname{Li}_s(z)}{\mathrm{d}z} = \operatorname{Li}_{s-1}(z) \quad \forall |z| < 1 \text{ und } s \ge 1$$

zum einen

$$\frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}T} = -\frac{3}{2T} \frac{\mathrm{Li}_{3/2}(z)}{\mathrm{Li}_{1/2}(z)} z$$

und zum anderen

$$z \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z} \frac{\mathrm{Li}_{5/2}(z)}{\mathrm{Li}_{3/2}(z)} = \frac{z}{\mathrm{Li}_{3/2}(z)} \frac{\mathrm{d}\,\mathrm{Li}_{5/2}(z)}{\mathrm{d}z} - \frac{z\,\mathrm{Li}_{5/2}(z)}{[\mathrm{Li}_{3/2}(z)]^2} \frac{\mathrm{d}\,\mathrm{Li}_{3/2}(z)}{\mathrm{d}z} = 1 - \frac{\mathrm{Li}_{1/2}(z)\,\mathrm{Li}_{5/2}(z)}{[\mathrm{Li}_{3/2}(z)]^2}$$

Das Einsetzen der zwei letzteren Gleichungen in Gl. (XI.105) liefert die isochore Wärmekapazität (XI.104). □ Für  $z \ll 1$  wird die isochore Wärmekapazität (XI.104) zu  $C_{\psi} \sim \frac{3}{2} \langle N \rangle k_B$ , in Übereinstimmung mit dem entsprechenden Limes für die innere Energie — und mit dem klassischen Wert.

Wenn  $z \to 1^-$ , entsprechend  $T \to T_0^+$ , konvergieren  $\operatorname{Li}_{5/2}(z)$  und  $\operatorname{Li}_{3/2}(z)$  nach endlichen Werten, während  $\operatorname{Li}_{1/2}(z)$  nach  $\infty$  divergiert. Insgesamt konvergiert  $C_{\psi}/\langle N \rangle k_B$  nach dem endlichen Wert  $15\zeta(\frac{5}{2})/4\zeta(\frac{3}{2}) \simeq 1,925.$ 

Schließlich kann man die Entropie erhalten

$$S = \frac{U + \mathcal{P}\mathcal{V} - \mu \langle N \rangle}{T} = \left[ \frac{5}{2} \frac{\text{Li}_{5/2}(e^{\mu/k_B T})}{\text{Li}_{3/2}(e^{\mu/k_B T})} - \frac{\mu}{k_B T} \right] \langle N \rangle k_B \quad \text{für } T > T_0.$$
(XI.106)

Im klassischen Limes  $\mathrm{e}^{\mu/k_BT}\ll 1$ gibt die Beziehung (XI.91a) mit 2s+1=1

$$e^{\mu/k_BT} \sim n\lambda_{\rm th}(T)^3 \qquad \Leftrightarrow \qquad \frac{\mu}{k_BT} \sim \ln \frac{\langle N \rangle \lambda_{\rm th}(T)^3}{\mathcal{V}},$$

so dass sich die Entropie (XI.106) zur Sackur–Tetrode-Entropie (IX.28) des klassischen idealen Gases reduziert.

Für  $T \to T_0^+$  geht  $\mu$  nach 0, und die Entropie konvergiert nach  $5\zeta(\frac{5}{2})/2\zeta(\frac{3}{2}) \simeq 1,284\langle N \rangle k_B$ .

# XI.4.1 c Thermodynamik des Bose-Kondensats

Der Anfangspunkt für das großkanonische Potential bzw. den Druck unter der Übergangstemperatur  $T_0$  ist die Beziehung (XI.99). Jetzt soll aber der Betrag des Grundzustands separat betrachtet werden:

$$\mathcal{P} = -\frac{k_B T}{\mathcal{V}} \ln(1 - e^{\mu/k_B T}) - \frac{k_B T}{\mathcal{V}} \int \ln(1 - e^{\mu/k_B T} e^{-\varepsilon/k_B T}) \mathcal{D}(\varepsilon) \,\mathrm{d}\varepsilon$$

Im ersten Term ist  $1 - e^{\mu/k_BT} \sim \mathcal{V}^{-1}$ , d.h., der Beitrag dieses Terms ist vernachlässigbar im thermodynamischen Limes. Dies bedeutet, dass das Bose-Kondensat nicht zum Druck beiträgt.

Dazu kann man im zweiten Term  $\mu = 0$  annehmen, weil das chemische Potential vernachlässigbar gegen die Energien der angeregten Niveaus ist. Schließlich lautet der Druck für  $T < T_0$ 

$$\mathcal{P} = \zeta \left(\frac{5}{2}\right) \lambda_{\rm th}(T)^3 \, k_B T = \zeta \left(\frac{5}{2}\right) \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} (k_B T)^{5/2} \quad \text{für } T < T_0 \tag{XI.107}$$

mit  $\zeta(\frac{5}{2}) \simeq 1,342.$ 

Daraus folgert man die innere Energie

$$U = \frac{3}{2} \mathcal{P} \mathcal{V} = \frac{3}{2} \zeta \left(\frac{5}{2}\right) \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \mathcal{V} (k_B T)^{5/2}.$$

Wenn man das Volumen mithilfe der Gl. (XI.97) für  $T \to T_0^-$  durch die thermische Wellenlänge bei  $T_0$  und die mittlere Teilchenzahl  $\langle N \rangle$  ausdrückt, dann ergibt sich

$$U = \frac{3}{2} \frac{\zeta\left(\frac{5}{2}\right)}{\zeta\left(\frac{3}{2}\right)} \langle N \rangle k_B T \left[\frac{\lambda_{\rm th}(T_0)}{\lambda_{\rm th}(T)}\right]^3 = \frac{3}{2} \frac{\zeta\left(\frac{5}{2}\right)}{\zeta\left(\frac{3}{2}\right)} \langle N \rangle k_B T \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} \quad \text{für } T < T_0, \tag{XI.108}$$

d.h. U wächst wie  $T^{5/2}$  unterhalb  $T_0$ .

Der letztere Ausdruck lässt sich einfach nach der Temperatur bei fester Teilchenzahl ableiten; dies gibt die isochore Wärmekapazität

$$\frac{C_{\mathscr{V}}}{\langle N \rangle k_B} = \frac{15}{4} \frac{\zeta(\frac{5}{2})}{\zeta(\frac{3}{2})} \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} \quad \text{für } T < T_0.$$
(XI.109)

Wenn  $T \to T_0^-$  konvergiert  $C_{\nu}/\langle N \rangle k_B$  nach dem gleichen Wert  $15\zeta(\frac{5}{2})/4\zeta(\frac{3}{2})$  wie für  $T \to T_0^+$ . Die isochore Wärmekapazität ist also stetig in  $T = T_0$ . Dagegen ist deren Ableitung nach der Temperatur unstetig in  $T = T_0$ .



**Abbildung XI.4** – Thermische Zustandsgleichung (oben links), innere Energie (oben rechts), Entropie (unten links) und isochore Wärmekapazität (unten rechts) eines dreidimensionalen idealen Bose-Systems. Die gestrichten blauen Linien entsprechen den klassischen Werten.

Schließlich ist die Entropie des Kondensats Null — der Mikrozustand ist genau bekannt —, so dass die Entropie unterhalb  $T_0$  nur von den  $\langle N \rangle - \langle N_0(T) \rangle$  nicht-kondensierten Teilchen kommt. Unter Nutzung der Gl. (XI.96) und (XI.106) für  $\mu = 0$  erhält man

$$S = \frac{5}{2} \frac{\zeta\left(\frac{5}{2}\right)}{\zeta\left(\frac{3}{2}\right)} \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} \langle N \rangle k_B \quad \text{für } T < T_0. \tag{XI.110}$$

Dies verschwindet für  $T \rightarrow 0$ , entsprechend der Kondensation aller Teilchen im Grundzustand, und wird zusammen mit anderen thermodynamischen Zustandsgrößen des Bose-Systems in Abb. XI.4 dargestellt.

**Bemerkung:** Die Entropie (XI.106) und (XI.110) ist zwar kontinuierlich in  $T = T_0$ , weil die nichtkondensierte Phase auch unterhalb  $T_0$  existiert. Betrachtet man aber die spezifische Entropie S/Njeder Phase, mit N der Anzahl von Teilchen in der zugehörigen Phase, dann findet man  $S/N = 5\zeta(\frac{5}{2})k_B/2\zeta(\frac{3}{2})$  in der nicht-kondensierten Phase und S/N = 0 im Kondensat, d.h. die spezifische Entropie ist unstetig, entsprechend der Existenz einer latenten Wärme. Somit kann man die Bose-Einstein-Kondensation als ein Phasenübergang 1. Ordnung betrachten.

# XI.4.2 Photonen und Phononen

Dieser Abschnitt befasst sich mit einem weiten Anwendungsbereich der Bose–Einstein-Statistik, und zwar mit der Beschreibung von Systemen, deren angeregte Zustände als harmonische Oszillatoren modelliert werden können.

# XI.4.2 a Anregungen eines Systems. Bosonen mit nicht erhaltener Anzahl

Betrachte man ein physikalisches System, das quantenmechanisch behandelt wird. Es wird angenommen, dass sich dessen angeregte Zustände verhalten wie solche von M unabhängigen, d.h. nicht-wechselwirkenden, harmonischen Oszillatoren mit jeweiligen Kreisfrequenzen  $\omega_m$ . Dabei fasst der Index m die nötigen Quantenzahlen zusammen, die einen angeregten Zustand charakterisieren, während M als die Anzahl der Moden bezeichnet wird. Im Allgemeinen ist M nicht gleich der Anzahl N von Bestandteilen des Systems, jedoch M ist proportional zu N bzw. zum Volumen  $\mathcal{V}$  des Systems.

Unter dieser Annahme lautet die Energie eines Eigenzustands des Systems

$$E = E_0 + \sum_{m=1}^{M} n_m \hbar \omega_m \tag{XI.111}$$

mit ganzen Zahlen  $n_m \in \mathbb{N}$  für  $m = 1, \ldots, M$ . Jeder angeregte Zustand des Systems wird eindeutig durch eine Menge  $\{n_m\}$  solcher Zahlen charakterisiert. In Gl. (XI.111) ist  $E_0$  die Energie des Grundzustands des Systems, die insbesondere die Nullpunktenergie  $\sum_m \frac{1}{2}\hbar\omega_m$  der Oszillatoren enthält.

Da die Anzahl der Moden genau bekannt ist, kann man den kanonischen Formalismus anwenden. Ausgehend aus dem Ausdruck (XI.111) der Energie der angeregten Zustände lässt sich die kanonische Zustandssumme des Systems einfach berechnen, indem man die Summe des Boltzmann-Faktors  $e^{-\beta E}$ über alle Mengen  $\{n_m\} \in \mathbb{N}^M$  bildet:

$$Z_M(\beta, \mathcal{V}) = \sum_{\{n_m\}} \exp\left[-\beta\left(E_0 + \sum_{m=1}^M n_m \hbar \omega_m\right)\right]$$
$$= e^{-\beta E_0} \prod_{m=1}^M \left(\sum_{n_m=0}^\infty e^{-n_m \beta \hbar \omega_m}\right) = e^{-\beta E_0} \prod_{m=1}^M \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_m}}.$$
(XI.112)

Somit lautet die freie Energie des Systems

$$F(\beta, \mathcal{V}) = -\frac{1}{\beta} \ln Z_M(\beta, \mathcal{V}) = E_0 + \frac{1}{\beta} \prod_{m=1}^M \ln\left(1 - e^{-\beta\hbar\omega_m}\right).$$
(XI.113)

Im Folgenden wird die Grundzustandsenergie  $E_0$  weggelassen, entsprechend der Wahl des Nullpunkts für die Energie.

Diese freie Energie F ist genau gleich dem großkanonischen Potential eines idealen Gases aus identischen Bosonen bei der gleichen Temperatur und beim chemischen Potential  $\mu = 0$ , wobei jedes Boson M Ein-Teilchen-Zustände mit Energien

$$\varepsilon_m = \hbar \omega_m \tag{XI.114}$$

besitzt. Wegen des verschwindenden chemischen Potentials ist das großkanonische Potential dieses Bose-Gases gleich dessen freier Energie. Hiernach wird der tiefgestellte Index M in der kanonischen Zustandssumme (XI.112) nicht weiter geschrieben.

Physikalisch stellen diese Bosonen Anregungsquanten dar. Wenn sich das System in einem durch die Zahlen  $\{n_m\}$  charakterisierten angeregten Zustand befindet, kann man äquivalent betrachten, dass jeder Zustand mit der Energie  $\varepsilon_m$  mit  $n_m$  Bosonen besetzt wird. Je nach dem System werden

die Anregungsquanten unterschiedlich bezeichnet: *Photonen* im Fall der Anregungen des elektromagnetischen Feldes, *Phononen* für die Vibrationsmoden eines Festkörpers, *Magnonen* für die Moden assoziiert mit den Spinwellen in einem magnetischen Material, usw.

Das verschwindende chemische Potential  $\mu = 0$  bedeutet, dass die gesamte Anzahl von Bosonen  $\sum n_m$  nicht festgelegt ist, auch im Mittel, sondern frei fluktuieren kann. Tatsächlich hängt  $\sum n_m$  vom angeregten Zustand ab, in dem sich das System befindet. Im kanonischen Ensemble kann aber das System in jedem Zustand sein, mit einer durch den Boltzmann-Faktor gegebenen Wahrscheinlichkeit. Beim Übergang zwischen zwei Eigenzuständen kann man betrachten, dass einige Bosonen in einigen Ein-Teilchen-Zuständen vernichtet werden, während eine im Allgemeinen unterschiedliche Anzahl anderer Bosonen in anderen Zuständen erzeugt werden.

Die durchschnittliche Besetzung einer gegebenen Mode m, d.h. die mittlere Anzahl von Anregungsquanten in der Mode m, wird durch [Gl. (XI.33)–(XI.34)]

$$\langle n_m \rangle = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \varepsilon_m} = \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta \varepsilon_m} - 1}$$
 (XI.115)

gegeben, entsprechend dem Bose-Faktor (XI.37) mit  $\mu = 0$  bzw.  $\alpha = 0$ .

Für makroskopische Systeme wird die Anzahl M der Moden groß, während deren Abstand abnimmt. Somit kann man eine zugehörige kontinuierliche Zustandsdichte  $\mathfrak{D}(\varepsilon)$  einführen. Die freie Energie (XI.113) des Systems wird dann zu

$$F = \frac{1}{\beta} \int \ln(1 - e^{-\beta\varepsilon}) \mathcal{D}(\varepsilon) d\varepsilon.$$
 (XI.116)

Sukzessive Ableitungen liefern dann die innere Energie

$$U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \int \frac{\varepsilon}{e^{\beta \varepsilon} - 1} \mathcal{D}(\varepsilon) d\varepsilon$$
 (XI.117)

und die isochore Wärmekapazität

$$C_{\mathcal{V}} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{\mathcal{V}} = -k_B \beta^2 \left(\frac{\partial U}{\partial \beta}\right)_{\mathcal{V}} = k_B \beta^2 \int \frac{\varepsilon^2 e^{\beta\varepsilon}}{(e^{\beta\varepsilon} - 1)^2} \mathcal{D}(\varepsilon) \,\mathrm{d}\varepsilon.$$
(XI.118)

Aus der freien und der inneren Energie folgt die Entropie S = (U - F)/T. Schließlich lautet die durchschnittliche Anzahl angeregter Quanten

$$\left\langle \sum_{m} n_{m} \right\rangle = \int \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta \varepsilon} - 1} \mathcal{D}(\varepsilon) \,\mathrm{d}\varepsilon.$$
 (XI.119)

#### XI.4.2 b Photonen im thermischen Gleichgewicht

Ein historisch wichtiges Beispiel von Anwendung der obigen Ergebnisse betrifft das elektromagnetische Feld in einem leeren abgeschlossenen Hohlraum. Wenn die Wände des Hohlraums erhitzt werden, dann geben sie Wärmestrahlung ab — beispielsweise weil die angeregten Atome der Wände in niedrigere Energieniveaus übergehen. Dieses abgestrahlte elektromagnetische Feld kann wieder absorbiert werden, bis sich ein Gleichgewicht zwischen dem Feld und den Wänden einstellt.

In diesem Abschnitt werden die Eigenschaften des elektromagnetischen Felds in diesem Gleichgewicht untersucht. Somit erhält man die Eigenschaften der Strahlung eines erhitzten Körpers. Neben der reduzierten Planck-Konstante  $\hbar$  wird auch die Planck-Konstante  $h = 2\pi\hbar$  benutzt.

# Moden des elektromagnetischen Felds in einem Hohlraum. Photonen

Klassisch kann man die Maxwell-Gleichungen der Elektrodynamik im Vakuum gelöst werden, um das elektromagnetische Feld im Hohlraum zu erhalten. Eine genauere Behandlung sollte auf der quantisierten Version der Elektrodynamik beruhen, deren Ergebnisse hiernach mithilfe intuitiver Argumente dargelegt werden. Im Vakuum sind die Lösungen der Maxwell-Gleichungen Überlagerungen von monochromatischen ebenen Wellen mit Wellenvektor  $\vec{k}$  und Kreisfrequenz  $\omega$  bzw. Frequenz  $\nu$ , wobei diese Größen über die Dispersionsrelation

$$\omega = 2\pi\nu = c|\vec{k}| \tag{XI.120}$$

verknüpft sind.

Bei der Quantisierung der Elektrodynamik wird jeder solchen Mode  $(\omega, \vec{k})$  ein harmonischer Oszillator mit derselben Kreisfrequenz assoziiert. Ein gegebener Eigenzustand der Oszillatoren für das elektromagnetische Feld in einem Hohlraum kann als eine Menge von Anregungsquanten, den sog. Photonen, beschrieben werden. Der Impuls eines Photons mit dem Wellenvektor  $\vec{k}$  wird gegeben durch die de Broglie-Gleichung

$$\vec{p} = \hbar \dot{k}$$
 (XI.121a)

und dessen Energie durch

$$\varepsilon_{\vec{k}} = \hbar \omega_{\vec{k}} = \hbar c |\vec{k}| = |\vec{p}|c. \tag{XI.121b}$$

Der Vergleich der letzteren Beziehung mit dem dem relativistischen Ausdruck  $\varepsilon = \sqrt{\vec{p}^2 c^2 + m^2 c^4}$  der Energie zeigt, dass das Photon als ein *masseloses Teilchen* betrachten werden soll.

Bisher wurde die Polarisation, d.h. die Richtung des elektrischen Feldes einer ebenen Welle, nicht berücksichtigt: aus der Maxwell–Gauß-Gleichung  $\vec{\nabla} \cdot \vec{E}(\vec{r}) = 0$  folgt im Impulsraum  $\vec{k} \cdot \vec{E}(\vec{k}) = 0$ , so dass die Polarisation senkrecht zum Wellenvektor ist. Somit gibt es zwei unabhängige Polarisationsmoden für jeden Wellenvektor  $\vec{k}$ . Dementsprechend können Photonen mit einem gegebenen  $\vec{k}$  zwei unterschiedliche Spin-Zustände annehmen.

In der Quantenelektrodynamik sind die Photonen eigentlich Teilchen mit dem Spin 1. Daher könnte man drei mögliche Spinzustände (Spinprojektionen  $m_s\hbar$  mit  $m_s \in \{-1, 0, 1\}$  auf einer Achse) erwarten. Wegen der Masselosigkeit können aber nur die Zustände mit  $m_s = \pm 1$  existieren.

# Zustandsdichte für Photonen in einem Kasten

In einem Hohlraum mit einem endlichen Volumen sollen die erlaubten Moden einer durch die Randbedingungen festgestellten Quantisierungsbedingung genügen.

Sei der Einfachheit halber ein quaderförmiges Volumen  $\mathcal{V} = L_x L_y L_z$ , in dem die Wellen periodische Born-von Kármán-Randbedingungen erfüllen sollen. Dann sind die möglichen Wellenvektor der Form

$$k_x = \frac{2\pi}{L_x} n_x, \quad k_y = \frac{2\pi}{L_y} n_y, \quad k_z = \frac{2\pi}{L_z} n_z, \quad n_x, n_y, n_z \in \mathbb{Z}.$$
 (XI.122)

Im Limes eines großen Volumens kann die Summe über diese Wellenvektoren durch ein Integral ersetzt werden. Unter Nutzung der Dichte von Zuständen im Impulsraum (XI.55) kommt für eine beliebige ausreichend reguläre Funktion  $\mathcal{F}$ 

$$2 \times \sum_{\vec{k}} \mathscr{F}(\varepsilon_{\vec{k}}) = 2 \int \mathscr{F}(\varepsilon_{\vec{p}}) \, \frac{\mathscr{V}}{(2\pi\hbar)^3} \, \mathrm{d}^3 \vec{p} = \frac{2\mathscr{V}}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty \mathscr{F}(pc) \, 4\pi p^2 \, \mathrm{d}p = \frac{\mathscr{V}}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^\infty \mathscr{F}(\varepsilon) \, \varepsilon^2 \, \mathrm{d}\varepsilon,$$

wobei der Faktor 2 dem Spin-Entartungsgrad der Photonen entspricht.

Somit lautet die Zustandsdichte für masselose Spin-1-Teilchen in drei Dimensionen

$$\mathfrak{D}(\varepsilon) = \frac{\mathcal{V}}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \, \varepsilon^2 \, \Theta(\varepsilon) = \frac{8\pi}{c^3 h^3} \, \mathcal{V} \, \varepsilon^2 \, \Theta(\varepsilon). \tag{XI.123}$$

Es lohnt sich, diese Zustandsdichte in Abhängigkeit von der Frequenz  $\nu = \varepsilon/h$  des Photons zu schreiben. Aus  $\mathcal{D}(\varepsilon) d\varepsilon = \mathcal{D}_{\nu}(\nu) d\nu$  folgt

$$\mathcal{D}_{\nu}(\nu) = \frac{8\pi}{c^3} \mathcal{V}\nu^2 \Theta(\nu).$$
(XI.124)

In dieser Formel tritt  $\hbar$  bzw. h nicht auf: es handelt sich um eine klassische Formel, die auch im Rahmen der klassischen Elektrodynamik hergeleitet werden kann.

**Bemerkung:** Nimmt man nach Rayleigh<sup>(bn)</sup> [56] an, dass jeder Oszillator mit der Frequenz  $\nu$  zwei Moden besitzt — eine Mode für die kinetische Energie und eine für die potentielle Energie —, deren Energie durch den Gleichverteilungssatz (IX.18) gegeben ist, dann ist die Energiedichte der Moden im Frequenzintervall zwischen  $\nu$  und  $\nu + d\nu$  durch

$$u(\nu) \,\mathrm{d}\nu = 2 \times \frac{1}{2} k_B T \,\frac{\mathscr{D}_{\nu}(\nu) \,\mathrm{d}\nu}{\mathscr{V}} = \frac{8\pi k_B T}{c^3} \,\nu^2 \,\mathrm{d}\nu$$

gegeben. Diese Energiedichte wächst mit der Frequenz  $\nu$  ("Ultraviolett-Katastrophe") und führt somit zu einer physikalisch unzufriedenstellenden unendlich großen Gesamtenergie, wenn man über alle Frequenzen integriert.

# Thermodynamische Eigenschaften eines Photonengases

Mithilfe der Zustandsdichte (XI.123) können jetzt die thermodynamischen Eigenschaften des Photonen-Gases gewonnen werden.

Das geeignete thermodynamische Potential ist hier die freie Energie F, die auch gleich dem großkanonischen Potential  $\Omega$  ist. Der Ausdruck (XI.116) mit der Substitution  $x = \beta \varepsilon = \varepsilon / k_B T$  im Integral gibt<sup>(43)</sup>

$$F = \frac{(k_B T)^4}{\pi^2 (\hbar c)^3} \mathcal{V} \int_0^\infty x^2 \ln(1 - e^{-x}) \, \mathrm{d}x = -\frac{\pi^2}{45} \frac{(k_B T)^4}{(\hbar c)^3} \mathcal{V}$$
(XI.125)

Aus  $F = \Omega = -\mathcal{PV}$  folgt dann der Strahlungsdruck

$$\mathcal{P} = -\frac{F}{\mathcal{V}} = \frac{\pi^2}{45} \frac{(k_B T)^4}{(\hbar c)^3}.$$
 (XI.126)

Dieser Druck kann auch mit Hilfe von Überlegungen aus der kinetischen Gastheorie [vgl. § IX.4.3] gefunden werden, indem man den Impuls  $\hbar \vec{k}$  der Photonen benutzt.

Die freie Energie (XI.125) gibt auch Zugang zur Entropie

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{\mathcal{V}} = \frac{4\pi^2}{45} \frac{(k_B T)^3}{(\hbar c)^3} \mathcal{V} k_B, \qquad (XI.127)$$

die im Limes verschwindender Temperatur Null wird. Durch Ableiten der freien Energie ergibt sich auch die innere Energie

$$U = -\frac{\partial(\beta F)}{\partial\beta} = \frac{\pi^2}{15} \frac{(k_B T)^4}{(\hbar c)^3} \mathcal{V}$$
(XI.128)

des Photonen-Gases, die auch aus der Beziehung U = F + TS hergeleitet werden kann.

Man sieht, dass die innere Energie bzw. die Energiedichte  $e = U/\mathcal{V}$  mit dem Druck über

$$U = 3\mathcal{PV} \quad \Leftrightarrow \quad e - 3\mathcal{P} = 0 \tag{XI.129}$$

verknüpft ist. Dieser Zusammenhang unterscheidet sich von der schon mehrmals gefundenen Beziehung  $U = \frac{3}{2} \mathcal{PV}$ für massive Teilchen in drei Dimensionen.

# Planck-Strahlungsverteilung

<sup>(43)</sup>Mit einer Taylor-Entwicklung und partiellen Integrationen findet man für das Integral

$$\int_0^\infty x^2 \ln(1 - e^{-x}) \, \mathrm{d}x = -\sum_{n=1}^\infty \int_0^\infty \frac{x^2 e^{-nx}}{n} \, \mathrm{d}x = -2\sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^4} = -2\zeta(4),$$

mit  $\zeta(4) = \frac{\pi^4}{90}$ .

<sup>(bn)</sup>J. W. Strutt, Lord Rayleigh, 1842–1919

Statt der über die Frequenz integrierten Energiedichte lohnt es sich, die spektrale Verteilung der Energiedichte  $u(\nu)$  zu betrachten, die den Beitrag der Photonen mit einer Frequenz im Intervall  $[\nu, \nu + d\nu]$  zur gesamten Energiedichte beschreibt. Indem man die auf das Volumen bezogene Zustandsdichte im Frequenzraum mit der durchschnittliche Besetzungszahl der Photonen bei der entsprechenden Frequenz und mit der Energie eines Photons multipliziert, ergibt sich

$$u(\nu) = \frac{\mathcal{D}_{\nu}(\nu)}{\mathcal{V}} \langle n_{\nu} \rangle h\nu, \qquad (XI.130a)$$

d.h. mithilfe der Gl. (XI.114), (XI.115) und (XI.124)

$$u(\nu) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{h\nu/k_B T} - 1}.$$
 (XI.130b)

Diese spektrale Verteilung von Photonen im thermodynamischen Gleichgewicht wird als *Planck-Strahlungsverteilung* bezeichnet, und stellt die durch Planck gefundene Lösung zum Problem der Ultraviolett-Katastrophe dar [57], da  $u(\nu)$  jetzt für große Frequenzen exponentiell mit  $\nu$  abnimmt, wie in Abb. XI.5 gezeigt wird.



**Abbildung XI.5** – Verlauf der Planck-Strahlungsverteilung für zwei Temperaturen  $T_1$  und  $T_2 = \frac{2}{3}T_1$ .

Die spektrale Verteilung (XI.130b) ist gleich  $T^3$  mal einer Funktion von  $\nu/T$ . Daraus folgert man einerseits, dass deren Integral über  $\nu$  proportional zu  $T^4$  ist — vgl. (XI.128), und andererseits, dass für eine gegebene Temperatur T die Verteilung ihr Maximum für eine Frequenz  $\nu_{\text{max}}$  erreicht, die proportional zu T ist. Die Ableitung der Planck-Strahlungsverteilung führt zu

$$\nu_{\max} \simeq 2,821 \frac{k_B T}{h}, \qquad (XI.131)$$

wobei 2,821 die approximative Lösung der Gleichung  $3(1 - e^{-x}) = x$  ist.

# Bemerkungen:

\* Für Frequenzen  $\nu \ll \nu_{\text{max}}$  wächst die Planck-Strahlungsverteilung (XI.130b) quadratisch mit  $\nu$ , entsprechend dem Ergebnis von Rayleigh.

\* Die spektrale Verteilung ist unabhängig von der Richtung des Impulses des Photons, und somit isotrop im Raum.

\* Statt einer Verteilung in  $\nu$  kann man die Verteilung in  $\omega$  schreiben. Aus  $u(\nu) d\nu = u(\omega) d\omega$  folgt

$$u(\omega) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{\mathrm{e}^{\hbar\omega/k_B T} - 1}.$$
 (XI.132)

\* Das Universum wird durch eine kosmische Hintergrundstrahlung erfüllt, deren spektrale Verteilung<sup>(44)</sup> im Mikrowellenbereich in ausgezeichneter Übereinstimmung mit der Planck-Verteilung für eine Temperatur von  $2,725 \pm 0,002$  K ist.

# Strahlung eines schwarzen Körpers

Wie am Anfang des Abschnitts schon erwähnt wurde, stellt die spektrale Verteilung (XI.130b) auch die Verteilung der Strahlung eines erhitzten Körpers dar. Tatsächlich soll dieser Körper die auf ihn treffende Strahlung völlig absorbieren, damit es ein vollständiges thermodynamisches Gleichgewicht zwischen ihm und dem elektromagnetischen Feld geben kann. Dabei handelt es sich somit um einen idealisierten Körper, der als *schwarzer Körper* bezeichnet wird.

Beispielsweise sind Sterne in guter Näherung schwarze Körper, mit einer Temperatur von ca. 5800 K für unsere Sonne.

Die durch einen schwarzen Körper abgestrahlte Leistung  $\mathscr{P}$  lässt sich im Rahmen der kinetischen Theorie einfach berechnen. Sei ein kleines Loch mit der Oberfläche d $\mathscr{A}$  in einer Wand des oben betrachteten Hohlraums bei der Temperatur T. Photonen können den Hohlraum durch dieses Loch verlassen. Diejenigen, die im Zeitintervall [t, t + dt] mit einem Impuls im Raumwinkelelement d $\Omega$ um die Richtung  $(\theta, \varphi)$  bezüglich der Normalen zum Loch auf d $\mathscr{A}$  einfallen, waren zur Zeit t - dtin einem Zylinder mit der Grundfläche d $\mathscr{A}$  und der Höhe  $c dt \cos \theta$  — entsprechend einem Volumen  $c dt d\mathscr{A} \cos \theta$ . Diese Photonen stellen nur einen Bruchteil  $d\Omega/4\pi$  der ganzen Photonen im Volumen dar. Somit ist die durch das Loch abgestrahlte Energie pro Zeiteinheit

$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}\Omega}{4\pi} \, u(\nu) \,\mathrm{d}\nu \, c \,\mathrm{d}\mathcal{A} \cos\theta. \tag{XI.133}$$

Die Integration über den Halbraum  $0 \le \theta \le \frac{\pi}{2}, 0 \le \varphi \le 2\pi$  entsprechend dem Außen des Hohlraums gibt die gesamte abgestrahlte Leistung. Pro Flächeneinheit<sup>(45)</sup> erhält man

$$\frac{\mathrm{d}\mathscr{P}}{\mathrm{d}\mathscr{A}} = \int_0^1 \mathrm{d}(\cos\theta) \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi \int_0^\infty \mathrm{d}\nu \ \frac{\mathrm{d}^2 E}{\mathrm{d}t \,\mathrm{d}\mathscr{A}} = \frac{c}{2} \int_0^1 \cos\theta \,\mathrm{d}(\cos\theta) \int_0^\infty u(\nu) \,\mathrm{d}\nu.$$

Unter Nutzung der spektralen Verteilung (XI.130b), deren Integral gleich  $1/\mathcal{V}$  mal der inneren Energie (XI.128) ist, findet man das Stefan<sup>(bo)</sup>-Boltzmann-Gesetz

$$\frac{\mathrm{d}\mathscr{P}}{\mathrm{d}\mathscr{A}} = \sigma T^4 \quad \text{mit} \quad \sigma \equiv \frac{\pi^2}{60} \frac{k_B^4}{\hbar^3 c^2} \tag{XI.134}$$

der Stefan-Boltzmann-Konstante,  $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8}$  W m<sup>-2</sup> K<sup>-4</sup>.

**Bemerkung:** Gleichung (XI.133) zeigt, dass die in die Richtung  $\theta$  abgestrahlte Energie nur von  $d\mathcal{A} \cos \theta$  abhängt, entsprechend der Projektion von  $d\mathcal{A}$  auf die Beobachtungsrichtung. Somit ist die Leistung pro *sichtbare* Oberflächeneinheit konstant — dies bildet das *Lambert*<sup>(bp)</sup>(*-Kosinus-*) *Gesetz* —, was erklärt, warum die Oberfläche der Sonne als eine Kreisscheibe mit gleichförmiger Intensität aussieht

<sup>&</sup>lt;sup>(44)</sup>Vgl. z.B. die Messungen des COBE Satelliten [58].

<sup>&</sup>lt;sup>(45)</sup>Dann spricht man von spezifischer Ausstrahlung, Ausstrahlungsstromdichte, oder auch Abstrahlungsstärke.

<sup>&</sup>lt;sup>(bo)</sup>J. Stefan, 1835–1893 <sup>(bp)</sup>J. H. Lambert, 1728–1777

### XI.4.2 c Phononen in Festkörpern

Dieser Abschnitt befasst sich mit den Gitterschwingungen in einem Festkörper und mit deren Thermodynamik.

# Vibrationsmoden von Festkörpern. Phononen

Die Kristallstruktur des Festkörpers wird durch ein (Bravais-)<sup>(bq)</sup>Gitter im Ortsraum dargestellt, wobei jeder Gitterpunkt die Ruhelage eines Atoms darstellt. In erster Näherung kann man betrachten, dass die N Atome des Festkörpers miteinander über harmonische Kräfte gekoppelt werden; diese neigen dazu, die Atome zu ihren jeweiligen Ruhelagen zurückzubringen.

Somit handelt es sich um ein Problem mit N gekoppelten harmonischen Oszillatoren. Die Lösungen sind elastische Deformationswellen, wobei die Auslenkung  $\vec{u}_n$  des *n*-ten Atoms von dessen Ruhelage  $\vec{R}_n$  der Art

$$\vec{u}_n(t) = A e^{i(k \cdot R - \omega t)} \vec{e}. \tag{XI.135}$$

Dabei sollen zwei Bedingungen erfüllt werden:

- Der Wellenvektor  $\vec{k}$  und die Kreisfrequenz  $\omega$  sollen über eine Dispersionsrelation  $\omega = \omega(\vec{k})$  verknüpft werden, die vom Festkörper abhängt.

- Die möglichen Wellenvektoren nehmen nur gegebene diskrete Werte an, die durch die Randbedingungen bestimmt werden.

A ist die Amplitude — die klein bleiben soll, damit die harmonische Näherung gültig bleibt — der Auslenkung, während der Einheitsvektor  $\vec{e}$  deren Richtung gibt. In einem dreidimensionalen Festkörper existieren drei unabhängige Richtungen für  $\vec{e}$ : die erste entspricht Auslenkungen entlang der Ausbreitungsrichtung der Welle, d.h. einer *Druckwelle*, und wird als *Longitudinalwelle* bezeichnet. Die zwei anderen sind *Transversalwellen*, senkrecht zu dieser Ausbreitungsrichtung. Im Allgemeinen hängt die Beziehung zischen  $\omega$  und  $\vec{k}$  auch von  $\vec{e}$  ab, so dass  $\omega = \omega(\vec{k}, \vec{e})$ .

**Bemerkung:** Die Dispersionsrelation  $\omega = \omega(\vec{k}, \vec{e})$  kann experimentell gemessen werden, z.B. durch Streuexperimente.

Sei beispielsweise ein würfelförmiges Stück eines Festkörpers, mit dem Volumen  $\mathcal{V} = L^3$ , dessen Atome sich auf den Punkten eines kubisch-primitiven Gitters mit der Gitterkonstante *a* befinden. Längs einer Seite des Gitters sind L/a Atome, so dass  $L/a = N^{1/3}$ . Wenn man periodische Born–von Kármán-Randbedingungen fordert, dann soll der Wellenvektor der Art

$$k_x = \frac{2\pi}{L} n_x = \frac{2\pi}{a} \frac{n_x}{N^{1/3}}, \quad k_y = \frac{2\pi}{L} n_y = \frac{2\pi}{a} \frac{n_y}{N^{1/3}}, \quad k_z = \frac{2\pi}{L} n_z = \frac{2\pi}{a} \frac{n_z}{N^{1/3}}, \quad (XI.136)$$

mit  $n_x, n_y, n_z \in \mathbb{Z}$ . Tatsächlich erhält man die gleiche Anzahl von unabhängigen Lösungen, wenn  $n_x, n_y$  und  $n_z$  nur ganzzahlige Werte zwischen 1 und  $L/a = N^{1/3}$  annehmen, entsprechen N unterschiedlichen Werten von  $\vec{k}$ . Unter Berücksichtigung der drei Polarisationsmoden — einer longitudinalen und zwei transversalen — für jeden möglichen  $\vec{k}$  gibt es insgesamt M = 3N unabhängige Vibrationsmoden.

Quantenmechanisch wird jedem dieser Moden ein harmonischer Oszillator mit der gleichen Frequenz zugeordnet, woraus Energieniveaus  $(n + \frac{1}{2})\hbar\omega(\vec{k},\vec{e})$  folgen. Jeder Vibrationsmode wird somit ein Anregungsquantum, das *Phonon*, assoziiert, das durch die Quantenzahlen  $(\vec{k},\vec{e})$  gekennzeichnet ist. Um den Beitrag der Phononen zu den thermodynamischen Eigenschaften des Festkörpers zu berechnen, soll man die Zustandsdichte

$$\mathscr{D}(\varepsilon) = \sum_{\vec{k},\vec{e}} \delta\left(\varepsilon - \hbar\omega_{\vec{k},\vec{e}}\right) \tag{XI.137}$$

kennen, die von den Details des betrachteten Festkörpers abhängt.

<sup>&</sup>lt;sup>(bq)</sup>A. Bravais, 1811–1863

Unabhängig von dieser Zustandsdichte kann man schon das Verhalten bei hoher Temperatur abschätzen. In diesem Regime gilt für die innere Energie (XI.117)

$$U = \int \frac{\varepsilon}{\mathrm{e}^{\varepsilon/k_B T} - 1} \mathcal{D}(\varepsilon) \,\mathrm{d}\varepsilon \underset{T \to \infty}{\simeq} k_B T \int \mathcal{D}(\varepsilon) \,\mathrm{d}\varepsilon = 3Nk_B T, \qquad (XI.138a)$$

in Übereinstimmung mit dem Gleichverteilungssatz (IX.18) für die 6N Freiheitsgrade (3N für die Positionen, 3N für die Impulse) des Festkörpers, sowie mit dem  $Dulong^{(br)}-Petit^{(bs)}-Gesetz$  für die isochore Wärmekapazität

$$C_{\mathcal{V}} \simeq_{T \to \infty} 3Nk_B \quad \Leftrightarrow \quad C_{\mathcal{V}, \text{mol}} \simeq 3\mathcal{N}_A k_B = 3R = 24,9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$
 (XI.138b)

### Einstein-Modell

In dem durch Einstein eingeführten Modell [59, 60] sind alle 3N harmonischen Oszillatoren identisch, d.h. die Zustandsdichte (XI.137) reduziert sich zu

$$\mathfrak{D}(\varepsilon) = 3N\delta(\varepsilon - \hbar\omega). \tag{XI.139}$$

Daraus folgert man sofort die innere Energie

$$U = 3N \frac{\hbar\omega}{\mathrm{e}^{\hbar\omega/k_BT} - 1} \tag{XI.140}$$

und mithilfe von Gl. (XI.118) die Wärmekapazität

$$C_{\nu} = 3Nk_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_BT}\right)^2 \frac{\mathrm{e}^{\hbar\omega/k_BT}}{\left(\mathrm{e}^{\hbar\omega/k_BT} - 1\right)^2}.$$
 (XI.141)

Wenn man die Einstein-Temperatur  $T_{\rm E} \equiv \hbar \omega / k_B$  einführt, dann findet man

• das Dulong–Petit-Gesetz  $C_{\mathcal{V}} \simeq 3Nk_B$  für  $T \gg T_{\rm E}$ ;

• 
$$C_{\Psi} \simeq 3Nk_B \left(\frac{T_{\rm E}}{T}\right)^2 {\rm e}^{-T_{\rm E}/T}$$
 für  $T \ll T_{\rm E}$ 

Wegen der Abwesenheit von Moden niedriger Frequenz, d.h. großer Wellenlänge, passiert fast nichts bei tiefen Temperaturen.

#### Debye-Modell

Um das fehlerhafte Verhalten des Einstein-Modells bei tiefen Temperaturen zu korrigieren, hat Debye<sup>(bt)</sup>vorgeschlagen [61], die einzige Frequenz durch eine Verteilung zu ersetzen, mit der Dispersionsrelation

$$\omega(\vec{k}, \vec{e}) = \begin{cases} c_L |\vec{k}| & \text{für longitudinale Moden,} \\ c_T |\vec{k}| & \text{für transversale Moden.} \end{cases}$$
(XI.142)

Dabei hängen die (Schall-)Geschwindigkeiten  $c_L$ ,  $c_T$  vom Festkörper ab.

Diese linearen Abhängigkeiten sind ähnlich der Dispersionsrelation (XI.120) von Photonen. Die entsprechende Zustandsdichte im Limes eines großen Volumens lässt sich einfach berechnen:

$$\mathscr{D}(\varepsilon) = \frac{\mathscr{V}}{(2\pi)^3} \int_{\mathcal{B}} \left[ 2\delta(\varepsilon - \hbar c_T |\vec{k}|) + \delta(\varepsilon - \hbar c_L |\vec{k}|) \right] \mathrm{d}^3 \vec{k}$$

wobei der Faktor 2 vor dem ersten  $\delta$ -Distribution den zwei möglichen transversalen Moden entspricht. Dabei soll sich das Integral auf den Bereich  $\mathcal{B}$  der Wellenvektoren mit  $k_x, k_y, k_z \in [0, \frac{2\pi}{a}]$ beschränken. Dies führt zu

$$\mathscr{D}(\varepsilon) = \frac{\mathscr{V}}{2\pi^2\hbar^3} \left(\frac{2}{c_T^3} + \frac{1}{c_L^3}\right) \varepsilon^2 \Theta(\varepsilon).$$
(XI.143)

<sup>&</sup>lt;sup>(br)</sup>P. L. Dulong, 1785–1838 <sup>(bs)</sup>A. Petit, 1791–1820 <sup>(bt)</sup>J. Dalton, 1766–1844

Um die Einschränkung auf den Bereich  $\mathcal{B}$  zu berücksichtigen, kann man einfach annehmen, dass die Zustandsdichte oberhalb einer Energie  $\varepsilon_{\rm D}$  — entsprechend einer Temperatur  $T_{\rm D} = \varepsilon_{\rm D}/k_B$  verschwindet. Diese Energie lässt sich bestimmen, indem man die Zustandsdichte mithilfe der Anzahl der Moden normiert, d.h. wenn man

$$\int_{0}^{\varepsilon_{\mathrm{D}}} \mathcal{D}(\varepsilon) \,\mathrm{d}\varepsilon = 3N \tag{XI.144}$$

fordert. Dies führt zu  $\varepsilon_{\rm D} = \hbar \left( \frac{18\pi^2}{2c_T^{-3} + c_L^{-3}} \frac{N}{\mathcal{V}} \right)^{1/3}$ , so dass die Zustandsdichte des Debye-Modells als  $\mathfrak{D}(\varepsilon) = \frac{9N}{2} \left( \frac{\varepsilon}{\omega} \right)^2 \Theta(\varepsilon) \Theta(\varepsilon_{\rm D} - \varepsilon)$ (XI.145)

$$\mathscr{D}(\varepsilon) = \frac{9N}{\varepsilon_{\rm D}} \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_{\rm D}}\right)^2 \Theta(\varepsilon) \Theta(\varepsilon_{\rm D} - \varepsilon) \tag{XI.14}$$

umgeschrieben werden kann.

Das Einsetzen dieser Zustandsdichte in die innere Energie (XI.117) und die Wärmekapazität (XI.118) mit der Substitution  $x = \beta \varepsilon$  gibt jeweils

$$U = \frac{9Nk_B T^4}{T_D^3} \int_0^{T_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} \,\mathrm{d}x \tag{XI.146}$$

und

$$C_{\psi} = 9Nk_B \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx.$$

$$C_{\psi}/Nk_B$$

Abbildung XI.6 – Isochore Wärmekapazität von Phononen im Debye-Modell.

- Für  $T \gg T_{\rm D}$  bleibt x im Integral immer viel kleiner als 1, so dass das Integrand durch  $x^2$  approximiert werden kann. Somit findet man wieder das Dulong–Petit-Gesetz.
- Für  $T \ll T_D$  kann man die obere Grenze des Integrals durch  $+\infty$  ersetzen. Dann ist das Integral im Ausdruck der inneren Energie gleich  $6\zeta(4)$ :

$$U_{T \ll T_{\rm D}} \simeq \frac{3\pi^4 N k_B T^4}{5T_{\rm D}^3}, \qquad C_{\mathscr{V}_T \ll T_{\rm D}} \simeq \frac{12\pi^4}{5} \left(\frac{T}{T_{\rm D}}\right)^3 N k_B.$$
 (XI.148)

Somit wächst die Wärmekapazität der Phononen wie  $T^3$  bei tiefer Temperatur.

(XI.147)

# Bemerkungen:

\* Die Debye-Temperatur gibt die typische Temperatur, unterhalb deren die Vibrationsfreiheitsgrade allmählich gefroren werden. Man kann also erwarten, dass sie für "härtere" Festkörper größer sein sollte. Tatsächlich gilt für Diamant  $T_{\rm D} \approx 1860$  K, während für Blei  $T_{\rm D} \approx 88$  K.

\* Bei sehr tiefen Temperaturen sinkt die Wärmekapazität der Phononen mit der dritten Potenz der Temperatur, d.h. schneller als diejenige der Leitungselektronen, die linear in T ist [Gl. (XI.89)]. Somit wird gibt die letztere den dominierenden Beitrag zur gesamten Wärmekapazität.

# Literatur zum Abschnitt XI.4

- Fließbach, Statistische Physik [3], Kap. 31, 33-34.
- Greiner, Neise & Stöcker, Thermodynamik und statistische Mechanik [4], Kap. 14.1–14.2.
- Huang, Statistical Mechanics [5], Kap. 12.1–12.3.
- Landau & Lifschitz, Lehrbuch der Theoretischen Physik. Band V: Statistische Physik [7], Kap. V §62, 63, 71.
- Nolting, Statistische Physik [9], Kap. 3.3.
- Reif, Fundamentals of statistical and thermal physics [10], Kap. 9.13–9.15.
- Schwabl, Statistische Mechanik [23], Kap. 4.4–4.7.

# Anhänge

# **ANHANG A**

# Einige nützliche Formeln

• Gaußsche Integrale: für  $a \in \mathbb{C}$ , Re a > 0

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}},$$
(A.1a)

woraus durch n-malige Ableitung nach a

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^{2n} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a^{2n+1}}} \frac{(2n)!}{2^{2n}n!}$$
(A.1b)

folgt.

Verwandte Integrale sind

$$\int_0^\infty x^{2n} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a^{2n+1}}} \frac{(2n)!}{2^{2n+1}n!},$$
 (A.1c)

wie sich aus der Parität des Integrands aus Gl. (A.1b) folgern lässt, und

$$\int_0^\infty x^{2n+1} e^{-ax^2} dx = \frac{n!}{2a^{n+1}}.$$
 (A.1d)

• Stirling-Formel

$$\ln n! = n(\ln n - 1) + \frac{1}{2}\ln n + \frac{1}{2}\ln 2\pi + \mathcal{O}\left(\frac{1}{n}\right),$$
(A.2a)

d.h.

$$n! \sim \sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{\mathrm{e}}\right)^n.$$
 (A.2b)

# **ANHANG B**

# **Totales Differential**

In diesem Anhang werden einige Definitionen und Resultate betreffend totale Differentiale dargelegt, die in der Thermodynamik überall auftauchen. Dabei werden die Ergebnisse ohne mathematische Herleitung angegeben.

**Definition:** Sei f eine mindestens einmal differenzierbare Funktion von n Variablen  $x_1, x_2, \ldots, x_n$ . Sein (totales, vollständiges) Differential ist definiert als

$$df \equiv \left(\frac{\partial f}{\partial x_1}\right)_{x_2, x_3...} dx_1 + \left(\frac{\partial f}{\partial x_2}\right)_{\{x_i\}_{i \neq 2}} dx_2 + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial x_n}\right)_{\{x_i\}_{i \neq n}} dx_n.$$
(B.1)

Dabei bezeichnet die Notation

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x_k}\right)_{\{x_i\}_{i\neq}}$$

die partielle Ableitung nach der k-ten Variablen  $x_k$ , wobei die konstant gehaltenen Variablen  $\{x_i\}$ mit  $i \neq k$  explizit geschrieben werden. Dagegen ist der Punkt  $(x_1, x_2, \ldots, x_n)$ , in welchem die partiellen Ableitungen und damit das Differential berechnet sind, nicht spezifiziert.

**Bemerkung:** Mathematisch gesehen sind Differentiale (sowohl totale als inexakte) sog. Differentialforme vom Grad 1, oder kurz 1-Forme.

Das Differential stellt die (infinitesimal kleine) Änderung der Funktion f dar, wenn sich die Variablen  $\{x_i\}$  infinitesimal ändern. Bezeichnet man mit d $\boldsymbol{x}$  den n-dimensionalen Vektor mit Komponenten  $(dx_1, \ldots, dx_n)$ , der die kleine Änderung im Raum der Variablen darstellt, und mit  $\nabla$ den n-dimensionalen Gradienten mit Komponenten  $(\partial/\partial x_1, \ldots, \partial/\partial x_n)$  — in der Praxis sollte der differentielle  $\nabla$ -Operator auf eine differenzierbare Funktion angewandt werden —, dann lässt sich die Definition B.1 in der kürzeren Form

$$\mathrm{d}f = \mathrm{d}\boldsymbol{x} \cdot \boldsymbol{\nabla}f,\tag{B.2}$$

umschreiben, wobei  $\cdot$  das euklidische Skalarprodukt im *n*-dimensionalen Variablenraum bezeichnet.

Seien  $A \equiv (a_1, \ldots, a_n)$  und  $B \equiv (b_1, \ldots, b_n)$  zwei Punkte im Raum der Variablen  $(x_1, \ldots, x_n)$ . Dann ist das (Linien)Integral

$$\int_{A}^{B} \mathrm{d}f = f(B) - f(A) \tag{B.3}$$

unabhängig vom Weg, entlang dessen integriert wird. Daraus folgt, dass für jeden geschlossenen Weg  $\mathscr{C}$  (im Raum der Variablen)

$$\oint_{\mathscr{C}} \mathrm{d}f = 0. \tag{B.4}$$

# Integrabilitätsbedingungen

Es seien *n* differenzierbare Funktionen  $\phi_1, \ldots, \phi_n$  der Variablen  $x_1, \ldots, x_n$ . Mit den Differentialen  $\{dx_i\}$  der letzteren kann man dann die Differentialform

$$\phi_1(x_1,\ldots,x_n)\,\mathrm{d}x_1+\cdots+\phi_n(x_1,\ldots,x_n)\,\mathrm{d}x_n\equiv\delta\Phi(x_1,\ldots,x_n)\tag{B.5}$$

definieren. Man kann zeigen, dass  $\delta \Phi$  genau dann ein totales Differential ist, wenn die n(n-1)/2Integrabilitätsbedingungen

$$\left(\frac{\partial \phi_j}{\partial x_k}\right)_{\{x_i\}_{i \neq k}} = \left(\frac{\partial \phi_k}{\partial x_j}\right)_{\{x_i\}_{i \neq j}} \quad \text{für alle } j < k \tag{B.6}$$

über die partiellen Ableitungen der Funktionen  $\{\phi_i\}$  erfüllt sind. Dann heißt  $\delta\Phi$  integrabel oder exakt. Sonst wird  $\delta\Phi$  inexaktes Differential genannt.

Dass die Bedingungen (B.6) notwendig sind, folgt sofort aus dem Satz von Schwarz<sup>(bu)</sup>.

# Sonderfall: Differentiale von Funktionen zweier Variablen

Falls es nur zwei (unabhängige) Variablen x und y gibt, wird oft Gl. (B.5) in der Form

$$\delta \Phi(x, y) = \phi_x(x, y) \,\mathrm{d}x + \phi_y(x, y) \,\mathrm{d}y \tag{B.7}$$

geschrieben. Dann gibt es nur eine einzige Integrabilitätsbedingung:

$$\left(\frac{\partial\phi_x}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial\phi_y}{\partial x}\right)_y.$$
(B.8)

Betrachte man jetzt  $\phi_x$ ,  $\phi_y$  als die *x*- und *y*-Komponenten eines Vektorfeldes  $\vec{\phi}(x, y)$ , dann ist diese Bedingung äquivalent zur Aussage, dass die *z*-Komponente der Rotation von  $\vec{\phi}$  Null ist:  $(\vec{\nabla} \times \vec{\phi})_z = 0$ .

# **ANHANG C**

# **Homogene Funktionen**

**Definition:** Eine reelle oder komplexe Funktion f von n reellen Variablen wird als (positiv) homogen vom Grad k bezeichnet, wenn für alle  $x_1, \ldots, x_n \in \mathbb{R}$  und alle positiven reellen Zahlen  $\lambda > 0$  gilt

$$f(\lambda x_1, \dots, \lambda x_n) = \lambda^k f(x_1, \dots, x_n).$$
(C.1)

k wird auch Homogenitätsgrad genannt.

Aus der Definition der (partiellen) Ableitung folgt sofort, dass wenn eine homogene Funktion fvom Grad k differenzierbar ist, dann ist jede partielle Ableitung  $\partial f/\partial x_j$  homogen vom Grad k-1.

**Theorem (Satz von Euler):** Eine stetig differenzierbare Funktion f ist homogen vom Grad k genau dann, wenn sie der Identität

$$x_1 \frac{\partial f(\boldsymbol{x})}{\partial x_1} + \dots + x_n \frac{\partial f(\boldsymbol{x})}{\partial x_n} = k f(\boldsymbol{x})$$
 (C.2)

für alle  $x_1, \ldots, x_n$  genügt, wobei die kürzere Notation  $\boldsymbol{x} \equiv (x_1, \ldots, x_n)$  benutzt wurde.
## **ANHANG D**

## Legendre-Transformation

## **D.1** Legendre-Transformation einer Funktion einer Variable

Sei f(x) eine strikt konvexe reelle Funktion einer reellen Variable x auf einem Definitionsintervall  $\mathcal{I}$ , d.h. für alle  $x_1, x_2 \in \mathcal{I}$  mit  $x_1 \neq x_2$  und  $\lambda \in ]0, 1[$  gilt

$$f(\lambda x_1 + (1-\lambda)x_2) < \lambda f(x_1) + (1-\lambda)f(x_2).$$
(D.1)

Sei zudem angenommen, dass f zweimal stetig differenzierbar ist.

Dann ist die erste Ableitung f' streng monoton wachsend und die zweite Ableitung f''(x) dementsprechend nicht-negativ für alle  $x \in \mathcal{I}$ . Die Funktion y auf  $\mathcal{I}$  definiert durch  $y(x) \equiv f'(x)$  für alle  $x \in \mathcal{I}$  bildet bijektiv nach ihrer Wertemenge  $\mathcal{J}$  ab, und ist somit invertierbar. Hiernach wird die Umkehrfunktion als x(y) bezeichnet.

Die Legendre-Transformierte der Funktion f ist eine Funktion g auf  $\mathcal{J}$  definiert für alle  $y \in \mathcal{J}$  durch

$$g(y) \equiv yx(y) - f(x(y)).$$
(D.2)

Da die Ableitung von g nach der Variable y gleich x(y) ist, findet man, dass die Rücktransformierte von g genau f ist.

Die Rücktransformierte wird definiert durch  $h(z) \equiv zy(z) - g(y(z))$  mit  $z(y) \equiv g'(y)$ . Die Anwendung der Kettenregel an Gl. (D.2) gibt

$$g'(y) = x(y) + yx'(y) - f'(x(y)) x'(y) = x(y),$$

so dass z(y) = x(y): die Rücktransformierte ist durch h(x) = xy(x) - g(y(x)) = f(x) gegeben, wobei Gl. (D.2) benutzt wurde.

Zudem gelten Beziehungen zwischen den Ableitungen von f und g nach ihren jeweiligen Variablen ab der zweiten Ordnung, insbesondere

$$f''(x) g''(y(x)) = f''(x(y)) g''(y) = 1$$
(D.3)

an den Punkten, wo f''(x) positiv ist. Somit ist g ebenfalls konvex.

#### Bemerkungen:

\* Falls f strikt konkav ist — d.h. wenn das Kleiner-als-Zeichen in Gl. (D.1) durch ein Größer-als-Zeichen ersetzt wird —, kann man auch die Legendre-Transformierte mit Gl. (D.2) definieren: g ist dann auch konkav.

\* Hier wurde die Definition mit der in der Mathematik und der analytischen Mechanik üblichen Konvention  $g(y) \equiv yx - f(x)$  dargelegt. In der Thermodynamik und der Statistischen Physik — und insbesondere in diesem Skript — nennt man oft "Legendre-Transformierte" deren Negative f(x) - yx. Dann ist die Legendre-Transformierte g konkav bzw. konvex, wenn f konvex bzw. konkav ist.

## **D.2** Legendre-Transformation einer Funktion mehrerer Variablen

Sei jetzt eine Funktion  $f(x_1, \ldots, x_n, t_1, \ldots, t_p)$  von n + p reellen Variablen, mit

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x_j \, \partial x_k} > 0$$

für alle j, k = 1, ..., n und in jedem Punkt des Definitionsbereich. Für jedes j = 1, ..., n wird eine Funktion  $y_j$  durch

$$y_j(\{x_i\}, \{t_k\}) \equiv \frac{\partial f}{\partial x_j}(\{x_i\}, \{t_k\})$$

definiert, wobei die Funktionen  $x_i(\{y_j\}, \{t_k\})$  die Umkehrfunktionen bezeichnen.

Die Legendre-Transformierte g von f bezüglich der Variablen  $\{x_i\}$  wird definiert durch

$$g(y_1, \dots, y_n, t_1, \dots, t_p) \equiv \sum_{j=1}^n y_j x_j - f(x_1, \dots, x_n, t_1, \dots, t_p),$$
 (D.4)

wobei die  $(y_1, \ldots, y_n, t_1, \ldots, t_p)$ -Abhängigkeit der Funktionen  $x_i$  nicht geschrieben wurde. Hier auch ist die Rücktransformierte von g genau f.

Man sieht sofort, dass die ersten Ableitungen von f und g nach  $t_k$  negativ zueinander sind:

$$\frac{\partial g}{\partial t_j}(\{y_i\},\{t_k\}) = -\frac{\partial f}{\partial t_j}(\{x_i\},\{t_k\}) \tag{D.5}$$

Für die zweiten Ableitungen von f und g nach ihren jeweiligen natürlichen Variablen ergeben sich mehrere Beziehungen

$$\delta_{ik} = \sum_{j=1}^{n} \frac{\partial^2 g}{\partial y_i \, \partial y_j} \, \frac{\partial^2 f}{\partial x_j \, \partial x_k} \tag{D.6a}$$

analog zur Gl. (D.3), sowie

$$\frac{\partial^2 g}{\partial y_i \,\partial t_k} = \sum_{j=1}^n \frac{\partial^2 g}{\partial y_i \,\partial y_j} \,\frac{\partial^2 f}{\partial x_j \,\partial t_k},\tag{D.6b}$$

$$\frac{\partial^2 g}{\partial t_i \partial t_k} = \frac{\partial^2 f}{\partial t_i \partial t_k} + \sum_{j,l=1}^n \frac{\partial^2 f}{\partial t_i \partial x_j} \frac{\partial^2 g}{\partial y_j \partial y_l} \frac{\partial^2 f}{\partial x_l \partial t_k}.$$
 (D.6c)

### Literatur zum Anhang D

- Greiner, Neise & Stöcker Thermodynamik und statistische Mechanik [4], Kap. 4.3.
- Nolting, Analytische Mechanik [68] Kap. 2.1.

# **ANHANG E**

# Jacobi-Determinanten

#### muss verbessert werden...

Wenn  $y_1, \ldots, y_n$  Funktionen der *n* Variablen  $x_1, \ldots, x_n$  sind, dann ist die Jacobi-Determinante für die Variablenänderung  $\{x_j\} \to \{y_i\}$  durch

$$\frac{\partial(y_1, \dots, y_n)}{\partial(x_1, \dots, x_n)} \equiv \det\left(\frac{\partial y_i}{\partial x_j}\right)_{i,j=1,\dots,n}$$
(E.1a)

definiert. Diese Determinanten genügen

$$\frac{\partial(y_1,\ldots,y_n)}{\mathrm{d}(x_1,\ldots,x_n)} = \left[\frac{\partial(x_1,\ldots,x_n)}{\mathrm{d}(y_1,\ldots,y_n)}\right]^{-1} = \frac{\partial(y_1,\ldots,y_n)}{\mathrm{d}(z_1,\ldots,z_n)} \frac{\mathrm{d}(z_1,\ldots,z_n)}{\partial(x_1,\ldots,x_n)}.$$
(E.1b)

Dann gilt

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x_1}\right)_{x_2,\dots,x_n} = \frac{\partial(y,x_2,\dots,x_n)}{\partial(x_1,x_2,\dots,x_n)}.$$
(E.2)

# ANHANG F

# Zufallsvariablen

F.1 Definition 178
F.2 Erwartungswerte und Momente 180
F.3 Spezielle Wahrscheinlichkeitsverteilungen 181
F.3.1 Diskrete Gleichverteilung 181
F.3.2 Bernoulli-Verteilung 181
F.3.3 Binomialverteilung 181
F.3.4 Poisson-Verteilung 182
F.3.5 Stetige Gleichverteilung 182
F.3.6 Gauß-Verteilung 182
F.3.7 Exponentialverteilung 182
F.3.8 Cauchy–Lorentz-Verteilung 182
F.4 Mehrdimensionale Wahrscheinlichkeitsverteilungen 183
F.4.1 Definitionen 183
F.4.2 Stochastische Unabhängigkeit 184
F.4.3 Summe von Zufallsvariablen 184

- F.4.4 Mehrdimensionale Gauß-Verteilung 185
- F.5 Zentraler Grenzwertsatz 185

In diesem Anhang werden einige Elemente der Wahrscheinlichkeitstheorie dargestellt, insbesondere der Theorie der Zufallsvariablen, unter dem Gesichtspunkt eines an praktischen Fakten interessierten Physikers.

## F.1 Definition

Der Begriff der Zufallsvariable (auch stochastische Variable oder Zufallsgröße genannt) X beruht auf zwei Elementen:

a) Die Menge (*Ergebnismenge*, *Zustandsmenge*)  $\Omega$  der möglichen Werten (*Realisationen*) x der Ergebnisse eines Zufallsexperiments.

Diese Menge kann diskret oder kontinuierlich sein, oder teilweise diskret und teilweise kontinuierlich. Außerdem kann die Zustandsmenge mehrdimensional sein. Dementsprechend spricht man jeweils von einer diskreten, kontinuierlichen (oder stetigen), oder mehrdimensionalen Zufallsvariable. Die Letzteren werden hiernach als Vektoren  $\boldsymbol{X}$  bezeichnet.

Ein Beispiel einer diskreten bzw. stetigen eindimensionalen Zufallsvariable ist die Projektion des Spins eines Teilchens auf eine gegebene Achse bzw. die kinetische Energie eines freien Teilchens. Die drei Komponenten der Geschwindigkeit eines Brown'schen<sup>(bv)</sup>Teilchens bilden eine kontinuierliche dreidimensionale Zufallsvariable. In der statistischen Feldtheorie sind die Zufallsgrößen Felder, die kontinuierliche unendlich dimensionale Zufallsvariablen bilden.

<sup>&</sup>lt;sup>(bv)</sup>R. Brown, 1773–1858

b) Die Wahrscheinlichkeitsverteilung über dieser Menge.

Im Fall einer eindimensionalen kontinuierlichen Zufallsvariable mit Werten in einem Intervall (oder einer Vereinigung von Intervallen)  $\mathcal{I}$  wird diese Verteilung durch eine Wahrscheinlichkeitsdichte(funktion) gegeben. Dabei handelt es sich um eine nicht-negative Funktion  $p_{\mathbf{x}}$ 

$$p_X(x) \ge 0 \quad \forall x \in \mathcal{I},$$
 (F.1a)

die auf 1 normiert ist:

$$\int_{\mathcal{I}} p_X(x) \,\mathrm{d}x = 1. \tag{F.1b}$$

 $p_X(x) dx$  ist die Wahrscheinlichkeit dafür, dass X einen Wert zwischen x und x + dx annimmt. Dies lässt sich einfach auf den Fall einer mehrdimensionalen kontinuierlichen Zufallsvariable X mit Werten in einem Gebiet  $\mathcal{G}$  verallgemeinern:

$$p_{\mathbf{X}}(\mathbf{x}) \ge 0 \quad \forall \mathbf{x} \in \mathcal{G} \qquad \text{und} \qquad \int_{\mathcal{G}} p_{\mathbf{X}}(\mathbf{x}) \, \mathrm{d}^{D}\mathbf{x} = 1,$$
 (F.2)

wobei das *D*-dimensionale Elementarvolumen um einen Punkt  $\boldsymbol{x}$  als  $d^{D}\boldsymbol{x}$  bezeichnet wird. Die Wahrscheinlichkeitsdichte kann auch Dirac-Distributionen beinhalten:

$$p_X(x) = \sum_n p_n \delta(x - x_n) + \tilde{p}_X(x), \qquad (F.3a)$$

mit der Normierungsbedingung

$$\sum_{n} p_n + \int \tilde{p}_X(x) \,\mathrm{d}x = 1, \tag{F.3b}$$

mit  $p_n > 0$  und einer nicht-negativen Funktion  $\tilde{p}_X$ . Im Fall  $\tilde{p}_X = 0$  ist X einfach eine diskrete Zufallsvariable. Die zugehörige Wahrscheinlichkeitsdichte wird dann eher durch eine diskrete Wahrscheinlichkeitsfunktion ersetzt, die die endlichen Wahrscheinlichkeiten  $p_n$  für die einzelnen Werte  $x_n$  angibt.

In der formellen Wahrscheinlichkeitstheorie unterscheidet man zwischen der Ergebnismenge (d.h. die Menge aller *Elementarereignisse*)  $\Omega$  und der Ereignisalgebra  $\mathcal{F}$ , die eine Teilmenge der Potenzmenge (Menge aller Teilmengen) von  $\Omega$  darstellt. Die Elemente von  $\mathcal{F}$  werden *Ereignisse* genannt, und beschreiben alle... Ereignisse, die man betrachten kann. Dann wird eine Funktion (*Wahrscheinlichkeitsmaß*)  $\mathcal{P}$  von  $\mathcal{F}$  in das reelle Intervall [0, 1] eingeführt, die jedem Ereignis A eine Wahrscheinlichkeit  $\mathcal{P}(A)$  zuordnet, mit den Bedingungen

- $\mathcal{P}(\Omega) = 1$  [Normierungseigenschaft, vgl. Gl. (F.1b) oder (F.3b)],
- $\forall A, B \in \mathcal{F}, \ \mathcal{P}(A \cup B) = \mathcal{P}(A) + \mathcal{P}(B)$  falls  $\mathcal{P}(A \cap B) = 0$  d.h. insbesondere wenn  $A \cap B = \emptyset$  sonst  $\mathcal{P}(A \cup B) < \mathcal{P}(A) + \mathcal{P}(B)$ .

Das Tripel  $(\Omega, \mathcal{F}, \mathcal{P})$  wird *Wahrscheinlichkeitsraum* genannt.

Sei ein solcher Wahrscheinlichkeitsraum. Eine eindimensionale Zufallsvariable ist eine Funktion von  $\Omega$  in  $\mathbb R$  mit der Eigenschaft

$$\forall x \in \mathbb{R}, \{\omega \in \Omega \mid X(\omega) \le x\} \in \mathcal{F},$$

d.h. die Menge aller Elementarereignisse  $\omega$ , deren Realisation  $X(\omega)$  kleiner als x ist, bildet ein Ereignis. Dieser Zufallsvariable wird die *Verteilungsfunktion* F von  $\mathbb{R}$  in [0, 1] assoziiert, die der reellen Zahl x die Wahrscheinlichkeit  $\mathcal{P}(X \leq x) \equiv \mathcal{P}(\{\omega \in \Omega \mid X(\omega) \leq x\})$  zuordnet. Dann gilt

$$F(x) \equiv \mathcal{P}(X \le x) = \int_{-\infty}^{x^+} p_X(x') \,\mathrm{d}x',$$

mit der Wahrscheinlichkeitsdichte  $p_X(x)$ . (Hier bedeutet die Bezeichnung  $x^+$ , dass falls  $p_X$  einen  $\delta(x)$ -Beitrag enthält, dann wird dieser im Integral mitgezählt.)

**Bemerkung:** Physikalische Größen haben oft eine Dimension: Länge, Masse, Zeit... Somit soll die Wahrscheinlichkeitsdichte  $p_G$  für die Verteilung der Werte g einer solchen Größe G ebenfalls eine

Dimension haben, und zwar die umgekehrte Dimension von G, damit die Wahrscheinlichkeit  $p_G(g) dg$  dimensionslos sei. Dies lässt sich auf die Wahrscheinlichkeitsdichten in Abschn. F.3 prüfen.

## F.2 Erwartungswerte und Momente

Neben der Ergebnismenge  $\Omega$  und der Wahrscheinlichkeitsdichte  $p_X$  werden weitere Begriffe eingeführt, um eine Zufallsvariable X zu charakterisieren. In diesem Abschnitt ist X eindimensional. Sei f eine Funktion definiert auf  $\Omega$ . Ihr *Erwartungswert* wird gegeben durch

$$\langle f(X) \rangle \equiv \int_{\Omega} f(x) p_X(x) \,\mathrm{d}x.$$
 (F.4)

#### Bemerkungen:

\* Dieser Erwartungswert wird auch (insbesondere in der mathematischen Literatur) als E(f(X))oder E[f(X)] geschrieben.

\* Das Bilden des Erwartungswerts ist eine lineare Operation.

Sei  $m \in \mathbb{N}$ . Das *m*-te Moment (oder Moment der Ordnung m) einer eindimensionalen Zufallsvariable X (bzw. der zugehörigen Wahrscheinlichkeitsverteilung) ist der Erwartungswert

$$\mu_m \equiv \langle X^m \rangle \,. \tag{F.5}$$

Insbesondere ist  $\mu_1$  der Erwartungswert der Zufallsvariable, der in Analogie zum arithmetischem Mittel oft "Mittelwert" genannt wird.

Außerdem wird die Varianz der Wahrscheinlichkeitsverteilung definiert durch

$$\sigma^2 \equiv \left\langle (X - \langle X \rangle)^2 \right\rangle = \mu_2 - \mu_1^2. \tag{F.6}$$

Die positive Quadratwurzel  $\sigma$  heißt *Standardabweichung*. Die Letztere wird oft (aber ungenau) "Fluktuation" genannt, weil  $\sigma$  ein Maß für die Streuung der Zufallsvariable um ihren Erwartungswert bildet, d.h. für die Skala der Fluktuationen der durch die Zufallsvariable beschriebene Größe.

#### Bemerkungen:

\* Das Integral, das das *m*-te Moment einer Wahrscheinlichkeitsverteilung ergibt, kann divergieren! Vgl. z.B. § F.3.8.

\* Ähnlich der Varianz kann man auch das *m*-te zentrale Moment  $\langle (X - \langle X \rangle)^m \rangle$  für eine beliebige  $m \in \mathbb{N}$  definieren.

\* Wenn die Zufallsvariable eine physikalische Dimension hat, gilt das auch für ihre Momente.

Ein weiterer nützlicher Begriff ist der der charakteristischen Funktion, definiert für  $k \in \mathbb{R}$  durch

$$G_X(k) \equiv \left\langle e^{ikX} \right\rangle = \int_{\Omega} e^{ikx} p_X(x) \, dx.$$
 (F.7a)

Man prüft einfach, dass die Taylor-Entwicklung von G(k) im Ursprungspunkt k = 0 lautet

$$G_X(k) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(\mathrm{i}k)^m}{m!} \mu_m, \qquad (F.7b)$$

d.h. die m-te Ableitung der charakteristischen Funktion im Punkt k = 0 ist mit dem m-ten Moment der Wahrscheinlichkeitsverteilung verknüpft.

#### Bemerkungen:

\* Genauer werden die Momente durch die sukzessiven Ableitungen in k = 0 der momenterzeugenden Funktion  $\mathcal{G}_X(k) \equiv G_X(-ik)$  gegeben. \* Dank der Normierungseigenschaft (F.1b) ist die charakteristische Funktion G(k) für beliebigen reellen k definiert — das Integral ist immer konvergent. Dagegen ist es nicht immer der Fall der momenterzeugenden Funktion.

\* Die Analytizität der charakteristischen Funktion in k = 0 hängt von der Existenz der Momente  $\mu_m$  ab, d.h. Gl. (F.7b) gilt nur dann, wenn alle Momente beliebiger Ordnung existieren.

\* Der Logarithmus von G (oder  $\mathcal{G}$ ) erzeugt die sukzessiven Kumulanten  $\kappa_m$  der Verteilung:

$$\ln G_X(k) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(\mathrm{i}k)^m}{m!} \kappa_m,$$
(F.8)

die manchmal nützlicher als die Momente sind (s. Abschn. F.4). Es gelten z.B.  $\kappa_1 = \mu_1 = \langle X \rangle$  und  $\kappa_2 = \sigma^2$ .

## F.3 Spezielle Wahrscheinlichkeitsverteilungen

In diesem Abschnitt werden einige Wahrscheinlichkeitsverteilungen dargestellt, die in der Physik oft auftauchen, anfangend mit diskreten Verteilungen, gefolgt durch kontinuierliche Dichten.

### F.3.1 Diskrete Gleichverteilung

Sei X eine Zufallsvariable mit der endlichen diskreten Ergebnismenge  $\Omega = \{x_1, \ldots, x_N\}$  mit  $N \in \mathbb{N}$ . Die diskrete Gleichverteilung

$$p_n = \frac{1}{N} \quad \forall n \in \{1, 2, \dots, N\}$$
(F.9)

beschreibt den Fall, in dem die Wahrscheinlichkeit für alle Realisationen gleich ist.

Der Erwartungswert ist 
$$\langle X \rangle = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^{N} x_n$$
 und die Varianz  $\sigma^2 = \frac{1}{N^2} \sum_{n=1}^{N} x_n^2 - \frac{1}{N^2} \left( \sum_{n=1}^{N} x_n \right)^2$ .

### F.3.2 Bernoulli-Verteilung

Zufallsexperimente, bei denen es nur zwei mögliche Ergebnisse gibt — oder genauer, deren möglichen Ergebnisse in nur zwei Gruppen aufgeteilt werden —, werden *Bernoulli*<sup>(bw)</sup>-*Experimente* genannt. Die zwei möglichen Ergebnisse werden oft mit "Erfolg" und "Misserfolg" bezeichnet.

Eine Wahrscheinlichkeitsverteilung mit  $\Omega = \{\text{Erfolg}, \text{Misserfolg}\}$  und den jeweiligen Wahrscheinlichkeiten p und 1 - p, wobei 0 , heißt*Bernoulli-Verteilung*mit dem Parameter <math>p.

Mit der (üblichen) Zuordnung Erfolg = 1 und Misserfolg = 1 ist der Erwartungswert  $\langle X \rangle = p$ und die Varianz  $\sigma^2 = p(1-p)$ .

### F.3.3 Binomialverteilung

Sei p eine reelle Zahl,  $0 , und <math>N \in \mathbb{N}$ .

Die Binomial-Verteilung zu den Parametern N und p ist die Wahrscheinlichkeitsverteilung für eine Zufallsvariable mit der Ergebnismenge  $\Omega = \{1, 2, ..., n, ..., N\}$  gegeben durch

$$p_n = \binom{N}{n} p^n (1-p)^{N-n}.$$
(F.10)

 $p_n$ ist die Wahrscheinlichkeit, dass <br/>es in der  $N\mbox{-}{\rm fachen}$  Durchführung eines Bernoulli-Experiments gena<br/>un"Erfolge" gibt.

Der Erwartungswert ist  $\langle X \rangle = pN$  und die Varianz  $\sigma^2 = Np(1-p)$ .

<sup>&</sup>lt;sup>(bw)</sup>J. Bernoulli, 1655–1705

**Bemerkung:** Eine verwandte Verteilung ist die sog. *negative Binomialverteilung* oder *Pascal*<sup>(bx)</sup>-*Verteilung* mit zwei Parameter  $r \in \mathbb{N}$  — man kann die Definition auf einen postiven reellen rverallgemeinern — und  $0 , mit der Ergebnismenge <math>\Omega = \{0, 1, 2, ..., \}$  und den zugehörigen Wahrscheinlichkeiten

$$p_n = \binom{n+r-1}{n} p^r (1-p)^n.$$
(F.11)

 $p_n$  ist die Wahrscheinlichkeit, dass es in einem (n+r)-fach wiederholten Bernoulli-Experiment nach *n* Misserfolgen genau *r* Erfolge gibt. Der Erwartungswert ist  $\langle X \rangle = r(1-p)/p$  und die Varianz  $\sigma^2 = r(1-p)/p^2$ .

#### F.3.4 Poisson-Verteilung

Sei  $\lambda$  eine positive reelle Zahl. Die *Poisson-Verteilung* zum Parameter  $\lambda$  ordnet dem natürlichen Zahl  $n \in \mathbb{N} = \Omega$  (Ergebnismenge) die Wahrscheinlichkeit

$$p_n = e^{-\lambda} \frac{\lambda^n}{n!} \tag{F.12}$$

zu. Der Erwartungswert und die Varianz sind  $\langle X \rangle = \sigma^2 = \lambda$ .

### F.3.5 Stetige Gleichverteilung

Sei X eine kontinuierliche Zufallsvariable, deren Ergebnismenge  $\Omega$  das reelle Intervall [a, b] mit a < b ist. Eine konstante Wahrscheinlichkeitsdichte

$$p_X(x) = \begin{cases} \frac{1}{b-a} & \text{für } a < x \le b \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$
(F.13)

auf dem Intervall definiert die *stetige Gleichverteilung*, auch Uniformverteilung genannt. Dies stellt offenbar die Verallgemeinerung der diskreten Gleichverteilung zum Fall einer kontinuierlichen Ergebnismenge dar.

### F.3.6 Gauß-Verteilung

Sei X eine kontinuierliche Zufallsvariable mit der Ergebnismenge  $\Omega = \mathbb{R}$ , und zwei reelle Zahlen  $\mu$  und  $\sigma > 0$ . Die Wahrscheinlichkeitsdichte

$$p_X(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left[-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right]$$
 (F.14)

heißt Gauß-Verteilung (oder "Normalverteilung").

Der Erwartungswert ist  $\langle X \rangle = \mu$  und die Varianz  $\sigma^2$ . Außerdem kann man einfach prüfen, dass die Kumulanten  $\kappa_m$  aller Ordnungen  $m \geq 3$  null sind.

#### F.3.7 Exponentialverteilung

Sei  $\lambda$  eine positive reelle Zahl. Eine kontinuierliche Zufallsvariable X mit der Ergebnismenge  $\Omega = \mathbb{R}_+$  genügt der *Exponentialverteilung* mit Parameter  $\lambda$ , wenn ihre Wahrscheinlichkeitsdichte durch

$$p_X(x) = \lambda \,\mathrm{e}^{-\lambda x} \tag{F.15}$$

gegeben ist. Der Erwartungswert ist  $\langle X \rangle = \frac{1}{\lambda}$  und die Varianz  $\sigma^2 = \frac{1}{\lambda^2}$ .

<sup>&</sup>lt;sup>(bx)</sup>B. PASCAL, 1623–1662

#### F.3.8 Cauchy–Lorentz-Verteilung

Seien  $x_0$  und  $\gamma$  zwei reelle Zahlen, mit  $\gamma > 0$ . Die  $Cauchy^{(by)}-Lorentz^{(bz)}-Verteilung$ , die in der Physik auch oft  $Breit^{(ca)}-Wigner^{(cb)}-Verteilung$  genannt wird, ist

$$p_X(x) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma}{(x - x_0)^2 + \gamma^2}$$
(F.16)

für  $x \in \Omega = \mathbb{R}$ .

Alle Momente dieser Verteilung divergieren!  $x_0$  ist die Position des Maximums der Verteilung, während  $2\gamma$  die volle Breite der Kurve auf halber Maximalhöhe darstellt.

## F.4 Mehrdimensionale Wahrscheinlichkeitsverteilungen

Sei X eine *D*-dimensionale Zufallsgrößen, deren Komponenten als  $X_1, X_2, \ldots, X_D$  bezeichnet werden. Der Kürze halber wird hiernach nur der Fall einer stetigen mehrdimensionalen Zufallsvariablen betrachtet.

### F.4.1 Definitionen

Die Wahrscheinlichkeitsdichte  $p_D(x_1, \ldots, x_D) \equiv p_X(x)$  wird auch multivariate oder gemeinsame Wahrscheinlichkeitsdichte der D Zufallsvariablen genannt.

Sei d < D und d Zufallsvariablen unten  $X_1, X_2, \ldots, X_D$  — der Einfachheit halber, die d ersten  $X_1, \ldots, X_d$ . Die Wahrscheinlichkeit, dass sie Werte in den jeweiligen Intervallen  $[x_1, x_1 + dx_1], \ldots, [x_d, x_d + dx_d]$  annehmen, unabhänhig von den Werten von  $X_{d+1}, \ldots, X_D$ , ist

$$p_d(x_1,\ldots,x_d)\,\mathrm{d}x_1\cdots\mathrm{d}x_d = \left[\int p_D(x_1,\ldots,x_d,x_{d+1},\ldots,x_D)\,\mathrm{d}x_{d+1}\cdots\mathrm{d}x_D\right]\mathrm{d}x_1\cdots\mathrm{d}x_d,$$

wobei das Integral über die Ergebnismengen für  $X_{d+1}, \ldots, X_D$  läuft. Dann wird

$$p_d(x_1,\ldots,x_d) \equiv \int p_D(x_1,\ldots,x_d,x_{d+1},\ldots,x_D) \,\mathrm{d}x_{d+1}\cdots \mathrm{d}x_D \tag{F.17}$$

Marginalverteilung oder Randverteilung genannt.

Wenn man den Zufallsvariablen  $X_{d+1}, \ldots, X_D$  feste Werte  $x_{d+1}, \ldots, x_D$  zuordnet, kann man die (bedingte) Wahrscheinlichkeitsverteilung für die anderen Zufallsvariablen unter dieser Bedingung betrachten. Somit führt man die *bedingte Wahrscheinlichkeitsdichte* 

$$p_{d|D-d}(x_1, \dots, x_d \mid x_{d+1}, \dots, x_D)$$
 (F.18)

ein. Es gilt dann

$$p_D(x_1, \dots, x_D) = p_{D-d}(x_{d+1}, \dots, x_D) p_{d|D-d}(x_1, \dots, x_d | x_{d+1}, \dots, x_D)$$
$$= p_d(x_1, \dots, x_d) p_{D-d|d}(x_{d+1}, \dots, x_D | x_1, \dots, x_d).$$

Die erste Gleichheit kann auch als

$$p_{d|D-d}(x_1, \dots, x_d \,|\, x_{d+1}, \dots, x_D) = \frac{p_D(x_1, \dots, x_D)}{p_{D-d}(x_{d+1}, \dots, x_D)}$$
(F.19)

umgeschrieben werden, entsprechend dem Satz von Bayes<sup>(cc)</sup>.

Die Momente einer mehrdimensionalen Wahrscheinlichkeitsverteilung werden definiert durch

$$\langle X_1^{m_1} X_2^{m_2} \cdots X_D^{m_D} \rangle \equiv \int x_1^{m_1} x_2^{m_2} \cdots x_D^{m_D} p_D(x_1, \dots, x_D) \, \mathrm{d}x_1 \, \mathrm{d}x_2 \cdots \mathrm{d}x_D.$$
 (F.20)

<sup>&</sup>lt;sup>(by)</sup>A. L. CAUCHY, 1789–1857 <sup>(bz)</sup>H. A. LORENTZ, 1853–1926 <sup>(ca)</sup>G. Breit, 1899–1981 <sup>(cb)</sup>E. Wigner, 1902–1995 <sup>(cc)</sup>T. Bayes, 1701–1761

Sie werden erzeugt durch die charakteristische Funktion

$$G_{\boldsymbol{X}}(k_1,\ldots,k_D) \equiv \left\langle e^{i(k_1X_1+\cdots+k_DX_D)} \right\rangle, \qquad (F.21)$$

mit reellen Hilfsvariablen  $k_1, \ldots, k_D$ . Dann erzeugt der Logarithmus der charakteristischen Funktion die Kumulanten. Insbesondere kommt zur zweiten Ordnung — als Koeffizient (bis auf einen Faktor  $i^2$ ) von  $k_j k_l$  mit  $l \neq j$  — die Kovarianz der Zufallsvariablen  $X_j$  und  $X_l$ , definiert durch

$$\operatorname{Cov}(X_j, X_l) \equiv \left\langle \left( X_j - \langle X_j \rangle \right) \left( X_l - \langle X_l \rangle \right) \right\rangle.$$
(F.22)

#### F.4.2 Stochastische Unabhängigkeit

Wenn für alle Realisationen  $x_1, \ldots, x_d, x_{d+1}, \ldots, x_D$  der Zufallsvariablen die Gleichheit

$$p_D(x_1, \dots, x_D) = p_d(x_1, \dots, x_d) p_{D-d}(x_{d+1}, \dots, x_D)$$
(F.23)

gilt, werden die Variablensätze  $\{X_1, \ldots, X_d\}$  und  $\{X_{d+1}, \ldots, X_D\}$  als stochastisch unabhängig (oft kurz nur "unabhängig") bezeichnet. Dann ist die Marginalverteilung (F.17) gleich der bedingten Verteilung (F.18).

Es seien z.B. zwei unabhängige Zufallsvariablen  $X_1$  und  $X_2$ . Dann gilt für alle Funktionen  $f_1$ ,  $f_2$  definiert auf den jeweiligen Ergebnismengen<sup>(46)</sup>  $\langle f_1(X_1) f_2(X_2) \rangle = \langle f_1(X_1) \rangle \langle f_2(X_2) \rangle$ . Insbesondere gilt für alle Momente

$$\langle X_1^{m_1} X_2^{m_2} \rangle = \langle X_1^{m_1} \rangle \langle X_2^{m_2} \rangle \quad \forall m_1, m_2.$$
(F.24)

**Bemerkung:** Wenn die Kovarianz (F.22) zweier Zufallsvariablen null ist, werden sie *unkorreliert* genannt. Unabhängige Zufallsvariablen sind laut Gl. (F.24) mit  $m_1 = m_2 = 1$  unkorreliert, die Umkehrung gilt aber nicht.

### F.4.3 Summe von Zufallsvariablen

Es seien wieder zwei Zufallsvariablen  $X_1$  und  $X_2$ , definiert auf derselben Ergebnismenge, mit der gemeinsamen Wahrscheinlichkeitsdichte  $p_{\mathbf{X}}(x_1, x_2)$ .

Ihre Summe  $Y = X_1 + X_2$  bildet eine neue Zufallsvariable, mit dem Erwartungswert

$$\langle Y \rangle = \langle X_1 \rangle + \langle X_2 \rangle \tag{F.25}$$

und der Wahrscheinlichkeitsdichte

$$p_{Y}(y) = \int p_{X}(x_{1}, x_{2}) \,\delta(y - x_{1} - x_{2}) \,\mathrm{d}x_{1} \,\mathrm{d}x_{2}$$

$$= \int p_{X}(x_{1}, y - x_{1}) \,\mathrm{d}x_{1} \int p_{X}(y - x_{2}, x_{2}) \,\mathrm{d}x_{2}.$$
(F.26)

Dies entspricht der charakteristischen Funktion

$$G_Y(k) = G_{X_1, X_2}(k, k).$$
 (F.27)

Wenn  $X_1$  und  $X_2$  stochastisch unabhängig sind, wird Gl. (F.26) mithilfe von Gl. (F.23) zu

$$p_Y(y) = \int p_{X_1}(x_1) p_{X_2}(y - x_1) \, \mathrm{d}x_1,$$

d.h. zur Faltung von  $p_{X_1}$ und  $p_{X_2}.$  In diesem Fall ist die Varianz von Y

$$\sigma_Y^2 = \sigma_{X_1}^2 + \sigma_{X_2}^2. \tag{F.28}$$

<sup>&</sup>lt;sup>(46)</sup>Dabei wird angenommen, dass das Produkt definiert werden kann, falls die Funktionen nicht reell- oder komplexwertig sind.

Diese Eigenschaft lässt sich auf alle Kumulanten von Y verallgemeinern (aber nicht auf die zentralen Momenten!), was aus der Gleichheit

$$G_Y(k) = G_{X_1}(k) G_{X_2}(k)$$

folgt.

### F.4.4 Mehrdimensionale Gauß-Verteilung

Seien  $\Sigma$  eine positiv definite symmetrische  $D \times D$  Matrix und  $\mu$  ein *D*-dimensionaler Vektor. Die multivariate Gauß-Verteilung für Zufallsvariablen  $\mathbf{X} = (X_1, \ldots, X_D)$  ist

$$p_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x}) = \frac{1}{\sqrt{(2\pi)^{D} \det \boldsymbol{\Sigma}}} \exp\left[-\frac{1}{2}(\boldsymbol{x} - \boldsymbol{\mu})^{\mathsf{T}} \boldsymbol{\Sigma}^{-1}(\boldsymbol{x} - \boldsymbol{\mu})\right],$$
(F.29)

wobei der Index <sup>T</sup> die Transponierung bezeichnet.

Dann ist  $\boldsymbol{\mu}$  der Erwartungsvektor  $\langle \boldsymbol{X} \rangle$  und  $\boldsymbol{\Sigma}$  die *Kovarianzmatrix*, deren (i, j)-Element die Kovarianz Cov $(X_i, X_j)$  der Komponenten  $X_i$  und  $X_j$  ist.

### F.5 Zentraler Grenzwertsatz

Sei  $(X_1, X_2, \ldots, X_n, \ldots)$  eine Folge von stochastisch unabhängigen eindimensionalen Zufallsvariablen mit derselben Ergebnismenge  $\Omega$  und derselben Wahrscheinlichkeitsverteilung. Es wird angenommen, dass der Erwartungswert  $\mu$  und die Varianz  $\sigma^2$  der Verteilung existieren. Sei

$$Z_N \equiv \frac{1}{N} \sum_{n=1}^{N} X_n \tag{F.30a}$$

die N-te Teilsumme dieser Zufallsvariablen, multipliziert mit einem geeigneten Normierungsfaktor. Dank den Ergebnissen des § F.4.3 ist der Erwartungswert von  $Z_N$  genau gleich  $\mu$  und deren Varianz  $\sigma^2/N$ .

Laut dem Zentralen Grenzwertsatz konvergiert die Wahrscheinlichkeitsverteilung von  $Z_N$  für  $N \to \infty$  gegen die Gauß-Verteilung mit diesen Parametern, d.h. für jedes reelle z

$$p_{Z_N}(z) \underset{N \gg 1}{\sim} \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2/N}} \exp\left[-\frac{(z-\mu)^2}{2\sigma^2/N}\right].$$
 (F.30b)

Dieser Satz liegt der wichtigen Rolle der Gauß-Verteilung zugrunde, und wird außer der Mathematik oft als "Gesetz der großen Zahlen" bezeichnet. Da die Varianz der Verteilung von  $Z_N$  mit wachsender N kleiner wird — die relative "Fluktuation" ist der Ordnung  $1\sqrt{N}$  —, weichen die Realisationen z weniger vom Erwartungswert  $\mu$  ab: die Verteilung nähert sich einer  $\delta$ -Distribution im Punkt  $\mu$  an.

#### Bemerkungen:

\* Bei der Konvergenz in Gl. (F.30b) handelt es sich um punktweise Konvergenz.

\* Es existieren weitere ähnliche Sätze — hier wurde nur der klassische Satz von Lindeberg<sup>(cd)</sup>– Lévy<sup>(ce)</sup> angegeben — für unabhängige Zufallsvariablen mit unterschiedlichen Verteilungen, für nicht unabhängige Zufallsvariablen...

Elemente eines Beweises: Die Wahrscheinlichkeitsdichte für  $Z_N$  folgt aus den Verallgemeinerungen von Gl. (F.26) und (F.23)

$$\boldsymbol{p}_{Z_N}(z) = \int \boldsymbol{p}_{X_1}(x_1) \cdots \boldsymbol{p}_{X_N}(x_N) \,\delta\left(z - \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N x_n\right) \mathrm{d}x_1 \cdots \mathrm{d}x_N,$$

<sup>(cd)</sup>J. W. Lindeberg, 1876–1932 <sup>(ce)</sup>P. Lévy, 1886–1971

wobe<br/>i $p_{X_1},\ldots,p_{X_N}$ tatsächlich immer die gleiche Dicht<br/>e $p_X$ ist. Mithilfe der Fourier-Darstellung der <br/>  $\delta$ -Distribution ergibt sich

$$p_{Z_N}(z) = \int p_{X_1}(x_1) \cdots p_{X_N}(x_N) \exp\left[ik\left(\frac{1}{N}\sum_{n=1}^N x_n - z\right)\right] dx_1 \cdots dx_N \frac{dk}{2\pi}$$
$$= \int e^{-ikz} \prod_{n=1}^N \left(\int p_X(x_n) e^{ikx_n/N} dx_n\right) \frac{dk}{2\pi} = \int e^{-ikz} \left[G_X\left(\frac{k}{N}\right)\right]^N \frac{dk}{2\pi}$$

wobei die charakteristische Funktion (F.7a) der Wahrscheinlichkeitsdichte  $p_X$  benutzt wurde. Mithilfe der (per Annahme existierende) Taylor-Entwicklung der Letzteren in k = 0 erhält man

$$G_X\left(\frac{k}{N}\right) = 1 + \frac{\mathrm{i}k\mu}{N} - \frac{k^2 \langle X^2 \rangle}{2N^2} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{N^3}\right),$$

d.h.

$$N \ln G_X\left(\frac{k}{N}\right) = \mathrm{i}k\mu - \frac{k^2\sigma^2}{2N} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{N^2}\right).$$

Daraus folgt schließlich

$$p_{Z_N}(z) \underset{N \gg 1}{\sim} \int \exp\left[-\frac{k^2 \sigma^2}{2N} - \mathrm{i}k(z-\mu)\right] \frac{\mathrm{d}k}{2\pi} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2/N}} \exp\left[-\frac{\left(z-\mu\right)^2}{2\sigma^2/N}\right].$$

## Literatur

• Dieser Kapitel ist stark inspiriert durch van Kampen, Stochastic Processes in Physics and Chemistry [69], Kap. I.

## ANHANG G

## Methode der Lagrange-Multiplikatoren

Seien eine reelle Funktion f von M reellen Variablen  $x_1, \ldots, x_M$  und N < M unabhängige Nebenbedingungen

$$g_n(x_1,\ldots,x_M) = 0 \quad \text{für } n = 1,\ldots,N \tag{G.1}$$

mit reellen Funktionen  $g_n$ . Dabei wird angenommen, dass die Funktionen f und  $\{g_n\}$  differenzierbar sind. Das Ziel ist, die Funktion f unter diesen Nebenbedingungen zu optimieren.

Sei eine neue Funktion (Lagrange-Hilfsfunktion<sup>(47)</sup>)

$$F(x_1, \dots, x_M; \lambda_1, \dots, \lambda_N) \equiv f(x_1, \dots, x_M) - \sum_{n=1}^N \lambda_n g_n(x_1, \dots, x_M)$$
(G.2)

mit N reellen Parametern  $\lambda_1, \ldots, \lambda_N$ , den sog. Lagrange-Multiplikatoren oder Lagrange-Parametern, deren Festlegung hiernach diskutiert wird. Dann können die Extrema von f unter den Nebenbedingungen (G.1) durch die folgende Methode erhalten werden:

1. Man sucht die Stellen der Extrema von F als Funktion der Variablen  $x_1, \ldots, x_M$  unter der Annahme, dass diese Variablen unabhängig voneinander sind. Somit löst man das System von M gekoppelten Gleichungen

$$\frac{\partial F}{\partial x_m}(x_1,\ldots,x_M;\lambda_1,\ldots,\lambda_N) = 0 \quad \text{für } m = 1,\ldots,M$$
(G.3)

nach den  $\{x_m\}$ . Eine Lösung  $(x_1^*, \ldots, x_M^*)$  des Systems besteht aus Funktionen  $x_m^*(\lambda_1, \ldots, \lambda_N)$  der Lagrange-Multiplikatoren.

- 2. Die Werte dieser Multiplikatoren werden bestimmt, indem die Lösung  $(x_1^*, \ldots, x_M^*)$  in die Nebenbedingungen (G.1) eingesetzt wird. Man erhält somit N Gleichungen für die N Multiplikatoren.
- 3. Nach dem Lösen dieser Gleichungen wird das Ergebnis in die  $\{x_m^*\}$  eingesetzt, die dann ein Extremum von F bilden.

 $<sup>^{(47)}</sup>F$  wird auch "Lagrange-Funktion" genannt, wie die Funktion  $L(t, \{q^a\}, \{\dot{q}^a\})$  des Lagrange-Formalismus der analytischen Mechanik.

# Literaturverzeichnis

- [1] S. J. Blundell, K. M. Blundell, *Concepts in thermal physics* (University Press, Oxford, 2006).
- [2] H. B. Callen, *Thermodynamics*, 1st Aufl. (John Wiley & sons, New York, 1960).
- [3] T. Fließbach, Lehrbuch zur theoretischen Physik IV. Statistische Physik, 6. Aufl. (Springer Spektrum, Berlin, 2018).
- [4] W. Greiner, L. Neise, H. Stöcker, *Thermodynamik und Statistische Mechanik*, 2. Aufl. (Harri Deutsch, Frankfurt am Main, 1993).
- [5] K. Huang, Statistical Mechanics, 2nd Aufl. (John Wiley & Sons, New York, 1987).
- [6] M. Toda, R. Kubo, N. Saitô, Statistical physics I: Equilibrium statistical mechanics (Springer, Berlin & Heidelberg, 1983).
- [7] L. Landau, E. Lifschitz, Lehrbuch der theoretischen Physik. Band V: Statistische Physik, Teil 1, 3. Aufl. (Harri Deutsch, Frankfurt am Main, 1987).
- [8] W. Nolting, Grundkurs Theoretische Physik. Band 4/2: Thermodynamik, 9. Aufl. (Springer, Berlin & Heidelberg, 2016).
- [9] W. Nolting, Grundkurs Theoretische Physik, Band 6: Statistische Physik, 7. Aufl. (Springer, Berlin & Heidelberg, 2014).
- [10] F. Reif, Fundamentals of statistical and thermal physics (McGraw-Hill, New York, 1965).
- [11] H. Callen, Found. Phys. 4 (1974) 423–443.
- [12] H. B. Callen, Thermodynamics and an introduction to Thermostatistics, 2nd Aufl. (John Wiley & sons, New York, 1985).
- [13] P. Ehrenfest, Proc. Roy. Acad. Amsterdam **36** (1933) 153–157.
- [14] J. Clerk-Maxwell, Nature **11** (1875) 357–359.
- [15] B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer, B. Roulet, Eur. J. Phys. 23 (2002) 205–212.
- [16] R. B. Griffiths, Phys. Rev. Lett. 24 (1970) 1479–1482.
- [17] P. W. Anderson, Science **177** (2007) 393–396.
- [18] H. Goldstein, C. Poole, J. Safko, *Classical mechanics*, 3. Aufl. (Wiley-VCH, Weinheim, 2012).
- [19] V. I. Arnold, Mathematical methods of classical mechanics, 2nd Aufl. (Springer, New York, 1989).
- [20] L. Landau, E. Lifschitz, Lehrbuch der theoretischen Physik. Band I: Mechanik, 14. Aufl. (Harri Deutsch, Frankfurt am Main, 1997).
- [21] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, Quantenmechanik, Band 1, 3. Aufl. (de Gruyter, Berlin, 2007).

- [22] C. E. Shannon, Bell System Tech. J. 27 (1948) 379-423 & 623-656.
- [23] F. Schwabl, Statistische Mechanik, 3. Aufl. (Springer, Berlin & Heidelberg, 2006).
- [24] E. T. Jaynes, Phys. Rev. **106** (1957) 620–630.
- [25] E. T. Jaynes, Phys. Rev. **108** (1957) 171–190.
- [26] B. R. Frieden, J. Opt. Soc. Am. **62** (1972) 511–518.
- [27] S. Gull, J. Skilling, Nature **272** (1978) 686–690.
- [28] G. Yeo, C. B. Burge, J. Comp. Biol. 11 (2004) 377–394.
- [29] A. L. Berger, V. J. Della Pietra, S. A. Della Pietra, Comput. Linguist. 22 (1996) 39–71.
- [30] G. J. M. Koper, H. Reiss, J. Phys. Chem. **100** (1996) 422–432.
- [31] D. S. Corti, G. Soto-Campos, J. Chem. Phys. 108 (1998) 7959-7966.
- [32] D. S. Corti, Phys. Rev. E 64 (2001) 016128.
- [33] R. P. Feynman, R. B. Leighton, M. Sands, Feynman-Vorlesungen über Physik. Band 1: Mechanik, Strahlung, Wärme, 5. Aufl. (Oldenbourg Wissenschaftsverlag, München, 2007).
- [34] W. Nolting, Grundkurs Theoretische Physik. Band 4: Spezielle Relativitätstheorie. Thermodynamik, 6. Aufl. (Springer, Berlin & Heidelberg, 2005).
- [35] O. Stern, Z. Phys. 2 (1920) 49–56.
- [36] O. Stern, Z. Phys. **3** (1920) 417–421.
- [37] S. Velasco, J. A. White, J. Güémez, Eur. J. Phys. 14 (1993) 166–170.
- [38] F. Jüttner, Ann. Phys. **34** (1911) 856–882.
- [39] O. Sackur, Ann. Phys. **36** (1911) 958–980.
- [40] H. Tetrode, Ann. Phys. **38** (1912) 434–442.
- [41] J. E. Jones, Proc. Roy. Soc. Lond. A **106** (1924) 463–477.
- [42] C. Domb, in *Phase transitions and critical phenomena, vol. 3*, C. Domb, M. S. Green (Hrsg.) (Academic Press, New York, 1974), S. 1–95.
- [43] P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London A **112** (1926) 661–677.
- [44] A. M. L. Messiah, O. W. Greenberg, Phys. Rev. 136 (1964) B248–B267.
- [45] W. Pauli, Phys. Rev. 58 (1940) 716–722.
- [46] R. P. Feynman, R. B. Leighton, M. Sands, The Feynman Lectures on Physics. Volume III: Quantum Mechanics, definitive Aufl. (Addison-Wesley, Reading, MA, 2005).
- [47] J. M. Leinaas, J. Myrheim, Nuovo Cim. B **37** (1977) 1–23.
- [48] F. Wilczek, Phys. Rev. Lett. **49** (1982) 957–959.
- [49] H. Bartolomei et al., Science **368** (2020) 173–177 [**2006.13157**].
- [50] J. Nakamura, S. Liang, G. C. Gardner, M. J. Manfra, Nature Phys. 16 (2020) 931–936 [2006.14115].

- [51] J. C. Slater, Phys. Rev. 34 (1929) 1293–1322.
- [52] N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. Lond. A **126** (1930) 259–277.
- [53] G.-R. Plattner, I. Sick, Eur. J. Phys. 2 (1981) 109–113.
- [54] F. W. J. Olver et al., NIST Handbook of mathematical functions (University Press, Cambridge, 2010), [available online at http://dlmf.nist.gov/].
- [55] J. Woods Halley, *Statistical Mechanics: From first principles to macroscopic phenomena* (University Press, Cambridge, 2007).
- [56] Lord Rayleigh, Phil. Mag. **49** (1900) 539–540.
- [57] M. Planck, Ann. Phys. 4 (1901) 553–563.
- [58] D. Fixsen et al., Astrophys. J. 473 (1996) 576–587 [astro-ph/9605054].
- [59] A. Einstein, Ann. Phys. **22** (1907) 180–190.
- [60] A. Einstein, Ann. Phys. **22** (1907) 800.
- [61] P. Debye, Ann. Phys. **39** (1912) 789–839.
- [62] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, Quantenmechanik, Band 2, 3. Aufl. (de Gruyter, Berlin, 2008).
- [63] R. P. Feynman, R. B. Leighton, M. Sands, Feynman-Vorlesungen über Physik. Band 3: Quantenmechanik, 5. Aufl. (Oldenbourg Wissenschaftsverlag, München, 2007).
- [64] T. Fließbach, Lehrbuch zur theoretischen Physik III. Quantenmechanik, 5. Aufl. (Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 2008).
- [65] L. Landau, E. Lifschitz, Lehrbuch der theoretischen Physik. Band III: Quantenmechanik, 9. Aufl. (Harri Deutsch, Frankfurt am Main, 1986).
- [66] W. Nolting, Grundkurs Theoretische Physik, Band 5/2: Quantenmechanik Methoden und Anwendungen, 6. Aufl. (Springer, Berlin & Heidelberg, 2006).
- [67] F. Schwabl, Quantenmechanik (QM I), 7. Aufl. (Springer, Berlin & Heidelberg, 2007).
- [68] W. Nolting, Grundkurs Theoretische Physik. Band 2: Analytische Mechanik, 7. Aufl. (Springer, Berlin & Heidelberg, 2006).
- [69] N. G. van Kampen, Stochastic processes in physics in chemistry, 3rd Aufl. (Elsevier, Amsterdam, 2007).