Stoffzusammenfassung/Skript: Statistische Physik

Jan Krieger

http://www.jkrieger.de <jan@jkrieger.de>

23. Juli 2006

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	5
2.	Grundlagen und Definitionen 2.1. Information und Entropie 2.2. Vollständige und Unvollständige Information in der Quantenmechanik 2.3. Der Dichteoperator 2.3.1. Reiner Fall 2.3.2. Gemischter Fall 2.3.3. Bedeutung der Matrixelemente des Dichteoperators 2.3.4. Zusammenfassung 2.4. Korrespondenzprinzip 2.5. Identische Teilchen 2.5.1. Grundlagen, Bosonen, Fermionen 2.5.2. Fock-Zustände	6 7 8 9 10 10 11 11 12 14
3.	Mathematische Formel- und Definitionssammlung	16
	3.1. Stirling'sche Formel:	16 16 17 17 18 19
I.	Thermodynamik	21
4.	Definitionen	22
5.	Die Hauptsätze der Termodynamik 5.1. Nullter Hauptsatz 5.2. Erster Hauptsatz 5.3. Zweiter Hauptsatz 5.4. Carnot-Maschine und Entropie 5.4.1. Definition des Carnot-Prozesses	25 25 26 27 27 27
	5.4.2. Eigenschaften der Carnot-Maschine 5.4.3. Entropie als Zustandsgröße 5.4.4. Thermodynamische Temperatur 5.4.5. Beispiel: Reversibel – Irreversibel 5.4.6. Euler-Gleichung und Gibbs-Duhem-Relation 5.5. Dritter Hauptsatz 5.6. Beispiel: Das ideale Gas	29 32 33 34 35 36 37
6.	5.4.2. Eigenschaften der Carnot-Maschine 5.4.3. Entropie als Zustandsgröße 5.4.4. Thermodynamische Temperatur 5.4.5. Beispiel: Reversibel – Irreversibel 5.4.6. Euler-Gleichung und Gibbs-Duhem-Relation 5.5. Dritter Hauptsatz 5.6. Beispiel: Das ideale Gas	29 32 33 34 35 36 37 41

	 6.4. Gibbs'sche/Freie Enthalpie G(T, p, N) 6.5. Gleichgewichtsbedingungen 6.5.1. Isoliertes System 6.5.2. Geschlossenes System im Wärmebad, ohne Arbeitsaustausch 6.5.3. Geschlossenes System im Wärmebad bei konstantem Druck 	42 43 43 43 44
7.	Phasenübergänge 7.1. Gibbs'sche Phasenregel 7.2. Dampfdruck-Kurve (Clausius-Clapeyron-Gleichung) 7.3. Klassifizierung	45 46 46
II.	Klassische Statistische Physik	47
8.	Grundlagen und Definitionen 8.1. Beschreibung von Problemen in der statistischen Mechanik 8.2. Zeit- und Scharmittel 8.3. Liouville-Gleichung 8.4. Thermodynamischer Grenzfall	48 48 49 50
9.	Mikrokanonisches Ensemble 9.1. Definition 9.2. Entropie 9.3. Temperatur und Thermisches Gleichgewicht 9.4. Chemisches Potential 9.5. Druck 9.6. Erster Hauptsatz 9.7. Der Weg ins Gleichgewicht 9.8. Beispiel: Ideales Gas 9.9. Äquipartitionstheorem 10.1. Definition 10.2. Thermodynamische Größen im kanonischen Ensemble 10.3. Beispiel: Ideales Gas	51 53 57 57 58 59 59 60 64 65 65 67 69
	10.4. Beispiel: Maxwell-Verteilung	70 71 72 75 76
11.0	Großkanonisches Ensemble 11.1. Definition	78 78 79 81 81
Ш.	Quantenstatistik	82
12.	Ensemble der Quantenstatistik 12.1. Definition 12.2. Beispiel: Spins im Magnetfeld 12.2.1. Behandlung im mikrokanonischen Ensemble 12.3. Beispiel: System von harmonischen Oszillatoren	83 83 85 85 86

12.3.1. Behandlung im mikrokanonischen Ensemble	86
12.4. Beispiel: Ideales Gas	87
12.5. Beispiel: Gitterschwingungen im Festkörper	88
12.5.1. Einstein-Näherung	88

13. Quantengase

13.1. Zustandssumme und thermodynamische Eigenschaften	91
13.2. Bose-Einstein- und Fermi-Dirac-Verteilung	94
13.3. Das ideale Fermi-Gas	97
13.3.1. Zustandsgleichung	97
13.3.2. Klassischer Grenzfall $z \ll 1$	98
13.3.3. Entartetes Fermi-Gas ($z \gg 1$)	99
13.4. Das ideale Bose-Gas	104
13.4.1. Bose-Einstein-Funktionen	105
13.4.2. Klassischer Grenzfall $z \ll 1$	105
13.4.3. Bose-Einstein-Kondensation ($z = n\lambda^3 \lessapprox 1$)	106
13.4.4. Photonengas	109

IV. Anhang

112

91

113

B. Weblinks 114 B.1. Grundlagen 114

Literaturverzeichnis

115

1. Einleitung

Als Vorbereitung auf die Diplom-Prüfung in theoretischer Physik habe ich begonnen eine Stoffzusammenfassung zur statistischen Physik zu schreiben. Dazu arbeite ich diverse Bücher durch und versuche deren Inhalt (zusammen mit mir interessant erscheinenden Beispielen) hier zusammenzufassen. Das Skript ist also eine Lerngrundlage für mich, aber ich hoffe es hilft auch anderen, entweder als Stoffzusammenfassung/Formelsammlung, oder sogar zur Vorbereitung auf das Diplom.

Da ich die Vorlesung über statistische Mechanik (aus zeitlichen Gründen und wegen des Dozenten) nicht, oder zumindest nicht lange besucht habe, orientiert sich diese Zusammenfassung im wesentlichen an dem, was mich persönlich interessiert, bzw. was mir prüfungsrelevant erschien. Als Lehrbücher habe ich vornehmlich [Nolting 2005a] und [Schwabl 2006] verwendet.

2. Grundlagen und Definitionen

2.1. Information und Entropie

Der folgende Abschnitt beschreibt Elemente der Informationstheorie und führt dort den Begriff der Entropie ein. Er orientiert sich im Wesentlichen an Kapitel 3 aus [Haken 1983].

Man betrachtet hier die Übertragung von Information von einem Sender zum Empfänger. Eine Nachricht kann dabei eine von R möglichen Realisierungen annehmen. So wäre etwa beim Versenden eines Bits R = 2 und beim Versenden eines Buchstabens R = 26.

Man definiert nun eine Größe I, die die Information wiedergeben soll, die in einer Nachricht steckt. Vor dem Empfang einer Nachricht haben wir natürlich keine Information, also auch maximale Ungewissheit, was durch $I_0 = 0$ ausgedrückt werden soll. Nach dem Empfang eines Zeichens wird nun $I_1 \ge 0$ sein, da wir Information hinzugewonnen haben. Dieses Maß I muss natürlich auch von der Anzahl der möglichen Nachrichten R abhängen. Im Falle R = 1 muss sicher mit dem Empfang der einen möglichen Nachricht gerechnet werden, man Gewinn also keine Information hinzu. Mit steigendem R wird die Ungewissheit über das ankommende Zeichen vor dessen Empfang immer größer, sodass auch die erhaltene Information steigen sollte.

Um zu sehen, wie die Beziehung zwischen I und R aussehen muss, kann man noch folgende fordern: Werden zwei Nachrichten aus zwei unabhängigen Mengen der Mächtigkeit R_1 und R_2 empfangen, so soll insgesamt gelten:

$$R = R_1 \cdot R_2 \quad \Rightarrow \quad I(R_1 \cdot R_2) = I(R_1) + I(R_2).$$
 (2.1.1)

Die Information aus zwei unabhängigen Experimenten oder Übertragungen soll also additiv sein. Es lässt sich nun zeigen, dass die einzige Beziehung, die diese Bedingung erfüllt die folgende ist:

$$I(R) = K \cdot \log R, \quad K = \text{const}$$
(2.1.2)

Es stellt sich nun die Frage, welche Bedeutung man der Information beimessen soll, die durch (2.1.2) definiert wird und wie man K festlegt. Dazu betrachtet man das Versenden von Nachrichten über einem Binäralphabet $\{0,1\}$. Für ein Wort der Länge n gibt es dann also 2^n Möglichkeiten. Es scheint also sinnvoll die Anzahl n der Bits des Wortes als Information zu definierten. Damit ergibt sich dann:

$$I_{\text{binär}}(R) = \log_2 R.$$

Die Information I wird also direkt in Bit berechnet.

Man kann die Anzahl der möglichen Zustände R auch auf einfache Weise mit einer Wahrscheinlichkeit in Beziehung setzen: Angenommen man empfängt jedes der R Zeichen mit gleicher Wahrscheinlichkeit, so gilt für diese Wahrscheinlichkeit $p = \frac{1}{R}$. Damit erhält man aus (2.1.2):

$$I(R) = -K \cdot \log p, \quad K = \text{const}$$
(2.1.3)

Besteht nun eine Nachricht $z_1 z_2 \dots z_m$ aus *m* Zeichen, die jeweils aus *R* möglichen Zeichen ausgewählt werden und deren rel. Häufigkeit $p(z_i)$ ist, so erhält man für den Informationsgehalt dieser Nachricht:

Definition 2.1 (Informationsgehalt einer Nachricht)

$$I = -K \cdot \sum_{i=1}^{m} \log p(z_i), \quad K = const$$
(2.1.4)

Dies entspricht gerade dem Empfang von m unabhängigen Zeichen aus einem Alphabet der Größe R, also der Additivität der Information (siehe (2.1.1)).

Als nächstes interessiert die Information, die pro Zeichen übertragen wird. Ist eine Nachricht also N Zeichen lang und enthält die Information I, so fragt man nach $s = \frac{I}{N}$. Dazu betrachtet man eine Botschaft aus N Zeichen, von denen jeweils N_{α} das Symbol $\alpha = 1, ..., m$ aus dem Alphabet mit m Zeichen sind. D.h. die Wahrscheinlichkeit das Symbol α in der Nachricht zu finden ist gerade $p_{\alpha} = \frac{N_{\alpha}}{N}$. Aus der Kombinatorik kann man ableiten, dass es

$$R = \frac{N!}{N_1! \cdot N_2! \cdot \ldots \cdot N_m!}$$

Möglichkeiten gibt eine solche Nachricht zusammenzusetzen. Als erstes berechnet man also die Information, die in dieser Nachricht steckt:

$$I = K \ln R = K \cdot (\ln N! - \ln N_1! - \dots - \ln N_m!)$$

Mit der Stirling'schen Formel $\ln Q! = Q \cdot (\ln Q - 1)$ erhält man daraus für größere Nachrichten (min N > 100):

$$s = \frac{I}{N} \approx K \cdot \left(\frac{N}{N}(\ln N - 1) - \frac{N_1}{N}(\ln N_1 - 1) - \dots - \frac{N_m}{N}(\ln N_m - 1)\right) = \\ = -K \cdot \left(\frac{N_1}{N}\ln N_1 - \frac{N_1}{N}\ln N + \dots + \frac{N_m}{N}\ln N_m - \frac{N_m}{N}\ln N\right) \approx -K \cdot \left(\frac{N_1}{N}\ln \frac{N_1}{N} + \dots + \frac{N_m}{N}\ln \frac{N_m}{N}\right)$$

Für die letzte Umformung benutzt man $\log \frac{u}{v} = \log u - \log v$ und teilt den einen $\ln N$ auf in $\left(\frac{N_1}{N} + ... + \frac{N_m}{N}\right) \ln N$, was aufgrund $N_1 + ... + N_m = N$ möglich ist. Man kann dann als Endformel der *Informations-Entropie* ableiten:

Definition 2.2 (Shannon'sche Informationsentropie)

$$s = -K \cdot \sum_{i=1}^{m} p_i \ln p_i \tag{2.1.5}$$

Hierbei ist wichtig zu bemerken, dass die Summation über die Buchstaben des Alphabetes erfolgt und nicht über die Buchstaben der Nachricht. Die Wahrscheinlichkeiten p_i sind (wie oben erwähnt) die relativen Häufigkeiten des *i*-ten Buchstaben des Alphabets in der Nachricht.

2.2. Vollständige und Unvollständige Information in der Quantenmechanik

In der "normalen" Quantenmechanik betrachtet man Zustände, die vollständig definiert sind. Ein quantenmachnischer Zustand ist genau dann *vollständig* bekannt, wenn man einen vollständigen Satz kommutierender Operatoren gemessen hat. Ihre Eigenwerte geben dann eindeutig den Zustand an, in dem sich das System befindet. So kann man etwa den Polarisationszustand ($|+\rangle$ oder $|-\rangle$) eines Lichtstrahles mit einen Polarisator exakt bestimmen. Der Polarisationszustand des Strahles ergibt sich dann als Linearkombination der Basiszustände:

$$|\psi\rangle = c_1|+\rangle + c_2|-\rangle, \quad c_1, c_2 \in \mathbb{C}$$

In der statistischen Physik betrachtet man Systeme, über die nur *unvollständige Information* bekannt ist. So etwa ein Lichtstrahl, der aus einer natürlichen Lichtquelle stammt. In einem solchen hat jedes Photon eine definierte Polarisation, dem gesamten Strahl kann aber keine solche Polarisation zugeschrieben werden. Die folgende Abb. 2.1 zeigt den Unterschied.



Abb. 2.1.: Polarisation von Laserlicht und Licht einer natürlichen Quelle (Kerze, Lampe etz.)

Im Falle der unvollständigen Information kann man nur noch angeben, welcher Anteil der Photonen p_1 im Polarisationszustand $|\psi_1\rangle$, welcher Anteil p_2 in $|\psi_2\rangle$ usw. ist. Dabei ist jeder $|\psi_i\rangle$ wieder ein reiner Zustand nach obigem Beispiel. Für die Wahrscheinlichkeiten p_1 gilt natürlich die Normierungsbedingung

$$\sum_{i} p_i = 1.$$

Diese Wahrscheinlichkeiten dürfen auch nicht mit den intrinsischen Wahrscheinlichkeiten beim Messprozess in der Quantenmechanik verwechselt werden. In der Darstellung $|\psi\rangle = c_1|b_1\rangle + c_2|b_2\rangle + ...$ sagt man oft, das System hat eine Wahrscheinlichkeit $|c_i|^2$, sich im Zustand $|b_i\rangle$ zu befinden. Dies betrifft aber nicht die Unsicherheit im Anfangszustand $|\psi\rangle$, der ja eindeutig definiert ist, sondern eine Unsicherheit des Messprozesses beim Messen des Zustandes $|b_i\rangle$. Dieser Messprozess liefert mit der Wahrscheinlichkeit $|c_i|^2$ den Eigenwert b_i , wenn der Zustand vorher $|\psi\rangle$ war. Man kann einen gemischten Zustand ausdrücklich <u>nicht</u> als Linearkombination von reinen (Basis-)Zuständen schreiben. Diese bisherigen Erkenntnisse kann man so zusammenfassen:

Definition 2.3 (reine und gemischte Zustände)

• Ein **reiner Zustand** wird durch die Messung eines vollständigen Satzes kommutierender Operatoren bestimmt. Er kann als Linearkombination der Basiszustände dieser Operatoren dargestellt werden:

$$|\psi\rangle = \sum_{i} c_i |b_i\rangle, \quad c_i \in \mathbb{C}.$$

• Ein gemischter Zustand stellt ein statistisches Gemisch von reinen Zuständen dar. Das System befindet sich mit der Wahrscheinlichkeit p_i im reinen Zustand $|\psi_i\rangle$. Für die Wahrscheinlichkeiten p_i gilt:

$$p_i \in [0,1], \quad \sum_i p_i = 1$$

Ein solcher Zustand kann nicht mehr als Linearkombination von reinen Zuständen dargestellt werden.

2.3. Der Dichteoperator

Dieser Abschnitt soll gemischte quantenmechanische Zustände beschreiben und den Dichteoperator mit seinen Eigenschaften einführen. Danach wird die von-Neumann-Gleichung behandelt, die die zeitliche Propagation des Dichteoperators beschreibt. Die Darstellung in diesem Abschnitt bezieht sich auf [Cohen-Tannoudji u.a. 1999] ab Seite 277.

2.3.1. Reiner Fall

Im reinen Fall wird ein Zustand durch eine Linearkombination

$$|\psi\rangle = \sum_{i} c_{i} |b_{i}\rangle \tag{2.3.1}$$

beschrieben. Die Basisvektoren $|b_i\rangle$ seien hier normiert ($\langle b_i | b_i \rangle = 1$). Für die Konstanten c_i gilt die Normierungsbedingung

$$\sum_{i} |c_i|^2 = 1. \tag{2.3.2}$$

Für den Erwartungswert $\langle A \rangle$ einer Observablen erhält man dann:

$$\langle A \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \sum_{i,j} c_i^* \cdot c_j \cdot \langle b_i | \hat{A} | b_j \rangle = \sum_{i,j} c_i^* \cdot c_j \cdot A_{ij}, \qquad (2.3.3)$$

wobei $A_{ij} = \langle b_i | \hat{A} | b_j \rangle$ die Matrixelemente des Operators \hat{A} in der $\{ | b_i \rangle \}$ -Basis sind. Die Struktur dieses Mittelwertes legt die Einführung eines *Dichteoperators*

$$\hat{\rho} = |\psi\rangle\langle\psi| \tag{2.3.4}$$

nahe. Dieser ist äquivalent zum Projektor auf den Zustandsvektor $|\psi\rangle$. Für seine Matrixelemente gilt:

$$\langle b_i | \hat{\rho} | b_j \rangle = \langle b_i | \psi \rangle \langle \psi | b_j \rangle = c_i \cdot c_j^*$$
(2.3.5)

Nun kann man mit Hilfe dieses Operators den Erwartungswert $\langle \hat{A} \rangle$ einer Observablen \hat{A} berechnen:

$$\langle \hat{A} \rangle \underset{(2.3.3)}{=} \sum_{i,j} c_i \cdot c_j^* \cdot \langle b_i | \hat{A} | b_j \rangle \underset{(2.3.5)}{=} \sum_{i,j} \langle b_j | \hat{\rho} | b_i \rangle \langle b_i | \hat{A} | b_j \rangle = \sum_j \langle b_j | \hat{\rho} \hat{A} | b_j \rangle = \operatorname{Spur}\{\hat{\rho} \hat{A}\}$$
(2.3.6)

Somit genügt die Angabe von $\hat{\rho}$ um den quantenmechanischen Zustand vollständig zu beschreiben. Der statistische Operator kann auch zeitabhängig sein ($\hat{\rho}_t$). Seine zeitliche Entwicklung kann man dann aus der zeitabhängigen Schrödingergleichung des Systems ableiten. Die letztere, sowie ihre Adjungierte lauten:

$$i\hbar \frac{d}{dt}|\psi_t\rangle = \hat{\mathbf{H}}_t|\psi_t\rangle, \quad -i\hbar \frac{d}{dt}\langle\psi_t| = \langle\psi_t|\hat{\mathbf{H}}_t.$$
 (2.3.7)

Man erhält dann für die zeitliche Ableitung des Dichteoperators:

$$\frac{d}{dt}\hat{\rho}_{t} = \left(\frac{d}{dt}|\psi_{t}\rangle\right)\langle\psi_{t}| + |\psi_{t}\rangle\left(\frac{d}{dt}\langle\psi_{t}|\right) = \\
= \\
\underset{(2.3.7)}{=} \frac{1}{i\hbar}\hat{H}_{t}|\psi_{t}\rangle\langle\psi_{t}| + \frac{1}{-i\hbar}|\psi_{t}\rangle\langle\psi_{t}|\hat{H}_{t} = \frac{1}{i\hbar}[\hat{H}_{t},\hat{\rho}_{t}]$$
(2.3.8)

Abschließend erhält man noch zwei Eigenschaften des Dichteoperators: Zum einen eine Normierungsbedingung:

Spur{
$$\hat{\rho}$$
} = $\sum_{i} \langle b_i | \hat{\rho} | b_i \rangle = \sum_{i} c_i \cdot c_i^* = \sum_{i} |c_i|^2 = 1.$ (2.3.9)

Die andere Eigenschaft betrifft die Wahrscheinlichkeit $\mathbb{P}(a_i)$ bei der Messung am durch $\hat{\rho}$ beschriebenen Zustand den Eigenwert a_i zum Eigenvektor $|a_i\rangle$ zu erhalten. Diese ist ja gerade $|\langle a_i|\psi\rangle|^2$. Damit erhält man:

$$\mathbb{P}(a_i) = |\langle a_i | \psi \rangle|^2 = \langle a_i | \psi \rangle^* \cdot \langle a_i | \psi \rangle = \langle \psi | a_i \rangle \langle a_i | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{P}_i | \psi \rangle = \operatorname{Spur}\{\hat{P}_i \hat{\rho}\}.$$
(2.3.10)

Dabei ist $\hat{P}_i = |a_i\rangle\langle a_i|$ der Projektor auf den Zustand $|a_i\rangle$. Den letzten Schritt von (2.3.10) kann man einsehen, wenn man die Zerlegung von $|\psi\rangle$ nach (2.3.1) in seine Basiszustände beachtet.

2.3.2. Gemischter Fall

Nun wird wieder der Fall betrachtet, dass ein Zustandsgemisch auftritt, in dem der Zustand $|\psi_i\rangle$ mit der Wahrscheinlichkeit p_i auftritt. Für das Gemisch gelten die Bedingungen aus Definition 2.3, insbesondere die Normierung der p_i . Die einzelnen Zustände $|\psi_i\rangle$ seien auch durch die Dichteoperatoren $\hat{\rho}_i$ beschrieben. Um nun den Erwartungswert einer beliebigen Observable $\langle \hat{A} \rangle$ zu berechnen muss man (2.3.6) etwas erweitern:

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_{j} p_{j} \cdot \operatorname{Spur}\{\hat{\rho}_{j}\hat{A}\}$$
(2.3.11)

Es wird also das gewichtete Mittel über alle möglichen Erwartungswerte der reinen Zustände gebildet. Dies legt folgende Definition des Dichteoperators für den gemischten Zustand nahe:

$$\hat{\rho} = \sum_{j} p_j \hat{\rho}_j = \sum_{j} |\psi_j\rangle p_j \langle \psi_j|.$$
(2.3.12)

Da die Spurbildung eine lineare Operation ist, kann man aus den vorherigen Erkenntnissen folgende Eigenschaften des Dichteoperator des statistischen Gemisches ableiten:

$$\begin{aligned} \operatorname{Spur}\{\hat{\rho}\} &= 1\\ \langle \hat{A} \rangle &= \operatorname{Spur}\{\hat{\rho}\hat{A}\}\\ i\hbar \frac{d}{dt} \hat{\rho}_{\mathrm{t}} &= [\hat{H}_t, \hat{\rho}_t] \end{aligned}$$

Die letzte Gleichung heißt *von-Neumann-Gleichung*. Außerdem ist $\hat{\rho}$ im reinen und im gemischten Fall ein hermite'scher Operator, also

$$\hat{\rho}^{\dagger} = \hat{\rho}$$

und positiv semi-definit:

$$\langle a|\hat{\rho}|a\rangle \ge 0.$$

2.3.3. Bedeutung der Matrixelemente des Dichteoperators

Die Diagonalelemente des Dichteoperators ρ sind in der Basis { $|a_n\rangle$ }:

$$\rho_{nn} = \sum_{i} p_i [\hat{\rho}_i]_{nn} = \sum_{i} p_i \left| c_n^{(i)} \right|^2.$$

Damit geben sie die Wahrscheinlichkeit an, mit der sich bei einer Messung am System der Zustand $|a_n\rangle$ ergibt, also der Eigenwert a_n gemessen wird. Man nennt die Diagonalelemente deswegen auch *Besetzung des Zustandes* $|a_n\rangle$. Die Wahrscheinlichkeit a_i zu messen für einen reinen Zustand $|\psi^{(k)}\rangle = \sum c_i^{(k)} |a_i^{(k)}\rangle$ ist gerade $|c_i^{(k)}|^2$, sodass obiger Ausdruck gerade den Mittelwert über alle Zustände *i* enthält, die im statistischen Gemisch enthalten sind.

Für die Off-Diagonal-Elemente erhält man:

$$\rho_{np} = \sum_i p_i [\hat{\rho}_i]_{np} = \sum_i p_i c_n^{(i)} c_p^{(i)*}.$$

Ist ein solches $\rho_{np} = 0$, so bedeutet dies dass die Interferenzeffekte zwischen den Zuständen $|a_n\rangle$ und $|a_p\rangle$ im Mittel verschwinden. Ist $\rho_{np} > 0$, so besteht eine gewisse kohärenz zwischen den Zuständen $|a_n\rangle$ und $|a_p\rangle$. Man nennt diese Elemente deswegen auch *Kohärenzen*.

2.3.4. Zusammenfassung

Die Erkenntnisse des letzten Abschnittes kann man so zusammenfassen:

Definition 2.4 (Dichteoperator) Ein gemischter Zustand lässt sich nicht mehr als Linearkombination von Basisvektoren des Hilbertraumes darstellen. Man kann aber einen Dichteoperator $\hat{\rho}$ dafür finden. Treten die Zustände $|\psi_i\rangle$ mit der Wahrscheinlichkeit p_i im Gemisch auf, so gilt:

$$\hat{\rho} = \sum_{j} |\psi_{j}\rangle p_{j} \langle \psi_{j}|, \qquad \sum_{i} p_{i} = 1.$$

Dieser Dichteoperator hat folgende Eigenschaften:

1. hermite'sch:

2. positiv-semidefinit:

3. Normierung:

 $\operatorname{Spur}\{\rho\} = 1$

 $\hat{\rho}^{\dagger} = \hat{\rho}$

 $\langle a|\hat{\rho}|a\rangle \ge 0$

4. Erwartungswert einer Observablen:

 $\langle \hat{A} \rangle = \operatorname{Spur}\{\hat{\rho}\hat{A}\}$

5. Zeit-Entwicklung/von-Neumann-Gleichung:

$$i\hbar\frac{d}{dt}\hat{\rho_{\rm t}}=[\hat{H}_t,\hat{\rho_t}]$$

Für einen reinen Zustand ist der Dichteoperator einfach der Projektor auf den Zustand, es gilt also:

$$\hat{\rho} = |\psi_j\rangle\langle\psi_j|, \quad \hat{\rho}^2 = \hat{\rho}, \quad \text{Spur}\{\hat{\rho}^2\} = 1$$

2.4. Korrespondenzprinzip

Die Beziehung zwischen klassischen und quantenmechanischen Größen ergibt sich über:

Satz 2.1 (Korrespondenzprinzip)			
Phasenraumfunktion $F(ec{q},ec{p})$	\leftrightarrow	Observable (Operator) $\hat{\mathrm{F}}$	
Dichteverteilcungsfunktion $ ho(ec{q},ec{p})$	\leftrightarrow	Statistischer Operator $\hat{\rho}$	
Poisson-Klammer $\{F,G\} = \sum_{i} \left(\frac{\partial F}{\partial q_{i}} \frac{\partial G}{\partial p_{i}} - \frac{\partial G}{\partial q_{i}} \frac{\partial F}{\partial p_{i}} \right)$	\leftrightarrow	Kommutator $\frac{i}{\hbar}[\hat{F},\hat{G}] = \frac{i}{\hbar}(\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F})$	
Phasenraumintegration $\frac{1}{h^{3N}N!} \int \int \dots d^{3N}q \ d^{3N}p$	\leftrightarrow	Spurbildung Spur()	
stationäres Ensemble			
$\{\rho,H\}=0$		$[\hat{ ho},\hat{H}]=0$	

2.5. Identische Teilchen

2.5.1. Grundlagen, Bosonen, Fermionen

Oft hat man es mit Systemen von mehreren Teilchen zu tun. Man nimmt für den folgenden Abschnitt an, dass das Einteilchen-Problem gelöst ist:

$$\hat{H}_{1}^{(i)}|\varphi_{\alpha_{i}}^{(i)}\rangle = \epsilon_{\alpha_{i}} \cdot |\varphi_{\alpha_{i}}^{(i)}\rangle$$
(2.5.1)

Dabei ist $\hat{H}_1^{(i)}$ der Hamilton-Operator für das Einteilchenproblem des *i*-ten Teilchens, α_i ein vollständiger Satz von Quantenzahlen, die den Zustand $|\varphi_{\alpha_i}^{(i)}\rangle$ beschreiben und ϵ_{α_i} der Energieeigenwert des Zustandes. Der obere Index ⁽ⁱ⁾ gibt dabei die Nummer des Teilchens an. der untere Index α_i ist der Zustand des Teilchens (hier können z.B. die Eigenwerte eines vSkO stehen):

$$|\varphi_{\rm Zustand}^{Teilchen-Nr.}\rangle$$

Definition 2.5 (identische Teilchen und Ununterscheidbarkeit) Man nennt zwei (oder mehr) Teilchen identisch, wenn sie in allen ihren Eigenschaften (Masse, Ladung, Spin ...), also in allen ihren Quantenzahlen α_i übereinstimmen. In der Quantenmechanik sind Teilchen zusätzlich **ununterscheidbar**, d.h. eine Nummerierung der identischen Teilchen eines Systems macht keinen Sinn. Dieses impliziert, dass man etwa nach einem Stoß zwischen zwei Teilchen keine Kenntnis davon hat, welches der stoßenden Teilchen, wie die Stoßregion verlässt. Die beiden folgenden Möglichkeiten sind also gleich wahrscheinlich und prinzipiell nicht zu unterscheiden:



Auch auf ununterscheidbaren Teilchen macht es für das praktische Rechnen Sinn eine Nummerierung einzuführen, um z.B. Summationsindizes zu unterscheiden etz. Den Zustand eines Systems von N nummerierten Teilchen kann man als direktes Produkt der Einzelzustände nach (2.5.1) schreiben:

$$|\varphi_N\rangle \equiv |\varphi_{\alpha_1}\varphi_{\alpha_2}...\varphi_{\alpha_N}\rangle \equiv |\varphi_{\alpha_1}^{(1)}\rangle|\varphi_{\alpha_2}^{(2)}\rangle...|\varphi_{\alpha_N}^{(N)}\rangle$$
(2.5.2)

Nun muss man garantieren, dass diese Nummerierung keinen Einfluss auf die physikalischen Ergebnisse (Messung von Observablen) hat, da die Teilchen ja sonst wieder unterscheidbar wären. Also darf die Wellenfunktion beim Austausch zweier Teilchen höchstens ihr Vorzeichen ändern:

$$|...\varphi_{\alpha_{i}}\varphi_{\alpha_{j}}...\rangle = \pm \underbrace{|...\varphi_{\alpha_{j}}\varphi_{\alpha_{i}}...\rangle}_{=\hat{\mathcal{P}}_{ij}|...\varphi_{\alpha_{i}}\varphi_{\alpha_{j}}...\rangle}$$

Der Austausch zweier Teilchen wird durch den Permutationsoperator $\hat{\mathcal{P}}_{ij}$ bewirkt. Ob hier nun * oder – steht hängt nur von der Art der Teilchen ab. Man kann dies einfach folgendermaßen ausdrücken:

Satz 2.2 (Symmetrieeigenschaften ununterscheidbarer Teilchen) Zustände $|\varphi_{\alpha_i}^{(j)}\rangle$ identischer Teilchen müssen unter Permutationen der Position der Teilchen in der Darstellung (2.5.2) gleiche physikalische Ergebnisse liefern. Darum dürfen sich zwei Zustände, die sich nur durch eine Permutation unterscheiden, höchstens in ihrem Vorzeichen unterscheiden. Mit dem Permutationsoperator $\hat{\mathcal{P}}$ ergibt sich dann:

$$|\varphi_N^{(\pm)}\rangle = \frac{1}{N!} \sum_{\mathcal{P}} (\pm 1)^p \hat{\mathcal{P}} \left(|\varphi_{\alpha_1}^{(1)}\rangle |\varphi_{\alpha_2}^{(2)}\rangle \dots |\varphi_{\alpha_N}^{(N)}\rangle \right)$$
(2.5.3)

Der Faktor 1/N! bewirkt eine Normierung des neuen Zustandes. Die Summation erfolgt über alle N! möglichen Permutationen der Zustände $\alpha_1...\alpha_N$. p ist die Anzahl der Permutationen aus der Grundreihenfolge. Der so entstehende Zustand $|\varphi_N^{(\pm)}\rangle$ ist ein vollständig symmetrischer bzw. antisymmetrischer Zustands. Ein solcher Zustand ist Eigenzustand zu jedem Permutationsoperator $\hat{\mathcal{P}}$ und hat entweder Eigenwert 1 oder -1.

Die Zustände eines gegebenen Systems sind entweder sämtlich symmetrisch ($|\varphi_N^{(+)}\rangle$) oder antisymmetrisch ($|\varphi_N^{(-)}\rangle$) unter $\hat{\mathcal{P}}$. Dieser Symmetriecharakter ist zeitlich unveränderlich und nicht änderbar, also eine feste Teilcheneigenschaft. Sie gehören damit zwei unterschiedliche Hilbert-Räumen $\mathcal{H}_+, \mathcal{H}_-$ an.

Dieser Satz impliziert eine grundlegende Unterscheidung in zwei Teilchen-Kategorien:

Definition 2.6 (Bosonen) Der Raum \mathcal{H}_+ ist der Raum der symmetrischen Vielteilchen-Zustände $|\varphi_N^{(+)}\rangle$. Das sind identische Teilchen mit ganzzahligem Spin (S = 0, 1, 2, ...), die **Bosonen** genannt werden. Beispiele sind etwa Photonen, Phononen, α -Teilchen ...

Alle Bosonzustände sind symmetrisch unter beliebigen Permutationen \mathcal{P} :

$$\forall \mathcal{P}: \quad \hat{\mathcal{P}} | \varphi_N^{(+)} \rangle = | \varphi_N^{(+)} \rangle$$

Definition 2.7 (Fermionen) Der Raum \mathcal{H}_{-} ist der Raum der antisymmetrischen Vielteilchen-Zustände $|\varphi_N^{(-)}\rangle$. Das sind identische Teilchen mit halbzahligem Spin $(S = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, ...)$, die **Fermionen** genannt werden. Beispiele sind etwa Elektronen, Protonen, Neutronen ...

Die Fermionzustände verhalten sich unter beliebigen Permutationen \mathcal{P} :

$$\forall \mathcal{P}: \quad \hat{\mathcal{P}} | \varphi_N^{(-)} \rangle = (\pm 1) | \varphi_N^{(-)} \rangle$$

Wobei +1 für gerade und -1 für ungerade Permutationen gilt.

Das Auftreten der --Zeichen in (2.5.3) für Fermionen ist analog demjenigen bei einer Determinante. Darum lassen sich die möglichen N-Teilchen-Fermionen-Zustände als sog. Slater-Determinante schreiben:

Satz 2.3 (Slater-Determinante und Pauli-Prinzip) Die Zustände $|\varphi_N^{(-)}\rangle$ eines Systems aus N ununterscheidbaren Fermionen lassen sich folgendermaßen formulieren:

$$|\varphi_{N}^{(-)}\rangle = \frac{1}{N!} \begin{vmatrix} |\varphi_{\alpha_{1}}^{(1)}\rangle & |\varphi_{\alpha_{1}}^{(2)}\rangle & \cdots & |\varphi_{\alpha_{1}}^{(N)}\rangle \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ |\varphi_{\alpha_{N}}^{(1)}\rangle & |\varphi_{\alpha_{N}}^{(2)}\rangle & \cdots & |\varphi_{\alpha_{N}}^{(N)}\rangle \end{vmatrix}$$
(2.5.4)

In der i-ten Spalte stehen alle möglichen Einteilchenwellenfunktionen des i-ten Teilchens. Dabei ist die Reihenfolge der Wellenfunktionen in jeder Spalte gleich. Vertauscht man zwei Teilchen, so entspricht das dem Tausch zweier Spalten und führt zu einem Vorzeichen -1 vor der Determinante.

Betrachtet man nun nur zwei Teilchen und können diese Teilchen nur einen Quantenzustand α haben, so sind alle Einträge der 2 × 2-Determinante gleich und sie wird 0. Dies führt zu folgender Aussage (**Pauli-Prinzip**):

Zwei identische Fermionen können nie in allen Quantenzahlen übereinstimmen.

Das Pauli-Prinzip gilt natürlich nur, wenn die Teilchen räumlich benachbart sind. Befinden sich z.B. zwei Elektronen an räumlich getrennten Orten, so sind sie natürlich unterscheidbar. Unterscheidbare Teilchen müssen also unter anderem überlappende Wellenfunktionen im Ortsraum haben.

Um nun einen total symmetrischen/antisymmetrischen N-Teilchenzustand zu konstruieren, legt man zunächst die N Quantenzustände $\alpha_1, ..., \alpha_N$ fest, in denen sich die Teilchen befinden können. Danach summiert man gemäß (2.5.3) über alle möglichen Permutationen dieser Zustände.

Beispiel: zwei Elektronen mit möglichen Energien ϵ_1, ϵ_2 (z.B. zwei Energieniveaus im Atom). Man kann dann die folgenden möglichen Zustände konstruieren:

- (1) $|\epsilon_1\epsilon_2\rangle$: Elektron 1 im unteren Energiezustand, Elektron 2 im oberen Zustand
- (2) $|\epsilon_2\epsilon_1\rangle$: Elektron 2 im unteren Energiezustand, Elektron 1 im oberen Zustand
- (3) $|\epsilon_1 \epsilon_1\rangle$: beide Elektron im unteren Energiezustand
- (4) $|\epsilon_2 \epsilon_2\rangle$: beide Elektron im oberen Energiezustand

Dies entspricht insgesamt 3 unterschiedlichen Quantenzuständen, da die Zustände 1, 2 definitionsgemäß nicht zu unterscheiden sind. Man nennt diesen Zustand dann (12). Er lässt sich mit Hilfe der Slater-Determinante zusammenbauen:

$$|(12)\rangle = \begin{vmatrix} |\epsilon_1^{(1)}\rangle & |\epsilon_1^{(2)}\rangle \\ |\epsilon_2^{(1)}\rangle & |\epsilon_2^{(2)}\rangle \end{vmatrix} = \frac{1}{2} (|\epsilon_1\rangle|\epsilon_2\rangle - |\epsilon_2\rangle|\epsilon_1\rangle)$$

Hier gibt es nur eine mögliche Permutation, sodass gilt:

$$\hat{\mathcal{P}}_{12}|(12)\rangle = \frac{1}{2} (|\epsilon_2\rangle|\epsilon_1\rangle - |\epsilon_1\rangle|\epsilon_2\rangle) = -\frac{1}{2} (|\epsilon_1\rangle|\epsilon_2\rangle - |\epsilon_2\rangle|\epsilon_1\rangle) = -|(12)\rangle$$

Die anderen beiden Zustände müssten sich eigentlich auch mit einer Slater-Determinante konstruieren lassen, da hier aber beide Teilchen im selben Zustand sind, sind alle Einträge gleich:

$$(11)\rangle = \begin{vmatrix} |\epsilon_1^{(1)}\rangle & |\epsilon_1^{(2)}\rangle \\ |\epsilon_1^{(1)}\rangle & |\epsilon_1^{(2)}\rangle \end{vmatrix} = 0$$

Dieser Zustand ist also für Elektronen (Fermionen) nicht erlaubt (Pauli-Prinzip!).

Würde es sich bei den betrachteten Teilchen um Bosonen handeln, so wären auch die Zustände $|11\rangle = |\epsilon_1\rangle|\epsilon_1\rangle$ und $|22\rangle = |\epsilon_2\rangle|\epsilon_2\rangle$ möglich.

Beispiel: Drei ununterscheidbare Teilchen in drei möglichen Energiezuständen $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$. Es gibt dann folgende Möglichkeiten:

	(123)	(113)	(111)	••
	$ \epsilon_1,\epsilon_2,\epsilon_3 angle$	$ \epsilon_1,\epsilon_1,\epsilon_3 angle$	$ \epsilon_1,\epsilon_1,\epsilon_1 angle$	
	$ \epsilon_1,\epsilon_3,\epsilon_2 angle$	$ \epsilon_1,\epsilon_3,\epsilon_1 angle$		
	$ \epsilon_2,\epsilon_1,\epsilon_3 angle$	$ \epsilon_3,\epsilon_1,\epsilon_1 angle$		
	$ \epsilon_2,\epsilon_3,\epsilon_1 angle$			
	$ \epsilon_3,\epsilon_1,\epsilon_2 angle$			
	$ \epsilon_3,\epsilon_2,\epsilon_1 angle$			
Bosonen:	$ \epsilon_1,\epsilon_2,\epsilon_3 angle+ \overline{\epsilon_2,\epsilon_1,\epsilon_3 angle}+\dots$	$ \epsilon_1,\epsilon_1,\epsilon_3 angle+ \overline{\epsilon_1,\epsilon_3,\epsilon_1} angle+$	$ \epsilon_1,\epsilon_1,\epsilon_1 angle$	
Fermionen:	$ \epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3 \rangle - \epsilon_2, \epsilon_1, \epsilon_3 \rangle + \dots$	0	0	

Falls es sich bei den Teilchen um Bosonen handelt, sind alle Zustände möglich. Bei Fermionen ist nur der erste Zustand erlaubt, da sich in allen anderen Zuständen mindestens zwei Teilchen im selben Zustand befinden.

2.5.2. Fock-Zustände

Die Darstellung im Fock-Raum der Mehrteilchenzustände bietet eine übersichtliche und intuitive Darstellung von Mehrteilchen-Problemen. Ein Mehrteilchen-Zustand (2.5.3) ist offensichtlich durch die Angabe der **Besetzungszahlen** $\{n_{\alpha_i}\}$ in diesem Zustand vollkommen definiert. Die Besetzungszahl n_{α_i} gibt dabei an, wie oft das Teilchen mit den Eigenschaften α_i in der Darstellung (2.5.3) vorkommt. Fehlen Ein-teilchen-Zustände $|\varphi_{\alpha_i}^{(j)}\rangle$ vollständig in $|\varphi_N^{(\pm)}\rangle$, so ist deren Besetzungszahl mit 0 anzugeben. So ist auch der nicht-verschwindende Zustand $|0, 0, ..., 0\rangle \neq 0$ (**Vakuum-Zustand**) definiert (diesem wird z.B. beim harmonischen Oszillator eine Grundzustands-Energie zugewiesen). Mit Hilfe von Auf-und Absteigeoperatoren kann man aus ihm die anderen Zustände generieren:

$$|n_{\alpha_i}\rangle = c \cdot (\hat{\mathbf{a}}_{\alpha_i}^{\dagger})^{n_{\alpha_i}}|0\rangle, \quad (\hat{\mathbf{a}}_{\alpha_i})^{n_{\alpha_i}}|n_{\alpha_i}\rangle = c' \cdot |0\rangle, \quad \hat{\mathbf{a}}_{\alpha_i}|0\rangle = 0$$
(2.5.5)

Wie im vorherigen Abschnitt beschrieben wurde, können in einem System von Fermionen keine zwei Teilchen den gleichen Zustand inne haben, sodass die Besetzungszahlen für Fermionen auf $n_{\alpha_i} = 0, 1$ beschränkt sind. Für Bosonen sind die Besetzungszahlen beliebig $n_{\alpha_i} \ge 0$. Man kann dann beliebige Fock-Zustände aus dem Vakuum-Zustand erzeugen:

$$|N; n_{\alpha_1} ... n_{\alpha_N}\rangle^{(\pm)} = \prod_j \frac{(\hat{\mathbf{a}}_{\alpha_j}^{\dagger})}{\sqrt{n_j!}} (\pm 1)^{N_j} |0\rangle$$
(2.5.6)

Dabei steckt die gesamte Symmetrie-Eigenschaft in den folgenden fundamentalen Vertauschungsrelationen:

• für Fermionen:

$$\{\hat{a}_{\alpha_{r}}, \hat{a}_{\alpha_{s}}\} = \{\hat{a}_{\alpha_{r}}^{\dagger}, \hat{a}_{\alpha_{s}}^{\dagger}\} = 0; \qquad \{\hat{a}_{\alpha_{r}}, \hat{a}_{\alpha_{s}}^{\dagger}\} = \delta_{rs}$$
(2.5.7)

• für Bosonen:

$$[\hat{\mathbf{a}}_{\alpha_r}, \hat{\mathbf{a}}_{\alpha_s}] = [\hat{\mathbf{a}}_{\alpha_r}^{\dagger}, \hat{\mathbf{a}}_{\alpha_s}^{\dagger}] = 0; \qquad [\hat{\mathbf{a}}_{\alpha_r}, \hat{\mathbf{a}}_{\alpha_s}^{\dagger}] = \delta_{rs}$$
(2.5.8)

Da z.B. Oszillator-Quanten Bosonen sind werden die Kommutator-Relationen (2.5.8) angewendet. Für Elektronen würden die Antikommutator-Relationen (2.5.7) gelten.

Man definiert nun noch den Besetzungszahl-Operator:

$$\hat{\mathbf{n}}_{\alpha_r} = \hat{\mathbf{a}}_{\alpha_r}^{\dagger} \hat{\mathbf{a}}_{\alpha_r} \quad \text{mit} \quad \hat{\mathbf{n}}_{\alpha_r} | N; \dots n_{\alpha_r} \dots \rangle^{(\pm)} = n_{\alpha_r} | N; \dots n_{\alpha_r} \dots \rangle^{(\pm)}$$
(2.5.9)

und den Teilchenzahl-Operator:

$$\hat{\mathbf{N}} = \sum_{r} \hat{\mathbf{n}}_{\alpha_{r}} = \sum_{r} \hat{\mathbf{a}}_{\alpha_{r}}^{\dagger} \hat{\mathbf{a}}_{\alpha_{r}} \quad \text{mit} \quad \hat{\mathbf{N}}|N; \dots n_{\alpha_{r}} \dots\rangle^{(\pm)} = N|N; \dots n_{\alpha_{r}} \dots\rangle^{(\pm)}$$
(2.5.10)

Dabei ist $N = \sum_{r} n_{\alpha_r}$ die Teilchenzahl des Systems. Dies zeigt auch, dass die Teilchenzahl N nicht unbedingt im Fock-Zustand mit angegeben werden muss, da sie aus den Besetzungszahlen berechenbar ist, sie kann aber manchmal sehr nützlich sein.

3. Mathematische Formel- und Definitionssammlung

In den folgenden Abschnitten werden des öfteren mathematische Tatsachen benutzt, die nicht unbedingt in jeder Formelsammlung stehen. Deswegen sollen sie Hier gesammelt werden.

3.1. Stirling'sche Formel:

$$\ln m! \approx m \cdot (\ln m - 1), \qquad m \in \mathbb{N}, \ m \gg 1$$
(3.1.1)

Eine äquivalente Formulierung ist:

$$m! \approx m^m \cdot e^{-m} \cdot \sqrt{2\pi m}, \qquad m \in \mathbb{N}, \ m \gg 1$$
 (3.1.2)

3.2. Gamma-Funktion

Definition 3.1 (Gamma-Funktion)

$$\Gamma(x) = \int_{0}^{\infty} t^{x-1} e^{-t} dt, \qquad \Gamma : \mathbb{R} \mapsto \mathbb{R}$$
(3.2.1)

Für $n \in \mathbb{N}$ ergibt sich $\Gamma(n) = n!$. Allgemein gilt die Rekursionsformel:

$$\Gamma(x) = x \cdot \Gamma(x-1) \tag{3.2.2}$$

Für ganzzahlige, positive $x \in \mathbb{N}$ *gilt*

$$\Gamma(x) = (x - 1)! \tag{3.2.3}$$

Die Gamma-Funktion stellt also eine Erweiterung der Fakultät auf den reellen Zahlen dar.

Die folgende Abb. 3.1 zeigt den Graphen der Γ -Funktion:



Abb. 3.1.: Die Gamma-Funktion im Reellen

Sat

3.3. Volumen und Oberfläche hochdimensionaler Kugeln:

z 3.1 (Oberfläche der <i>n</i> -dimensiona	alen Einheitskugel)	
	$O_n = \int d\Omega_d = \frac{2 \cdot \pi^{d/2}}{\Gamma(d/2)}$	(3.3.1)

Satz 3.2 (Volumen der *n*-dimensionalen Kugel mit Radius *r*)

$$V_n(r) = \frac{\pi^{n/2}}{\frac{n}{2} \cdot \Gamma\left(\frac{n}{2}\right)} \cdot r^n \tag{3.3.2}$$

3.4. Totales Differential

Zu einer Funktion $f(x_1, ..., x_n)$ definiert man das *totale Differential*:

Definition 3.2 (Totales Differential)

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x_1}\right)_{x_2,...,x_n} dx_1 + ... + \left(\frac{\partial f}{\partial x_n}\right)_{x_1,...,x_{n-1}} dx_n = \vec{\nabla} f(\vec{x}) \cdot d\vec{x}$$
(3.4.1)

Bei den partiellen Differentiationen werden jeweils die tiefgestellten Variablen festgehalten. Die zweite Schreibweise ist mathematisch etwas eleganter, indem Sie das totale Differential als Skalarprodukt aus dem Gradienten von f und $d\vec{x}$ darstellt. Für ein solches totales Differential gilt:

Satz 3.3 (Stammfunktion totaler Differentiale) Gegeben sei ein totales Differential $df = \vec{\nabla} f \cdot d\vec{x}$. Die Stammfunktion f dieses Differentials lässt sich bis auf eine additive Konstante $f_0 \equiv f(x_0)$ berechnen durch die Integration entlang eines beliebigen Wegen C:

$$f(\vec{x}) = f_0 + \int_C df = f(x_0) + \int_C \vec{\nabla} f \cdot d\vec{x}.$$
 (3.4.2)

Um nicht-totale Differentiale von totalen Differentialen zu unterscheiden schreibt man erstere oft als δf , statt df. In der klassischen Mechanik lassen sich bestimmte Kräfte als Gradienten von Potentialen ϕ darstellen: $\vec{F} = -\vec{\nabla}\phi$. Eine solche Kraft heißt konservativ und hat die Eigenschaft, dass die Arbeit $W = \int_C \vec{F} \cdot d\vec{s}$, die man gegen ihr Potential ϕ verrichtet nur vom Start- und vom Endpunkt, nicht aber vom Weg C zwischen diesen abhängt. Das Differential dW ist also für konservative Kräfte ein totales Differential. Um zu überprüfen, ob eine Kraft Konservativ ist, kann man in der klassischen Mechanik die folgende Bedingung überprüfen:

$$\operatorname{rot} \vec{F} = \vec{\nabla} \times \vec{F} = 0$$

Dies bedeutet im wesentlichen folgende Bedingung:

$$\frac{\partial F_j}{\partial x_i} = \frac{\partial F_i}{\partial x_j}, \quad \forall i \neq j$$

Zusammen mit $\vec{F} = -\vec{\nabla}\phi$ (also $F_i = -\frac{\partial\phi}{\partial i}$) ergibt sich daraus:

$$\frac{\partial^2 \phi}{x_j \partial x_i} = \frac{\partial^2 \phi}{x_i \partial x_j}, \quad \forall i \neq j$$

Das bedeutet aber gerade die Vertauschbarkeit der Differentiationsreihenfolge. Dieses allgemeinere Prinzip lässt sich somit zusammenfassen:

Satz 3.4 (Integrierbarkeit totaler Differentiale) Eine Differentialform $\delta F = \vec{\nabla} f \cdot d\vec{x}$ ist ein totales Differential dF, wenn gilt:

$$\frac{\partial^2 f}{x_j \partial x_i} = \frac{\partial^2 f}{x_i \partial x_j}, \quad \forall i \neq j$$
(3.4.3)

Eine äquivalente Formulierung besagt, dass sich für ein Integral entlang eines beliebigen, geschlossenen Weges 0 ergibt:

$$\oint \delta F = 0 \quad \Rightarrow \quad dF \equiv \delta F \tag{3.4.4}$$

Für den Spezialfall zweier Dimensionen ergibt sich die folgende intuitivere Schreibweise:

$$df = \frac{\partial f}{\partial x} \, dx + \frac{\partial f}{\partial y} \, dy = A(x, y) \, dx + B(x, y) \, dy.$$

Damit werden obige Bedingungen zu:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial B}{\partial x}\right)_y$$

Satz 3.5 (Integrierender Faktor) Man betrachte eine Differentialform δf , die nicht total ist. Zu jeder solchen Form gibt es ein $\mu(\vec{x})$, sodass

$$dg = \mu(\vec{x}) \cdot \delta f = \sum_{i=1}^{n} \mu(\vec{x}) \cdot \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)_{x_j, j \neq i} dx_i$$
(3.4.5)

ein totales Differential wird. Man nennt dann μ einen integrierenden Faktor.

3.5. Jacobi-Determinante

Im folgenden wird es oft nötig sein, zwischen verschiedenen Variablensätzen einer Größe zu wechseln. In der klassischen Mechanik beschreibt man so etwa den Übergang von kartesischen un Kugelkordinaten. Für diesen Übergang verwendet man die sog. Jacobi-Determinante:

Definition 3.3 (Jacobi-Determinante) Seien f(u, v) und g(u, v) zwei Funktionen in den Variablen u und v. Dann ist die Jacobi-Determinante wie folgt definiert:

$$\frac{\partial(f,g)}{\partial(u,v)} := \left| \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial f}{\partial u}\right)_v & \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_u \\ \left(\frac{\partial g}{\partial u}\right)_v & \left(\frac{\partial g}{\partial v}\right)_u \end{pmatrix} \right| = \left(\frac{\partial f}{\partial u}\right)_v \left(\frac{\partial g}{\partial v}\right)_u - \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_u \left(\frac{\partial g}{\partial u}\right)_v$$
(3.5.1)

Die Jacobi-Matrix, deren Determinante gebildet wird, ist dabei die Matrix der ersten Ableitungen von f ung g, nach u und v.

Mit dieser Definition lassen sich die folgenden Rechenregeln beweisen:

Korollar 3.1 (Eigenschaften der Jacobi-Determinante)

• Nun seien zusätzlich noch u(x, y) und v(x, y) Funktionen der neuen Variablen x und y. Dann gilt die folgende **Kettenregel**:

$$\frac{\partial(f,g)}{\partial(x,y)} = \frac{\partial(f,g)}{\partial(u,v)} \frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)}$$
(3.5.2)

• Verhalten bei Vertauschungen:

$$\frac{\partial(f,g)}{\partial(u,v)} = -\frac{\partial(f,g)}{\partial(v,u)}$$
(3.5.3)

Aus (3.5.2) lässt sich der folgende Spezialfall folgern (x = f, y = g):

$$\frac{\partial(f,g)}{\partial(u,v)}\frac{\partial(u,v)}{\partial(f,g)} = 1$$
(3.5.4)

Daraus erhält man mit g = v:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial u}\right)_v = \frac{1}{\left(\frac{\partial u}{\partial f}\right)_v} \tag{3.5.5}$$

Außerdem gilt noch:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial u}\right)_{v} = \frac{\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_{u}}{\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_{f}} \tag{3.5.6}$$

3.6. Legendre-Transformation

In der Thermodynamik kann man ein System durch verschiedene Zustandsfunktionen beschreiben, die von verschiedenen Variablensätzen abhängen, aber im wesentlichen die selbe Information beschreiben. Dabei kommt oft die Situation vor, dass man ein System durch eine Funktion f(x) beschrieben hat, aber eine Zustandsfunktion g(p) sucht, die von $p = \frac{\partial f}{\partial x}$ abhängt. Der Übergang von der Funktion f zur Funktion g erfolgt nun über sog. Legendre-Transformationen. Ein weiteres Anwendungsbeispiel ist der Übergang von der Lagrange- zur Hamilton-Funktion in der klassischen Mechanik. Bekanntlich beschreiben beide das selbe System und aus beiden lassen sich die Bewegungsgleichungen ableiten, mit dem einzigen Unterschied, dass die Lagrange-Funktion $\mathcal{L}(q, \dot{q}, t)$ eine Funktion der unabhängigen Variablen q, \dot{q} und t ist, während die Hamilton-Funktion H(q, p, t)von den Koordinaten q, den kanonischen Impulsen $p = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{a}}$ und der Zeit ist.

1-dimensionale Legendre-Transformation: Zunächst betrachtet man den eindimensionalen Fall. Eine Funktion f(x) hängt also nur von der Variable x ab. Gesucht ist eine Funktion g(p), die von $p = \frac{\partial f}{\partial x}$ abhängt und die selbe Information enthält. Um zu zeigen, dass f und g die selbe Information tragen, muss es möglich sein f aus g eindeutig zu berechnen und umgekehrt. Zur Herleitung von g betrachtet man das totale Differential von f:

$$df = \frac{\partial f}{\partial x} dx = p(x) \, dx$$

Dabei beschreibt also p(x) die Steigung der Funktion f an jeder Stelle x. Die Differenzierbarkeit von f wird also vorausgesetzt. Da nun p(x) die Steigung der Funktion f an der Stelle x beschreibt, kann man damit auch die Tangente an die Funktion im Punkt $(x_0, f(x_0))$ aufstellen:

$$T(x) = f(x_0) + p(x_0) \cdot (x - x_0)$$

Diese Funktion ist durch zwei Informationen charakterisiert. Einmal durch die Steigung $p(x_0)$ und zum anderen durch den y-Achsenabschnitt T(0). Dieser ist nun nur noch eine Funktion von x_0 . Man definiert damit die Legendre-Transformierte g:

$$g(x_0) \equiv T(0) = f(x_0) - p \cdot x_0$$
, mit $p = \frac{\partial f}{\partial x}(x_0)$

Oder etwas kürzer: g = f - xp. Man nennt dieses g die Legendre-Transformierte von f. Es bleibt noch zu zeigen, dass g nur von p abhängt und nicht mehr von x. Dazu betrachtet man das totale Differential von g:

$$dg = df - p \, dx - x \, dp.$$

Nun verwendet man obige Gleichung für das Differential df = p dx und erhält damit:

$$dg = df - p \, dx - x \, dp = df - df - x \, dp = x \, dp$$

Somit ist also g nur noch eine Funktion von p. Um g explizit als Funktion von p angeben zu können, muss man in $g(x_0)$ noch mit der Definitionsgleichung $p(x_0) = \frac{\partial f}{\partial x}(x_0)$ die Variable x_0 durch p ersetzen. Desweiteren lässt sich einfach zeigen, dass man aus g(p) durch Anwenden der oben beschriebenen Legendre-Transformation, diesmal aber nach $x = \frac{\partial g}{\partial p}$, wieder in f zurücktransformieren kann. Damit repräsentieren f(x) und g(p) die selbe Information, nur bezüglich der unterschiedlichen Variablen x und $p = \frac{\partial f}{\partial x}$. **mehrdimensionale Legendre-Transformation:** Die Erweiterung auf mehrere Dimensionen ist recht einfach. Deswegen werden hier gleich die Ergebnisse zusammengefasst:

Definition 3.4 (Legendre-Transformation) Zu einer Funktion $f(x_1, x_2, ..., x_n)$ ist die Legendre-Transformierte, als Funktion der Variablen $p_1 = \frac{\partial f}{\partial x_1}, ..., p_n = \frac{\partial f}{\partial x_n}$ gegeben als:

$$g(p_1, ..., p_n) = f(x_1, ..., x_n) - \sum_{i=1}^n x_i p_i$$
(3.6.1)

Ein Beispiel: Als Beispiel betrachtet man die Lagrange-Funktion des eindimensionalen harmonischen Oszillators:

$$\mathcal{L} = T - V = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 - \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$$

Man möchte daraus die Hamilton-Funktion H(x, p) berechnen, wobei $p = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{x}} = m\dot{x}$ der konjugierte Impuls zur Koordinate x ist. Man erhält also:

$$H = \mathcal{L} - px = \frac{1}{2}m\dot{x}^{2} - \frac{1}{2}m\omega^{2}x^{2} - p\dot{x}$$

Dabei nutzt man nun $p = m\dot{x}$, also auch $\dot{x} = p/m$ und erhält:

$$H = \frac{p^2}{2m} - \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 - p^2/m = -(T+V)$$

Das etwas untypische Minuszeichen rührt daher, dass die Legendre-Trafo nur bis auf das Vorzeichen definiert ist. Bei der Rücktrafo gilt ($y = \frac{\partial H}{\partial p} = -p/m$):

$$h = H - yp = -\frac{p^2}{2m} - \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 - yp = -\frac{1}{2}my^2 - \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 + my^2 = \frac{1}{2}my^2 - \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$$

Identifiziert man nun $\dot{x} = y = \frac{\partial H}{\partial p}$, so erhält man wieder \mathcal{L} . Dabei ergibt sich quasi nebenher die Hamilton'sche Gleichung $\dot{x} = \frac{\partial H}{\partial p}$, vor der eigentlich noch ein Minuszeichen stehen muss (Definition der Legendre-Trafo!).

Geometrische Interpretation: Ein weiteres einfaches Beispiel soll die geometrische Interpretation der Legendre-Trafo zeigen: Man betrachtet $f(x) = x^2$. Durch Legendre-Trafo erhält man g(p) mit $p = \frac{\partial f}{\partial x} = 2x$, also auch x = p/2. Es ergibt sich also:

$$f = f - px = x^2 - px = \frac{p^2}{4} - \frac{p^2}{2} = -\frac{p^2}{4}.$$

Nach dem oben gesagten kann man für jedes p die Tangente an die gesuchte Kurve berechnen. Deren Steigung ist von p selber gegeben. Ihr y-Achsenabschnitt ist g(p). Damit beschreibt man also f(x) durch ihre einhüllenden Tangenten.

Teil I. Thermodynamik

4. Definitionen

In der Thermodynamik betrachtet man spezielle Systeme, die folgendermaßen definiert sind:

Definition 4.1 (thermodynamisches System) Ein thermodynamisches System ist eine beliebige Stoffmenge, deren Eigenschaften durch die Angabe einige makroskopischer Variablen eindeutig und vollständig beschrieben ist. Diese Materie wird durch Wände eingeschlossen, bzw. gegen die Umgebung abgegrenzt. Man unterscheidet dabei verschiedene Arten von Abgrenzungen:

1. isoliertes/abgeschlossenes System: In einem isolierten System ist keinerlei Austausch von Energie oder Teilchen mit der Umgebung möglich. Das System ist also vollständig unabhängig von der Umgebung.



2. geschlossenes System: Ein geschlossenes System kann Energie mit der Umgebung austauschen. D.h. es kann eine Wärmemenge δQ an die Umgebung abgegeben, oder aus ihr aufgenommen werden.



3. offenes System: Ein offenes System kann Energie und Materie mit der Umgebung austauschen.



In der letzten Definition wurden makroskopische Variablen zur Beschreibung des Systems verwendet. Diese nennt man Zustandsgrößen (z.B. Druck p, Temperatur T, Entropie S ...). Man unterscheidet zwei Arten dieser Größen:

Definition 4.2 (Zustandsgrößen) Man nennt makroskopische Größen, die ein thermodynamisches System beschreiben auch **Zustandsgrößen**. Es gibt generell zwei Kategorien solcher Größen:

- 1. Extensive (additive) Zustandsgrößen sind proportional zur Teilchenzahl, bzw. Stoffmenge in einem System. Kann man ein System in mehrere Untersysteme zerlegen, die jeweils im extensive Zustand X_i sind, so setzt sich der Zustand X des Gesamtsystems additiv aus diesen zusammen: $X = \sum_i X_i$. Beispiele für solche Größen sind die Entropie S, die Teilchenzahl N, die Masse m, oder das Volumen V.
- 2. Intensive Zustandsgrößen sind beim zusammenführen von Untersystemen im Gegensatz zu extensiven Größen nicht additiv. Beispiele sind die Magnetisierung, der Druck p, oder die Temperatur T.

Die Menge der unabhängigen Zustandsgrößen eines Systems spannen den sog. Zustandsraum auf, sodass der tatsächliche Zustand eines Systems durch einen Punkt in diesem Raum definiert ist. Es ist zu beachten,

dass es sich bei diesem thermodynamischen Zustandsraum nicht um den Phasenraum handelt, da auf diesem mikroskopische Zustände des Systems leben.

Ein thermodynamisches System lässt sich immer durch einen (kleinen) Satz von unabhängigen Zustandsgrößen beschreiben. Es gibt natürlich noch weitere Zustandsgrößen, die das System beschreiben und sich dann aus den unabhängigen Größen berechnen lassen. Diese Verknüpfung wird durch sog. zustandsgleichungen ausgedrückt:

Definition 4.3 (Zustandsgleichung) Man nennt eine Gleichung

$$f(X_1, X_2, ..., X_n) = 0 (4.0.1)$$

Zustandsgleichung, wenn die die (nicht notwendig unabhängigen) Zustandsgrößen $X_1, X_2, ..., X_n$ eines Systems verknüpft. In der Thermodynamik werden die Zustandsgleichungen ohne Ableitung als experimentelle Tatsachen hingenommen. Ihre Ableitung ist erst im Rahmen der statistische Physik möglich.

Zustände von Systemen können auch sich ändern. Dabei gibt es einige spezielle Vorgänge:

Definition 4.4 (Zustandsänderungen)

- 1. Eine Zustandsänderung heißt **quasistatisch**, wenn sie (im Vergleich zur Relaxationszeit des Systems) so langsam verläuft, dass sie praktisch als Folge von Gleichgewichtszuständen aufgefasst werden kann.
- 2. Eine Zustandsänderung heißt reversibel, wenn sie an jeder beliebigen Stelle unterbrochen werden kann und über die selben Zustände, wie auf dem hinweg wieder zurückgeführt werden kann. Dies bedeutet auch, dass eine zeitliche Umkehr der äußeren Bedingungen eines Systems zu einer zeitlichen Umkehr des Zustandsverlaufes führt. Ist eine Änderung nicht umkehrbar, so nennt man sie irreversibel.
- 3. Ein **Kreisprozess** liegt genau dann vor, wenn nach durchlaufen einer Reihe von Zuständen (Zyklus) wieder exakt der Ausgangszustand (in allen Zustandsgrößen) erreicht ist. Es gilt

$$\oint dU = 0$$

- 4. Man unterscheidet noch folgende Arten von Zustandsänderungen:
 - a) adiabatisch: keine Wärmeänderung, also $\delta Q = 0$
 - b) isentrop: keine Entropieänderung, also $\delta S = 0$
 - c) isobar: keine Druckänderung, also $\delta p = 0$
 - d) isotherm: keine Temperaturänderung, also $\delta T = 0$
 - e) isochor: keine Volumenänderung, also $\delta V = 0$

Definition 4.5 (thermodynamisches Gleichgewicht) Das thermodynamische Gleichgewicht in einem System ist erreicht, wenn sich der Zustand des Systems nicht mehr mit der Zeit ändert (stationärer Zustand).

Im folgenden wird auch der Begriff der Arbeit wichtig sein. Man definiert ihn hier so:

Definition 4.6 (Arbeit) Wie in der klassischen Mechanik ist die Arbeit A infinitesimal über die Bewegung $d\vec{s}$ gegen eine Kraft \vec{F} definiert:

$$\delta A = -\vec{F} \cdot d\vec{s}. \tag{4.0.2}$$

Wird die Arbeit δA dem System zugeführt, so ist sie positiv. Eine negative Arbeit wird vom System geleistet. Diesem geht dadurch dann Energie verloren.

Es zeigt sich, dass man eine solche Arbeit in der Thermodynamik immer als Produkt einer intensiven Größe mit der infinitesimalen Änderung einer extensiven Größe darstellen kann. Hier seien nur einige Beispiele tabellarisch aufgeführt:

Volumenänderung	$\delta A = -p \cdot dV$	Ladungsänderung	$\delta A = \phi \cdot dq$
Hinzufügen eines Teilchens	$\delta A = \mu \cdot dN$	Magnetisierungsarbeit	$\delta A = \vec{B}_0 \cdot d\vec{m}$
Arbeit gegen elektrische Felder	$\delta A = \vec{E} \cdot d\vec{P}$	Arbeit gegen Oberflächenspannung	$\delta A = \sigma \cdot dS$

Definition 4.7 (Wärmekapazität) Die bei einer Temperaturänderung dT einem System zugeführte Wärmemenge δQ ergibt sich über die Wärmekapazität c_x . Der Index x bezeichnet eine Größe, die bei der Temperaturänderung konstant gehalten wird (bei Gasen ist dies oft Druck p oder Volumen V). Es gilt also:

$$\delta Q = c_x \cdot dT \quad \Rightarrow \quad c_x = \left. \frac{\partial Q}{\partial T} \right|_x \tag{4.0.3}$$

Definition 4.8 (Kompressiblitöt) Die Kompressiblität eine Gases ist definiert als:

$$\kappa_x = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_x \tag{4.0.4}$$

sie gibt die relative Volumenausdehnung dV/V bei einer Druckänderung dp an. Der Parameter x ist eine oder mehrere konstant gehaltene Größen des Systems.

x = T: isotherme Kompressiblität, x = S: isentrope Kompressiblität ...

5. Die Hauptsätze der Termodynamik

Die Thermodynamik basiert auf den einfache Definitionen aus dem vorherigen Abschnitt (4) und den folgenden drei (vier) Hauptsätzen, die empirisch gefunden sind und im Rahmen der Thermodynamik nicht bewiesen werden können.

5.1. Nullter Hauptsatz

Satz 5.1 (Nullter Hauptsatz/Definition der Temperatur)

- 1. Jedem makroskopischen System im Gleichgewicht kann eine intensive Zustandsgröße T zugeordnet werden, die **Temperatur** heißt. Diese Temperatur ist eine skalare Messgröße. Für zwei Temperaturen T_A, T_B lässt sich immer eindeutig angeben, ob T_A gleich, größer oder kleiner T_B ist.
- 2. Aus $T_A > T_B$ und $T_B > T_C$ folgt $R_A > T_C$.
- 3. Sind zwei Systeme A und B im thermischen Kontakt und ist das daraus entstehende Gesamtsystem A+B isoliert, so gilt im Gleichgewicht:

$$T_{A+B} = T_A = T_B$$

4. werden zwei getrennte Systeme A und B mit $T_A > T_B$ in thermischen Kontakt gebracht, so gilt für die Mischtemperatur T_{A+B} :

$$T_A > T_{A+B} > T_B$$

Dieser Nullte Hauptsatz besagt nur, dass es eine Größe, genannt Temperatur gibt und legt ihre Eigenschaften fest. Er fasst also nur die Erfahrungstatsache zusammen, dass man Temperaturen messen kann. Die Messung der Temperatur erfolgt im einfachsten Fall über ein ideales Gas, bzw. ein Gas, das sich nahezu wie ein ideales Gas verhält. Aus der Zustandsgleichung $pV = nk_BT$ folgt nämlich, dass bei konstantem Druck $V \propto T$ gilt. Man kann also aus der Volumenausdehnung direkt auf die Temperatur schließen (siehe Abb. 5.1). Zur Eichung benötigt man üblicherweise zwei Punkte. Für die Celsius-



Abb. 5.1.: Gas-Thermometer

Skala verwendet man etwa den Gefrierpunkt von Wasser $(0^{\circ}C)$ und seinen Tripelpunkt $(100^{\circ}C)$. Über die kinetische Gastheorie kann man die Temperatur direkt mit der mittleren kinetischen Energie der Gasteilchen in Verbindung bringen (siehe Abschnitt 10.4).

5.2. Erster Hauptsatz

Satz 5.2 (Erster Hauptsatz der Thermodynamik) Für jedes System ist die Innere Energie U eine extensive Zustandsgröße, welche bei abgeschlossenen Systemen erhalten ist:

$$dU = 0.$$

Tauscht ein System Energie oder Teilchen mit seiner Umgebung aus, so gilt:

$$dU = \underbrace{\delta Q}_{W\ddot{a}rmezufuhr} + \underbrace{\delta W}_{mech. \ Arbeit} + \underbrace{\sum_{i} \mu_{i} \ dN_{i}}_{Material erh\ddot{o}hung}$$
(5.2.1)

Dabei ist μ_i das sog. chemische Potential der *i*-ten Teilchensorte, das der Energie entspricht, die man gewinnt/verliert, wenn ein Teilchen dieser Sorte dem System hinzugefügt wird.

Dieser Hauptsatz besagt im Grunde nichts anderes, als die Erhaltung der Gesamtenergie in einem abgeschlossenen System. Es gibt noch eine weitere Formulierung des ersten Hauptsatzes, die die Energieerhaltung deutlich zum AUsdruck bringt:

Korollar 5.1 (Erster Hauptsatz der Thermodynamik, Variante I) Es gibt kein Perpetuum mobile erster Art. Dies bedeutet, es gibt keine Maschine, die ständig Energie erzeugt, ohne ihre Umgebung zu verändern.

Der erste Hauptsatz besagt auch, dass die innere Energie dU ein totales Differential ist, also nicht vom Integrationsweg abhängt und somit eine Zustandsgröße darstellt (dies gilt für reversible und irreversible Wege). Für die Integration entlang eines geschlossenen Weges gilt:

$$\oint dU = 0 \quad \Rightarrow \quad 0 = dU = \delta Q + \delta W \quad \Rightarrow \quad \oint \delta Q = -\oint \delta W$$

In reversiblen Prozesse kann man Arbeit δW und Wärmeaustausch δQ als totale Differentiale darstellen. es gilt nämlich (für Gase):

$$\delta W = -p \, \mathrm{d}V, \quad \delta Q = c_V \, \mathrm{d}T$$

Der Ausdruck $\delta W = -p \, dV$ ist nur für Gase gültig. Für andere Systeme (z.B. Magneten etz.) ergeben sich aber entsprechende Ausdrücke aus einer intensiven Größe (p) und dem differential einer extensiven Größe dV. Für die bei reversiblen und irreversiblen Prozesse geleistete Arbeit und ausgetauschte Energie gilt:

$$\delta W_{\rm irrev} > \delta W_{\rm rev} = -p \, \mathrm{d}V \quad \text{und} \quad \delta Q_{\rm irrev} < \delta Q_{\rm rev}$$
(5.2.2)

Damit erzeugen irreversible Prozesse mehr Abwärme, und bei gleicher Abwärme weniger Arbeit.

5.3. Zweiter Hauptsatz

Satz 5.3 (Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik) Es gibt kein Perpetuum mobile zweiter Art. D.h. Es gibt keine Maschine, die ständig Arbeit leistet, indem sie ein Wärmereservoir abkühlt.

Dies bedeutet, dass Wärme nicht vollständig in Arbeit umgewandelt werden kann. Es entsteht immer Abwärme. Es ist also durchaus möglich eine Maschine zu konstruieren, die Wärme von einem wärmeren zu einem kälteren Reservoir transportiert und dabei Arbeit leistet. Dies wird im nächsten Abschnitt anhand der Carnot-Maschine demonstriert. Es wird auch gezeigt, dass die Carnot-Maschine in vieler Hinsicht eine ideale Maschine ist.

5.4. Carnot-Maschine und Entropie

5.4.1. Definition des Carnot-Prozesses



Abb. 5.2.: Carnot-Prozess im p-V-Diagramm und in vier Einzelschritte zerlegt

Ein Carnot-Prozess ist ein reversibel arbeitender Kreisprozess, der mit einem idealen Gas als Arbeitsmedium arbeitet. Er wird in der Thermodynamik als Referenz-System verwendet und hat interessante Eigenschaften. So ist er etwa die effektivste, mögliche Wärmekraftmaschine. In Abb. 5.2 ist der Ablauf des Prozesses im p-V-Diagramm dargestellt. Er besteht aus zwei isothermen (dT = 0) und zwei adiabatischen ($\delta Q = 0$) Teilschritten. Wie bei Kreisprozessen üblich ist das System nach Durchlaufen der Schritte 1-4 wieder im Ausgangszustand, sodass gilt:

$$\oint dU = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta W = \oint \delta W = \oint p \, \mathrm{d}V$$

Die geleistete Arbeit ist also gerade gleich der in Abb. 5.2 grau eingezeichneten Fläche. Der Prozess arbeitet zwischen zwei Wärmebädern der Temperaturen $T_h > T_l$. Die Schritte sind im einzelnen:

 $1 \rightarrow 2$ isotherme (dT = 0) Expansion des Gases bei der Temperatur T_1 von V_1 auf V_2 . Hierbei folgt wegen $dU = c_V dT$ sofort dU = 0 und damit nach dem ersten Hauptsatz $\delta W = -\delta Q$. D.h. die mit dem Wärmebad ausgetauschte Wärmemenge ΔQ_1 ergibt sich zu:

$$\Delta Q_1 = \int_{1}^{2} p \, \mathrm{d}V = \int_{1}^{2} \frac{Nk_B T_h}{V} \, \mathrm{d}V = Nk_B T_h \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) > 0 \ (\mathrm{da} \ V_2 > V_1).$$

Dies bedeutet, dass aus dem Wärmebad eine Wärmemenge ΔQ_1 aufgenommen wurde. Diese wird benötigt, um die Temperatur bei der Expansion (die normalerweise zu einer Temperaturerniedrigung führt) konstant zu halten. $2 \rightarrow 3$ adiabatische Expansion von V_2 auf V_3 . Dabei gilt $\delta Q = 0$ und somit nach dem ersten Hauptsatz:

$$dU = \delta W = -p \, \mathrm{d}V = c_V \, \mathrm{d}T \quad \Rightarrow \quad \Delta W_2 = c_V \cdot (T_l - T_h) < 0$$

Dies bedeutet, dass die Energie $dU = c_V \cdot (T_l - T_h)$ aus der inneren Energie des Gases entnommen und in Arbeit umgesetzt wird. Dabei kühlt sich also das Gas von T_h auf T_l ab.

 $3 \rightarrow 4$ isotherme Kompression bei T_l . Analog zum ersten Schritt folgt jetzt:

$$\Delta Q_3 = Nk_B T_h \cdot \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right) < 0 \quad (\text{da } V_4 < V_3).$$

D.h. die Wärmemenge ΔQ_3 wird an das kältere Wärmebad abgegeben.

 $4 \rightarrow 1$ adiabatische Kompression von V_4 auf V_1 . Dabei steigt die Temperatur wieder von T_l auf T_h , sodass sich das Gas wieder im Ausgangszustand befindet. So wie oben gilt jetzt:

$$\Delta W_4 = c_V \cdot (T_h - T_l)$$

Nun kann man eine Energiebilanz des Prozesses aufstellen:

$$\oint dU = \underbrace{\Delta U_1}_{=0} + \Delta W_2 + \underbrace{\Delta U_3}_{=0} + \Delta W_4 = c_V \cdot (T_l - T_h) + c_V \cdot (T_h - T_l) = 0$$

Die innere Energie ändert sich während eines Durchlaufes also nicht und es handelt sich somit tatsächlich um einen Kreisprozess. Andererseits kann man aber die Arbeit, die das System leistet und die am System verrichtet wird bilanzieren. Es gilt dann:

$$-\Delta W = \Delta W_1 + \Delta W_2 = Nk_B \cdot \left[T_h \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} + T_l \cdot \ln \frac{V_4}{V_3}\right].$$

Die adiabatischen Prozesse bewegen sich entlang der Adiabaten des idealen Gases, sodass die folgenden Gleichungen gelten:

$$\frac{V_3}{V_2} = \left(\frac{T_h}{T_l}\right)^{3/2} \quad \text{und} \quad \frac{V_1}{V_4} = \left(\frac{T_l}{T_h}\right)^{3/2}$$

Daraus folgert man einfach:

$$\frac{V_3}{V_2} = \frac{V_4}{V_1}$$

Setzt man dies in die obige Beziehung für die Arbeit ΔW ein, so erhält man:

$$-\Delta W = Nk_B \cdot \left[T_h \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} - T_l \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} \right] = Nk_B \underbrace{(T_h - T_l)}_{>0} \underbrace{\ln \frac{V_2}{V_1}}_{>0} \Rightarrow \Delta W < 0$$
(5.4.1)

Der Carnotprozess leistet also Arbeit, indem er Wärme von einem heißen Depot T_h zu einem kälteren Depot T_l transportiert. Deswegen kann man die einfache Darstellung der Carnot-Maschine in Abb. 5.3 wählen. Betreibt man den Kreisprozess in umgekehrter Richtung, so wird keine Arbeit frei, sondern unter Arbeitseinsatz wird das wärmere Depot weiter aufgeheizt. Dies nennt man dann eine Wärmepumpe.

WärmekraftmaschineWärmepumpe T_h T_h Q_1 Q_1 Q_1 Q_1 Q_2 Q_3 Q_3 Q_3

Abb. 5.3.: Carnot-Maschine *C* als Wärmekraftmaschine, die Arbeit leistet und als Wärmepumpe, die ein wärmeres Depot weiter aufheizt, indem an ihr Arbeit verrichtet wird

Nun kann man noch zum Schluss dieses Abschnittes den Wirkungsgrad η_C einer solche Maschine berechnen. Allgemein gilt:

Definition 5.1 (Wirkunsgrad einer thermodyn. Maschine)

$$=\frac{\Delta W}{\Delta Q_1}\tag{5.4.2}$$

Der Wirkungsgrad η ist also der Bruchteil der transportierten Wärmemenge ΔQ_1 , der in Arbeit ΔW umgewandelt wird. Weiter gilt dann natürlich $\Delta W = \Delta Q_1 + \Delta Q_3$.

 η

Speziell für die Carnot-Maschine erhält man:

$$\eta = \frac{\Delta W}{\Delta Q_1} = \frac{Nk_B(T_h - T_l) \ln \frac{V_2}{V_1}}{Nk_B T_h \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_h - T_l}{T_h}$$

Außerdem einfach mit $\Delta W = \Delta Q_1 + \Delta Q_3$:

$$\eta = \frac{\Delta W}{\Delta Q_1} = \eta = \frac{\Delta Q_1 + \Delta Q_3}{\Delta Q_1}$$

Zusammenfassend kann man also schreiben:

Korollar 5.2 (Wirkungsgrad von Carnot-Prozessen)

$$\eta_C = 1 - \frac{T_l}{T_h} = 1 + \frac{\Delta Q_3}{\Delta Q_1} < 1 \tag{5.4.3}$$

5.4.2. Eigenschaften der Carnot-Maschine

In diesem Abschnitt werden einige wichtige Sätze über Carnot-Maschinen bewiesen:

Satz 5.4 (Carnot-Prozess als idealer Prozess)

- 1. Der Wirkungsgrad (5.4.3) einer Carnot-Maschine ist der höchste Wirkungsgrad, der von einer thermodynamischen Maschine, die zwischen zwei Wärmereservoiren T_h und T_l arbeitet, erreicht werden kann.
- 2. η_C wird von alle reversibel arbeitenden Maschinen erreicht.

Beweis: Zum Beweis betrachtet man die Anordnung in 5.4. Dort ist eine Carnot-Maschine C als Wärmepumpe parallel zu einer beliebigen Wärmekraftmaschine M geschaltet. Es soll gelten $\Delta Q_{M2} + \Delta Q_{C2} = 0$, sodass sich am unteren Wärmereservoir effektiv nichts ändert.



Abb. 5.4.: zum Beweis

Mit dem obere Reservoir der Temperatur T_h wird die Wärmemenge $\Delta Q_h = \Delta Q_{M1} + \Delta Q_{C1}$ ausgetauscht. Nach dem zweiten Hauptsatz muss $\Delta Q_h \leq 0$ gelten, da sonst die Wärmemenge ΔQ_h aus dem Reservoir entnommen und vollständig in Arbeit umgesetzt werden würde (=Perpetuum mobile 2.Art). Nun kann man für die Wirkungsgrade η_C , η_M der Maschinen ansetzen:

$$\eta_C = 1 + \frac{\Delta Q_{C2}}{\Delta Q_{C1}} \Rightarrow \Delta Q_{C1} = \frac{1}{\eta_C - 1} \cdot \Delta Q_{C2}$$

$$\eta_M = 1 + \frac{\Delta Q_{M2}}{\Delta Q_{M1}} = 1 - \frac{\Delta Q_{C2}}{\Delta Q_{M1}} \Rightarrow \Delta Q_{M1} = -\frac{1}{\eta_M - 1} \cdot \Delta Q_{C2}$$

$$\Rightarrow \Delta Q_H = \Delta Q_{M1} + \Delta Q_{C1} = \Delta Q_{C2} \cdot \left(\frac{1}{\eta_C - 1} - \frac{1}{\eta_M - 1}\right) \leq 0$$

Damit ist aber auch $\eta_C \geq \eta_M$ und der erste Teil des Satzes ist bewiesen.

Wenn M reversibel ist, so kann man ihrem Umlaufsinn umkehren. Das selbe macht man mit der Carnot-Maschine. Alle Ausdrücke aus der eben angeführten Argumentation behalten dann ihre Gültigkeit, bis auf $\Delta Q_h \leq 0$. Daraus wird $\Delta Q_h \geq 0$ und damit folgt $\eta_C \leq \eta_M$. Insgesamt muss dann also gelten: $\eta_C = \eta_M$ und man schließt, dass der WIrkunsgrad η_C von Carnot-Maschinen für beliebige reversible Kreisprozesse universell ist. QED.

Satz 5.5 (Zerlegung von Kreisprozessen und Clausius-Gleichung) Jeder beliebige Kreisprozess K lässt sich in n > 0 Schritte konstanter Temperatur T_i zerlegen, während derer jeweils die Wärmemenge δQ_i ausgetauscht wird. Er besteht dann aus n quasistatischen Zustandsänderungen. Da im Kreisprozess

$$\oint dU = 0$$

gilt, muss folglich ($dU = \delta W + \delta Q$, N = const)

$$\Delta W = \sum_{i=1}^{n} \delta Q_i$$

gelten. Für eine solche Zerlegung folgt dann

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{\delta Q_i}{T_i} \le 0 \qquad \xrightarrow{T \to 0} \qquad \underbrace{\oint \frac{\delta Q}{T} \le 0} \tag{5.4.4}$$

Clausius-Gleichung

Die Gleichheit in diesen Beziehungen gilt für reversible Prozesse.

Beweis: In Abb. 5.5 ist die Zerlegung eins Kreisprozesses K gezeigt:



Abb. 5.5.: Zerlegung eines Kreisprozesses in n Schritte mit konstanter Temperatur t_i

Während jedes dieser *n* Schritte befindet sich das System im Kontakt mit einem Wärmebad der Temperatur T_i und tauscht mit diesem die Wärme δQ_i aus. Da die Schritte isotherm sind ist dT = 0 und damit auch $dU = c_v dT = 0$. Es ergibt sich also die gesamte beim einmaligen Durchlaufen von K geleistete Arbeit:

$$\Delta W_K = -\sum_{i=1}^n \delta Q_i$$

Man koppelt nun jedes dieser Wärmebäder mit einer Carnotmaschine an ein Referenzwärmebad der Temperatur T_0 . Die Carnot-Maschinen werden dabei so konfiguriert, dass sie die Wärmemenge δQ_i gerade ausgleichen. Es gilt also:

$$\delta Q_{C_i} = -\delta Q_i$$

Dies ist in Abb. 5.6 veranschaulicht.



Abb. 5.6.: Zerlegung des Kreisprozesses mit Ankopplung an ein Referenzwärmebad der Temperatur T_0

Der Wirkungsgrad der Carnot-Maschinen ist:

$$\eta_C = 1 - \frac{T_i}{T_0} = 1 + \frac{\delta Q_i}{\delta Q_i^{(0)}} \quad \Rightarrow \quad \delta Q_i^{(0)} = -\delta Q_i \cdot \frac{T_0}{T_i}$$

Die von allen Carnot-Maschinen zusammen geleistete Arbeit ist:

$$\Delta W_C = \sum_{i=1}^n \delta W_i = -\sum_{i=1}^n \eta_{C_i} \delta Q_i^{(0)} = -\sum_{i=1}^n \left(1 - \frac{T_i}{T_0}\right) \frac{T_0}{T_i} \delta Q_i =$$
$$= \sum_{i=1}^n \left(1 - \frac{T_0}{T_i}\right) \delta Q_i = \sum_{i=1}^n \delta Q_i - T_0 \sum_{i=1}^n \frac{\delta Q_i}{T_i}$$

Das einzige Reservoir mit dem effektiv Wärme ausgetauscht wird ist das Referenzreservoir T_0 und die mit ihm ausgetauschte Wärme ergibt sich zu:

$$\Delta Q^{(0)} = \sum_{i=1}^{n} \delta Q_i^{(0)} = T_0 \cdot \sum_{i=1}^{n} \frac{\delta Q_i}{T_i}$$

Mit den so berechneten Größen kann man nun die gesamte vom Kreisprozess geleistete Arbeit berechnen:

$$\Delta W = \Delta W_C + \Delta W_K = \sum_{i=1}^n \delta Q_i - T_0 \sum_{i=1}^n \frac{\delta Q_i}{T_i} - \sum_{i=1}^n \delta Q_i = -T_0 \sum_{i=1}^n \frac{\delta Q_i}{T_i} = -\Delta Q^{(0)}$$

Es zeigt sich also, dass alle geleistete Arbeit aus dem Referenzreservoir geschöpft wird. Dies war natürlich nach der Konstruktion zu erwarten. Damit muss aber $\Delta W \ge 0$ gelten, da die Anordnung sonst Arbeit leisten würde, die nur aus der Abkühlung eines Reservoirs resultiert (Widerspruch zu 2. Hauptsatz, Perpetuum mobile 2.Art) Damit gilt aber:

$$0 \le \Delta W = -T_0 \sum_{i=1}^n \frac{\delta Q_i}{T_i} \quad \Rightarrow \quad \sum_{i=1}^n \frac{\delta Q_i}{T_i} \le 0$$

Macht man nun noch den Grenzübergang $n \to \infty$, so erhält man schließlich:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \le 0$$

Dies ist die Clausius-Beziehung. Ist nun K reversibel, so kann man den Umlaufsinn umdrehen, sodass $\sum_{i} \frac{\delta Q_i}{T_i} \ge 0$ folgt. Damit muss aber für reversible Prozesse gelten:

$$\frac{\delta Q}{T} = 0$$
 OED

5.4.3. Entropie als Zustandsgröße

Die Clausius-Gleichung für reversible Prozesse:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

definiert gerade ein vollständiges Differential, das mit $dS = \frac{\delta Q}{T}$ bezeichnet wird. Man kann nun die Entropie S berechnen:

$$S(A) - S(A_0) = \int_{A_0}^{A} dS = \int_{A_0}^{A} \frac{\delta Q}{T} \quad \text{wobei } A_0 \to A \text{ ein reversibler Weg ist.}$$
(5.4.5)

Sie ist (natürlich) nur bis auf eine Konstante $S(A_0)$ berechenbar. Diese Konstante wird vom dritten Hauptsatz fixiert ist aber in der Thermodynamik bedeutungslos, weil nur Entropiedifferenzen gemessen werden können. Wichtig bei dieser Berechnung ist, dass der Weg $A_0 \rightarrow A$ für die Berechnung reversibel ist, auch wenn der tatsächliche Vorgang irreversibel abläuft. Da dS ein totales Differential ist, ist das Ergebnis vom Integrationsweg unabhängig, allerdings gilt die Gleichung (5.4.5) für irreversible Wege nicht!

Betrachtet man nun den Übergang von einem Zustand A zu einem Zustand B, über einen reversiblen Weg R und einen alternativen irreversiblen Weg Z (sieh Abbildung rechts), so erhält man für den reversiblen Prozess:

$$\Delta S = S(B) - S(A) = \int_{\substack{A \\ (R)}}^{B} \frac{\delta Q}{T}$$



Kombiniert man nun den WegZ mit dem umgekehrten WegR zu einem Kreisprozess, so muss gelten:

$$\int_{\substack{B\\(-R)}}^{A} \frac{\delta Q}{T} + \int_{\substack{A\\(Z)}}^{B} \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad \Leftrightarrow \quad \Delta S = -\int_{\substack{B\\(-R)}}^{A} \frac{\delta Q}{T} = \int_{\substack{B\\(R)}}^{A} \frac{\delta Q}{T} \geq \int_{\substack{A\\(Z)}}^{B} \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

Dies bedeutet, dass die Entropieänderung bei reversibler Prozessführung minimal ist. Man erhält also folgende mathematische Formulierung des zweiten Hauptsatzes:

Korollar 5.3 (Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik) Es gibt eine extensive Zustandsgröße S (genannt Entropie), mit der folgenden Eigenschaft (T ist die absolute Temperatur):

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \qquad \qquad f \ddot{u}r \ reversible \ Prozesse \qquad (5.4.6)$$
$$dS_{irreversibel} > \frac{\delta Q}{T} = dS_{reversibel} \qquad \qquad f \ddot{u}r \ irreversible \ Prozesse \qquad (5.4.7)$$

Die Entropie eines abgeschlossenen Systems ($\delta Q = 0$) kann mit der Zeit nur zunehmen und ist im Gleichgewicht maximal:

 $\mathrm{d}S\geq0.$

Sie nimmt nur durch irreversible Prozesse zu.

Der letzte Teil des Satzes führt eine Zeitrichtung in die Thermodynamik ein.

Man kann die Wärmemenge allgemein so schreiben, dass sie aus einem reversibel und einem irreversibel ausgetauschten Anteil besteht:

$$\delta Q = \delta Q_{\rm rev} + \delta Q_{\rm irrev}.$$

In abgeschlossenen Systemen gilt $\delta Q = 0$ und damit $\delta Q_{rev} = -\delta Q_{irrev}$. Es folgt dann weiter:

$$\delta Q_{\rm rev} = T \cdot dS = -\delta Q_{\rm irrev}$$

Dies bedeutet, dass die gesamte Entropieänderung auf irreversible Prozesse zurückzuführen ist.

Zum Schluss kann man noch die sog. **Grundrelation der Thermodynamik** ableiten. Dazu verwendet man den ersten Hauptsatz $dU = \delta Q + \delta W + \delta E_c$, wobei δE_c die Energieänderung durch Teilchenaustausch bezeichnet, und den 2. Hauptsatz in der Form $\delta Q \leq T \cdot dS$, das sich aus (5.4.7) ergibt:

Satz 5.6 (Grundrelation der Thermodynamik)

 $T \cdot \mathrm{d}S \ge \mathrm{d}U - \delta W - \delta E_c$

(5.4.8)

5.4.4. Thermodynamische Temperatur

Über den Wirkungsgrad einer Carnot-Maschine $\eta_C = 1 + \frac{\delta Q_2}{\delta Q_1}$ lässt sich ganz allgemein eine thermodynamische Temperatur definieren, die vom verwendeten Stoff unabhängig ist. Man betrachtet die drei Wärmereservoire $\vartheta_1, \vartheta_2, \vartheta_3$ in Abb. 5.7, wobei $\vartheta_1 < \vartheta_2 < \vartheta_3$ gilt. Das Bad der Temperatur ϑ_3 ist also das wärmste. Die zwei Carnot-Maschinen arbeiten als Wärmekraftmaschinen und leisten Arbeit, indem sie Wärme vom oberen Wärmebad ins untere transportieren. Die hier angegebenen Temperaturen ϑ_i sind auf einer beliebigen Temperaturskala angegeben. Für sie muss nur gelten, dass $\vartheta_1 > \vartheta_2 \Rightarrow \vartheta_1$ wärmer. Man kann die Temperaturen z.B. über die Wärmeausdehnung eines Gases definieren. Es gilt für die Wirkungsgrade in Abb. 5.7:



on der thermodynamischen Temperaturskala

$$\eta_1 = 1 + \frac{\delta Q_2}{\delta Q_1}, \quad \eta_2 = 1 + \frac{\delta Q_3}{\delta Q'_2}$$

Da die Wirkungsgrade nicht von der Substanz abhängen, sondern nur von den Temperaturen muss es wohl eine Funktion $f(\cdot, \cdot)$ geben, mit der man schreiben kann:

$$\eta_1 = 1 - f(\vartheta_1, \vartheta_2), \quad \eta_2 = 1 - f(\vartheta_2, \vartheta_3)$$

Offensichtlich gilt auch:

$$f(\vartheta_1,\vartheta_2)\cdot f(\vartheta_2,\vartheta_3)=\frac{\delta Q_2}{\delta Q_1}\frac{\delta Q_3}{\delta Q_2}=\frac{\delta Q_3}{\delta Q_1}=f(\vartheta_1,\vartheta_3)$$

Daraus folgt dann aber auch:

$$\ln f(\vartheta_1, \vartheta_3) = \ln f(\vartheta_1, \vartheta_2) + \ln f(\vartheta_2, \vartheta_3) \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial}{\partial \vartheta_1} \ln f(\vartheta_1, \vartheta_3) = \frac{\partial}{\partial \vartheta_1} \ln f(\vartheta_1, \vartheta_2)$$

Diese letzte beziehung ist aber nur erfüllbar mit einem Ansatz der Form $f(\vartheta_1, \vartheta_2) = \alpha(\vartheta_1) \cdot \beta(\vartheta_2)$. Damit gilt dann aber:

$$\underline{\alpha(\vartheta_1)} \cdot \beta(\vartheta_2)\alpha(\vartheta_2) \cdot \underline{\beta(\vartheta_3)} = \underline{\alpha(\vartheta_1)} \cdot \underline{\beta(\vartheta_3)}$$

$$\Leftrightarrow \quad 1 = \cdot \beta(\vartheta_2)\alpha(\vartheta_2) \quad \Rightarrow \quad \alpha(\vartheta_2) = \frac{1}{\cdot \beta(\vartheta_2)}$$

Damit ergibt sich aber für $f(\cdot, \cdot)$:

$$f(\vartheta_1, \vartheta_3) = \frac{\beta(\vartheta_3)}{\beta(\vartheta_1)} \quad \Rightarrow \quad \eta_C = 1 - f(\vartheta_1, \vartheta_3) = 1 - \frac{\beta(\vartheta_3)}{\beta(\vartheta_1)}$$

Es gilt dann:

$$\beta(\vartheta_3) = \beta(\vartheta_1) \cdot \left[1 - \eta_C\right]$$

Man kann also eine Ersatz-Carnot-Maschine einbauen, die nur noch zwischen ϑ_1 (Referenz) und ϑ_3 (Messpunkt) arbeitet. Man definiert nun den Referenzpunkt mit dem Tripelpunkt des Wassers, also

$$\beta(\vartheta_1) \equiv T^* = 273.16 \,\mathrm{K}$$

und erhält damit die folgende Temperaturskala T, die auch Kelvin-Skala genannt wird:

$$T = T^* \cdot \left[1 - \eta_C(T, T^*) \right]$$

Somit ergibt also der Wirkungsgrad einer Carnotmaschine (der von der Betriebstemperatur abhängt) zusammen mit dem Tripelpunkt des Wassers als Referenz eine absolute thermodynamische Temperaturskala.

5.4.5. Beispiel: Reversibel – Irreversibel

Man betrachte eine isotherme Expansion eines Gases bei der Temperatur T (dT = 0):



Abb. 5.8.: reversible und irreversible, isotherme Expansion eines Gases

reversibel: Die Zustandsgleichung lautet $U = \frac{3}{2}Nk_BT$. Damit ist $dU \propto dT = 0$ und nach dem ersten Hauptsatz gilt (mit $pV = Nk_BT$):

$$\Delta Q = -\Delta W = \int_{V_1}^{V_2} p \, \mathrm{d}V = Nk_B T \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} \, \mathrm{d}V = Nk_B T \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Die Energie, die beim Expandieren frei wird, wird in der Feder gespeichert und kann vollständig an das Gas zurückgegeben werden (Rekompression). Die Entropieänderung ist also:

$$\Delta S_{\text{Gas}} = \frac{\Delta Q}{T} = Nk_B \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Da nur das Gesamtsystem aus Feder und Gas abgeschlossen ist (dS = 0), gilt:

$$\Delta S_{\text{WB,Feder}} = -\Delta S_{\text{Gas}} = -\frac{\Delta Q}{T} = Nk_B \ln \frac{V_2}{V_1}$$

irreversibel: Nun wird in einem Wärmebad eine Wand herausgezogen, wodurch das Volumen vergrößert wird und sich das Gas ausbreiten kann. Die Wand kann zwar wieder eingesetzt werden, es ist aber sehr unwahrscheinlich, dass dabei das gesamte Gas wieder links ist. Dieser Prozess ist also irreversibel. Da oben der analoge reversible Prozess besprochen wurde gilt auch hier:

$$\Delta S_{\text{Gas}} = \frac{\Delta Q}{T} = Nk_B \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Am Wärmebad ändert sich nicht, sodass sich die Entropie des Gesamtsystems $\Delta S_{\text{WB}} + \Delta S_{\text{Gas}}$ erhöht hat. Im reversiblen Fall wurde die Energie $T \, dS$ in Spannarbeit an der Feder umgesetzt. Im irreversiblen Fall geht sie verloren.

5.4.6. Euler-Gleichung und Gibbs-Duhem-Relation

Man betrachtet nun wieder eine **reversible Zustandsänderung**. Nach dem ersten Hauptsatz und der Clausius-Gleichung gilt:

$$dU = \delta Q + \delta W + \delta E_C = T \, dS - p \, dV + \sum_i \mu_i \, dN_i$$
(5.4.9)

Man vergrößert nun das System um einen Faktor α . Alle extensiven Variablen (S, V, N_i) werden ebenfalls um α größer und es folgt: $dU \rightarrow \alpha dU$. Damit muss aber U eine homogene Funktion 1. Ordnung sein, denn es gilt:

$$U(\alpha S, \alpha V, \alpha N_i) = \alpha \cdot U(X, V, N_i)$$

Damit ist U natürlich auch eine extensive Größe. Die Vergrößerung sei jetzt mit $\alpha \equiv 1 + \epsilon$ klein, sodass man U um 1 Taylor-entwickeln kann:

$$U((1+\epsilon) \cdot S, (1+\epsilon) \cdot V, (1+\epsilon) \cdot N_i) = U + \underbrace{\frac{\partial U}{\partial S} \epsilon S + \frac{\partial U}{\partial V} \epsilon V + \frac{\partial U}{\partial N_i} \epsilon N_i}_{=dU}$$
(5.4.10)

Vergleicht man dies mit (5.4.9), so ergibt sich:

$$T = \frac{\partial U}{\partial S} \qquad \qquad p = -\frac{\partial U}{\partial V} \qquad \qquad \mu_i = \frac{\partial U}{\partial N_i} \tag{5.4.11}$$

Da U eine homogene Funktion ist, kann man auch schreiben:

$$U((1+\epsilon) \cdot S, (1+\epsilon) \cdot V, (1+\epsilon) \cdot N_i) = (1+\epsilon) \cdot U = U + \epsilon \cdot U$$

Vergleicht man dies mit (5.4.10), so ergibt sich $\epsilon U = dU$ und damit:

Satz 5.7 (Euler-Gleichung) Bei reversiblen Prozessen darf der erste Hauptsatz trivial integriert werden und es gilt:

$$U = TS - pV + \mu_i N_i \tag{5.4.12}$$

Bildet man das totale Differential der Euler-Gleichung (5.4.12), so erhält man:

$$dU = T dS + S dT - p dV - V dp + \mu_i dN_i + N_i d\mu_i = \underbrace{T dS - p dV + \mu_i dN_i}_{=dU \quad \text{nach 1. HS}} + S dT - V dp + N_i d\mu_i$$

Daraus erhält man dann:

Satz 5.8 (Gibbs-Duhem-Relation)) Bei reversiblen Prozessen gilt:	
	$S \mathrm{d}T - V \mathrm{d}p + N_i \mathrm{d}\mu_i = 0$	(5.4.13)

Dies bedeutet, dass die Zustandsgrößen T, p, μ nicht unabhängig sind, sondern durch eine Gleichung verbunden, da sonst (5.4.13) ein totales Differential in den Variablen T, p, μ definieren würde.

Mit Hilfe der Gibbs-Duhem-Relation kann man z.B. das chemische Potential eines idealen Gases berechnen (siehe Abschnitt 5.6)

5.5. Dritter Hauptsatz

Satz 5.9 (Dritter Hauptsatz der Thermodynamik) Die Entropie S nähert sich am absoluten Temperaturnullpunkt (T = 0) ihrem Nullpunkt:

$$\lim_{T \to 0} S = 0 \tag{5.5.1}$$

Der absolute Temperaturnullpunkt ist effektiv nicht erreichbar. Die folgende Abb. 5.9 zeigt warum.



Abb. 5.9.: zur Unerreichbarkeit des Temperaturnullpunktes

Man kommt mit dem eingezeichneten Prozess aus Teilstücken dT = 0 und dS = 0 unendlich nahe, da sich alle Entropiekurven aber in T = 0 kreuzen wird man ihn nie erreichen.

Es folgt direkt aus dem dritten Hauptsatz:

Wärmekapazitäten verschwinden am absoluten Nullpunkt, also

$$\lim_{T \to 0} c = \lim_{T \to 0} \frac{\partial S}{\partial T} = 0$$

Beweis: Aus $c \ge 0$ folgt auch

$$T\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{\partial S}{\partial \ln T} \ge 0.$$

Setzt man nun $x = \ln T$ so wird aus dem Grenzübergang $T \to 0$ der Übergang $x \to -\infty$. Man führt nun einen Widerspruchsbeweis für die W-Annahme

$$\lim_{x \to -\infty} \frac{\partial S}{\partial x} = \alpha > 0.$$

Wird dies wiederlegt, so folgt zusammen mit obiger Ungleichung sofort die Aussage. Aus der W-Annahme folgt, dass es ein x_0 gibt, mit $-\infty < x \le x_0$ und $\frac{\partial S}{\partial x} \ge \frac{\alpha}{2} > 0$. Man kann dann integrieren:

$$S(x_0) - S(x) = \int_x^{x_0} \left(\frac{\partial S}{\partial x'}\right) \, \mathrm{d}x' \ge \frac{\alpha}{2}(x_0 - x)$$

Daraus folgt $S(x) \leq \frac{\alpha}{2}x + \text{const}$ und damit $\lim_{x \to -\infty} S(x) = -\infty$. Dies stellt aber einen Widerspruch zum 3. Hauptsatz dar und somit muss $\alpha = 0$ gelten. QED
5.6. Beispiel: Das ideale Gas

Definition: Man bezeichnet ein Gas als **ideal**, wenn seine Teilchen ohne Wechselwirkungen untereinander sind. Außerdem werden die Gasteilchen als Punktteilchen der Masse *m* modelliert. Diese Näherung wird von realen Gasen umso besser erfüllt, je verdünnter ein Gas ist.

Zustandsgleichung: Zunächst gilt es die Zustandsgleichung des idealen Gases aufzustellen. Von Boyle und Mariotte stammt die experimentelle Erkenntnis (von 1664), das das Produkt pV aus Druck p und Volumen V eine Konstante ist, wenn man bei gleicher Temperatur T einen der Parameter ändert:

$$p \propto \frac{1}{V}$$

Gay-Lussac fand 1802 die Abhängigkeit des Volumens eines Gases von seiner Temperatur T:

$$V \propto T$$

Da keine weiteren Abhängigkeiten festgestellt werden konnten kann man aus diesen beiden Gesetzen die allgemeine Gasgleichung des idealen Gases ableiten. Zunächst gilt:

$$\frac{pV}{T} = \text{const}$$

Da dies eine extensive Größe ist muss sie linear mit der Teilchenzahl anwachsen (Druck und Temperatur sind intensiv, das Volumen ist aber extensiv). Damit gilt mit einer Konstante k_B :

$$pV = Nk_BT$$
(5.6.1)

Die Boltzmann-Konstante $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$. Die folgende Abb. 5.10 visualisiert die Zustandsgleichung (5.6.1).



Abb. 5.10.: Zustandsgleichung des idealen Gases

Im Rahmen der statistischen Physik kann man noch eine weitere Form der Zustandsgleichung ableiten (siehe Abschnitt 9.8). Damit erhält man für die mittlere kinetische Energie pro Teilchen $\frac{E}{N}$:

$$\frac{E}{N} = \frac{3}{2}k_BT \tag{5.6.2}$$

Wärmekapazität: Um die isochore Wärmekapazität c_V eines idealen Gases zu bestimmen, erwärmt man es isochor (dV = 0). Dann gilt nach dem 1. Hauptsatz:

$$dU = \delta Q + \underbrace{\delta W}_{=-p \, \mathrm{d}V=0} = \delta Q = c_V \, \mathrm{d}T$$

Dies kann man einfach integrieren und erhält:

$$U(T) = U_0 + c_V \cdot (T - T_0)$$

Andererseits gilt die Zustandsgleichung $U(T) = \frac{3}{2}k_BT$. Aus dem Vergleich dieser beiden Gleichungen schließt man

$$c_V = \frac{3}{2}Nk_B \tag{5.6.3}$$

Adiabaten: Oft betrachtet man adiabatische Prozesse an einem idealen Gas. Die Frage ist nun, wie deren Kurven aussehen. Für adiabatische Vorgänge ist $\delta Q = 0$, es wird also effektiv keine Energie mit der Umgebung ausgetauscht. Am System kann somit nur noch die mechanische Arbeit $\delta W = -p \, dV$ geleistet werden. Aus dem ersten Hauptsatz (Satz 5.2) folgt dann:

$$dU = \delta Q + \delta W = -p \, \mathrm{d}V$$

Bei Volumenarbeit muss die Temperatur des Systems erhöht werden, da ja keine Energie an die Umgebung abgegeben werden kann. Damit gilt weiter mit der Wärmekapazität c_V :

$$dU = -p \, \mathrm{d}V = c_V \, \mathrm{d}T$$

Hier kann man nun die ideale Gasgleichung in der Form $p = \frac{Nk_BT}{V}$ einsetzen und erhält:

$$-\frac{Nk_BT}{V}\,\mathrm{d}V = c_V\,\mathrm{d}T$$

Die kann man nun von einem Zustand (V_0, T_0) bis zu einem zustand (V, T) integrieren und erhält:

$$-\int_{V_0}^{V} \frac{Nk_BT}{V} \,\mathrm{d}V = \int_{T_0}^{T} c_V \,\mathrm{d}T \quad \Leftrightarrow \quad -\int_{V_0}^{V} \frac{1}{V} \,\mathrm{d}V = \frac{c_V}{Nk_B} \int_{T_0}^{T} \frac{1}{T} \,\mathrm{d}T$$

Die Integrale sind bekannt und ergeben dann:

$$-\ln\frac{V}{V_0} = \frac{c_V}{Nk_B}\ln\frac{T}{T_0}$$

Daraus folgt schließlich:

$$\frac{V_0}{V} = \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{c_V}{Nk_B}} = \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{3}{2}}$$
(5.6.4)

Ähnliche Zusammenhänge kann man auch für p und T und p und V berechnen:

• Zunächst startet man mit $Nk_B dT = p dV + V dp$ und erhält daraus:

$$-p dV = \frac{c_V}{Nk_B} (p \, dV + V \, dp)$$

$$\Rightarrow -\left(\frac{Nk_B}{c_V} + 1\right) \cdot \frac{1}{V} \, dV = \frac{1}{p} \, dp$$

$$\Rightarrow \left(\frac{Nk_B}{c_V} + 1\right) \cdot \ln \frac{V_0}{V} = \ln \frac{p}{p_0}$$

Daraus ergibt sich dann schließlich:

$$p = p_0 \cdot \left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{Nk_B}{c_v} + 1} = p_0 \cdot \left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{5}{3}}$$
(5.6.5)

• analog ergibt sich dann noch:

$$p = p_{c_V = \frac{3}{2}Nk_B} p_0 \cdot \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{5}{2}}$$
(5.6.6)

In Abb. 5.11 sind beispielhaft einige Adiabaten gezeigt.



Abb. 5.11.: Adiabaten im *p*-*V*-Diagramm.

Entropie: Hier soll N = const angenommen werden, sodass $S \equiv S(T, V)$ gilt. Für eine reversible Zustandsänderung erhält man nach dem ersten Hauptsatz:

$$dU = \delta Q + \delta W = T \cdot dS - p \cdot dV$$

$$U = \frac{3}{2}Nk_BT$$

$$pV = Nk_BT$$

$$\Rightarrow \frac{p}{T} = \frac{Nk_B}{V}$$

Man erhält daraus dann:

$$\mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}U}{T} + \frac{p}{T} \cdot \mathrm{d}V = \frac{3}{2}Nk_B\frac{\mathrm{d}T}{T} + Nk_B\frac{\mathrm{d}V}{V}$$

Durch Integrieren von (T_0, V_0) nach (T, V) erhält man also:

$$S(T,V) - \underbrace{S(T_0,V_0)}_{=:S_0} = \int_{T_0,V_0}^{T,V} \mathrm{d}S = \frac{3}{2}Nk_B \int_{T_0}^T \frac{\mathrm{d}T}{T} + Nk_B \int_{V_0}^V \frac{\mathrm{d}V}{V} = \frac{3}{2}Nk_B \ln \frac{T}{T_0} + Nk_B \ln \frac{V}{V_0}$$

Es ergibt sich also schließlich:

$$S(T,V) = S_0 + Nk_B \cdot \ln\left\{\left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} \cdot \frac{V}{V_0}\right\}$$
(5.6.7)

Es gilt $\frac{pV}{T} = \frac{p_0V_0}{T_0}$ und damit $\frac{V}{V_0} = \frac{p_0}{p}\frac{T}{T_0}$ und damit:

$$S(T,p) = S_0 + Nk_B \cdot \ln\left\{\left(\frac{T}{T_0}\right)^{5/2} \cdot \frac{p_0}{p}\right\}$$
(5.6.8)

Chemisches Potential: Nach der Gibbs-Duhem-Relation (5.4.13) gilt:

$$\mathrm{d} \mu = \frac{S(p,T)}{N} \; \mathrm{d} T - \frac{V(p,T)}{N} \; \mathrm{d} p$$

Man nutzt nun (5.6.8), sowie $pV = Nk_BT$ und erhält:

$$d\mu = k_B \cdot \left[S_0 + \ln \left\{ \left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \cdot \frac{p_0}{p} \right\} \right] dT - \frac{k_B T}{p} dp$$

Nun ist $d\mu$ ein vollständige Differential und man kann einen beliebigen Integrationsweg wählen. Es ist deswegen sinnvoll den Weg in der rechts stehenden Abbildung zu wählen. Man erhält dann nach einiger Rechnung:

$$\mu = \mu_0 - k_B T \cdot \ln\left\{ \left(\frac{T}{T_0}\right)^{5/2} \frac{p_0}{p} \right\} + \left(\frac{5}{2} - S_0\right) k_B (T - T_0)$$
(5.6.9)



6. Thermodynamische Potentiale

Definition 6.1 (Thermodynamisches Potential) Ein thermodynamisches Potential ist eine Zustandsgröße, aus der sich alle anderen Zustandsgrößen ableiten lassen. Ist ein solchen Potential bekannt, so kennt man also das gesamte Gleichgewichtsverhalten des Systems.

6.1. Innere Unergie U(S, V, N)

Aus dem ersten Hauptsatz erhält man:

$$\mathrm{d}U = T \,\mathrm{d}S - p \,\mathrm{d}V + \mu \,\mathrm{d}N$$

Andererseits gilt auch:

$$\mathrm{d}U = \frac{\partial U}{\partial S} \,\mathrm{d}S + \frac{\partial U}{\partial V} \,\mathrm{d}V + \frac{\partial U}{\partial N} \,\mathrm{d}N$$

Vergleicht man diese Ausdrücke, so sieht man, dass U die Erzeugende der Zustandsfunktionen p, T, μ ist:

$$T = \frac{\partial U}{\partial S} \qquad p = -\frac{\partial U}{\partial V} \qquad \mu = \frac{\partial U}{\partial N} \tag{6.1.1}$$

Aus den zweiten Ableitungen von U kann man dann noch die sog. Response-Funktionen berechnen:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} = \frac{\partial}{\partial S} \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)}_{S} = \frac{\partial T}{\partial S} = \left[\frac{\partial S}{\partial T}\right]^{-1} \underset{\delta Q = T \, \mathrm{d}S}{=} \left[\frac{1}{T} \cdot \frac{\partial Q}{\partial T}\right]^{-1} = \left[\frac{\partial c_V}{\partial T}\right]^{-1}$$

Man erhält also insgesamt:

$$c_V = T \cdot \left[\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right]_{V,N}^{-1}$$
(6.1.2)

Wie oben kann man nun die nächste zweite Ableitung behandeln:

$$\left.\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right|_{S,N} = \left.\frac{\partial}{\partial V}\frac{\partial U}{\partial V}\right|_{S,N} = -\left.\frac{\partial p}{\partial V}\right|_{S,N} \underset{(4.0.4)}{=} \frac{1}{V\cdot\kappa_S}$$

Es ergibt sich also die isentrope Kompressiblität:

$$\kappa_S = \frac{1}{V} \left[\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right]_{S,N}^{-1} \tag{6.1.3}$$

Man kann sich nun noch Gedanken darüber machen, wann dU ein totales Differential ist. Nach Abschnitt 3.4 muss dafür die Vertauschbarkeit der Differentiationen gegeben sein. Dies führt auf einfache Integrabilitätskriterien, die sog. Maxwell-Relationen:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = \frac{\partial T}{\partial V} \stackrel{!}{=} \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = -\frac{\partial p}{\partial S}$$
$$\frac{\partial^2 U}{\partial N \partial S} = \frac{\partial T}{\partial N} \stackrel{!}{=} \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial N} = \frac{\partial \mu}{\partial S}$$

Es gibt natürlich noch mehr Maxwell-Relationen und man kann sie je nach Bedarf berechnen. Hier die zwei bisher berechneten:

$$\frac{\partial T}{\partial V} = -\frac{\partial p}{\partial S} \qquad \frac{\partial T}{\partial N} = \frac{\partial \mu}{\partial S}$$
(6.1.4)

Es zeigt sich also, dass die innere Energie ein thermodynamisches Potential ist. Die innere Energie wird in Abhängigkeit von der Entropie S, dem Volumen V und der Teilchenzahl N gegeben. Entropie und Teilchenzahl lassen sich experimentell gut einstellen. Dies gilt nicht für die Entropie, wohl aber für die Temperatur $T = \frac{\partial U}{\partial S}$. Dies bedeutet, das man mit Hilfe von Legendre-Transformationen (siehe Abschnitt 3.6) neue thermodynamische Potentiale konstruieren kann, die von anderen Variablen abhängen. Diese werden in den folgenden Abschnitten aufgeführt.

6.2. Freie Energie F(T, V, N)

Definition 6.2 (Innere Energie)

$$F(T, V, N) = U - T \cdot S = \mu N - pV \tag{6.2.1}$$

$$dF = dU - T \, dS - S \, dT = -S \, dT - p \, dV + \mu \, dN$$
(6.2.2)

Daraus ergibt sich noch:

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} \qquad \qquad p = -\frac{\partial F}{\partial V} \qquad \qquad \mu = \frac{\partial F}{\partial N} \qquad (6.2.3)$$

Damit beschreibt die freie Energie ein System, das mit einem Wärmebad gekoppelt, das die Temperatur auf T konstant hält.

6.3. Enthalpie H(S, p, N)

Definition 6.3 (Enthalpie)

$$H(S, p, N) = U + p \cdot V = T \cdot S + \mu \cdot N \tag{6.3.1}$$

$$dH = dU + p dV + V dp = T dS + V dp + \mu dN$$
(6.3.2)

Daraus ergibt sich noch:

$$T = \frac{\partial H}{\partial S}$$
 $V = \frac{\partial H}{\partial p}$ $\mu = \frac{\partial H}{\partial N}$ (6.3.3)

Damit beschreibt die Enthalpie ein System mit konstanten Druck p. Sie wird verwendet um z.B. chemische Reaktionen zu beschreiben, die üblicherweise bei p = const ablaufen.

6.4. Gibbs'sche/Freie Enthalpie G(T, p, N)

Definition 6.4 (Gibbs'sche Enthalpie/Freie Enthalpie)

$$G(T, p, N) = H - T \cdot S = U + p \cdot V - T \cdot S$$

$$(6.4.1)$$

$$dG = dU + p \, dV + V \, dp - T \, dS - S \, dT = -S \, dT + V \, dp + \mu \, dN$$
(6.4.2)

Daraus ergibt sich noch:

$$S = -\frac{\partial G}{\partial T}$$
 $V = \frac{\partial G}{\partial p}$ $\mu = \frac{\partial G}{\partial N}$ (6.4.3)

Damit beschreibt die Enthalpie isotherme und gleichzeitig isobare Systeme.

6.5. Gleichgewichtsbedingungen

Man kann nun für verschiedene Systeme, die oft auftreten Gleichgewichtsbedingungen aufstellen:

6.5.1. Isoliertes System

In einem isolierten System gilt $\delta Q = 0 = \delta Q_{rev} + \delta Q_{irrev}$. Wie bereits gesagt wurde, gilt:

Die Entropie in einem isolierten System nimmt im Gleichgewicht ihr Maximum an.

Man betrachte nun folgendes System:



Abb. 6.1.: Isoliertes System, bestehend aus zwei Teilsystemen, die im thermischen und mechanischen Kontakt stehen. In beiden Teilsystemen befindet sich das selbe Gas.

Da das System isoliert ist, gilt für das <u>Gesamt</u>system: dU = 0, dV = 0, dN = 0. Außerdem gilt:

$$U = U_1 + U_2 = \text{const} \qquad \Rightarrow dU_1 = -dU_2$$
$$V = V_1 + V_2 = \text{const} \qquad \Rightarrow dV_1 = -dV_2$$
$$N = N_1 + N_2 = \text{const} \qquad \Rightarrow dN_1 = -dN_2$$

Damit erhält man für die Entropie ($S = S_1 + S_2$, Entropie ist extensiv):

$$0 = dS = dS_1 + dS_2 = \frac{\partial S_1}{\partial U_1} dU_1 + \frac{\partial S_1}{\partial V_1} dV_1 + \frac{\partial S_1}{\partial N_1} dN_1 + \frac{\partial S_2}{\partial U_2} dU_2 + \frac{\partial S_2}{\partial V_2} dV_2 + \frac{\partial S_2}{\partial N_2} dN_2 = = \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1} - \frac{\partial S_2}{\partial U_2}\right) dU_1 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} - \frac{\partial S_2}{\partial V_2}\right) dV_1 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1} - \frac{\partial S_2}{\partial N_2}\right) dN_1 = = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) dU_1 + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{p_2}\right) dV_1 + \left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2}\right) dN_1 \stackrel{!}{=} 0$$

Die Klammern müssen unabhängig voneinander 0 werden, sodass man die folgenden Gleichgewichtsbedingungen erhält:

$$T_1 = T_2, \qquad p_1 = p_2, \qquad \mu_1 = \mu_2$$

In einem isolierten System herrscht also im Gleichgewicht überall gleiche Temperatur, gleicher Druck und gleiches chemisches Potential.

6.5.2. Geschlossenes System im Wärmebad, ohne Arbeitsaustausch

Nun gilt dN = 0 (geschlossen), dT = 0 (Wärmebad) und $dV = -\frac{\delta W}{p} = 0$ (kein Arbeitsaustausch). Es gilt weiter:

$$d(TS) = \underbrace{S \, dT}_{=0} + T \, dS \quad \Rightarrow \quad dU - T \, dS = d(U - TS) = dF$$

Im Gleichgewicht nimmt die Entropie ein Maximum an, also gilt $dS \ge 0$ während sich das System dem Gleichgewicht nähert. Nach der Grundrelation der Thermodynamik (5.4.8) gilt $T dS \ge dU - \underbrace{\delta W}_{=0} - \mu \underbrace{dN}_{=0}$.

Damit gilt also $dU \leq T dS$. Damit gilt aber schlussendlich:

$$\mathrm{d}F = \mathrm{d}U - T \; \mathrm{d}S \le 0$$

Die freie Energie fällt also, bis dF = 0 (Gleichgewicht) erreicht ist. und es gilt:

Die freie Energie nimmt im Gleichgewicht ihr Minimum an. Wie oben erhält man, dass im Gleichgewicht in dem beschriebenen System überall gleicher Druck und gleiches chemisches Potential herrschen.

6.5.3. Geschlossenes System im Wärmebad bei konstantem Druck

Hier gilt dT = 0 (Wärmebad), dN = 0 (geschlossen), dp = 0 (p = const). Aus der Grundrelation (5.4.8) erhält man dann:

$$T dS = d(TS) \ge dU - \delta W - \underbrace{\delta E_c}_{=0} = dU + p dV = dU + d(pV) = d(U + pV)$$
$$\Rightarrow d(U + pV - TS) = dG \le 0$$

Die freie Enthalpie fällt also, bis sie ihr Minimum erreicht hat:

Die freie Enthalpie nimmt im Gleichgewicht ihr Minimum an. Wie oben erhält man, dass im Gleichgewicht in dem beschriebenen System überall gleiches chemisches Potential herrschen.

7. Phasenübergänge

7.1. Gibbs'sche Phasenregel

Ein System setzt sich aus K Komponenten zusammen, die in insgesamt P unterschiedlichen Phasen (fest, flüssig, Gas ...) vorliegen. Der 1. Hauptsatz gilt dann für jede Phase einzeln:

$$dU^{(i)} = T^{(i)}dS^{(i)} - p^{(i)}dV^{(i)} + \sum_{k=1}^{K} \mu_k^{(i)}dN_k^{(i)}$$
(7.1.1)

Befindet sich das System im Gleichgewicht, so erhält man die folgenden Bedingungen:

$$\begin{split} T^{(1)} &= T^{(2)} = \ldots = T^{(P)} & \text{thermisches Gleichgewicht, } P-1 \text{ Gleichungen} & (7.1.2) \\ p^{(1)} &= p^{(2)} = \ldots = p^{(P)} & \text{mechanisches Gleichgewicht, } P-1 \text{ Gleichungen} & (7.1.3) \\ \mu^{(1)}_k &= \mu^{(2)}_k = \ldots = \mu^{(P)}_k, & k = 1..K & \text{chemisches Gleichgewicht, } K \cdot (P-1) \text{ Gleichungen} & (7.1.4) \end{split}$$

Dabei erhält man aus (7.1.1) gerade P Gleichungen, in $P \cdot (K+2)$ unabhängigen Variablen. (7.1.2) bis (7.1.4) entsprechen $(P-1) \cdot (K+2)$ Gleichungen. Zusätzlich benötigt man P extensive Variablen $V^{(i)}$ um die Volumina/Ausdehnungen der Phasen festzulegen. Es bleiben also noch $P \cdot (K+2) - (K+2)(P-1) - P = K+2 - P$ unabhängige intensive Variablen übrig. Man fasst zusammen:

Satz 7.1 (Gibbs'sche Phasenregel) Ein System aus K Komponenten, die in P Phasen vorliegen hat genau F = K + 2 - P Freiheitsgrade (unabhängige Variablen). Sind zusätzlich noch R chemische Reaktionen mit Ratengleichungen der Form $dN_{A_i} = \pm \alpha \cdot dN$ möglich, so gilt F = K + 2 - P - R.

Beispiele:

- 1. Topf mit Wasserdampf: $P = K = 1 \implies F = 2$ Es gibt also zwei Freiheitsgrade, die in diesem Fall Druck p und Temperatur T sind.
- 2. Topf mit Wasser und Wasserdampf: $P = 2, K = 1 \implies F = 1$ Es gibt also nur noch einen Freiheitsgrad, der die Temperatur ist, weil der Dampfdruck den Druck in der Dampfphase konstant hält.
- 3. Topf mit Wasser und Wasserdampf und Eis: $P = 3, K = 1 \implies F = 0$ Das Wasser hat hier überhaupt keine Freiheitsgrade und befindet sich am Tripelpunkt.

7.2. Dampfdruck-Kurve (Clausius-Clapeyron-Gleichung)

Man betrachtet ein System aus Gas- und Flüssigkeitsphase im Gleichgewicht (siehe Abb. 7.1). In diesem System gelten die Gleichgewichtsbedingungen $T \equiv T_{\rm fl} = T_{\rm g}$, $p \equiv p_{\rm fl} = p_{\rm g}$ und $\mu_{\rm fl} = \mu_{\rm g}$. Nach der Gibbs-Duhem-Relation (5.4.13) sind diese drei nicht unabhängig. Aus $d\mu_{\rm fl} = d\mu_{\rm g}$ erhält man dann mit (5.4.13):

$$\mathrm{d}\mu_{\mathrm{fl}} = -\frac{S_{\mathrm{fl}}}{N_{\mathrm{fl}}} \,\mathrm{d}T + \frac{V_{\mathrm{fl}}}{N_{\mathrm{fl}}} \,\mathrm{d}p = -\frac{S_{\mathrm{g}}}{N_{\mathrm{g}}} \,\mathrm{d}T + \frac{V_{\mathrm{g}}}{N_{\mathrm{g}}} \,\mathrm{d}p = \mathrm{d}\mu_{\mathrm{g}}$$

Man definiert nun die Größen s = S/N Entropie pro Teilchen und v = V/N Volumen pro Teilchen (Eigenvolumen) und erhält damit:

$$\mathrm{d}p \cdot (v_{\mathrm{fl}} - v_{\mathrm{g}}) = \mathrm{d}T \cdot (s_{\mathrm{fl}} - s_{\mathrm{g}})$$

Nun kann man noch die pro Teilchen zum Verdampfen nötige Wärme (Austrittsarbeit) $\Delta Q'_{\text{fl} \rightarrow \text{g}} = T \cdot (s_{\text{fl}} - s_{\text{g}})$ einführen und erhält:

Satz 7.2 (Clausius-Clapeyron-Gleichung)

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{s_{\mathrm{fl}} - s_g}{v_{\mathrm{fl}} - v_g} = \frac{\Delta Q'_{\mathrm{fl} \to g}}{T \cdot (v_{\mathrm{fl}} - v_g)} \tag{7.2.1}$$

Dampfdruck-Kurve: In einem idealen Gas gilt $v_{\rm fl} \ll v_{\rm g}$ und $v_{\rm g} = \frac{V_{\rm g}}{N_{\rm g}} = \frac{k_B T}{p}$. Damit gilt dann aus (7.2.1):

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta Q'_{\mathrm{fl} \to \mathrm{g}}}{T \cdot (v_{\mathrm{fl}} - v_{\mathrm{g}})} = \frac{\Delta Q'_{\mathrm{fl} \to \mathrm{g}}p}{k_B T^2}$$

Dies kann man umformen und integrieren:

$$\frac{\mathrm{d}p}{p} = \frac{\Delta Q'_{\mathrm{fl}\to\mathrm{g}}}{k_B} \cdot \frac{\mathrm{d}T}{T^2} \quad \Rightarrow \quad \ln\frac{p}{p_0} = -\frac{\Delta Q'_{\mathrm{fl}\to\mathrm{g}}}{k_B} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)$$

Daraus ergibt sich dann die Dampfdruck-Kurve für ideale Gase:

$$p(T) = p_0 T_0 \cdot \exp\left\{-\frac{\Delta Q'_{\mathbf{f} \to \mathbf{g}}}{k_B} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right\}$$
(7.2.2)

Ein analoges Ergebnis erhält man, wenn man bei der Sublimation, also am Übergang zwischen fFestkörper und Gasphase die Näherung $v_S \ll v_q$ macht.

7.3. Klassifizierung

Definition 7.1 (Klassifikation der Phasenübergänge)

- 1. Ordnung: Es liegt eine Unstetigkeit in den ersten Ableitungen der freien Enthalpie G = F + pV vor. So findet etwa beim Übergang wegen $S = -\frac{\partial G}{\partial T}$ ein Entropiesprung statt. Dabei wird die Umwandlungswärme $\Delta Q = T \cdot \Delta S$ benötigt/frei (siehe z.B. Dampfdruckkurve in Abschnitt 7.2).
- 2. Ordnung: Die ersten Ableitungen sind stetig, dafür liegt aber eine Unstetigkeit in den zweiten Ableitungen, also den Response-Funktionen c_P, κ_T,... vor.
- n. Ordnung: Eine Unstetigkeit liegt in der n-ten Ableitung der freien Enthalpie G vor.



Abb. 7.1.: zur Clausius-Clapeyron-Gleichung

Teil II.

Klassische Statistische Physik

8. Grundlagen und Definitionen

8.1. Beschreibung von Problemen in der statistischen Mechanik

In der statistischen Mechanik werden typischerweise Systeme aus 10^{23} Teilchen betrachtet. Man kann zwar u.U. Bewegungsgleichungen für all diese Teilchen aufstellen (vor Allem in einfachen Modellfällen), es ist aber sicher nicht möglich alle Anfangszustände für diese Teilchen anzugeben. Auch das simultane Lösen dieser (u.U. gekoppelten) Gleichungen ist sicher mit vertretbarem Aufwand nicht möglich. Darum geht man zu einer statistische Betrachtung solcher Systeme über.

Definition 8.1 (Mikro- und Makrozustand) Zur Beschreibung eines Systems aus $N \gg 1$ Teilchen führt man folgende Begriffe ein:

- *Mikrozustand:* Er bezeichnet ganz exakt das System. Es handelt sich also um die vollständige Wellenfunktion $|\psi\rangle$, oder um den vollständigen Satz aller 3N Koordinaten q_i und aller 3N Impulse p_i der Teilchen des Systems ($\vec{\pi} \equiv (\vec{q}, \vec{p})$)).
- *Makrozustand:* Er charakterisiert das System durch einige (wenige) makroskopische Zustandsgrößen, wie etwa Energie E, Volumen V oder Teilchenzahl N.

Man sieht also, dass es wohl relativ einfach ist, den Makrozustand eines Systems festzulegen, da dieser durch (meist) direkt messbare Größen definiert wird. Die Frage ist nun, wie man ein Modell über die Mikrozustände erhält, die zu einem Makrozustand führen. Da man bei realistischen Systemen nicht davon ausgehen kann, dass sie perfekt von der Umwelt abgeschirmt sind, wird nicht ein einzelner Mikrozustand zu einem Makrozustand führen, sondern es wird ein ganzes *Ensemble* von solchen Mikrozuständen geben, die zum selben Makrozustand führen. Man definiert also:

Definition 8.2 (statistisches Ensemble) Ein statistisches Ensemble oder eine statistische Gesamtheit ist die Menge aller Mikrozustände eines Systems, die zu einem Makrozustand führen

Man sieht also, dass sich die Lösung von Problemen nicht mehr als Trajektorien weniger Teilchen im dreidimensionalen Raum beschreiben lässt. Da man immer den gesamten Zustand beschreiben möchte (also Ort und Impuls), geht man zu einer Beschreibung des Systeme im *Phasenraum* über.

Definition 8.3 (Phasenraum) Ein System bestehe aus N Teilchen. Ihre Koordinaten seien mit q_i und ihre Impulse mit p_i bezeichnet (i = 1, ..., 3N). Das Tupel dieser 6N Variablen spannt den 6N-dimensionalen Phasenraum oder Γ -Raum auf. Die Zahlen 3N und 6N gelten natürlich nur, wenn man Probleme im \mathbb{R}^3 betrachtet.

Jeder mögliche Mikrozustand $(\vec{q}, \vec{p}) \equiv \vec{\pi}$ ist ein Punkt in diesem hochdimensionalen Zustandsraum Γ . Jeder mögliche Makrozustand beschreibt ein ganzes Gebiet in diesem Raum, da er mehrere Mikrozustände umfasst. Damit kann man den Makrozustand auch durch eine Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho(\vec{q}, \vec{p}, t)$ über den Punkten $(\vec{q}, \vec{p}) \in \Gamma$ im Phasenraum charakterisieren. Die Angabe einer solchen Verteilung ist nicht nur ein Ausdruck der Unkenntnis des Anfangszustandes, sondern spezifiziert auch das Ensemble der Mikrozustände, die während der Messung an einem Makrozustand vom System durchlaufen werden können.

8.2. Zeit- und Scharmittel

Wie man gesehen hat lässt sich in der statistischen Physik zwar der Makrozustand eines Systems genau definieren, sein Mikrozustand ist aber i.A. unbekannt. Man kann deswegen nur auf im Mittel richtige Aussagen hoffen. Deswegen werden Größen meist als Mittelwert gemessen. Ein System im Gleichgewicht ändert sich nicht mehr in der Zeit, sodass man den Mittelwert hier als Zeitmittel über die Beobachtungsdauer t_0 definiert:

$$\langle A \rangle_{\rm Zeit}^{t_0} = \frac{1}{t_0} \int_0^{t_0} A(\vec{q}, \vec{p}) \ dt$$

In der statistischen Physik würde man eigentlich eine unendlich lange Beobachtungszeit benötigen, um gültige Aussagen zu erhalten. Man kann aber den eben definierten Mittelwert noch in eine andere Form bringen. Dazu integriert man nicht über unendlich viele Beobachtungszeitpunkte, in denen das System jedem Mikrozustand unendlich nahe kommt, sondern integriert über die Schar aller möglichen Mikrozustände. Ein solches Mittel nennt man Scharmittel:

$$\langle A \rangle_{\rm Schar}^{t_0} = \iint \rho(\vec{q}, \vec{p}, t_0) A(\vec{q}, \vec{p}) \ d\vec{q} \ d\vec{p}$$

Man postuliert nun, dass diese zwei unterschiedlichen Mittelwertbildungen äquivalent sind, sodass man eine beliebige der beiden Auswählen kann. Dies hat den Vorteil, dass man nicht über unendlich lange Zeiten integrieren muss, dafür muss man aber die Verteilungsfunktion ρ ermitteln, was in den folgenden Kapitel erfolgen soll.

Dass dieses Vorgehen (Scharmittel=Zeitmittel) erlaubt ist, basiert auf der *Quasiergoden-Hypothese* von P. und T. Ehrenfest:

Satz 8.1 (Quasiergoden-Hypothese) Die im Phasenraum an die $H(\vec{q}, \vec{p}) = E$ -Hyperfläche gebundene Trajektorie kommt im Laufe der Zeit jedem Punkt dieser Hyperfläche beliebig nahe.

8.3. Liouville-Gleichung

Ein System in der statischen Mechanik wird üblicherweise durch eine Hamilton-Funktion $H \equiv H(\vec{q}, \vec{p})$ beschrieben. Wie bereits erwähnt kann man das System nicht durch einen einzigen Punkt im Phasenraum beschreiben. Zur Zeit t = 0 wird es durch eine Anfangsverteilung $W(\vec{q}_0, \vec{p}_0)$ beschrieben. Die Aufgabe ist nun, eine Bewegungsgleichung für die Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho(\vec{q}, \vec{p}, t)$ im Phasenraum zu finden. Dazu definiert man zunächst die Phasenraumgeschwindigkeit

$$\vec{v} = \dot{\vec{\pi}} = (\dot{\vec{q}}, \dot{\vec{p}}),$$
 (8.3.1)

für die man eine Stromdichte \vec{j} definieren kann:

$$\vec{j} = \rho \cdot \vec{v}. \tag{8.3.2}$$

Diese ist analog zur elektrischen Stromdichte, nur dass nicht Ladungen, sondern Phasenraumpunkte strömen. Solche Phasenraumpunkte können nicht zerstört werden. D.h. die Phasenraumdichte ist eine Erhaltungsgröße. Mit diesem Wissen kann man (formal über den Gauß'schen Satz) eine Erhaltungsgleichung für die Strömung im Phasenraum aufstellen:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial\rho}{\partial t} + \operatorname{div}\vec{j} = \frac{\partial\rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho\vec{v}) = 0$$
(8.3.3)

Diese Gleichung lässt sich weiter umformen. Dazu betrachtet man die Divergenz im Phasenraum:

$$\operatorname{div}(\vec{j}) = \operatorname{div}(\rho \vec{v}) = \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{\partial}{\partial q_i} (\rho \vec{v}) + \frac{\partial}{\partial p_i} (\rho \vec{v}) \right)$$

Daraus erhält man mit (8.3.3) dann:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \vec{v}) = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{N} \left[\left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \right) \dot{q}_i + \left(\frac{\partial \rho}{\partial p_i} \right) \dot{p}_i + \rho \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \rho \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right]$$

Man kann die letzte Summe dieser Gleichung umformen. Setzt man hier die Hamilton'schen Bewegungsgleichungen $\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}$ und $\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}$ ein, so erhält man für die letzte Summe:

$$\sum_{i=1}^{N} \left[\rho \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \rho \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right] = \rho \sum_{i=1}^{N} \left[\frac{\partial H}{\partial q_i \cdot \partial p_i} - \frac{\partial H}{\partial p_i \cdot \partial q_i} \right] = 0$$

Dies führt auf die bekannte Liouville-Gleichung:

Satz 8.2 (Liouville-Gleichung)

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial\rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{\partial\rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial\rho}{\partial p_i} p_i \right) = 0.$$
(8.3.4)

Mit Hilfe der Sätze über Poisson-Klammern lässt sich diese Gleichung nochmals umformen:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial\rho}{\partial t} + \{\rho, H\} = 0.$$
(8.3.5)

Eine dritte Formulierung dieser Gleichung ist:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial\rho}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla}\rho = 0.$$
(8.3.6)

Alle diese Gleichungen besagen, dass es sich bei der hier postulierten Strömung im Phasenraum um eine inkompressible Strömung handelt.

Die Erhaltung der Phasenraumdichte kann noch etwas schärfer formuliert werden. Man erhält dann:

Satz 8.3 (Satz von Liouville) Ein Gebiet G_0 im Phasenraum, dessen Punkte bei t = 0 von Ensemble-Systemen besetzt sind und das das Volument Γ_0 aufweist. Die Ensemble-Punkte werden nun bis zur Zeit t durch den Phasenraum propagiert und füllen dann ein neues Gebiet G_t , mit i.A. $G_t \neq G_0$. Für das Volument Γ_t dieses Gebietes gilt aber:

 $\Gamma_t = \Gamma_0.$



8.4. Thermodynamischer Grenzfall

Man wird sehen, dass im sog. thermodynamischen Grenzfall die Ergebnisse der statistischen Physik in diejenigen der Thermodynamik übergehen. Man definiert diesen fall als:

Definition 8.4 (Thermodynamischer Limes)
$$N \to \infty, \quad V \to \infty, \quad mit \ n = \frac{N}{V} < \infty$$

9. Mikrokanonisches Ensemble

9.1. Definition

Definition 9.1 (mikrokanonisches Ensemble) Ein **mikrokanonisches Ensemble** beschreibt ein isoliertes System, bei dem Teilchenzahl N und Volumen V konstant sind, sowie die Energie näherungsweise konstant ist:

Das System werde durch die Hamilton-Funktion $H = H(\vec{q}, \vec{p})$ beschrieben. Die Energie des Systems liegt im Intervall $[E, E+\Delta]$. Jeder Punkt in der Energieschale (grau in Abb. 9.1), die durch

$$E \le H(q, p) \le E + \Delta$$

im Phasenraum definiert wird, ist ein möglicher Mikrozustand des Systems. Alle anderen Punkte führen nicht zu einem erlaubten Zustand des Systems, können also auch kein endliches statistisches Gewicht haben. Die Überlegung, dass kein Punkt der Energieschale ausgezeichnet ist führt zum *Postulat der gleichen "a priori"-Wahrcheinlichkeiten*, dass besagt, dass sich das System mit der gleichen Wahrscheinlichkeit an jedem Punkt der Energieschale befindet. Man definiert deswegen:



Abb. 9.1.: Beispielsystem aus N Teilchen im Volumen V, sowie Bild im Phasenraum

Definition 9.2 (mikrokanonische Verteilungsfunktion)

$$\rho_{MK} = \begin{cases} \frac{1}{\Gamma(E)} & E \le H(q, p) \le E + \Delta\\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$
(9.1.1)

Die zweite Gleichung in (9.1.1) liefert die Normierungskonstante $\Omega(E)$. Quantenmechanisch definiert man den mikrokanonischen Dichteoperator:

$$\hat{\rho}_{MK} = \sum_{i} |E_i\rangle p(E_i)\langle E_i|, \quad mit \quad p(E_i) = \begin{cases} \frac{1}{\Gamma(E_i)} & E \le E_i \le E + \Delta\\ 0 & sonst \end{cases}$$
(9.1.2)

Für den Mittelwert einer Observablen $f(\vec{q}, \vec{p})$ ergibt sich dann:

$$\langle f \rangle = \iint \rho_{MK} \cdot f(\vec{q}, \vec{p}) \,\mathrm{d}^{3N} q \,\mathrm{d}^{3N} p \tag{9.1.3}$$

Die Größe $\Gamma(E)$, das sog. Phasenvolumen normiert diese Wahrscheinlichkeitsverteilung über die Bedingung

$$\iint_{\Gamma} \frac{\rho_{\mathrm{MK}}}{h^{3N} N!} \,\mathrm{d}^{3N} q \,\mathrm{d}^{3N} p \stackrel{!}{=} 1.$$

Man definiert daher:

Definition 9.3 (Phasenvolumen)

$$\Gamma(E) = \iint_{E \le H(\vec{q}, \vec{p}) \le E + \Delta} \frac{\mathrm{d}^{3N} \vec{q} \, \mathrm{d}^{3N} p}{h^{3N} N!}, \qquad \varphi(E) = \iint_{H(\vec{q}, \vec{p}) \le E} \frac{\mathrm{d}^{3N} \vec{q} \, \mathrm{d}^{3N} p}{h^{3N} N!}$$
(9.1.4)

Der Faktor 1/N! in (9.1.1) rührt von der quantenmechanischen Ununterscheidbarkeit der Teilchen her. Ohne den Faktor 1/N! ergäben sich falsche Ergebnisse bei der Mischentropie zweier idealer Gase (Gibbs'sches Paradoxon). Der Faktor $1/h^{3N}$ macht die Größe $\Gamma(E)$ einheitenlos. Dabei ist h das Planck'sche Wirkungsquantum. Die zweite Größe $\varphi(E)$ gibt das Phasenraumvolumen innerhalb der durch E definierten Energieschale an, sodass gilt:

$$\Gamma(E) = \varphi(E + \Delta) - \varphi(E).$$

Im Grenzfall $\Delta \rightarrow 0$ einer unendlich scharfen Energieverteilung ergibt sich aus (9.1.1):

$$\rho_{\rm MK} = \frac{1}{D(E)} \delta \left(E - H(q, p) \right) \tag{9.1.5}$$

Man kann weiter die sogenannte Zustandsdichte definieren. Sie gibt die Anzahl der besetzbaren Zustände des Systems bei einer bestimmten Energie an:

Definition 9.4 (Zustandsdichte)

$$D(E) = \frac{d\varphi(E)}{dE} = \lim_{\Delta \to 0} \frac{1}{\Delta} \Gamma(E)$$
(9.1.6)

Damit gilt für $\Delta \ll E$ ungefähr $\Gamma(E) = \Delta \cdot D(E)$ und man kann die Zustandsdichte auch als Oberfläche der Energieschale im Phasenraum verstehen.

Nach dem Korespondenzprinzip wird in der Quantenmechanik die Integration durch die Spurbildung ersetzt, sodass gilt:

$$\Gamma(E) = \operatorname{Spur}\left\{\sum_{m}^{E \le E_m \le E + \Delta} |E_m\rangle\langle E_m|\right\} = \sum_{m}^{E \le E_m \le E + \Delta} 1.$$
(9.1.7)

In der Energiedarstellung (also Basis $\{|E_i\rangle\}$) erkennt man, dass im diskreten Fall $\Gamma(E)$ gerade der Anzahl der Zustände im Intervall $[E, E + \Delta]$ entspricht.

Für den Grenzfall $\Delta \rightarrow 0$ erhält man klassisch und quantenmechanisch:

$$\rho_{\rm MK} = \delta(H - E) = |E\rangle\langle E| \tag{9.1.8}$$

In diesem Grenzfall gibt es also nur noch genau einen möglichen Zustand, nämlich $|E\rangle$.

Man kann die Definition des Phasenvolumens noch etwas anders fassen. Dazu betrachtet man zunächst Abb. 9.2 Man stellt nun die Phasenraumelemente $d\Gamma$ als Oberflächenanteil dS und als senkrechten Anteil dk_{\perp} dar. Dabei steht dk_{\perp} für den senkrechten Abstand der zwei Hyperflächen, die den besetzten Teil des Phasenraumes abgrenzen. Dann ist:

$$d\Gamma = \frac{\mathrm{d}^{3N}\vec{q}\,\mathrm{d}^{3N}p}{h^{3N}N!} = \frac{dk_{\perp}\,dS}{h^{3N}N!}$$





Der Betrag des 6N-dimensionalen Phasenraumgradienten ∇H der Hamiltonfunktion gibt die Änderung der Energie entlang des senkrechten Abstandes der zwei Hyperflächen an, sodass man für die Energiedifferenz Δ schreiben kann:

$$\Delta = |\nabla H| \ dk_{\perp}$$

Damit erhält man für das Phasenraumelement $d\Gamma$:

$$d\Gamma = \Delta \cdot \frac{dS}{|\nabla H| \cdot h^{3N} N!},$$

sodass man insgesamt folgende Darstellung erhält:

$$\Gamma(E) \approx \frac{\Delta}{h^{3N}N!} \cdot \int_{H=E} \frac{dS}{|\nabla H|}, \qquad D(E) = \frac{1}{h^{3N}N!} \cdot \int_{H=E} \frac{dS}{|\nabla H|}$$
(9.1.9)

Dabei wird also das Volumenintegral durch ein Oberflächenintegral ersetzt.

Beispiel: Klassischer Harmonischer Oszillator (Nolting 6, Aufgabe 1.2.4): Die Hamilton-Funktion eines Systems sei durch die folgende bekannte Form gegeben (1-dimensional):

$$H(q,p) = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 q^2.$$

Um die Dichteverteilung und das Phasenraumvolumen zu bestimmen, muss man zunächst die Phasenraumtrajektorien bestimmen. Dazu betrachtet man deren Bestimmungsgleichung H(q, p) = E und formt um:

$$\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 q^2 = E$$
$$\Rightarrow \quad \frac{p^2}{2mE} + \frac{q^2}{\frac{2E}{m\omega^2}} = 1$$

Dies ist die Bestimmungsgleichung einer Ellipse mit den Halbachsen $p_0 = \sqrt{2mE}$ und $q_0 = \sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}}$. Die Fläche dieser Ellipse ergibt sich zu $\pi q_0 p_0$. Um die normierte Dichtefunktion zu berechnen benötigt man $\Gamma(E)$, das sich als $\Gamma(E) = \varphi(E + \Delta) - \varphi(E)$ berechnen lässt. Es bleibt also:

$$\varphi(E) = \frac{1}{h^N N!} \iint_{H(\vec{q},\vec{p}) \le E} d^{3N}q d^{3N}p = \text{Fläche der Phasenraumellipse} =$$

$$=\frac{\pi p_0 q_0}{h^N N!} \underset{N=1}{=} \frac{\pi p_0 q_0}{h} = \frac{\pi}{h} \sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}} \sqrt{2mE} = \frac{2\pi E}{h\omega} = \frac{E}{\hbar\omega}$$

Daraus erhält man sofort $\Gamma(E) = \frac{\Delta}{\hbar\omega}$. und damit

$$\rho = \begin{cases} \frac{1}{\Gamma(E)} = \frac{\hbar\omega}{\Delta} & E \le H(q,p) \le E + \Delta\\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

9.2. Entropie

Für eine beliebige, vorgegebene Dichtematrix $\hat{\rho}$ ist die Entropie definiert, als

Definition 9.5 (statistische Entropie) $S = -k_B \cdot \text{Spur}\{\hat{\rho} \cdot \log \hat{\rho}\} = -k_B \langle \log \hat{\rho} \rangle$ (9.2.1)

Diese Formel wird durch die informationstheoretische Entropie aus 2.1 (und dort (2.1.5)) motiviert. Dies kann man einsehen, wenn man sie als Maß für die Unsicherheit der Information über ein System auffasst. Die Nachricht, die in 2.1 betrachtet wurde kann man dann als Folge von Fragen auffassen, die man stellen muss, um das System zu bestimmen. Je mehr Fragen man benötigt, desto weniger Information hatte man Anfangs über das System. Die Spur-Bildung entspricht dann der Summation über alle Frage. Es wird sozusagen jeder Zustand abgefragt. Der zweite Teil dieser Definition ergibt sich als direkte Folge der Eigenschaften der Dichtematrix (siehe Abschnitt 2.3). Ihn kann man nun auch verstehen: Die Entropie wurde in 2.1 als mittlere Information eingeführt und die Mittelwertbildung berechnet nichts anderes, als dieses Mittel des Informationsmaßes $\log \hat{\rho}$.

Mit der Boltzmann-Konstante

$$k_B = 1.3805 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

erhält die Entropie eine Einheit, die das Einführen einer statistischen Temperatur erlaubt, die auf der selben Skala, wie die bekannte thermodynamische Temperatur gemessen wird (Kelvin-Skala).

Als Beispiel kann man ein System mit M Zuständen $|m\rangle$ betrachten, deren Wahrscheinlichkeit p_m ist. Man erhält dann für die Entropie:

$$S = -k\operatorname{Spur}\{\hat{\rho}\log\hat{\rho}\} = -k\sum_{m=1}^{M} \langle m|\hat{\rho}\log\hat{\rho}|m\rangle = -k\cdot\sum_{m=1}^{M} p_m\log p_m$$

Die Berechnung der Spur in dieser Formel nimmt man in der Diagonalbasis von $\hat{\rho}$ vor, mit der $\hat{\rho} = \sum_{m} |m\rangle p_m \langle m|$ gilt und verwendet statt $\log \hat{\rho}$ die Reihenentwicklung $\log y = \sum_{x \equiv y-1} \log(1+x) = \sum_{k} \frac{(-x)^k}{k}$. Im Falle gleich wahrscheinlicher Zustände ergibt sich $p_i = 1/M$ und daraus $S = k \log M$. Damit ist die Entropie eines reinen Zustandes (M = 1) gerade S = 0.

Für das mikrokanonische Ensemble erhält man:

$$S_{\rm MK}(E,V,N) = -k_B \operatorname{Spur}\{\hat{\rho}_{\rm MK}\log\hat{\rho}_{\rm MK}\} = -k_B \operatorname{Spur}\left\{\hat{\rho}_{\rm MK}\log\frac{1}{\Gamma_N(E,V)}\right\} = k_B \cdot \log\Gamma_N(E,V)$$

Die Auswertung der Spur erfolgt wieder in der Diagonalbasis und für den letzten Schritt wurde die Definition der Dichtematrix ρ_{MK} aus (9.1.2) verwendet. Man erhält also:

Korollar 9.1 (Entropie im mikrokanonischen Ensemble)

$$S_{MK}(E, V, N) = k_B \cdot \ln \Gamma_N(E, V) \tag{9.2.2}$$

Damit kann man die Entropie als ein Maß für das zugängliche Phasenraumvolumen des Systems interpretieren. Zusätzlich kann man beweisen, dass für makroskopische Systeme auch die folgenden Beiden Darstellungen korrekt sind:

$$S_{MK}(E, V, N) = k_B \cdot \ln \varphi_N(E, V) = k_B \cdot \ln D_N(E, V)$$
(9.2.3)

Die Entropie kann also auch über das eingeschlossene Phasenraumvolumen und über die Zustandsdichte bestimmt werden.





Abb. 9.3.: Zum Beweis der Eigenschaften der Entropie: zwei Systeme im thermischen Kontakt

Die Frage ist nun, ob diese aus der Informationstheorie abgeleitete Entropie derjenigen aus de Thermodynamik entspricht. Dazu werden nun die grundlegenden Eigenschaften der Entropie untersucht:

1. Additivität/Extensivität der Entropie: Also soll für zwei Teilsysteme A und B gelten:

$$S_{A+B} = S_A + S_B \tag{9.2.4}$$

Zum Beweis dieser Eigenschaft betrachtet man zwei Teilsysteme A und B, die die Phasenraumvolumen Γ_A , Γ_B einnehmen (siehe Abb. 9.3). Diese lassen sich natürlich auch als Anzahl der erlaubten Zustände interpretieren. Die Systeme werden durch die Tupel $(E_{1/2}, N_{1/2}, V_{1/2})$ beschrieben. Es gilt zwei Möglichkeiten zu unterscheiden:

- Sind diese Beiden Systeme vollkommen unabhängig, so ergibt sich das Phasenvolumen des Gesamtsystems zu Γ_{A+B} = Γ_A · Γ_B. Dies ist im Bild der Zustandszahl direkt plausibel, weil jeder Zustand des Systems A mit jedem Zustand des Systems B kombiniert werden kann. Damit ist aufgrund der Grundeigenschaften des Logarithmus die Additivität der Entropie erfüllt.
- Als zweite Möglichkeit kann noch ein thermischer Kontakt zwischen den Systemen bestehen, sie können also Energie austauschen. Man kann damit die Einzelabschätzungen der Energie nicht mehr aufrechterhalten:

$$E_A \le H_A \le E_A + \Delta_A, \qquad E_B \le H_B \le E_B + \Delta_B$$

Man kann aber durchaus die folgende schwächere Abschätzung erfüllen:

$$E \equiv E_A + E_B \le H = H_A + H_B \le E + \Delta, \quad \Delta = \Delta_A + \Delta_B$$

Man kann also die Energie auf beliebige Weise zwischen den Systemen aufteilen. Angenommen man indiziert diese Aufteilungen mit m so, dass $E_A = E_m$ und $E_B = E - E_m$ gilt, so erhält man für das Volumen des Phasenraums:

$$\Gamma_{A+B} = \sum_{m} \Gamma_A(E_m) \cdot \Gamma_B(E - E_m)$$

Angenommen es gibt n_0 solcher Aufteilungen der Energie, so kann man sicher einen Summanden $\Gamma_A(\hat{E}_m) \cdot \Gamma_B(E - \hat{E}_m)$ finden, mit dem man die Summe abschätzen kann:

$$\Gamma_A(\hat{E}_m) \cdot \Gamma_B(E - \hat{E}_m) \le \Gamma_{A+B}(E) \le n_0 \Gamma_A(\hat{E}_m) \cdot \Gamma_B(E - \hat{E}_m)$$

Damit ergibt sich für die Entropie:

$$S_A(\hat{E}_m) + S_B(E - \hat{E}_m) \le S_{A+B} = k_B \cdot \ln \Gamma_{A+B}(E) \le -k_B \ln n_0 \underbrace{-k_B \ln \Gamma_A(\hat{E}_m)}_{=S_A(\hat{E}_m)} \underbrace{-k_B \ln \Gamma_B(E - \hat{E}_m)}_{=S_B(E - \hat{E}_m)}$$

Da sich im Teilsystem A etwa N_A Teilchen befinden ist die Anzahl der erlaubten Zustände von der Ordnung N_A !. Damit gilt mit der Stirlingschen Formel:

$$\ln \Gamma_A \sim N_A, \qquad \ln \Gamma_B \sim N_B$$

Ist also mindestens eine der beiden Anzahlen makroskopisch, so kann man $\ln n_0$ (mit $n_0 \le N$) gegen diese Terme vernachlässigen und aus der obigen Abschätzung folgt wieder die Additivität der Entropie (bis auf Terme logarithmischer Ordnung in N).

2. Zweiter Hauptsatz: Zu zeigen ist also, dass bei allen in einem isolierten System ablaufenden Prozessen die Entropie nicht abnimmt, also soll gelten:

$$\Delta S \ge 0$$

Mit den Aussagen aus Punkt 1 lässt sich dies recht leicht zeigen. Man startet im Anfangszustand, in dem die Systeme A und B isoliert sind. Für diesen ergibt sich das Phasenraumvolumen zu:

$$\Gamma_{A+B}^{\text{isoliert}} = \Gamma_A \cdot \Gamma_B$$

Nun bringt man die zwei Systeme zusammen, sodass ein thermischer Kontakt besteht. Nun gilt für das Phasenvolumen:

$$\Gamma_{A+B}^{\text{Kontakt}} = \sum_{m} \Gamma_{A}(E_{m}) \cdot \Gamma_{B}(E-E_{m}) = \Gamma_{A+B} + \sum_{E_{m} \neq 0} \Gamma_{A}(E_{m}) \cdot \Gamma_{B}(E-E_{m}) \ge \Gamma_{A+B}^{\text{isoliert}}$$

Der Anfangszustand wird also durch einen bestimmten Summanden dargestellt ($E_0 = 0$). Damit steigt aber das Phasenvolumen und mithin auch die Entropie. Da alle möglichen Prozesse abgedeckt wurden kann der zweite Hauptsatz als bewiesen angesehen werden.

Zum Schluss soll noch eine wichtige Eigenschaft der Entropie bewiesen werden:

Satz 9.1 (Maximaliät der Entropie) Die Entropie eins abgeschlossenen Systems im Gleichgewicht ist maximal.

Beweis: Zu Beweis dieses Satzes betrachtet man zwei Dichteoperatoren:

$$\hat{\rho} = \sum_{n} |n\rangle p_n \langle n|, \quad \hat{\rho}' = \sum_{n'} |n'\rangle p'_{n'} \langle n'| \quad \text{mit} \quad \hat{\rho} \neq \hat{\rho}'$$

Weiter nimmt man an, dass die Vektoren $\{|n\rangle\}$ und $\{|n'\rangle\}$ den selben Hilbertraum aufspannen und dort also zwei (i.A. unterschiedliche) Basen bilden. Nun führt man die sog. *Boltzmann'sche* H-Funktion ein und zeigt für sie die wichtige Eigenschaft $\mathcal{H} \leq 0$:

$$\mathcal{H} = \operatorname{Spur}\left[\hat{\rho}'(\ln\hat{\rho} - \ln\hat{\rho}')\right]. \tag{9.2.5}$$

Dazu formt man (9.2.5) durch einführen von "trivialen Einsen" ($\sum_{n} |n\rangle \langle n| = \mathbb{1} = \sum_{n'} |n'\rangle \langle n'|$) um:

$$\mathcal{H} = \operatorname{Spur} \left[\hat{\rho}'(\ln \hat{\rho} - \ln \hat{\rho}'] = \\ = \sum_{n'} p'_{n'} \cdot \left[\langle n' | \ln \hat{\rho} | n' \rangle - \langle n' | \ln \hat{\rho}' | n' \rangle \right] = \\ = \sum_{n,n'} p'_{n'} \cdot \left[\langle n' | n \rangle \langle n | \ln \hat{\rho} | n \rangle \langle n | n' \rangle - (\ln p'_{n'}) \langle n' | n' \rangle \right] = \\ = \sum_{n,n'} p'_{n'} \cdot \left[\langle n' | n \rangle (\ln p_n) \langle n | n' \rangle - (\ln p'_{n'}) \langle n' | n' \rangle \right] = \\ = \sum_{n,n'} p'_{n'} \cdot \left| \langle n' | n \rangle \right|^2 \left[\ln p_n - \ln p'_{n'} \right] = \sum_{n,n'} p'_{n'} \cdot \left| \langle n' | n \rangle \right|^2 \cdot \ln \left(\frac{p_n}{p'_{n'}} \right)$$

Nun kann man die einfache Ungleichung $\ln x \le x - 1$ nutzen, die in der Abbildung rechts dargestellt ist und erhält weiter:

$$\mathcal{H} = \sum_{n,n'} p'_{n'} \cdot \left| \langle n' | n \rangle \right|^2 \cdot \ln\left(\frac{p_n}{p'_{n'}}\right) \leq \\ \leq \sum_{n,n'} p'_{n'} \cdot \left| \langle n' | n \rangle \right|^2 \cdot \left(\frac{p_n}{p'_{n'}} - 1\right) = \\ = \sum_{n,n'} \cdot \left| \langle n' | n \rangle \right|^2 \cdot \left(p_n - p'_{n'}\right) = \operatorname{Spur}(\hat{\rho} - \hat{\rho}') =$$



Abb. 9.4.: Ungleichung $\ln(x) \le x - 1$

Setzt man nun für $\hat{\rho}$ die mikrokanonische Verteilung $p_n = \frac{1}{\Gamma(E_n)}$ ein, so ergibt sich daraus:

$$\mathcal{H} = \sum_{n,n'} p'_{n'} \cdot \left| \langle n'|n \rangle \right|^2 \left[-\ln \Gamma(E_n) - \ln p'_{n'} \right] =$$

$$= -\ln \Gamma(E_n) \cdot \sum_{n,n'} p'_{n'} \cdot \left| \langle n'|n \rangle \right|^2 - \sum_{n'} p'_{n'} \ln p'_{n'} \cdot \sum_{n} \left| \langle n'|n \rangle \right|^2 =$$

$$\sum_{S=-k_B \ln \Gamma(E)} \frac{-S}{k_B} + \frac{S'}{k_B} \le 0$$

$$\Rightarrow S \ge S'$$

0

Damit ist also die Entropie des mikrokanonischen Ensembles im Gleichgewicht größer oder gleich der Entropie jedes beliebigen anderen Ensembles. Die Entropie des mikrokanonischen Ensembles hat also die maximale Entropie. Umgekehrt ist das mikrokanonische Ensemble eines abgeschlossenen Systems also dasjenige, mit der größten Entropie und kann dadurch definiert werden.

9.3. Temperatur und Thermisches Gleichgewicht

In der Thermodynamik gilt, dass die Temperatur in einem System im thermischen Gleichgewicht überall gleich ist. In der statistischen Physik definiert man das thermische Gleichgewicht anders. Über die thermodynamische Definition lässt sich die Temperatur in die Statistik einführen. Zunächst die Definition

Definition 9.6 (Thermisches Gleichgewicht) Zwei in Kontakt stehende Systeme A und B befinden sich im thermischen Gleichgewicht, wenn das aus ihnen zusammengesetzte isolierte Übersystem in seiner wahrscheinlichsten Konfiguration ist.

Es stellt sich nun die Frage, wie man diese wahrscheinlichste Konfiguration bestimmt. Sie ist sicher diejenige, die das größte Volumen im Phasenraum einnimmt. Damit muss also der Term $\Gamma_A(E_A, V_A) \cdot \Gamma_B(E_B, V_B)$ maximal werden. Dieser berechnet nämlich das Phasenvolumen bei einer beliebigen Aufteilung der Energie auf die zwei Systeme. Es muss also inbesondere auch die Energieableitung verschwinden:

$$0 \stackrel{!}{=} d(\Gamma_A \Gamma_B) = \frac{\partial \Gamma_A}{\partial E_A} \Gamma_B \, dE_A + \frac{\partial \Gamma_B}{\partial E_B} \Gamma_A \, dE_B$$

Nun wird durch $\Gamma_A \Gamma_B$ dividiert. Danach nutzt man $\frac{\partial \ln f(x)}{\partial x} = \frac{1}{x} \frac{\partial f}{\partial x}$:

$$0 \stackrel{!}{=} \frac{1}{\Gamma_A} \frac{\partial \Gamma_A}{\partial E_A} \, dE_A + \frac{1}{\Gamma_B} \frac{\partial \Gamma_B}{\partial E_B} \, dE_B = \frac{\partial \ln \Gamma_A}{\partial E_A} \, dE_A + \frac{\partial \ln \Gamma_B}{\partial E_B} \, dE_B$$

Der Term $\ln \Gamma$ ist proportional zur Entropie im mikrokanonischen Ensemble. Außerdem gilt aufgrund der Isolierung des Übersystems $dE_A = -dE_B$. Damit gilt dann:

$$\frac{\partial \ln \Gamma_A}{\partial E_A} \, dE_A = \frac{\partial \ln \Gamma_B}{\partial E_B} \, dE_B$$

Nun lässt sich dann die stochastische Temperatur definieren:

Definition 9.7 (Temperatur)

$$\frac{1}{T} := \left(\frac{\partial S(E, V, N)}{\partial E}\right)_{V,N} = \frac{k_B}{\Gamma_N(E, V)} \left(\frac{\partial \Gamma_N(E, V)}{\partial E}\right)_{V,N}$$
(9.3.1)

Weiter setzt man die reziproke Temperatur β *als:*

$$\beta := \frac{1}{k_B T} \tag{9.3.2}$$

9.4. Chemisches Potential

Nun erweitert man das Modellsystem aus den vorherigen Abschnitten um einen Kontakt, bei dem Teilchen ausgetauscht werden können. Die Abb. 9.5 zeigt die Situation.



Abb. 9.5.: zwei thermisch gekoppelte Systeme mit Teilchenaustausch

Nun gilt neben dem Energieaustausch $dE_A = -dE_B$ auch der Teilchenaustausch $dN_A = -dN_B$. Man kann dann die selbe Rechnung, wie vorher durchführen und bestimmt zunächst das Phasenraumvolumen des Übersystems:

$$\Gamma_{A+B} = \sum_{N_A, E_A} \Gamma_{N_A}(E_A, V_A) \cdot \Gamma_{N_B}(E_B, V_B), \quad \text{mit} \quad N_B = N - N_A$$

Hier wird nun nicht mehr nur über alle Möglichkeiten die Energie zu verteilen summiert, sondern auch über alle Möglichkeiten die Teilchen zu verteilen. Analog zum Vorgehen bei der Definition der Temperatur kann man nun wieder das thermische Gleichgewicht fordern. Man möchte also wieder den maximalen Term $\Gamma_A \Gamma_B$ bestimmen. Diesmal ist aber nicht nur die Ableitung nach der Energie, sondern auch nach der Teilchenzahl Nzu beachten. Man erhält:

$$0 \stackrel{!}{=} d(\Gamma_A \Gamma_B) = \left(\frac{\partial \Gamma_A}{\partial E_A} \, dE_A + \frac{\partial \Gamma_A}{\partial N_A} \, dN_A\right) \Gamma_B + \left(\frac{\partial \Gamma_B}{\partial E_B} \, dE_B + \frac{\partial \Gamma_B}{\partial N_B} \, dN_B\right) \Gamma_A$$

Nun kann man wieder nach der Energie und nach der Teilchenzahl gruppieren, durch $\Gamma_A \Gamma_B$ dividieren und die Definition der Entropie einsetzen. Beachtet man zusätzlich $dE_A = -dE_B$ und $dN_A = -dN_B$, so gilt:

$$0 \stackrel{!}{=} \left(\frac{\partial S_A}{\partial E_A} - \frac{\partial S_B}{\partial E_B}\right) \, dE_A + \left(\frac{\partial S_A}{\partial N_A} - \frac{\partial S_B}{\partial N_B}\right) \, dN_A$$

Die beiden Summanden müssen unabhängig voneinander null werden (weil E_A und E_B unabhängig sind). Für den ersten Summanden ist dies mit der Konstanz der Temperatur gewährleistet. Mit dem selben Ansatz kann man auch den zweiten Summanden 0 setzen. Dazu definiert wie in der Thermodynamik man schließlich:

Definition 9.8 (chemisches Potential) $\mu = -T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V} \stackrel{=}{=} -\left(\frac{\partial \Gamma_N}{\partial N}\right)_{E,V} \cdot \left[\left(\frac{\partial \Gamma_N}{\partial E}\right)_{E,V}\right]^{-1} \quad (9.4.1)$

Aus der gerade durchgeführten Rechnung erhält man zusammen mit dieser Definition den folgenden Satz:

Satz 9.2 (Gleichgewicht und chemisches Potential) In einem isolierten System herrscht im thermischen Gleichgewicht überall das gleiche chemische Potential.

9.5. Druck

Die Definition des Druckes wird von der Mechanik vorgegeben:

Definition 9.9 (Druck) Ein System werde von der Hamiltonvunktion $H = H(\vec{q}, \vec{p}; V)$ beschrieben, die neben den dynamischen Variablen auch von einem äußeren Parameter (Volumen V) abhängt. Dann ist:

$$p = -\left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle \tag{9.5.1}$$

Die Mittelung $\langle \cdots \rangle$ erfolgt über die mikrokanonische Gesamtheit. Es läst sich weiter zeigen, dass die folgende Formulierung des Druckes zu (9.5.1) äquivalent ist:

$$p = T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N} \tag{9.5.2}$$

Um die Definition (9.5.1) zu verstehen betrachtet man Abb. 9.6. Wird das Volumen ausgedehnt, so muss der Druck sinken $(p \propto \frac{1}{V})$. Wird die Energie der Teilchen erhöht, so bewegen sie sich schneller und übertragen also einen größeren Impuls auf die Wand. Dies bedeutet aber einen steigenden Druck $(p \propto E_{kin})$. Diese Beiden Aussagen werden abewr gerade von (9.5.1) abgedeckt.

Definition 9.10 (adiabatische Zustandsänderung) Wird der Zustand eines Systems ausschließlich über die äußeren Parameter geändert, so nennt man ihn adiabatisch.



Abb. 9.6.: zur mechanischen Definition des Druckes

9.6. Erster Hauptsatz

Nun kann man den ersten Hauptsatz der Thermodynamik ableiten. Dazu definiert man zuerst:

Definition 9.11 (quasistatische Zustandsänderung) Wird der Zustand eines Systems so langsam geändert, dass es sich in jedem Moment im thermischen Gleichgewicht befindet, so nennt man diese Änderung **quasistatisch**.

Nun betrachtet man ein System, das einen quasistatischen Übergang ausführt und dazu eine infinitesimale Änderung erfährt. Dadurch ändert sich seine Entropie und es gilt:

$$dS = \frac{\partial S}{\partial E} dE + \frac{\partial S}{\partial V} dV + \frac{\partial S}{\partial N} dN$$

Nun nutzt man die Beziehungen aus den vorhgerigen Abschnitten $(\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{p}{T}, \frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{\mu}{T}, \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T})$:

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$$

Dies ist aber gerade der:

Satz 9.3 (Erster Hauptsatz) In einem isolierten System gilt:

$$T dS = dE + p dV - \mu dN$$
(9.6.1)

9.7. Der Weg ins Gleichgewicht

Man betrachte zwei Systeme A und B, zwischen denen ein thermischer Kontakt besteht. Die Systeme seien einzeln durch die Hamilton-Funktionen H_A und H_B beschrieben. Das Gesamtsystem hat dann den Hamiltonian

$$H = H_A + H_B + H_{WW}.$$



Dabei ist $H_{WW} \ll H_A$, H_B der Wechselwirkungsanteil, der die thermische Kopplung bewirkt. Wie oft in der statistischen Mechanik ist sein Beitrag vernachlässigbar gegenüber den Beiträgen von H_A und H_B und kann vernachlässigt werden. Man erhält dann:

$$H \approx H_A + H_B.$$

Sind die Systeme ungekoppelt, bzw. werden sie einzeln betrachtet, so bezeichnet $\Gamma_{A,B}(E)$ die Anzahl der zugänglichen Zustände des Systems, respektive das Phasenraumvolumen. D.h. die Wahrscheinlichkeit A bzw. *B* mit der Energie *E* vorzufinden steigt mit der Anzahl der möglichen Zustände:

$$P_{A,B}(E) \propto \Gamma_{A,B}(E).$$

Das Gesamtsystem A + B ist isoliert und es gilt deswegen $E_{ges} = E_A + E_B$ und für die Wahrscheinlichkeit A mit der Energie E anzutreffen (B hat dann die Energie $E_{ges} - E$) gilt:

$$P(E) = P_A(E) \cdot P_B(E) \propto \Gamma_A(E) \cdot \Gamma_B(E_{\text{ges}} - E).$$

Ein System mit f Freiheitsgraden wird im f-dimensionalen Phasenraum beschrieben. Die möglichen Zustände für das System A oder B liegen dort auf einer Kugelschale, deren Radius mit E skaliert. Damit skaliert das Volumen dieser Kugelschale (und mithin Γ) etwa mit E^f . In typischen Systemen der statistischen Physik ist f von der Größenordnung 10²³. Somit steigt also $\Gamma_A(E)$ sehr schnell mit E. Ebenso fällt $\Gamma_B(E_{ges} - E)$ sehr schnell mit E. Damit hat aber die oben eingeführte Wahrscheinlichkeit P(E) ein sehr scharfes Maximum bei ihrer wahrscheinlichsten Energie \tilde{E} . Ist das System also ersteinmal in einem Zustand mit der Energie \tilde{E} , so wird es sehr lange (praktisch [!] für immer) dort verbleiben. Dieser Zustand entspricht dann dem Gleichgewichtszustand des thermischen Gleichgewichtes und man spricht von einem *irreversiblen Übergang* ins thermische Gleichgewicht. Die Quasiergodenhypothese sichert, dass das System den Zustand \tilde{E} irgendwann auch erreicht, auch wenn dieses sehr lange (evtl. unendlich lange) dauern kann. Die typische Zeit, die verstreicht bis sich das in einem beliebigen Anfangszustand präparierte System im thermischen Gleichgewicht befindet wird Relaxationszeit genannt. Während der Relaxationszeit wird zwischen den Systemen A und B ständig Energie ausgetauscht.

Als letztes bleibt nur noch die Berechnung der wahrscheinlichsten Energie \tilde{E} . Dazu nutzt man die folgende Extremaleingenschaft aus:

$$\left. \frac{\partial P(E)}{\partial E} \right|_{\tilde{E}} = 0$$

Äquivalent dazu ist die Bestimmung des Extremums des Logarithmuses von P(E):

$$\left. \frac{\partial \left(\ln P(E) \right)}{\partial E} \right|_{\tilde{E}} = 0.$$

Da $P = C \cdot \Gamma_A \cdot \Gamma_B$, C = const gilt folgt:

$$\frac{\partial \left(\ln P(E)\right)}{\partial E} = \frac{\partial \left(\ln C + \ln \Gamma_A(E) + \ln \Gamma_B(E_{ges} - E)\right)}{\partial E} = \frac{\partial \ln \Gamma_A(E)}{\partial E} - \frac{\partial \ln \Gamma_B(E)}{\partial E} = 0$$

Mit der Definition der Entropie $S \propto \ln \Gamma(E)$ für das mikrokanonische Ensemble entspricht dies gerade der Aussage, das im thermischen Gleichgewicht überall die gleiche Temperatur $T = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)^{-1}$ gilt. Dies zeigt auch nochmals die Eigenschaft der Entropie ein Maß für die Größe des zugänglichen Phasenraumes zu sein.

9.8. Beispiel: Ideales Gas

In diesem Abschnitt soll als Beispiel ein klassisches ideales Gas betrachtet werden. Es bestehe aus N Teilchen, die nicht miteinander wechselwirken und im Volumen $V = L^3$ eingeschlossen sind. Zuerst muss man die Hamilton-Funktion des Systems aufstellen. Dazu führt man ein Wandpotential ein:

$$V(\vec{x}) = \begin{cases} 0 & |x_i| \le \frac{L}{2}, \quad \forall i \\ \infty & \text{sonst} \end{cases}$$

Damit ist dann die Hamilton-Funktion des Systems gegeben als:

$$H(\vec{q}_1,...,\vec{q}_N;\vec{p}_1,...,\vec{p}_N) = \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + V(\vec{q}_1,...,\vec{p}_N)$$

Daraus kann man nun das Phasenraumvolumen mit (9.1.4) berechnen:

$$\varphi(E,V) = \iint_{H \leq E} \frac{d^{3N}q \, d^{3N}p}{h^{3N}N!} = \frac{V^N}{h^{3N}N!} \iint_{H \leq E} d^{3N}p$$

Dabei konnte die Raumintegration mit dem einfache Potential $V(\vec{x})$ leicht ausgeführt werden. Sie ergibt einfach das Volumen für jedes Teilchen, also insgesamt V^N . Die Bedingung $H \leq E$ lässt sich etwas umformulieren, da H nur von den Impulsquadraten abhängt:

$$H \le E \quad \Rightarrow \quad \sqrt{p_1^2 + \ldots + p_{3N}^2} \le \sqrt{2mE}$$



Abb. 9.7.: Ideales Gas im Volumen $V = L^3$

Diese Bedingung selektiert alle möglichen Kombinationen der Teilchenimpulse (Geschwindigkeiten), die mit der Gesamtenergie vereinbar sind. Da das Wandpotential im inneren von V verschwindet, hat es auch keinen Beitrag zu E und es gilt $E = E_{kin}$. Die obige Bedingung bedeutet, dass sich die Teilchen im Impulsraum innerhalb einer 3N-dimensionalen Kugel mit dem Volumen $R = \sqrt{2mE}$ befinden. Das obige Phasenraumintegral liefert nichts anderes, als das Volumen dieser Kugel, das sich mit (3.3.2) ergibt:

$$\varphi(E,V) = \frac{V^N}{h^{3N}N!} \iint_{H \le E} d^{3N}p = \frac{V^N}{h^{3N}N!} \cdot \frac{(2\pi mE)^{3N/2}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!}$$

Dabei wurde angenommen, das 3N gerade ist (da sonst die Fakultäten nicht definiert sind). Ist dies nicht erfüllt, so gilt es zu bedenken, dass man durch hinzufügen eines Teilchens bei $N \approx 10^{23}$ keine Änderung der Physik erreicht.

Entropie: Die Entropie spielt im Mikrokanonischen Ensemble eine wichtige Rolle. Darum soll diese als nächstes berechnet werden. Dazu verwendet man $S = k_B \ln \varphi$. Verwendet man die Stirling-Formel $\ln n! \approx n(\ln n - 1)$, so ergibt sich:

$$S = k_B \ln \varphi = kB \ln \left[\frac{V^N}{h^{3N}N!} \cdot \frac{(2\pi mE)^{3N/2}}{(\frac{3N}{2})!} \right] =$$

$$= k_B N \ln \left(\frac{V}{h^3} \right) - k_B \ln N! - k_B \ln \left(\frac{3N}{2} \right)! + k_B N \ln (2\pi mE)^{3/2} =$$

$$= k_B N \ln \left(\frac{V}{h^3} (2\pi mE)^{3/2} \right) - k_B N (\ln N - 1) - k_B \frac{3N}{2} \left[\ln \left(\frac{3N}{2} \right) - 1 \right] =$$

$$= k_B N \ln \left(\frac{V}{h^3} (2\pi mE)^{3/2} \right) - k_B N \left[\ln N - 1 + \ln \left(\frac{3N}{2} \right)^{3/2} - \frac{3}{2} \right]$$

Vereinfacht man die letzte Zeile weiter, so ergibt sich:

Satz 9.4 (Sackur-Tetrode-Gleichung)

$$S(E, V, N) = Nk_B \cdot \left\{ \frac{5}{2} + \ln \left[\frac{V}{Nh^3} \left(\frac{4\pi mE}{3N} \right)^{3/2} \right] \right\}$$
(9.8.1)

Innere Energie U(S, V, N): Aus (9.8.1) kann man nun noch durch Auflösen die innere Energie U = E berechnen. Man erhält dabei:

$$U(S, V, N) = N \cdot \left(\frac{3h^2}{4\pi m}\right) \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} \cdot \exp\left(\frac{2S}{3Nk_B} - \frac{5}{3}\right)$$
(9.8.2)

Gibbs'sches Paradoxon: An der eben ausgeführten Rechnung kann man auch einfach die Bedeutung und Notwendigkeit des Faktors 1/N!, der in 9.1 für das Volumen einer Phasenraumzelle eingeführt wurde verstehen. Ohne diesen Faktor würde man statt (9.8.1) folgende Gleichung erhalten

$$S(E,V,N) = Nk_B \cdot \left\{ \frac{3}{2} + \ln\left[\frac{V}{h^3} \left(\frac{4\pi mE}{3N}\right)^{3/2}\right] \right\}.$$

Es gibt nun zwei Probleme mit dieser Formel:

- 1. Diese erfüllt nicht die Homogenitätsrelation $S(\lambda E, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(E, V, N)$, die für die Entropie aus der Thermodynamik bekannt ist.
- 2. Sie liefert fatal falsche Ergebnisse bei folgendem Experiment. Man geht von zwei anfänglich getrennten Gasen aus, die dann durchmischt werden (siehe Abb. 9.8). Die Frage ist nun, welche Entropieänderung



Abb. 9.8.: Illustration zum Gibbs'schen Paradoxon

sich dabei ergibt. Zunächst geht man von unterschiedlichen Gasen aus. Dann gilt (mit $E/N = 3k_BT/2$ aus der Zustandsgleichung):

$$\Delta S = S_{\text{nachher}} - S_{\text{vorher}} = \underbrace{S(T, V, N_1) + S(T, V, N_2)}_{=S_{\text{nachher}}} - \underbrace{\left(S(T, V_1, N_1) + S(T, V_2, N_2)\right)}_{=S_{\text{vorher}}} = k_B \left[N_1 \ln V_1 + N_2 \ln V_2 - (N_1 \ln V + N_2 \ln V)\right] = k_B \left[N_1 \ln \frac{V_1}{V} + N_2 \ln \frac{V_2}{V}\right]$$

Führt man jetzt das gleiche Experiment mit zwei gleichen Gasen durch, so kann man im Endzustand nicht mehr sagen, welches Teilchen vorher links und welches rechts war und erhält analog:

$$\Delta S = S_{\text{nachher}} - S_{\text{vorher}} = \underbrace{S(T, V, N)}_{=S_{\text{nachher}}} - \underbrace{\left(S(T, V_1, N_1) + S(T, V_2, N_2)\right)}_{=S_{\text{vorher}}} = k_B \left[N_1 \ln V_1 + N_2 \ln V_2 - N \ln V\right] = k_B \left[N_1 \ln \frac{V_1}{V} + N_2 \ln \frac{V_2}{V}\right]$$

Dies ist aber das gleiche Ergebnis, wie für zwei unterschiedliche Gase. Dieses würde aber zu der Schlussfolgerung führen, dass die Entropie als Zustandsgröße von der Vorgeschichte abhängt, da sie ja anders wäre, wenn man N Gasteilchen ohne zu durchmischen in das Volumen V gebracht hätte. Damit wären aber zwei nicht zu unterscheidende Zustände (sie sind ja vollständig durch p, V, T, N beschrieben) trotzdem unterscheidbar, weil sich ihre Entropie unterscheidet. Somit ist ein Widerspruch konstruiert, der Gibbs'sches Paradoxon genannt wird ubnd obige Formel für die Entropie ausschließt. Mit der Sackur-Tetrode-Gleichung (9.8.1) ergibt sich dagegen die richtige Entropieänderung $\Delta S = 0$. Dies ist auch ein sinnvolles Ergebnis, weil man beim Herausziehen der Trennwand in Abb. 9.8 (unten) keine Änderung am System beobachte kann (Temperatur und Druck wurden in A und B als gleich angenommen!).

Zustandgleichungen: In Abschnitt 9.6 wurde der erste Hauptsatz aufgeschrieben:

$$dU = dE = T \, dS - p \, dV + \mu \, dN$$

Aus ihm erhält man die Zustandsgleichungen des idealen Gases. Dazu betrachtet man Was passiert, wenn man zwei der drei unabhängigen Variablen S, V, N der inneren Energie U konstant hält:

1. dV = const, dN = const: Es gilt dann $T = \frac{dU}{dS}$. Mit der inneren Energie (9.8.2) des idealen gases folgt dann:

$$T = \frac{\partial U}{\partial S}\Big|_{N,V} = \frac{2}{3Nk_B} \cdot U(S,V,N) \quad \Rightarrow \quad \left[E = \frac{3}{2}Nk_BT\right] \tag{9.8.3}$$

2. dS = const, dN = const:

$$p = -\left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_{S,N} = \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{V} \cdot E = \frac{2}{E=3Nk_BT/2} \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{V} \frac{3}{2} Nk_BT \quad \Rightarrow \quad \boxed{pV = Nk_BT} \tag{9.8.4}$$

3. dS = const, dV = const:

$$\mu = \frac{\partial U}{\partial T}\Big|_{S,V} = \frac{5}{3} \frac{1}{N} \cdot E - E \cdot \frac{2S}{2N^2 k_B} = \\ = \frac{5E}{3N} - \frac{2E}{3N^2 k_B} \cdot N k_B \left\{ \frac{5}{2} + \ln \left[\frac{V}{Nh^3} \left(\frac{4\pi mE}{3N} \right)^{3/2} \right] \right\} = \\ = \frac{5E}{3N} - \frac{5E}{3N} - \frac{2E}{3N} \ln \left[\dots \right]_{(9,8,3)} - k_B T \cdot \ln \left[\frac{V}{Nh^3} \left(2\pi m k_B T \right)^{3/2} \right]$$

und schließlich:

$$\mu = k_B T \cdot \ln\left[\frac{Nh^3}{V} \left(\frac{1}{2\pi m k_B T}\right)^{3/2}\right]$$
(9.8.5)

Thermische Wellenlänge: Man führt folgende Größe als thermische Wellenlänge ein:

$$\lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi m k_B T}} \tag{9.8.6}$$

Dies ist im übrigen gerade die DeBroglie-Wellenlänge eines Teilchens der Energie $E = \pi k_B T$. Mit dieser Größe kann man die Entropie des idealen Gases auch etwas einfacher schreiben, als in (9.8.1):

$$S(T, V, N) = Nk_B \cdot \left\{ \frac{5}{2} + \ln \left[\frac{V}{N\lambda^3} \right] \right\}$$
(9.8.7)

Wärmekapazitäten: Die Abhängigkeit der Energie von den Zustandsgrößen S, N, V hat auf die Zustandgleichungen des idealen Gases geführt. Klassisch definiert man die molare Wärmekapazität c als diejenige Menge an Energie dE, die einem Mol (N = const) eines Stoffes zugeführt werden muss, um ihn um 1K zu erwärmen. Es gilt also $dE = c \cdot dT$. Man unterscheidet die molare Wärmekapazität bei konstantem Druck c_p und bei konstantem Volumen c_V . Für c_V erhält man:

$$c_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_{N,V} = \left. \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{3}{2} N k_B T \right) \quad \Rightarrow \quad \left[c_V = \frac{3N k_B}{2} \right] \tag{9.8.8}$$

Für c_p ist jetzt p = const, dafür kann sich aber V verändern. Damit kann nach dem ersten Hauptsatz die Energie auch in Volumenerhöhung gesteckt werden, sodass gilt:

$$c_p = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_{N,p} = \left. \frac{\partial (E+pV)}{\partial T} = \frac{\partial E}{\partial T} + \frac{\partial (nk_BT)}{\partial T} \right. \Rightarrow \left. \left| c_p = \frac{5Nk_B}{2} \right|$$
(9.8.9)

Zusätzlich erhält man auch die Volumenausdehnungkoeffizienten:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p = \frac{1}{T}$$
(9.8.10)

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T = \frac{1}{p} \tag{9.8.11}$$

(9.8.12)

und damit die bekannte Beziehung:

$$c_p = c_V + TV\frac{\alpha^2}{\kappa} \tag{9.8.13}$$

Zusammenfassung: Allein aus der Hamilton-Funktion eines idealen Gases konnten hier im Rahmen des mikrokanonischen Ensembles die Eigenschaften eines idealen Gases hergeleitet werden. In der Thermodynamik mussten z.B. die Zustandsgleichungen noch als nicht-beweisbare Tatsachen hingenommen werden. Dies ist hier nicht mehr nötig.

9.9. Äquipartitionstheorem

Satz 9.5 (Verallgemeinerter Gleichverteilungssatz) Ein System werde durch die Hamilton-Funktion $H(\vec{p}, \vec{p})$ beschrieben. Es gilt dann:

$$\left\langle q_i \frac{\partial H}{\partial q_j} \right\rangle = \delta_{ij} k_B T \quad und \quad \left\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_j} \right\rangle = \delta_{ij} k_B T$$
(9.9.1)

Mit den Hamilton'schen Bewegungsgleichungen $\dot{q}_i = -\frac{\partial H}{\partial p_i}$ und $\dot{p}_i = \frac{\partial H}{\partial q_i}$ gilt also insbesondere:

$$\langle p_i \dot{q}_i \rangle = - \langle q_i \dot{p}_i \rangle = \delta_{ij} k_B T \tag{9.9.2}$$

Beweis: Man beginnt einfach, indem man versucht $\langle \pi_i \frac{\partial H}{\partial \pi_j} \rangle$ mit dem mikrokanonischen Ensemble zu berechnen. Es gilt dann:

$$\left\langle \pi_{i} \frac{\partial H}{\partial \pi_{j}} \right\rangle = \frac{\int \int \pi_{i} \frac{\partial H}{\partial \pi_{j}} d^{s}q \, d^{s}p}{\int \int d^{s}q \, d^{s}p} = \frac{1}{\Delta \cdot D(E)} \Delta \cdot \frac{\partial}{\partial E} \left\{ \iint_{H < E} \pi_{i} \frac{\partial H}{\partial \pi_{j}} d^{s}q \, d^{s}p \right\} =$$

$$= \frac{1}{\Delta \cdot D(E)} \Delta \cdot \frac{\partial}{\partial E} \left\{ \iint_{H < E} \pi_{i} \frac{\partial}{\partial \pi_{j}} (H - E) \, d^{s}q \, d^{s}p \right\} =$$

$$= \frac{1}{\Delta \cdot D(E)} \Delta \cdot \frac{\partial}{\partial E} \left\{ \iint_{H < E} \frac{\partial}{\partial \pi_{j}} (\pi_{i}(H - E)) \, d^{s}q \, d^{s}p - \iint_{H < E} (H - E) \frac{\partial}{\partial \pi_{j}} d^{s}q \, d^{s}p \right\} =$$

$$= \frac{1}{\Delta \cdot D(E)} \Delta \cdot \frac{\partial}{\partial E} \left\{ \iint_{H < E} \frac{\partial}{\partial \pi_{j}} (\pi_{i}(H - E)) \, d^{s}q \, d^{s}p - \iint_{H < E} (H - E) \frac{\partial}{\partial \pi_{j}} d^{s}q \, d^{s}p \right\} =$$

Das erste Integral in den geschweiften Klammern wird null, da die Integration über die Energieschale erfolgt, für die gerade H = E gilt. Es bleibt dann:

$$\left\langle \pi_{i} \frac{\partial H}{\partial \pi_{j}} \right\rangle = \frac{1}{\Delta \cdot D(E)} \Delta \cdot \frac{\partial}{\partial E} \left\{ \delta_{ij} \iint_{H < E} (E - H) \, d^{s}q \, d^{s}p \right\} =$$

$$= \frac{\delta_{ij}}{\frac{\partial H}{\partial E} = 0, \ \frac{\partial E}{\partial E} = 1} \frac{\delta_{ij}}{\Delta \cdot D(E)} \Delta \cdot \left\{ \iint_{H < E} d^{s}q \, d^{s}p \right\} =$$

$$= \frac{\delta_{ij}}{D(E)} \varphi(E) = \frac{\delta_{ij}}{\frac{\partial \varphi(E)}{\partial E}} \varphi(E) = \delta_{ij} \left(\frac{\partial}{\partial E} \ln \varphi(E) \right)^{-1} = \delta_{ij}k_{B} \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)^{-1} = \delta_{ij}k_{B}T$$

(9.9.3)

10. Kanonisches Ensemble

10.1. Definition

Definition 10.1 (kanonisches Ensemble) Ein kanonisches Ensemble beschreibt ein isoliertes System, bei dem Teilchenzahl N, Volumen V, sowie Temperatur T konstant sind:

T = const N = const V = const.

Das kanonische Ensemble beschreibt ein kleines System S, das sich mit einem sehr viel größeren Übersystem W (Wärmebad) in thermischem Kontakt befindet (siehe Abb. 10.1). Das Wärmebad W ist dabei im thermischen Gleichgewicht. Eine Änderung am System S führt, da es sehr viel kleiner als W ist, zu keiner Änderung am System W.

Für das Gesamtsystem **S+W** lässt sich als mikrokanonisches Ensemble $\rho_{MK}(\vec{q}_S, \vec{p}_S, \vec{q}_W, \vec{p}_W)$ betrachten, sodass gilt:

$$E \le H(\vec{q}, \vec{p}) \le E + \Delta.$$

Dabei ist $H(\vec{q}, \vec{p}) \approx H_S(\vec{q}_S, \vec{p}_S) + H_W(\vec{q}_W, \vec{p}_W)$ die Hamilton-Funktion des Gesamtsystems. Zusätzlich muss natürlich noch ein Wechselwirkungsterm W berücksichtigt werden, der den

thermischen Kontakt bewirkt. Dieser wird aber hier vernachlässigt, da er als sehr kleine $W \ll H$ angenommen werden kann. Bis auf das Größenverhältnis der Systeme entspricht diese Situation derjenigen im Beweis der Additivität der Entropie in Abschnitt 9.2. Auch hier fragt man wieder nach der Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho_{\rm K}(\vec{q}_S, \vec{p}_S)$, die dem System zugeordnet werden kann. Für die Energie im System gilt

$$E \le E_S + E_W \le E + \Delta.$$

Diese Beziehung lässt sich auf viele Arten erfüllen. Die wahrscheinlichste Art die Energie zu verteilen (\hat{E}_S, \hat{E}_W) ist durch ein Maximum des zugänglichen Phasenraumes gekennzeichnet (das Übersystem **W** ist isoliert).

Zunächst bestimmt man die Wahrscheinlichkeit $\mathbb{P}(\vec{q}_S, \vec{p}_S)$ das System **S** im Zustand $\vec{\pi}_S = (\vec{q}_S, \vec{p}_S)$ anzutreffen. Sie ist die Summe über alle Wahrscheinlichkeiten, das Wärmebad in einem zu $\vec{\pi}_S$ komplementären Zustand anzutreffen. Man erhält sie, indem man in $\rho_{MK}(\vec{q}_S, \vec{p}_S, \vec{q}_W, \vec{p}_W)$ über die Zustände des Wärmebades integriert:

$$\mathbb{P}(\vec{q}_{S}, \vec{p}_{S}) = \iint \rho_{\mathrm{MK}}(\vec{q}_{S}, \vec{p}_{S}, \vec{q}_{W}, \vec{p}_{W}) \, d^{3N_{W}} q \, d^{3N_{W}} p = \frac{1}{\Gamma_{N}(E, V)} \iint_{E \leq H(\vec{q}, \vec{p}) \leq E + \Delta} d^{3N_{W}} q \, d^{3N_{W}} p = \frac{1}{\Gamma_{N_{W}}(E - E_{S}, V_{W})}{\prod_{K \in K} (E, V)}$$

Im vorletzten Schritt wurde einfach die Definition des mikrokanonischen Ensembles eingesetzt. Danach wird die Integration ausgeführt. Es ergibt sich das Phasenraumvolumen $\Gamma_{N_W}(E-E_S, V_W)$ aller Zustände mit $E_W = E - E_S$. Das sind ja gerade die zu $\vec{\pi}_S$ komplementären Zustände. Das Wärmebad kann im Prinzip beliebig groß gemacht werden, sodass man für die Energien folgende Abschätzung erhält:

$$E_S \ll E \quad \Rightarrow \quad E - E_S \approx E.$$





Damit bietet es ich an, bei der Berechnung der Entropie $k_B \ln \Gamma$ für $\ln \Gamma_{N_W}(E - E_S, V_W)$ des Wärmebades eine Taylor-Reihe in E_S einzusetzen:

$$S_W(E - E_S, V_W, N_W) = k_B \ln \Gamma_{N_W}(E - E_S, V_W) \approx S_W(E, V_W, N_W) - E_S \underbrace{\frac{\partial S_W}{\partial E_W}}_{=1/T} + \mathcal{O}(E_S^2) = S_W(E, V_W, N_W) - \frac{E_S}{T} + \mathcal{O}(E_S^2)$$

Dabei tritt die Definition der Temperatur T aus (9.3.1) auf. Durch Exponieren dieses Ausdruckes erhält man dann:

$$\mathbb{P}(\vec{q}_S, \vec{p}_S) \propto \Gamma_{N_W}(E - E_S, V_W) \propto e^{-\frac{E_S}{k_B T}}$$

Daraus leitet man dann mit $E_S = H_S(\vec{q}_S, \vec{p}_S)$ ab:

Definition 10.2 (kanonische Verteilungsfunktion) Für ein kanonisches Ensemble der Temperatur T (Volumen V, Teilchenzahl N), das durch die Hamilton-Funktion $H(\vec{q}, \vec{p})$ beschrieben wird gilt die folgende Verteilungsfunktion:

$$\rho_{K} = \frac{\exp\left(-\frac{H(\vec{q},\vec{p})}{k_{B}T}\right)}{Z_{N}(T,V)} = \frac{e^{-\beta H(\vec{q},\vec{p})}}{Z_{N}(T,V)}$$
(10.1.1)

Hier ist $\beta := \frac{1}{k_B T}$ gesetzt worden. Außerdem heißt $Z_N(T, V)$ **Zustandssumme** und normiert die obige Verteilung auf 1. Sie lautet:

$$Z_N(T,V) = \frac{1}{h^{3N}N!} \iint e^{-\beta H(\vec{q},\vec{p})} \,\mathrm{d}^{3N} q \,\mathrm{d}^{3N} p \tag{10.1.2}$$

Die Integration erstreckt sich dabei über den gesamten Phasenraum, weil die Energie des Systems nicht mehr auf einen engen Bereich festgelegt ist.

Für den Mittelwert einer Observablen $f(\vec{q}, \vec{p})$ *ergibt sich dann:*

$$\langle f \rangle = \iint \rho_K \cdot f(\vec{q}, \vec{p}) \,\mathrm{d}^{3N} q \,\mathrm{d}^{3N} p = \frac{1}{h^{3N} N!} \cdot \frac{\iint f(\vec{q}, \vec{p}) \cdot e^{-\beta H(\vec{q}, \vec{p})} \,\mathrm{d}^{3N} q \,\mathrm{d}^{3N} p}{Z_N(T, V)}$$
(10.1.3)

Die Beziehung (10.1.2) folgt aus der Normierungsbedingung für Wahrscheinlichkeiten:

$$\frac{1}{h^{3N}N!} \iint \rho_{\mathbf{K}}(\vec{q},\vec{p}) \, \mathrm{d}^{3N}q \, \mathrm{d}^{3N}p \stackrel{!}{=} 1$$

Oft hat die Hamilton-Funktion die spezielle Form

$$H(\vec{q}, \vec{p}) = \sum_{i} \frac{\vec{p}_{i}^{2}}{2m} + V(\vec{q})$$

Dann lässt sich die Impulsintegration (10.1.2) direkt ausführen und man erhält:

$$\iint_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\sum_{i} \frac{i\vec{p}_{i}^{2}}{2mk_{B}T}\right) \,\mathrm{d}^{3N}p = \left\{\iint_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{ip^{2}}{2mk_{B}T}\right) \,dp\right\}^{3N} = \left\{\sqrt{2\pi mk_{B}T}\right\}^{3N} = \left\{\frac{h}{\lambda(T)}\right\}^{3N}$$

Dabei ist $\lambda(T)$ definiert als (siehe auch Abschnitt 9.8 und dort (9.8.6)):

Definition 10.3 (Thermische Wellenlänge)

$$\lambda(T) = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \tag{10.1.4}$$

Mit dieser gilt für die Integration über den gesamten Impulsraum:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\sum_{i} \frac{i\vec{p}_{i}^{2}}{2mk_{B}T}\right) d^{3N}p = \left[\frac{h}{\lambda(T)}\right]^{3N} = \left[\hbar k(T)\right]^{3N}, \quad \text{mit} \quad k(T) = \frac{2\pi}{\lambda(T)}$$
(10.1.5)

Die thermische Wellenlänge $\lambda(T)$ entspricht ungefähr der DeBroglie-Wellenlänge der Teilchen in eine idealen Gas der Temperatur T.

Man erhält dann für die Zustandssumme:

$$Z_N(T,V) = \frac{1}{\lambda^{3N}(T)N!} \int_V e^{-V(\vec{q})/(k_B T)} d^{3N}q$$
(10.1.6)

Daraus ergibt sich für den Mittelwert einer Observablen $f(\vec{q})$, die jetzt nur noch vom Ort im Potential $V(\vec{q})$ abhängt:

$$\langle f \rangle = \frac{\int_{V} f(\vec{q}) \cdot e^{-V(\vec{q})/(k_B T)} \, \mathrm{d}^{3N} q}{\int_{V} e^{-V(\vec{q})/(k_B T)} \, \mathrm{d}^{3N} q}$$
(10.1.7)

Dabei wurde oben und unten die Impulsintegration ausgeführt, die in beiden Fällen $\frac{1}{\lambda^{3N}(T)N!}$ ergibt und folglich gekürzt werden kann.

Als dritte Möglichkeit lässt sich die Zustandssumme auch über die Zustandsdichte D(E) (siehe (9.1.6)) berechnen:

$$Z_N(T,V) = \int D_N(E,V) \cdot e^{-E/(k_B T)} dE$$
(10.1.8)

10.2. Thermodynamische Größen im kanonischen Ensemble

In diesem Abschnitt soll gezeigt werden, wie man aus den Definitionen auf den letzten Seiten auf diverse thermodynamische Größen kommt.

Innere Energie: Die innere Energie U ist definiert als die mittlere Energie des Systems, also $U = \langle H \rangle$. Man erhält also:

$$U = \langle H \rangle = \iint H(\vec{q}, \vec{p}) \rho_{\mathrm{K}} \, d^{3N} p \, d^{3N} q = \frac{1}{Z_N(T, V)} \iint H(\vec{q}, \vec{p}) e^{-\beta H(\vec{q}, \vec{p})} \, \mathrm{d}^{3N} p \, \mathrm{d}^{3N} q = -\frac{1}{Z_N(T, V)} \iint \frac{\partial}{\partial \beta} \int \int e^{-\beta H(\vec{q}, \vec{p})} \, \mathrm{d}^{3N} p \mathrm{d}^{3N} q = -\frac{1}{Z_N(T, V)} \frac{\partial}{\partial \beta} \iint e^{-\beta H(\vec{q}, \vec{p})} \, \mathrm{d}^{3N} p \mathrm{d}^{3N} q = -\frac{1}{Z_N(T, V)} \frac{\partial}{\partial \beta} \int \int e^{-\beta H(\vec{q}, \vec{p})} \, \mathrm{d}^{3N} p \mathrm{d}^{3N} q = -\frac{1}{Z_N(T, V)} \frac{\partial}{\partial \beta} \int \int e^{-\beta H(\vec{q}, \vec{p})} \, \mathrm{d}^{3N} p \mathrm{d}^{3N} q = -\frac{1}{Z_N(T, V)} \frac{\partial}{\partial \beta} \int \int e^{-\beta H(\vec{q}, \vec{p})} \, \mathrm{d}^{3N} p \mathrm{d}^{3N} q = -\frac{1}{Z_N(T, V)} \frac{\partial}{\partial \beta} \int \int e^{-\beta H(\vec{q}, \vec{p})} \, \mathrm{d}^{3N} p \mathrm{d}^{3N} q = -\frac{1}{Z_N(T, V)} \frac{\partial}{\partial \beta} \int \int e^{-\beta H(\vec{q}, \vec{p})} \, \mathrm{d}^{3N} p \mathrm{d}^{3N} q = -\frac{1}{Z_N(T, V)} \frac{\partial}{\partial \beta} \int \int e^{-\beta H(\vec{q}, \vec{p})} \, \mathrm{d}^{3N} p \mathrm{d}^{3N} q = -\frac{1}{Z_N(T, V)} \frac{\partial}{\partial \beta} \int \int e^{-\beta H(\vec{q}, \vec{p})} \, \mathrm{d}^{3N} p \mathrm{d}^{3N} q = -\frac{1}{Z_N(T, V)} \frac{\partial}{\partial \beta} \int \int e^{-\beta H(\vec{q}, \vec{p})} \, \mathrm{d}^{3N} p \mathrm{d}^{3N} q = -\frac{1}{Z_N(T, V)} \frac{\partial}{\partial \beta} \int \int e^{-\beta H(\vec{q}, \vec{p})} \, \mathrm{d}^{3N} p \mathrm{d}^{3N} q = -\frac{1}{Z_N(T, V)} \frac{\partial}{\partial \beta} \int \int e^{-\beta H(\vec{q}, \vec{p})} \, \mathrm{d}^{3N} p \mathrm{d}^{3N} q = -\frac{1}{Z_N(T, V)} \frac{\partial}{\partial \beta} \int \int e^{-\beta H(\vec{q}, \vec{p})} \, \mathrm{d}^{3N} p \mathrm{d}^{3N} q = -\frac{1}{Z_N(T, V)} \frac{\partial}{\partial \beta} \int \int e^{-\beta H(\vec{q}, \vec{p})} \, \mathrm{d}^{3N} p \mathrm{d}^{3N} q = -\frac{1}{Z_N(T, V)} \frac{\partial}{\partial \beta} \int \int e^{-\beta H(\vec{q}, \vec{p})} \, \mathrm{d}^{3N} p \mathrm{d}^{3N} q = -\frac{1}{Z_N(T, V)} \frac{\partial}{\partial \beta} \int \int e^{-\beta H(\vec{q}, \vec{p})} \, \mathrm{d}^{3N} p \mathrm{d}^{3N}$$

Daraus erhält man insgesamt:

$$U = \langle H \rangle = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z_N(T, V) = -\frac{1}{Z_N} \cdot \frac{\partial Z_N(T, V)}{\partial\beta} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z_N(T, V)$$
(10.2.1)

Druck: Aus (10.2.1) ergibt sich auch sofort ein Ausdruck für den Druck $p = -\left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle$ des Systems:

$$P = -\left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle = -\frac{1}{\beta} \cdot \frac{\partial}{\partial V} \ln Z_N(T, V) = k_B T \cdot \frac{\partial}{\partial V} \ln Z_N(T, V)$$
(10.2.2)

Freie Energie: Die freie Energie F(T, V, N) ist (im Gegensatz zur inneren Energie U(T, V, N)) ein thermodynamisches Potential und definiert durch:

$$F(T,V,N) = E(T,V,N) - T \cdot S(T,V,N), \qquad dF = -S dT - p dV \ (N = \text{const})$$

Nun untersucht man $d(-\beta F)$ und erhält:

$$d(-\beta F) = -(F d\beta + \beta dF) = F \cdot \frac{dT}{k_B T^2} + \beta (S dT + p dV) =$$
$$= \frac{1}{k_B T} \Big[\underbrace{\left(S + \frac{F}{k_B T}\right)}_{=U/T} dT + p dV \Big] = \left(\frac{\partial \ln Z_N(T, V)}{\partial T}\right)_{V,N} dT + \left(\frac{\partial \ln Z_N(T, V)}{\partial V}\right)_{T,N} dV$$

Dies bedeutet aber:

$$F = -k_B T \cdot \ln Z_N(T, V) \quad \text{oder} \quad Z_{(T, V)} = \exp\left(-\beta F(T, V, N)\right)$$
(10.2.3)

Für die freie Energie gilt die folgende wichtige Extremalbedingung:

Satz 10.1 (Minimalität der Freien Energie) Die freie Energie ist in einem kanonischen Ensemble im Gleichgewicht minimal.

Entropie: Es gilt:

$$S(T, V, N) = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = k_B \cdot \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(T \cdot \ln Z_N(T, V)\right)\right]$$
(10.2.4)

Isochore Wärmekapazität: Für die molare Wärmekapazität (N = const) erhält man (mit $dT = k_B T^2 \cdot d\beta$):

$$c_{V} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} = -\frac{\partial}{\partial T}\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_{N}(T,V) = k_{B}\beta^{2}\frac{\partial^{2}}{\partial\beta^{2}}\ln Z_{N}(T,V) = k_{B}\beta^{2}\frac{\partial}{\partial\beta}\left(\frac{1}{Z_{N}}\cdot\frac{\partial Z_{N}}{\partial\beta}\right) = k_{B}\beta^{2}\left[\frac{1}{Z_{N}}\cdot\frac{\partial^{2}Z_{N}}{\partial\beta^{2}} - \frac{1}{Z_{N}^{2}}\left(\frac{\partial Z_{N}}{\partial\beta}\right)^{2}\right]$$

Geht man hier wie beim Berechnen von $U = \langle H \rangle$ vor und nutzt $\frac{\partial \ln f(x)}{\partial x} = \frac{1}{x} \frac{\partial f}{\partial x}$, so erhält man:

$$c_V = \frac{1}{k_B T^2} \left(\left\langle H^2 \right\rangle - \left\langle H \right\rangle^2 \right) = k_B \beta^2 \left\langle (H - \left\langle H \right\rangle)^2 \right\rangle \ge 0$$
(10.2.5)

Die isochore Wärmekapazität c_V ist also ein Maß für die Energieschwankungen des Systems.

Schwankung: Man kann nun in gewisser Weise umgekehrt, wie im letzten Absatz rechnen: Ein Maß für die Schwankungen der Verteilung ist die Varianz $\sigma^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$. Um einen Ausdruck für diese Größe zu erhalten geht man (10.2.5) aus und erhält damit:

$$\sigma^2 = \langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 = \frac{c_V}{k_B \beta^2} = \frac{1}{k_B \beta^2} \frac{\partial U}{\partial T} = k_B T^2 \frac{\partial U}{\partial \beta}$$

Damit erhält man für die relativen Schwankungen des Systems (Standardabweichung):

$$\frac{\sigma}{\langle H \rangle} = \frac{\sqrt{k_B T^2 c_V}}{U} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}$$
(10.2.6)

Die letzte Schlussfolgerung benutzt die Proportionalitäten $U \propto N$ und $c_V \propto N$ (letzteres folgt für das ideale Gas aus $c_V = \frac{3}{2}Nk_B$). Die Breite der Verteilung nimmt also mit größer werdendem N mit $\frac{1}{\sqrt{N}}$ ab. Für sehr große Systeme wird die Verteilung also unendlich scharf, sodass sie sich einer δ -Funktion annähert, die man für die mikrokanonische Verteilung angesetzt hat. Im thermodynamischen Limes beschrieben also beide Verteilungen (kanonisch und mikrokanonisch) die selben Systeme.

10.3. Beispiel: Ideales Gas

Man betrachtet hier ein ideales Gas, das sich in einem Volumen V befindet. Das Potential

$$v_V(\vec{q}) = \begin{cases} 0 & \vec{q} \text{ im Volumen } V \\ \infty & \text{sonst} \end{cases}$$

beschreibt dieses Volumen. Damit lautet dann die Hamilton-Funktion für ein gas aus N ununterscheidbaren Teilchen:

$$H(\vec{q}, \vec{p}) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + v_V(\vec{q}, \vec{p}).$$

Damit kann man dann die kanonische Zustandssumme berechnen:

$$Z_N(T,V) = \frac{1}{N!h^{3N}} \iint e^{-\beta H(\vec{q},\vec{p})} \,\mathrm{d}^{3N} q \,\mathrm{d}^{3N} p$$

Die Integration über die Orte lässt sich direkt ausführen und liefert einen Faktor V^N . Die Impulsintegration faktorisiert wegen $e^{-\beta H} = e^{-\frac{\beta}{2m}(p_1^2 + p_2^2 + ...)} = e^{-\frac{\beta p_1^2}{2m}} e^{-\frac{\beta p_2^2}{2m}}$... und man erhält:

$$Z_N(T,V) = \frac{V^N}{N!h^{3N}} \prod_{i=1}^{3N} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta p_i^2/2m} \, dp_i$$

Substituiert man in dem übrig bleibenden Integral $x = \sqrt{\frac{\beta}{2m}} \cdot p_i$ und nutzt $\int e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$, so ergibt sich schließlich

$$Z_N(T,V) = \frac{V^N}{N!h^{3N}} \prod_{i=1}^{3N} \left(\frac{2m\pi}{\beta}\right)^{1/2} = \frac{V^N}{N!h^{3N}} \left(\frac{2m\pi}{\beta}\right)^{3N/2} = \frac{V^N}{N!\lambda^{3N}}$$
(10.3.1)

Dabei wurde die thermische Wellenlänge λ eingesetzt. Daraus kann man die freie Energie F berechnen (man benutze die Stirling-Formel $\ln N! = N(\ln N - 1)$):

$$F = -k_B T \ln Z_N(T, V) = -k_B T \left(-\ln N! + \ln \left[\frac{V^N}{\lambda^{3N}} \right] \right) = -k_B T \left(N \ln \frac{V}{\lambda^3} - \ln N! \right) =$$
$$= -k_B T \left(N \ln \frac{V}{\lambda^3} - N(\ln N - 1) \right) = -Nk_B T \left(1 + \ln \left[\frac{V}{N\lambda^3} \right] \right)$$

Und also schließlich:

$$F = -Nk_BT \left(1 + \ln\left[\frac{V}{N} \left(\frac{2\pi mk_BT}{h^2}\right)^{3/2}\right] \right)$$
(10.3.2)

Damit kann man dann verschiedene thermodynamische Größen berechnen:

$$\begin{split} \underline{p} &= -\frac{\partial F}{\partial V} = Nk_B T \frac{1}{\frac{V}{N\lambda^3}} \cdot \frac{1}{N\lambda^3} = \frac{Nk_B T}{\underline{V}} \\ \underline{\mu} &= \frac{\partial F}{\partial N} = -k_B T \left(1 + \ln \frac{V}{N\lambda^3} \right) + Nk_B T \cdot \frac{1}{\frac{V}{N\lambda^3}} \cdot \frac{V}{\lambda^3} \cdot \frac{1}{N^2} = \underline{-k_B T \ln \frac{V}{N\lambda^3}} \\ \underline{S} &= -\frac{\partial F}{\partial T} = Nk_B \left(1 + \ln \frac{V}{N\lambda^3} \right) + Nk_B T \cdot \frac{1}{\frac{V}{N\lambda^3}} \cdot \frac{V}{N} \cdot \left(\frac{2\pi mk_B}{h^2} \right)^{3/2} \cdot \frac{3}{2} T^{1/2} = \\ &= Nk_B \left(1 + \ln \frac{V}{N\lambda^3} \right) + Nk_B \frac{3}{2} = \underline{Nk_B} \left(\frac{5}{2} + \ln \frac{V}{N\lambda^3} \right) \end{split}$$

Dabei haben sich wieder die bekannten Ergebnisse eingestellt (Zustandsgleichung, Sackur-Tetrode-Gleichung ...).

10.4. Beispiel: Maxwell-Verteilung

In diesem Abschnitt wird die Frage nach der Geschwindigkeitsverteilung in einem idealen Gas geklärt. Als Ergebnis erhält man die Maxwell-Verteilung.

In einem Volumen V befinde sich also bei der Temperatur T ein ideales Gas aus N wechselwirkungsfreien Teilchen. Das Wandpotential sei $V(\vec{q})$. Damit schreibt sich die Hamilton-Funktion als:

$$H(\vec{q}, \vec{p}) = \sum_{j=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} H_j = \left(\frac{\vec{p}_j^2}{2m_j} + V(\vec{q}_j)\right)$$

Daraus ergibt sich die kanonische Verteilungsfunktion $\rho_{\rm K}(\vec{q}, \vec{p})$. Sie ist eine Funktion aller Teilchenorte und -impulse. Hier interessiert aber nur der Zustand eines einzigen Teilchens *i*. Deswegen betrachtet man nur den Einteilchenphasenraum zur Hamilton-Funktion $H_I(\vec{q}_i, \vec{p}_i)$. Dort ist die Wahrscheinlichkeit das Teilchen im Zustand $\vec{\pi}_i = (\vec{q}_i, \vec{p}_i)$ zu finden nach der kanonischen Verteilungsfunktion:

$$\hat{w}(\vec{q}_i, \vec{p}_i) = \frac{\exp\left(-\beta H_i(\vec{q}_i, \vec{p}_i)\right)}{\iint \exp\left(-\beta H_i(\vec{q}_i, \vec{p}_i)\right) \,\mathrm{d}^{3N} q_i \,\mathrm{d}^{3N} p_i}$$

Hier interessiert nun die Verteilung der Geschwindigkeiten $\vec{v} = \vec{p}/M$. Von nun ab wird auch der Index *i* weggelassen. Außerdem separiert der Hamiltonian in einen Orts- und einen Impulsabhängigen Teil $H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{q})$. Damit erhält man:

$$\begin{split} w(\vec{p}) &= \int \hat{w}(\vec{q},\vec{p}) \mathrm{d}^{3N}q = \frac{1}{\iint \exp\left[-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}\right] \cdot \exp\left[-\beta V(\vec{q})\right] \, \mathrm{d}^{3N}q \, \mathrm{d}^{3N}p} \int \exp\left[-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}\right] \cdot \exp\left[-\beta V(\vec{q})\right] \, \mathrm{d}^{3N}q} \\ &= \frac{\left(\int \exp\left[-\beta V(\vec{q})\right] \, \mathrm{d}^{3N}q\right)}{\left(\int \exp\left[-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}\right] \, \mathrm{d}^{3N}p\right) \cdot \left(\int \exp\left[-\beta V(\vec{q})\right] \, \mathrm{d}^{3N}q\right)} \exp\left[-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}\right] = \frac{\exp\left(-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}\right)}{\int \exp\left(-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}\right) \, \mathrm{d}^{3N}p} \end{split}$$

Die Integration über den Ort kürzt sich aus $w(\vec{p})$ heraus, weil der Hamiltonian separiert und dann gilt $e^{-\beta H} = e^{-\beta \vec{p}^2/(2m)} \cdot e^{-\beta V(\vec{q})}$. Das Normierungsintegral wurde in 9.8 schon einmal berechnet. Es ergibt:

$$\int \exp(-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}) \, \mathrm{d}^{3N} p = \left(\int \exp(-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}) \, dp\right)^3 = (2\pi m k_B T)^{-3/2}$$

Wegen $\vec{p} = m\vec{v}$ folgt sofort:

$$w(\vec{v})d^3v = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m\vec{v}^2}{2k_B T}\right) d^3v$$
(10.4.1)

Daraus lässt sich leicht auch die Wahrscheinlichkeit berechnen, ein Teilchen mit dem Geschwindigkeitsbetrag $v = |\vec{v}|$ anzutreffen. Dazu führt man in (10.4.1) Polarkoordinaten für die Geschwindigkeit ein und integriert über alle Raumrichtungen. Diese Winkelintegration ergibt einen Faktor $4\pi v^2$, sodass man schlussendlich erhält:

$$w(v)dv = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \cdot 4\pi v^2 \cdot \exp\left(-\frac{m\vec{v}^2}{2k_B T}\right) dv$$
(10.4.2)

Die folgende Abb. 10.2 zeigt die Funktion (10.4.2).



Abb. 10.2.: Maxwellverteilung für atomaren Wasserstoff bei verschiedenen Temperaturen

10.5. Beispiel: Barometrische Höhenformel

In diesem Abschnitt wird ein weiteres klassisches Problem behandelt. Man betrachtet ein Volumen V eines idealen (wechselwirkungsfreien) Gases, das sich im Schwerefeld $V(\vec{r}) = mgz$ der Erde befindet. Es stellt sich nun die Frage nach der Teilchenzahldichte $n(\vec{r})$ und dem Druck $p(\vec{r})$ an verschiedenen Stellen des Volumens.

Die Teilchenzahldichte lässt sich dabei folgendermaßen definieren:

$$n(\vec{r}) = \frac{\text{Teilchen}}{\text{Volumen}} = \left\langle \sum_{i=1}^{N} \delta(\vec{r} - \vec{r_i}) \right\rangle$$
(10.5.1)

Diese Definition setzt man zunächst für die allgemeine Hamilton-Funktion $H(\vec{q}, vp) = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{q})$ ein und erhält:

$$\begin{split} n(\vec{r}) &= \left\langle \sum_{i=1}^{N} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{i}) \right\rangle = \frac{\int \int \left(\sum_{i=1}^{N} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{i}) \right) \cdot e^{-\beta H} \, \mathrm{d}^{3N} q \, \mathrm{d}^{3N} p}{\int \int e^{-\beta H} \, \mathrm{d}^{3N} q \, \mathrm{d}^{3N} p} = \\ &= \frac{\int \int \left(\sum_{i=1}^{N} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{i}) \right) \cdot \exp\left[-\beta \left(\frac{\vec{p}^{2}}{2m} + V(\vec{q}) \right) \right] \, \mathrm{d}^{3N} q \, \mathrm{d}^{3N} p}{\int \int \exp\left[-\beta \left(\frac{\vec{p}^{2}}{2m} + V(\vec{q}) \right) \right] \, \mathrm{d}^{3N} q \, \mathrm{d}^{3N} p} = \\ &= \frac{\int \left(\sum_{i=1}^{N} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{i}) \right) \cdot \exp\left[-\beta V(\vec{q}) \right] \, \mathrm{d}^{3N} q}{\int \exp\left[-\beta V(\vec{q}) \right] \, \mathrm{d}^{3N} q} = \\ &= \frac{N \cdot \int \delta(\vec{r} - \vec{r}_{i}) \cdot \exp\left[-\beta V(\vec{q}) \right] \, \mathrm{d}^{3N} q}{\int \exp\left[-\beta V(\vec{q}) \right] \, \mathrm{d}^{3N} q} \end{split}$$

Beim Übergang von der 2. zur 3. Zeile kann die Impuls-Integration "gekürzt" werden, weil die Hamilton-Funktion in einen Impuls und einen Orts-abhängigen Teil separiert. Zum letzten Schritt hin wurde die Summation aus dem Integral herausgezogen, was zu einem Faktor N führt. Nun kann man auch die Ortsintegration ausführen und erhält die barometrische Höhenformel der Teilchendichte für ein ortsabhängiges Potential $V(\vec{r})$:

$$n(\vec{r}) = \frac{N \cdot \exp\left[-\beta V(\vec{q})\right]}{\int \exp\left[-\beta V(\vec{q})\right] \,\mathrm{d}^{3N}q} = n_0 \cdot \exp\left[-\beta V(\vec{q})\right]$$
(10.5.2)

Dabei wurde $n_0 = \frac{N}{\int \exp[-\beta V(\vec{q})] d^{3N_p}}$ gesetzt. Setzt man nun explizit V = mgz ein, so erhält man:

$$n(z) = n_0 \cdot \exp\left[-\frac{mgz}{k_B T}\right]$$
(10.5.3)

Aus der Zustandsgleichung $pV = Nk_BT$ erhält man für den Druck:

$$p(z) = \frac{N}{V}k_BT = n(z)k_BT = n_0k_BT \cdot \exp\left[-\frac{mgz}{k_BT}\right] = p_0 \cdot \exp\left[-\frac{mgz}{k_BT}\right]$$
(10.5.4)

Die Teilchenzahl (ebenso, wie der Druck) nimmt nach oben hin exponentiell ab.

10.6. Beispiel: Klassischer Langevin-Paramagnetismus

Dieser Abschnitt bezieht sich auf Aufgabe 1.4.5 aus [Nolting 2005a]; siehe auch [Greiner u.a. 1993] Seite 324ff. Man betrachtet ein ideales Gas aus Atomen bei einer Temperatur T, die je ein magnetisches Moment $\vec{\mu}_i$ tragen. Die Beträge aller dieser Momente sind gleich (gleichartige Atome), also $|\vec{\mu}_i| = \mu$. Die Momente wechselwirken aber nicht miteinander, sondern nur mit einem globalen Magnetfeld $\vec{B} = B\vec{e}_z$ in z-Richtung. Die Hamilton-Funktion des Systems lautet dann:

$$H(\vec{q}, \vec{p}) = \sum_{i} \frac{\vec{p}_{i}^{2}}{2m} + \sum_{i} \vec{\mu}_{i} \cdot \vec{B} = \sum_{i} \frac{\vec{p}_{i}^{2}}{2m} - \mu B \cdot \sum_{i} \cos \vartheta_{i}$$
(10.6.1)

Dabei ist ϑ_i der Winkel des *i*-ten Moments zur *z*-Achse, also zum Magnetfeld \vec{B} . Man beachte, dass diese Hamilton-Funktion in eine Summe von Einteilchen-Hamilton-Funktionen separiert:

$$H(\vec{q}_1, ..., \vec{q}_N, \vec{p}_1, ..., vp_N) = \sum_{i=1}^N H_1(\vec{q}_i, \vec{p}_i) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\vec{p}_i^2}{2m} - \mu B \cos \vartheta_i\right)$$
(10.6.2)

Zustandssumme: Zunächst soll die Zustandssumme des Systems berechnet werden. Dazu nutzt man die Separierbarkeit der Hamilton-Funktion aus und erhält sofort:

$$e^{-\beta H} = \prod_{i=1}^{N} e^{-\beta H_1(\vec{q}_i, \vec{p}_i)} \quad \Rightarrow \quad Z_N(T, B) = \left(Z_1(T, V)\right)^N.$$

Dabei sind die einzenlnen Systeme unterscheidbar (z.B. durch die Position an den Gitterplätzen eines Festkörpers) und ein Faktor $\frac{1}{N!}$ für die richtige Abzählung ununterscheidbarer Teilchen ist nicht notwendig. Es genügt also zunächst die Einteilchen-Zustandsdichte

$$Z_1(T,V) = \iint e^{-\beta H_1(\vec{q},\vec{p})} \,\mathrm{d}^{3N}q \,\mathrm{d}^{3N}p = \left(\int e^{-\beta \vec{p}^2/2m} \,\mathrm{d}^{3N}p\right) \cdot \left(\int e^{\beta \mu B \cos\vartheta} \,\mathrm{d}^{3N}q\right)$$

zu berechnen. Integriert wird jeweils über den gesamten Impulsraum, so erhält man weiter:

$$\int e^{-\beta \vec{p}^2/2m} \, \mathrm{d}^{3N} p = \frac{h}{\lambda(T)}$$

Für die Integration im Ortsraum muss man etwas mehr überlegen: Als kanonische Variablen \vec{q} werden hier nicht die vollen Ortskoordinaten benötigt, sondern nur die Ausrichtung des magn. Momentes zum Magnetfeld. Seine Position ist hier uninteressant. es gilt also $\vec{q} = (\vartheta, \phi)$, wobei die Winkel ϑ und ϕ denjenigen der Kugelkoordinaten entsprechen. Es genügt also die Integration $\int ...d\Omega$ über alle Raumwinkel auszuführen. Man rechnet dann:

$$\int e^{\beta\mu B \cos\vartheta_i} d^{3N}q = \int_{-\pi}^{\pi} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} e^{\beta\mu B \cos\vartheta} \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\phi =$$
$$= -2\pi \int_{-1}^{1} e^{\beta\mu Bx} \, dx = \frac{2\pi}{\beta\mu B} \cdot \left(e^{\beta\mu B} - e^{-\beta\mu B}\right) = \frac{4\pi}{\beta\mu B} \cdot \sinh(\beta\mu B).$$
Von der ersten zur zweiten Zeile wurde $x = \cos \vartheta$ substituiert. Damit erhält zusammengefasst die Zustandssumme des Gesamtsystems:

$$Z_N(T,B) = \frac{1}{N!\lambda^{3N}(T)} \left[\frac{4\pi}{\beta\mu B} \cdot \sinh(\beta\mu B) \right]^N = Z_N^{(B=0)}(T,B) \left[\frac{4\pi}{\beta\mu B} \cdot \sinh(\beta\mu B) \right]^N$$
(10.6.3)

Hierin fasst man die Auswirkung der Impulsintegration in $Z_N^{(B=0)}(T, B)$ zusammen. Das ist die Zustandssumme des Systems, ohne Magnetfeld *B*. Die angegebene Lösung $Z_N^{(B=0)}(T, B) = \frac{1}{N!\lambda^{3N}(T)}$ ist der Spezialfall eines idealen Gases. Da hier nur die Auswirkung der Magnetisierung interessiert, wird im Folgenden $Z_N^{(B=0)}(T, B) = 1$ gesetzt. Dann ist die Einteilchen-Zustandssumme:

$$Z_1(T,B) = \frac{4\pi}{\beta\mu B} \cdot \sinh(\beta\mu B)$$
(10.6.4)

Magnetisierung der Probe: Als nächstes soll die Magnetisierung \vec{m} der Probe berechnet werden. Die Magnetisierung ist als observable definiert durch

$$\vec{m} = \sum_{i=1}^{N} \vec{\mu}_i \tag{10.6.5}$$

Damit erhält man:

$$\langle \vec{m} \rangle = \frac{1}{h^{3N} N! \cdot Z_N(T, B)} \cdot \iint \left(\sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i e^{-\beta \left[\vec{p}_i^2 / (2m) - \mu B \cos \vartheta_i \right]} \right) \cdot \, \mathrm{d}^{3N} q \, \mathrm{d}^{3N} p = N \cdot \frac{\int \vec{\mu} \cdot e^{\beta \mu B \cos \vartheta} \, d\Omega}{\int \cdot e^{\beta \mu B \cos \vartheta} \, d\Omega}$$

Nun setzt man $\vec{\mu} = \mu \begin{pmatrix} \sin \vartheta \cos \phi \\ \sin \vartheta \sin \phi \\ \cos \vartheta \end{pmatrix}$ ein und erhält:

$$\int \vec{\mu} \cdot e^{\beta\mu B\cos\vartheta} \, d\Omega = \mu \cdot \int_{-\pi}^{\pi} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \begin{pmatrix} \sin\vartheta\cos\phi\\\sin\vartheta\sin\phi\\\cos\vartheta \end{pmatrix} \cdot e^{\beta\mu B\cos\vartheta}\sin\vartheta \, d\vartheta \, d\phi$$

Da sich die ϕ -Integration in der x- und y-Komponente von $\langle \vec{m} \rangle$ nur ein Integral $\int_{-\pi}^{\pi} \cos \phi \, d\phi = 0$ enthält, werden diese Komponenten 0 und es muss nur noch das Integral in z-Richtung gelöst werden (substituiere wieder $x = \cos \vartheta$):

$$m_{z} \propto \int_{-\pi}^{\pi} \int_{-\pi}^{\pi/2} \cos \vartheta \cdot e^{\beta \mu B \cos \vartheta} \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\phi =$$

= $2\pi \cdot \int_{-1}^{1} x \cdot e^{\beta \mu B x} \, dx = 2\pi \mu \cdot \int_{-1}^{1} \left(\frac{\partial}{\partial(\beta B)} e^{\beta \mu B x}\right) \, dx = 2\pi \mu \cdot \frac{\partial}{\partial(\beta B)} \int_{-1}^{1} e^{\beta \mu B x} \, dx =$
= $2\pi \mu \cdot \frac{\partial}{\partial(\beta B)} \left(\frac{e^{\beta \mu B} - e^{-\beta \mu B}}{\beta \mu B}\right)$

Daraus erhält man aber auch sofort folgenden Ausdruck für die Magnetisierung:

$$\langle m_z \rangle = \mu \frac{\partial}{\partial(\beta B)} \ln Z_N(T, B) = N\mu \cdot \frac{\partial}{\partial(\beta B)} \ln Z_1(T, B)$$
 (10.6.6)

Aus (10.6.4) erhält man sofort $\ln Z_1(T, B) = \ln (4\pi) + \ln [\sinh(\beta \mu B)] - \ln (\beta \mu B)$ Rechnet man damit weiter, so ergibt sich:

$$\langle m_z \rangle = N\mu \cdot \frac{\partial}{\partial(\beta B)} \ln Z_1(T, B) = N\mu \cdot \left(\coth(\beta \mu B) - \frac{1}{\beta \mu B} \right)$$
 (10.6.7)



Abb. 10.3.: Verhalten eines Paramagneten unter Temperatur- und Magnetfeld-Änderungen

Die folgende Abb. 10.3fasst die Ergebnisse graphisch zusammen. Es zeigt sich also, dass die Magnetisierung mit steigender Temperatur Richtung 0 abfällt. Dies ist verständlich, weil die potentielle Energie (also auch der Einfluss) durch das Magnetfeld gegenüber der kinetischen Energie klein wird. Ein Gas ohne Magnetfeld (oder mit einem verschwindend unbedeutenden Magnetfeld) hat natürlich isotrop verteilte Momente, also auch eine mittleres Gesamtmoment $\langle \vec{m} \rangle = 0$. Umso höher die Temperatur ist, umso stärkere Magnetfelder *B* benötigt man auch um eine Ausrichtung der Momente zu erreichen.

Entropie: nach (10.2.4) ergibt sich die Entropie des Systems aus der Zustandssumme:

$$S(T, B, N) = k_B N \cdot \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(T \cdot \ln Z_N(T, V) \right) \right] =$$

$$= Nk \ln \left[4\pi \frac{\sinh(\beta \mu B)}{\beta \mu B} \right] - k_B N T \cdot \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \ln (4\pi) + \ln \left[\sinh(\beta \mu B) \right] - \ln (\beta \mu B) \right\} =$$

$$= \dots - k_B N T \cdot \frac{1}{\sinh(\beta \mu B)} \cosh(\beta \mu B) \left(-\frac{\mu B}{k_B T^2} \right) + k_B N T \cdot \frac{1}{\beta \mu B} \left(-\frac{\mu B}{k_B T^2} \right) =$$

$$= Nk \ln \left[4\pi \frac{\sinh(\beta \mu B)}{\beta \mu B} \right] - \frac{\mu B N}{T} \cdot \coth(\beta \mu B) + k_B N$$

Daraus erhält man dann endgültig:

$$S(T, B, N) = Nk \ln \left[4\pi \frac{\sinh(\beta \mu B)}{\beta \mu B} \right] - \frac{\mu BN}{T} \cdot \left[\coth(\beta \mu B) + \frac{1}{\beta \mu B} \right]$$
(10.6.8)

Freie Energie: Der letzte Abschnitt liefert nebenbei:

$$F(T, B, N) = -k_B T \ln Z_N(B, T) = -Nk_B T \cdot \ln\left[4\pi \frac{\sinh(\beta\mu B)}{\beta\mu B}\right]$$
(10.6.9)

Innere Energie: Die innere Energie ergibt sich über U = F + TS zu:

$$U = F + TS = -N\mu B \cdot \left[\coth(\beta\mu B) + \frac{1}{\beta\mu B} \right] = -\langle m_z \rangle B = -\left\langle \vec{m} \cdot \vec{B} \right\rangle$$
(10.6.10)

Die innere Energie ist also gerade die mittlere potentielle Energie der Momente im Magnetfeld.

Wärmekapazität: Aus der inneren Energie kann man die Wärmekapazität bei konstantem Magnetfeld *B* berechnen $\left(\frac{d \coth(x)}{x} = -\frac{1}{\sinh^2(x)}\right)$:

$$\begin{aligned} c_B &= \frac{\partial U}{\partial T} = -B \cdot \left(\frac{\partial}{\partial(\mu\beta B)} N\mu \cdot \left[\coth(\beta\mu B) + \frac{1}{\beta\mu B}\right]\right) \cdot \frac{\partial(\mu\beta B)}{\partial T} = \\ &= N\mu B \cdot \left(\frac{1}{\sinh^2(\beta\mu B)} - \frac{1}{(\beta\mu B)^2}\right) \cdot \left(-\mu Bk_B\beta^2\right) \end{aligned}$$

Daraus ergibt sich schließlich:

$$c_B = Nk_B \cdot \left[1 - \frac{(\beta \mu B)^2}{\sinh^2(\beta \mu B)}\right] \quad (10.6.11)$$

Das Ergebnis ist in Abb. 10.4 graphisch dargestellt. Für hohe Temperaturen ($\beta \rightarrow 0$) geht die Wärmekapazität gegen 0, da hier der Magnetismus (wie schon vorher diskutiert) nur noch einen verschwindenden Einfluss hat. Für niedrige Temperaturen geht sie gegen eine obere Grenze.



10.7. Beispiel: Quantenmechanischer Spin-Paramägnetismus

Man betrachte hier das selbe System, wie im letzten Beispiel (Abschnitt 10.6). Allerdings dürfen die magnetischen Momente jetzt nicht mehr beliebig ausgerichtet sein. Man betrachtet also ein quantenmechanisches System, bei dem die magnetischen Momente (verursacht z.B. durch den Elektronenspin \vec{s}) nur bestimmte Werte

$$\mu_z = -g\mu_B B \cdot m, \ m \in [-j, -j+1, ..., j]$$

annehmen dürfen. Dabei ist g der Landé-Faktor (für Elektronen g = 2) und μ_B das Bohr'sche Magneton. Die x- und y-Komponente des magnetischen Momentes $\vec{\mu}$ präzediert dabei um die z-Achse (Quantisierungsachse) des Systems und es ergibt sich deswegen im Mittel $\langle \mu_x \rangle = \langle \mu_y \rangle = 0$. Die Wechselwirkungsenergie eines einzelnen Spins hat jetzt die folgende Form:

$$E = \vec{\mu}_i \cdot \vec{B} = g\mu_B B \cdot m, \quad m \in [-j, -j+1, ..., j]$$
(10.7.1)

Zustandssumme: Analog zu 10.6 erhält man dann die folgende Zustandssumme:

$$Z_N(T,B) = (Z_1(T,V))^N \quad \text{mit} \quad Z_1(T,B) = \sum_{m=-j}^j e^{\beta g \mu_B B \cdot m} = \sum_{m=-j}^j e^{x \cdot m}$$
(10.7.2)

Dabei wurde der Parameter $x = \beta g \mu_B B$ gesetzt. Da das System wechselwirkungsfrei ist, separiert der Hamiltonian wieder und die Zustandssumme kann als *N*-te Potenz der Einteilchenzustandssumme $Z_1(T; B)$ dargestellt werden. Führt man noch $q = e^x$ ein, so lässt sich (10.7.2) als geometrische Reihe aufschreiben, die sich leicht aufsummieren lässt $(\sum_{i=1}^{n} q^i = \frac{1-q^{n+1}}{1-q})$:

$$Z_1(T,B) = \sum_{m=-j}^{j} e^{x \cdot m} = \sum_{m=-j}^{j} q^m = q^{-j} \sum_{m=0}^{2j} q^m =$$

= $\frac{q^{-j} - q^{j+1}}{1 - q} = \frac{\exp\{-jx\} - \exp\{(j+1)x\}}{1 - \exp\{x\}} = \frac{\exp\{\left(j + \frac{1}{2}\right)x\} - \exp\{-\left(j + \frac{1}{2}\right)x\}}{\exp\{\frac{x}{2}\} - \exp\{-\frac{x}{2}\}}$

Daraus erhält man dann mit $\sinh(x) = \frac{1}{2} (e^x - e^{-x})$:

$$Z_N(T,B) = \left[\frac{\sinh\left\{\beta g\mu_B B\left(j+\frac{1}{2}\right)\right\}}{\sinh\left\{\frac{1}{2}\beta g\mu_B B\right\}}\right]^N$$
(10.7.3)

Freie Energie: Wie in Abschnitt 10.6 kann man nun zunächst die freie Energie aufschreiben:

$$F(T, B, N) = -k_B T \cdot \ln Z_N(T, B) = -k_B T N \cdot \ln \left[\frac{\sinh \left\{ \beta g \mu_B B \left(j + \frac{1}{2} \right) \right\}}{\sinh \left\{ \frac{1}{2} \beta g \mu_B B \right\}} \right]$$
(10.7.4)

Magnetisierung: Aus der freien Energie ergibt sich dann wieder die mittlere Magnetisierung der Probe:

$$\langle m_z \rangle = -\frac{\partial}{\partial B} F(T, B, N) = Ng\mu_B \left[\left(j + \frac{1}{2} \right) \coth \left\{ \beta g \mu_B B \left(j + \frac{1}{2} \right) \right\} - \frac{1}{2} \coth \left\{ \frac{1}{2} \beta g \mu_B B \right\} \right]$$
(10.7.5)

Die Kurven der Magnetisierung zeigt Abb. 10.5.



Abb. 10.5.: Magnetisierung eines Spin-Paramagneten

10.8. Beispiel: Quantenmechanischer Spin-1/2-Paramagnet

Im vorherigen Abschnitt 10.7 wurden beliebig gequantelte Paramagneten behandelt. Hier sollen nun die Ergebnisse auf den Fall $j = \frac{1}{2}$ spezialisiert werden. Hier handelt es sich dann um ein Zwei-Niveau-System, weil nur noch die Energien

$$E = \mp \frac{g\mu_B B}{2}$$

erlaubt sind (entspricht $m = \pm \frac{1}{2}$). Als Zustandssumme erhält man dann:

$$Z_{1}(T,B) = \sum_{m=\pm\frac{1}{2}} e^{\beta g \mu_{B} B \cdot m} = e^{\beta \epsilon} + e^{-\beta \epsilon} = 2 \cosh\left[\frac{\beta g \mu_{B} B}{2}\right] \quad \text{und} \quad Z_{N}(T,B) = \left[Z_{1}(T,B)\right]^{N}$$
(10.8.1)

Dabei wurde $\epsilon = \frac{g\mu_BB}{2}$ gesetzt. Die freie Energie ist dann:

$$F(T, B, N) = -Nk_BT \cdot \ln\left(2\cosh\left[\frac{\beta g\mu_B B}{2}\right]\right)$$
(10.8.2)

Daraus ergeben sich dann noch die folgenden Größen:

• Entropie:

$$S(T, B, N) = -\frac{\partial F}{\partial B} = Nk_B \cdot \left\{ \ln\left(2\cosh\left[\beta\epsilon\right]\right) - \beta\epsilon \tanh\left[\beta\epsilon\right] \right\}$$
(10.8.3)

• Innere Energie:

$$U = F + TS = -N\epsilon \cdot \tanh(\beta\epsilon) \tag{10.8.4}$$

• mittlere Magnetisierung:

$$\langle m_z \rangle = -\frac{\partial F}{\partial B} = N\mu_B \cdot \tanh(\beta\epsilon)$$
 (10.8.5)

• Wärmekapazität:

$$c_B = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{Nk_B(\beta\epsilon)^2}{\cosh^2(\beta\epsilon)}$$
(10.8.6)

In der Wärmekapazität zeigt sich nun ein wichtiger Unterschied zu klassischen Systemen. Dazu betrachtet man zunächst Abb. 10.6. Dort sieht man, dass die Wärmekapazität (im Gegensatz zum klassischen System) Für $T \rightarrow 0$ und $T \rightarrow \infty$ gegen 0 konvergiert. Im Grenzfall niedriger Temperaturen ($\beta \rightarrow \infty$) geht die klassische Wärmekapazität gegen einen konstanten Wert, die klassischen magnetischen Momente können also auch beliebig kleine Energien k_BT aufnehmen. Das quantenmechanische System kann durch diese Energien aber nur noch





Abb. 10.6.: Wärmekapazität eines Spin-1/2-Paramagneten

mit einer sehr niedrigen Wahrscheinlichkeit angeregt werden, sodass sich das gezeigte Verhalten ergibt.

11. Großkanonisches Ensemble

11.1. Definition

Das dritte wichtige Ensemble erweitert das kanonische Ensemble um Teilchenaustausch. Dies bedeutet, dass jetzt N nicht merh erhaten ist, dafür tritt jetzt das chemische Potential μ als Erhaltungsgröße auf. Man definiert deswegen:

Definition 11.1 (großkanonisches Ensemble) Ein großkanonisches Ensemble beschreibt ein isoliertes System, bei dem Volumen V, Temperatur T, sowie chemisches Potential μ konstant sind:

T = const $\mu = const$ V = const.

In Abb. 11.1 ist ein Beispiel für ein System gegeben, das sich durch ein großkanonisches Ensemble beschreiben lässt. Es befindet sich, wie beim kanonischen Ensemble, in einem Wärmebad W. Zusätzlich ist aber nun auch Teilchenaustausch mit dem Wärmebad möglich. Einige Beispielsysteme sollen hier kurz aufgeführt werden: Die Teilchen können natürlich nicht nur durch eine poröse Wand ausgetauscht werden, sondern auch durch Erzeugung und Vernichtung fluktuieren, sodass man etwa ein *Photonen- oder Phononengas* mit dem großkanonischen Ensemble



Abb. 11.1.: zum großkanonischen Ensemble

beschreiben kann (beachte die Erzeugungs-/Vernichtungs-Operatoren).

Als nächstes soll nun die Dichteverteilungsfunktion ρ_{GK} und die zugehörige Zustandssumme $\Xi_{\mu}(T, V)$ aufgestellt werden. Dazu verfolgt man den selben Ansatz, wie im vorherigen Kapitel. Es ist möglich die Teilchen und die Energie beliebig zwischen Wärmebad W und Systems S aufzuteilen. Nur ihre Summe muss erhalten bleiben:

$$E_S + E_W = E = \text{const}, \quad N_S + N_W = N = \text{const}$$

Es wird wieder einen wahrscheinlichsten Zustand $(\hat{E}_S, \hat{E}_W, \hat{N}_S, \hat{N}_W)$ geben, der durch eine maximale Anzahl von Realisierungsmöglichkeiten gekennzeichnet. Außerdem kann das System **S** wieder als sehr klein, gegenüber dem System **W** angesehen werden:

$$\hat{E}_S \ll \hat{E}_W \quad \hat{N}_S \ll \hat{N}_W$$

Man kann damit einen Ansatz für $\rho_{N_S}(\vec{q}_S, \vec{p}_S)$ machen. Dies ist die Wahrscheinlichkeit dafür, das System mit der Teilchenzahl N_1 im Zustand $\vec{\pi}_S = (\vec{q}_S, \vec{p}_S)$ anzutreffen. Es ist zu beachten, dass zu jeder Teilchenzahl $N'_S \neq N_S$ ein anderer (andersdimensionaler!) Phasenraum gehört. Man kann also annehmen:

$$\rho_{N_S}(\vec{q}_S, \vec{p}_S) \propto \Gamma_{N-N_S}(E - E_S, V_W)$$

Dies ist gerade die Anzahl der Realisierungmöglichkeiten, die für das Wärmebad bleibt, wenn das Untersystem mit (T, N_S, V_S) festgelegt wird. Man kann nun $k_B \ln \Gamma_{N-N_S}(E - E_S, V_W)$ nach den kleinen Größen N_S und E_S entwickeln und erhält:

$$k_B \ln \Gamma_{N-N_S}(E - E_S, V_W) = S_W(E_W = E - E_S, V_W, N_W = N - N_S) =$$

= $S_W(E, V_W, N) - E_S \cdot \underbrace{\left(\frac{\partial S_W}{\partial E_W}\right)_{N_W, V_W}}_{=\frac{1}{T}} - N_S \cdot \underbrace{\left(\frac{\partial S_W}{\partial N_W}\right)_{E_W, V_W}}_{=-\frac{\mu}{T}}$

Daraus ergibt sich dann also:

$$\ln \Gamma_{N-N_S}(E-E_S, V_W) \approx \frac{S_W(E, V_W, N)}{\hat{E}} - \frac{E_S}{k_B T} + \frac{N_S \mu}{k_B T}$$

oder durch exponieren:

$$\Gamma_{N-N_S}(E-E_S, V_W) \propto \exp\left\{-\beta(E_S-\mu N_S)\right\} = \exp\left\{-\beta(H_{N_S}(\vec{q}_S, \vec{p}_S)-\mu N_S)\right\}$$

Von nun an, lässt man wieder den Index S weg und erhält so:

Definition 11.2 (kanonische Verteilungsfunktion) Für ein großkanonisches Ensemble der Temperatur T (Volumen V, chem. Potential μ), das durch die Hamilton-Funktion $H(\vec{q}, \vec{p})$ beschrieben wird gilt die folgende Verteilungsfunktion:

$$\rho_{GK} = \frac{\exp\left\{-\frac{H_N(\vec{q},\vec{p}) - \mu N}{k_B T}\right\}}{\Xi_\mu(T,V)} = \frac{e^{-\beta \left[H_N(\vec{q},\vec{p}) - \mu N\right]}}{\Xi_\mu(T,V)}$$
(11.1.1)

Hier ist $\beta := \frac{1}{k_BT}$ gesetzt worden. Außerdem heißt $\Xi_{\mu}(T, V)$ großkanonische Zustandssumme und normiert die obige Verteilung auf 1. Sie lautet:

$$\Xi_{\mu}(T,V) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N}N!} \iint e^{-\beta [H_N(\vec{q},\vec{p}) - \mu N]} \,\mathrm{d}^{3N} q \,\mathrm{d}^{3N} p = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N(T,V)$$
(11.1.2)

Die Größe $z = e^{\beta\mu} = e^{\mu/(k_BT)}$ wird als **Fugazität** bezeichnet. Die Integration erstreckt sich dabei über den gesamten Phasenraum, weil die Energie des Systems nicht mehr auf einen engen Bereich festgelegt ist. Anders als bei der Zustandssumme im kanonischen Ensemble muss nun auch über alle möglichen Teilchenzahlen summiert werden. Mit der letzten Darstellung in (11.1.2) kann man Ξ_{μ} auch als gewichteter Mittelwert über alle möglichen kanonischen Zustandssummen auffassen.

Für den Mittelwert einer Observablen $f(\vec{q}, \vec{p})$ ergibt sich dann:

$$\langle f \rangle = \iint \rho_{K} \cdot f(\vec{q}, \vec{p}) \mathrm{d}^{3N} q \mathrm{d}^{3N} p = \frac{1}{\Xi_{\mu}(T, V)} \cdot \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N} N!} \cdot \iint f(\vec{q}, \vec{p}) \cdot e^{-\beta [H_{N}(\vec{q}, \vec{p}) - \mu N]} \mathrm{d}^{3N} q \mathrm{d}^{3N} p$$
(11.1.3)

Für die Zustandssumme gibt es auch wieder eine Darstellung über die Zustandsdichte $D_N(E, V)$:

$$\Xi_{\mu}(T,V) = \sum_{N=0}^{\infty} \int D_N(E,V) \cdot e^{-\beta[E-\mu N]} dE$$
(11.1.4)

11.2. Großkanonisches Potential und Ableitung thermodynamischer Größen

Großkanonisches Potential: Zunächst kann man versuchen die statistische Entropie $S = \langle -k_B \ln \rho \rangle$ eines großkanonischen Systems berechnen. Man erhält durch Einsetzen sofort:

$$S(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N} N!} \int d^{3N}q \int d^{3N}p \rho_{\rm GK} \cdot \left[k_B \ln \Xi_{\mu} + \frac{H(\vec{q}, \vec{p})}{T} - k_B \mu N \right].$$

In diesem Ausdruck findet man die Mittelwerte des Hamiltonian und der Teilchenzahl:

$$U = \langle H \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N} N!} \int d^{3N} q \int d^{3N} p \rho_{\text{GK}} \cdot H(\vec{q}, \vec{p})$$
$$\langle N \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N} N!} \int d^{3N} q \int d^{3N} p \rho_{\text{GK}} \cdot N$$

Somit ergibt sich insgesamt:

$$S(T, V, \mu) = k_B \ln \Xi_{\mu}(T, V) + \frac{\langle H \rangle}{T} - k_B \mu \langle N \rangle$$

Daraus ergibt sich durch Multiplikation mit der Temperatur T:

$$\underbrace{U-TS}_{\text{freie Energie }F} -\mu \left< N \right> = -k_BT \cdot \ln \Xi_\mu(T,V)$$

Für das mikrokanonische Ensemble fand man die drei unabhängigen Variablen, E, V, N, was dazu führte die Entropie S(E, V, N) als zentrale thermodynamische Funktion zu betrachten. Bei kanonischen Ensemble war dies die freie Energie F(T, V, N). Beim großkanonischen Ensemble führt man hier nach der obigen Gleichung ein:

Definition 11.3 (großkanonisches Potential Ω)

$$\Omega = F - \mu N = U - TS - \mu N \quad mit \quad d\Omega = -S \, dT - p \, dV - N \, d\mu \tag{11.2.1}$$

Außerdem gilt mit der großkanonischen Zustandssumme $\Xi_{\mu}(T, V)$:

$$\Omega = -k_B T \cdot \ln \Xi_\mu(T, V) \tag{11.2.2}$$

Aus dem großkanonischen Potential Ω kann man diverse Thermodynamische Größen ableiten:

Entropie:

$$S(T, V, \mu) = -\left.\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right|_{V,\mu}$$
(11.2.3)

Druck:

$$p(T, V, \mu) = -\left. \frac{\partial \Omega}{\partial V} \right|_{T, \mu}$$
(11.2.4)

Teilchenzahl:

$$N(T, V, \mu) = -\left.\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right|_{T, V}$$
(11.2.5)

Mit $z = e^{\mu\beta}$ und $\frac{\partial z}{\partial \mu} = \beta e^{\beta\mu} = \beta z$ ergibt sich daraus auch:

$$N(T, V, \mu) = -\frac{\partial\Omega}{\partial\mu} = -\frac{\partial\Omega}{\partial z}\frac{\partial z}{\partial\mu} = -\beta z\frac{\partial\Omega}{\partial z}$$
(11.2.6)

Innere Energie:

$$U(T, V, \mu) = \langle H \rangle = -\left(\frac{\partial}{\partial\beta} \ln \Xi_{\mu}(T, V)\right)_{\mu, V} + \mu \langle N \rangle = -\left(\frac{\partial}{\partial\beta} \ln \Xi_{z}(T, V)\right)_{z, V}$$
(11.2.7)

Extremalbedingung: Außerdem gilt die folgende wichtige Extremalbedingung:

Satz 11.1 (Minimum des großkanonischen Potentials) Das großkanonische Potential eines großkanonischen Ensembles hat im Gleichgewicht des Systems ein Minimum.

11.3. Wahrscheinlichkeitsverteilung p(N)

In diesem Abschnitt soll kurz gezeigt werden, dass die Wahrscheinlichkeit p(N) ein System nicht-wechselwirkende Teilchen im großkanonischen Ensemble mit exakt der Teilchenzahl N anzutreffen einer Poisson-Verteilung folgt. Dazu geht man von der einfachen Form der Dichtematrix $\rho_{\text{GK}}(N, \vec{q}, \vec{p})$ aus und nutzt die Fugazität $z = e^{\beta\mu}$:

$$\begin{split} p(N) &= \frac{1}{N!h^{3N}} \iint \rho_{\rm MK}(N,\vec{q},\vec{p}) \,\mathrm{d}^{3N}q \,\mathrm{d}^{3N}p = \\ &= \frac{1}{N!h^{3N}} \iint \frac{e^{-\beta \left[H_N(\vec{q},\vec{p}) - \mu N\right]}}{\Xi_\mu(T,V)} \,\mathrm{d}^{3N}q \,\mathrm{d}^{3N}p = \\ &= \frac{1}{N!h^{3N}} \cdot \frac{1}{\Xi_\mu(T,V)} \iint z^N \cdot e^{-\beta H} \,\mathrm{d}^{3N}q \,\mathrm{d}^{3N}p = \frac{z^N \cdot Z_N(T,V)}{\Xi_\mu(T,V)} \end{split}$$

$$Z_N(T,V) = \left[Z_1(T,V)\right]^N$$

Daraus ergibt sich dann für die großkanonische Zustandssumme:

$$\Xi_{\mu}(T,V) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} z^{N} Z_{N}(T,V) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left[e^{\beta \mu} Z_{1}(T,V) \right]^{N} = \exp\left\{ e^{\beta \mu} Z_{1}(T,V) \right\} = e^{z \cdot Z_{1}(T,V)}$$

Setzt man nun all dies in den Ausdruck für p(N) ein, so erhält man:

$$p(N) = e^{-zZ_1(T,V)} \frac{[zZ_1(T,V)]^N}{N!}$$

Für die Teilchenzahl $\langle N \rangle$ erhält man nach (11.2.5):

$$\langle N \rangle = -\frac{\partial}{\partial \mu} k_B T \ln \Xi_{\mu} = -\frac{\partial}{\partial \mu} \big\} e^{\beta \mu} \cdot Z_1(T, V) \big\} = -k_B T \cdot \beta \dot{e}^{\beta \mu} \cdot Z_1(T, V) = z \cdot Z_1(T, V)$$

Somit erhält man als endgültige Verteilung p(N) eine Poisson-Verteilung mit dem Mittelwert $\langle N \rangle$:

$$p(N) = e^{-\langle N \rangle} \frac{\langle N \rangle^N}{N!}$$

Die Poisson-Verteilung hat die Eigenschaft, dass ihre Varianz gleich dem Mittelwert der Verteilung ist (Für große N geht sie in die Gauß-Verteilung über).

11.4. Beispiel: Das ideale Gas

Zunächst stellt man die großkanonische Zustandssumme auf. Dazu verwendet man die kanonische Einteilchenzustandssumme aus (10.3.1):

$$Z_1(T,V) = \frac{V}{\lambda^3} \quad \Rightarrow \quad \Xi_\mu(T,V) = \exp\left\{\frac{z \cdot V}{\lambda^3}\right\}$$

Dabei ist $z = e^{\beta \mu}$ die Fugazität. Daraus erhält man sofort auch das großkanonische Potential:

$$\Omega(T, V, \mu) = -k_B T \ln \Xi_{\mu}(T, V) = -k_B T \cdot \frac{V e^{\beta \mu}}{\lambda^3}$$

Auch daraus lassen sich, wie in Abschnitt 10.3 wieder die Grundrelationen des idealen Gases ableiten, wenn man die Differentiale (11.2.3)-(11.2.5) auswertet.

Teil III. Quantenstatistik

12. Ensemble der Quantenstatistik

12.1. Definition

Analog zu den Abschnitten 9-11 definiert man mit Hilfe des Korrespondenzprinzips (siehe Abschnitt 2.4) die Ensemble in der Quantenstatistik.

Definition 12.1 (Mikrokanonisches Ensemble, Phasenraumvolumen) Ein System werde durch den Hamiltonoperator \hat{H} mit $\hat{H}|E_n\rangle = E_n|E_n\rangle$ beschrieben. Die Energieeigenzustände $\{|E_n\rangle\}$ seien orthonormiert und der Hamiltonian hat in dieser Basis Diagonalform:

$$\langle E_n | E_m \rangle = \delta_{nm}, \quad \langle E_n | \hat{H} | E_m \rangle = E_m \delta_{nm}.$$

Für den statistischen Operator gilt dann:

$$\hat{\rho}_{MK} = \sum_{i} p_i |E_i\rangle \langle E_i| \quad mit \quad p_i = \begin{cases} \frac{1}{\Gamma(E)} & E \le E_i \le E + \Delta\\ 0 & sonst \end{cases}.$$
(12.1.1)

Die Konstante $\Gamma(E)$ ergibt sch aus der Normierungsbedingung

$$\operatorname{Spur} \hat{\rho} \stackrel{!}{=} 1 \tag{12.1.2}$$

Man kann damit für das Phasenvolumen schreiben:

$$\Gamma(E) = \operatorname{Spur}\left(\sum_{i}^{E \le E_i \le E + \Delta} |E_i\rangle\langle E_i|\right) = \sum_{i}^{E \le E_i \le E + \Delta} 1 = \frac{\operatorname{Anzahl} \operatorname{der} \operatorname{Zust"ande mit}}{\operatorname{Energien} \operatorname{in} [E, E + \Delta]}$$
(12.1.3)

Außerdem wird noch definiert:

$$\varphi(E) = \sum_{i}^{E_{i} \leq E} 1 = \frac{Anzahl \ der \ Zustände \ mit}{Energien \leq E}$$
(12.1.4)

Damit gilt dann (siehe auch der klassische Fall) für die **Zustandsdichte** D(E), die **Entropie** S und das Phasenvolumen $\Gamma(E)$:

$$D(E) = \lim_{\Delta \to 0} \frac{\Gamma(E)}{\Delta} = \frac{d}{dE} \varphi(E), \quad S = k_B \ln D(E) = k_B \ln \Gamma(E), \quad \Gamma(E) = \varphi(E + \Delta) - \varphi(E) \quad (12.1.5)$$

Für den **Ensemblemittelwert** $\langle \hat{F} \rangle$ *einer Observablen* \hat{F} *erhält man dann:*

$$\langle \hat{F} \rangle = \operatorname{Spur}(\hat{\rho}_{MK}\hat{F}) = \frac{1}{\Gamma(E)} \operatorname{Spur}\left(\sum_{i}^{E \le E_i \le E + \Delta} |E_i\rangle\langle E_i|\hat{F}\right)$$
(12.1.6)

Bei allen Summationen ist zu beachten, dass diese Über Zustände und nicht über Energien erfolgt. Im Falle von Entartungen muss also auch über die entarteten Zustände summiert werden.

Definition 12.2 (Kanonisches Ensemble) Ein System im Wärmebad der Temperatur T wird durch den Hamiltonian \hat{H} beschrieben. Für den **statistischen Operator** dieses kanonischen Ensembles gilt:

$$\hat{\rho}_{K} = \frac{e^{-\beta \hat{\mathbf{H}}}}{Z(T)} \quad \text{mit } \beta = \frac{1}{k_{B}T}$$
(12.1.7)

Die Normierungskonstante Z(T) heißt **Zustandssumme** und ergibt sich (in der Eigenbasis $\{|E_n\rangle\}$ des Hamilton-Operators) zu:

$$Z(T) = \operatorname{Spur}\left(e^{-\beta \hat{\mathrm{H}}}\right) = \sum_{n} e^{-\beta E_{n}}$$
(12.1.8)

Für den **Ensemblemittelwert** $\langle \hat{F} \rangle$ *einer Observablen* \hat{F} *erhält man dann:*

$$\langle \hat{F} \rangle = \operatorname{Spur}(\hat{\rho}_{\mathcal{K}}\hat{F}) = \frac{1}{Z(T)}\operatorname{Spur}\left(e^{-\beta\hat{H}}\hat{F}\right)$$
(12.1.9)

Auch die wichtigsten Beziehungen für die innere Energie U, die freie Energie F und die Schwankung der inneren Energie, bleiben wie in der klassischen Mechanik:

$$U = \left\langle \hat{\mathbf{H}} \right\rangle = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z_N(T, V)$$
$$F(T, V, N) = -k_B \ln Z_N(T, V)$$
$$\sqrt{\frac{\left\langle \hat{\mathbf{H}}^2 \right\rangle - \left\langle \hat{H} \right\rangle^2}{\left\langle \hat{\mathbf{H}} \right\rangle^2}} = \frac{\sqrt{c_V k_B T^2}}{U} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}$$

Definition 12.3 (Großkanonisches Ensemble) Ein System im Wärmebad der Temperatur T, das mit einem Teilchenreservoir im Gleichgewicht steht (chem. Potential μ) wird durch den Hamiltonian \hat{H} beschrieben. Außerdem wird der Teilchenzahloperator \hat{N} benötigt. Für diesen gilt mit den Eigenzuständen $|E_m(N)\rangle$ von \hat{H} für eine bestimte Teilchenzahl N:

$$\hat{\mathbf{N}}|E_m(N)\rangle = N \cdot |E_m(N)\rangle.$$

Für den statistischen Operator dieses großkanonischen Ensembles gilt:

$$\hat{\rho}_{GK} = \frac{e^{-\beta(\hat{\mathbf{H}}-\mu\hat{\mathbf{N}})}}{\Xi(T)} \quad mit \ \beta = \frac{1}{k_B T}$$
(12.1.10)

Die Normierungskonstante $\Xi(T)$ heißt **Zustandssumme** und ergibt sich (in der Eigenbasis $\{|E_n\rangle\}$ des Hamilton-Operators) zu:

$$\Xi_{\mu}(T,V) = \text{Spur}\left(e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}\right) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{m} e^{-\beta(E_{m}(N)-\mu N)} = \sum_{N=0}^{\infty} z^{N} Z_{N}(T,V)$$
(12.1.11)

Dabei ist $z = e^{\beta \mu}$ wieder die **Fugazität** des Systems. Für den **Ensemblemittelwert** $\langle \hat{F} \rangle$ einer Observablen \hat{F} erhält man dann:

$$\langle \hat{F} \rangle = \operatorname{Spur}(\hat{\rho}_{K}\hat{F}) = \frac{\operatorname{Spur}\left(e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}\hat{F}\right)}{\Xi_{\mu}(T,V)} = \frac{1}{\Xi_{\mu}(T,V)} \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{m} e^{-\beta(E_{m}(N)-\mu N)} \langle E_{m}(N)|\hat{F}|E_{m}(N)\rangle$$
(12.1.12)

12.2. Beispiel: Spins im Magnetfeld

Dieser Abschnitt behandelt ein System, wie in ([Nolting 2005a], Aufgabe 2.2.2) N magnetische Spins mit $S = \frac{1}{2}$ befinden sich an festen Gitterplätzen in einem homogenen Magnetfeld \vec{B} . N_{\uparrow} dieser Spins sind nach oben und N_{\downarrow} nach unten ausgerichtet (bzw. parallel/antiparallel zu \vec{B}). Die Energie des Systems im Magnetfeld beträgt dann:

$$E = -(N_{\uparrow} - N_{\downarrow})\mu_B B = -M\mu_B B$$

12.2.1. Behandlung im mikrokanonischen Ensemble

3 7 1

Zustandssumme und Entropie: Die mikrokanonische Zustandssumme (Phasenraumvolumen) $\Gamma(E)$ ergibt sich als die Anzahl der möglichen Zustände mit der Energie E. Die Energie wird vollständig durch die Magnetisierung $M\mu_B = (N_{\uparrow} - N_{\downarrow})\mu_B$ bestimmt. Man muss also die Anzahl der Möglichkeiten bestimmen N_{\uparrow} und N_{\downarrow} jeweils untereinander gleiche Spins auf $N = N_{\uparrow} + N_{\downarrow}$ Plätze zu verteilen. Man erhält so:

$$\Gamma(E) = \Gamma(-\mu_B M B) = \frac{N!}{N_{\uparrow}! \cdot N_{\bot}!}$$

Daraus kann man nach $S = -k_B \ln \Gamma(E)$ die Entropie des Systems berechnen. Man nutzt noch die Stirling-Formel $\ln N! \approx N(\ln N - 1)$ für $N \gg 1$ und erhält:

$$\begin{split} S(E,N) &= k_B \ln \frac{N!}{N_{\uparrow}! \cdot N_{\downarrow}!} = k_B (\ln N! - \ln N_{\uparrow}! - \ln N_{\downarrow}) = \\ &= k_B \left[N (\ln N - 1) - N_{\uparrow} (\ln N_{\uparrow} - 1) - N_{\downarrow} (\ln N_{\downarrow} - 1) \right] = \\ &= k_B \left[(N_{\uparrow} + N_{\downarrow}) (\ln N - 1) - N_{\uparrow} (\ln N_{\uparrow} - 1) - N_{\downarrow} (\ln N_{\downarrow} - 1) \right] = \\ &= k_B \left[N_{\uparrow} \ln \frac{N}{N_{\uparrow}} + N_{\downarrow} \ln \frac{N}{N_{\downarrow}} \right] \end{split}$$

Mit $M = N_{\uparrow} - N_{\downarrow}$ und $N = N_{\uparrow} + N_{\downarrow}$ gilt $N_{\uparrow} = \frac{1}{2}(N + M)$ und $N_{\downarrow} = \frac{1}{2}(N - M)$. Daraus erhält man dann weiter:

$$S(E,N) = k_B \left[N_{\uparrow} \ln \frac{N}{N_{\uparrow}} + N_{\downarrow} \ln \frac{N}{N_{\downarrow}} \right] = \frac{k_B}{2} \left[(N+M) \ln \frac{2N}{N+M} + (N-M) \ln \frac{2N}{N-M} \right]$$

Die linke Kurve in Abb. 12.1 zeigt die Funktion $S(N = 10^{23}, M)$. Für $M \to \pm N$ sind alle Spins gleich ausgerichtet und die Anzahl der mögliche Zustände (Entartungsgrad) geht gegen 1. Damit verschwindet die Entropie. Für M = 0 ist $N_{\uparrow} = N_{\downarrow}$ und man hat maximale Ungewissheit (maximale Entropie) für das System.

Entropie:

Temperatur:





Temperatur: Für die Temperatur *T* erhält man:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{\partial S}{\partial M} \frac{\partial M}{\partial E} = -\frac{1}{\mu_B B} \left(\frac{\partial S}{\partial M} \right) \\ \frac{\partial S}{\partial M} &= \frac{k_B}{2} \left[\ln \frac{2N}{N+M} + (N+M) \frac{N+M}{2N} \frac{2(N+M)-2N}{(N+M)^2} - \ln \frac{2N}{N-M} + \right. \\ &\left. + (N-M) \frac{N-M}{2N} \frac{2(N-M)-2N}{(N-M)^2} \right] = \frac{k_B}{2} \left[\ln \frac{2N}{N+M} - \ln \frac{2N}{N-M} + \frac{M}{N} - \frac{M}{N} \right] = \\ &= \frac{k_B}{2} \ln \frac{N-M}{N+M} \end{aligned}$$

Man erhält also insgesamt:

$$T = -\frac{2\mu_B B}{k_B} \left(\ln \frac{N-M}{N+M} \right)^{-1}$$

Diese Funktion ist ebenfalls in Abb. 12.1 gezeichnet. Man sieht, dass man hier auch negative Temperaturen definieren kann. Diese treten auf, wenn $N_{\downarrow} > N_{\uparrow}$ (M < 0) gilt, d.h. das energetisch höhere Niveau stärker besetzt ist. Der Verlauf der Temperatur ist anschaulich verständlich. Je höher die Temperatur ist, desto stärker stört die thermische Fluktuation die Ausrichtung der Spins im Magnetfeld. Die Ausrichtung wird also im Grenzfall hoher Temperaturen eine Gleichverteilung sein, also $N_{\uparrow} = N_{\downarrow}$, oder M = 0. Deswegen divergiert die Temperatur bei M = 0 ist die Temperatur dagegen niedrig, so wird die Ausrichtung nur wenig oder gar nicht gestört (Grenzfall $M \to \pm N$).

12.3. Beispiel: System von harmonischen Oszillatoren

Man betrachte ein System von N quantenmechanischen harmonischen Oszillatoren. Das System besitze die Energie

$$E = N \cdot \frac{\hbar\omega}{2} + N_0 \hbar\omega, \qquad N_{\pm} \in \mathbb{N}_0$$

Dabei ist $N \cdot \frac{\hbar\omega}{2}$ die Grundzustandsenergie des Systems und N_0 gibt die Anregung (Aufsummiert über alle Oszillatoren) an.

12.3.1. Behandlung im mikrokanonischen Ensemble

Zustandssumme und Entropie: Zur Aufstellung der Zustandssumme stellt sich die Frage, wieviele Möglichkeiten es gibt N_0 Energiequanten $\hbar\omega$ auf N Oszillatoren zu verteilen. Jeder dieser Oszillatoren kann beliebig viele Quanten aufnehmen, sodass für jedes Quantum im Prinzip N Möglichkeiten zur Verfügung stehen. Es ist aber zu beachten, dass die Oszillatoren *nicht unterscheidbar* sind, sodass die N möglichen Zustände mit $N_0 = 1$ nur einen einzigen möglichen Zustand beschreiben, also nur einfach zählen, statt N-fach. Man kann aber folgende instruktive Schreibweise nutzen: Ein Quantum wird durch ein x symbolisiert. Nun hat man also N_0 solche x'e. Um anzugeben, wie sie auf die Oszillatoren verteilt sind führt man N - 1 Trennzeichen ; ein, sodass man also insgesamt $N_0 + N - 1$ Zeichen hat. Die möglichen Konfiguration für N = 2 und $N_0 = 3$ sind also:

xxx; x; xx xx; x; xx dies ergibt zwei ungleiche Zustände: xxx; x; xx

Dies ergibt also $(N_0 + N - 1)!$ Möglichkeiten. Nun ist aber noch zu beachten, dass Vertauschungen von x oder ; untereinander nicht zu neuen Anordnungen führt. Man erhält also endlich:

$$\Gamma(E) = \binom{N_0 + N - 1}{N - 1} = \frac{(N_0 + N - 1)!}{(N - 1)! \cdot N_0!}$$

Die Entropie berechnet man daraus wieder mit Hilfe der Stirling-Formel ($\ln N! \approx N(\ln N - 1)$:

$$S(N_0, N) = k_B \ln \Gamma(E) = k_B \ln \frac{(N_0 + N - 1)!}{(N - 1)! \cdot N_0!}$$

= $k_B \{ (N_0 + N - 1) \ln(N_0 + N - 1) - (N - 1) \ln(n - 1) - N_0 \ln N_0 \} =$
= $k_B \cdot \{ (N_0 + N) \ln(N_0 + N) - N \ln N - N_0 \ln N_0 \}$

Dabei ist

$$N_0 = \frac{E}{\hbar\omega} - \frac{N}{2}.$$

Temperatur: Die Temperatur ergibt sich zu:

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{\partial S}{\partial N_0} \frac{\partial N_0}{\partial E} = \frac{1}{\hbar \omega} \frac{\partial S}{\partial N_0}$$
$$\frac{\partial S}{\partial N_0} = k_B \left\{ \ln(N_0 + N) + (N_0 + N) \frac{1}{N_0 + N} - \ln N_0 - N_0 \frac{1}{N_0} \right\} = k_B \left\{ \ln(N_0 + N) - \ln N_0 \right\} = k_B \ln \frac{N_0 + N}{N_0} = k_B \ln \left(1 + \frac{N}{N_0} \right)$$

Zusammen hat man also:

$$T = \frac{\hbar\omega}{k_B} \ln \frac{N_0 + N}{N_0} = k_B \left[\ln \left(1 + \frac{N}{N_0} \right) \right]^{-1}$$

Daraus kann man durch umstellen ud exponieren zu folgenden Ausdruck kommen:

$$1 + \frac{N}{N_0} = e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} = e^{\beta\hbar\omega}$$

oder auch:

$$N_0(T) = \frac{N}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$$

Die Funktion $\frac{1}{e^{\beta E}-1}$ wird später als Bose-Verteilung eingeführt. Die Zahl $N_0(T)/N$ gibt die durchschnittliche Besetzung der N Oszillatoren bei der Temperatur T an. In Abb. 12.2 ist die Verteilung $N_0(T)/N$ gezeichnet. dabei wurde $\hbar \omega = k_B \cdot$ 50 K gewählt. Man sieht, dass die Besetzung für große Temperaturen stark ansteigt. Bei sehr kleinen Temperaturen $T \ll \frac{\hbar \omega}{k_B}$ sind fast gar keine Oszillatoren besetzt, da auch nur wenige (eigentlich keine) Quanten zur Verfügung stehen.

Abb. 12.2.: Mittlere Besetzung N_0/N eines harmonischen Oszillators

12.4. Beispiel: Ideales Gas

Hier soll noch einmal die Zustandssumme des idealen Gases bei einer Temperatur T berechnet werden. Dazu geht man von N ununterscheidbaren, nicht-wechselwirkenden Teilchen in einem Volumen $V = L_x \cdot L_y \cdot L_z$ mit periodischen Randbedingungen aus. Die Gas-Teilchenhaben alle die Masse m und die Energie

$$\epsilon(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}.$$

Die Wellenzahlen k_i nehmen wegen der periodischen Randbedingungen nur diskrete Werte an:

$$k_i = \frac{2\pi}{L_i} n_i, \quad n_i \in \mathbb{Z}.$$

Zustandssumme: Da die Teilchen wechselwirkungsfrei sind, kann die Zustandssumme Produkt geschrieben werden: $Z_N(T, V) = [Z_1(T, V)]^N$. Es genügt also die Einteilchen-Zustandsumme $Z_1(T, V)$ zu berechnen. Es gilt:

$$Z_1(T,V) = \sum_{n_x} \sum_{n_y} \sum_{n_z} \exp\left[-\beta \frac{2\hbar^2 \pi^2}{m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2}\right)\right] \equiv Z_x \cdot Z_y \cdot Z_z$$

Die Summation erfolgt hier über alle ganzen Zahlen $[-\infty..\infty]$. Für makroskopische Systeme kann man von Summationen zu Integralen übergehen und erhält:

$$Z_x = \sum_{n_x = -\infty}^{\infty} \exp\left[-\beta \frac{2\pi^2 \hbar^2}{m} \cdot \frac{n_x^2}{L_x^2}\right] = \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-\beta \frac{2\pi^2 \hbar^2}{m} \cdot \frac{n_x^2}{L_x^2}\right] dn_x =$$
$$= \sqrt{\frac{m}{2\beta}} \frac{L_x}{\pi \hbar} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} dy = \sqrt{\frac{m\pi}{2\beta}} \frac{L_x}{\pi \hbar} = \sqrt{\frac{m}{2\beta\pi\hbar^2}} L_x$$
$$= \sqrt{\frac{m}{2\beta\pi\hbar^2}} \frac{L_x}{\pi \hbar} = \sqrt{\frac{m\pi}{2\beta\pi\hbar^2}} L_x$$

Von der zweiten zur dritten Zeile wurde die Substitution $y = \sqrt{\beta \frac{2\pi^2 \hbar^2}{m} \cdot \frac{n_x^2}{L_x^2}}$ mit $dn_x = \sqrt{\frac{m}{2\beta} \frac{L_x}{\pi \hbar}} dy$ durchgeführt. Man erhält dann insgesamt:

$$Z_N(T,V) = \left[L_x L_y L_z \cdot \sqrt{\frac{m}{2\beta\pi\hbar^2}}\right]^N = V^N \cdot \beta^{-3N/2} \cdot \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^{3N/2} = \frac{V^N}{\lambda^{3N/2}}$$

Dabei wurde die thermische Wellenlänge $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$ eingesetzt. Bis auf den Boltzmann-Faktor $\frac{1}{N!}$ erhält man also das gleiche Ergebnis, wie in Abschnitt 10.3.

Innere Energie: Man kann aus diesem Ergebnis auch sofort die Innere Energie U ableiten:

$$U = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z_N(V,T) = -\frac{\partial}{\partial\beta} \left[N \ln V - \frac{3N}{2} \ln\beta + \frac{3N}{2} \ln\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right) \right] = \frac{3N}{2\beta} = \frac{3}{2}Nk_BT.$$

12.5. Beispiel: Gitterschwingungen im Festkörper

Man kann die Atome in einem Festkörper näherungsweise als System von 3N ungekoppelten harmonischen Oszillatoren auffassen. Man erhält dann den folgenden Hamilton-Operator:

$$\hat{\mathbf{H}} = \sum_{j=1}^{3N} \left(\frac{\hat{\mathbf{P}}_{j}^{2}}{2m} + \frac{1}{2} m \omega_{j}^{2} \hat{\mathbf{Q}}_{j}^{2} \right).$$

12.5.1. Einstein-Näherung

In der Einstein-Näherung setzt man alle Frequenzen $\omega_j = \omega_E$ gleich. Die Schwingungsfrequenz ist die sog. Einstein-Frequenz ω_E . Damit zerfällt der Hamiltonian folgendermaßen:

$$\hat{\mathbf{H}} = \hat{\mathbf{H}}_{1}^{3N} = \left[\frac{\hat{\mathbf{P}}^{2}}{2m} + \frac{1}{2}m\omega_{E}^{2}\hat{\mathbf{Q}}^{2}\right]^{3N}$$

Jeder der Einzelhamiltonian \hat{H}_1 hat die Eigenwerte $E_n = (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega_E$ und die Eigenvektoren $|n\rangle$. Man berechnet zunächst die Zustandssumme:

$$Z_{N}(T,V) = [Z_{1}(T,V)]^{3N} = \left[\operatorname{Spur} e^{-\beta\hat{H}_{1}}\right]^{3N} = \left[\sum_{|n\rangle} \langle n|e^{-\beta\hat{H}_{1}}|n\rangle\right]^{3N} = \left[\sum_{n} e^{-\beta\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_{E}}\right]^{3N} = \exp\left(-\beta N\frac{\hbar\omega_{E}}{2}\right) \left[\sum_{n=0}^{\infty} \left(e^{-\beta\hbar\omega}\right)^{n}\right]^{3N} = \exp\left(-\beta N\frac{\hbar\omega_{E}}{2}\right) \left[\frac{1}{1-e^{-\beta\hbar\omega}}\right]^{3N} = \exp\left(-\beta N\frac{\hbar\omega_{E}}{2}\right) \left[\frac{e^{\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}}{e^{\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}-e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}}\right]^{3N} = \left[\frac{1}{2\sinh\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega_{E}\right)}\right]^{3N}$$

Es wurde die konvergente geometrische Reihe $\sum_{n=0}^{\infty} q^n = \frac{1}{1-q}$ verwendet.

Innere Energie: Man berechnet nun die innere Energie:

$$U(T,N) = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z_N(T) = 3N \frac{\partial}{\partial\beta} \ln \left[2\sinh\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega_E\right) \right] =$$

$$= 3N \cdot \frac{1}{2\sinh\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega_E\right)} \cdot 2\cosh\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega_E\right) \cdot \frac{1}{2}\hbar\omega_E =$$

$$= \frac{3N\hbar\omega_E}{2}\coth\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega_E\right)$$

Wärmekapazität: Aus der inneren Energie erhält man die Wärmekapazität:

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{3N\hbar\omega_E}{2} \cdot \frac{\partial}{\partial T} \coth\left(\frac{\hbar\omega_E}{2k_BT}\right) =$$

= $\frac{3N\hbar\omega_E}{2} \cdot \frac{-1}{\sinh^2\left(\frac{\hbar\omega_E}{2k_BT}\right)} \cdot \frac{-2k_B\hbar\omega_E}{(2k_BT)^2} = \frac{3}{4}Nk_B\left(\frac{\hbar\omega_E}{k_BT}\right)^2 \cdot \frac{-1}{\sinh^2\left(\frac{\hbar\omega_E}{2k_BT}\right)} =$
= $3Nk_B\left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \frac{\exp(\theta_E/T)}{\left[\exp(\theta_E/T) - 1\right]^2}$

Dabei wurde $\frac{d}{dx} \operatorname{coth}(x) = -\frac{1}{\sinh^2(x)}$ benutzt. und die **Einstein-Temperatur** $\theta_E = \frac{\hbar\omega_E}{k_B}$. Für hohe Temperatur ren $T \gg \theta_E$ gilt:

$$\frac{\exp(\theta_E/T)}{[\exp(\theta_E/T) - 1]^2} \approx \frac{1}{[(1 + \theta_E/T) - 1]^2} = \frac{1}{(\theta_E/T)^2}$$

Daraus erhält man dann sofort $C \rightarrow 3Nk_B$.

Physikalische Diskussion: Die Abb. 12.3 zeigt die berechneten Kurven.



Abb. 12.3.: Innere Energie und Wärmekapazitt im Einstein-Festkörper

Man sieht, dass die innere Energie im Quantenmodell für $T \rightarrow 0$ einem festen Wert ungleich null zustrebt (im Gegensatz zum klassischen Modell). Dies kann man durch die Grundzustandsenergie der quantenharmonischen Oszillatoren erklären. Die Wärmekapazität strebt für $T \rightarrow 0$ gegen 0 (3. Hauptsatz) und nähert sich für große Temperaturen ihrem klassischen Grenzwert $3Nk_B$ (DuLong-Petit-Gesetz).

13. Quantengase

Dieses Kapitel beschreibt ideale Gase aus Fermionen und Bosonen (siehe Abschnitt 2.5) und deren Eigenschaften mit Hilfe der statistischen Physik. Die Gase sind ideal, d.h. es gibt keine Wechselwirkungen zwischen den Gasteilchen. D.h. die Hamilton-Funktion zerfällt in eine Summe von identischen Einteilchen-Hamilton-Funktionen ($V(\vec{x})$ ist das Potential, in dem sich das Gas befindet):

$$\hat{\mathbf{H}} = \sum_{i=1}^{N} \hat{\mathbf{H}}_{1}^{(i)}, \quad \text{mit} \quad \hat{\mathbf{H}}_{1}^{(i)} = \frac{\hat{\vec{\mathbf{P}}}_{i}^{2}}{2m} + V(\hat{\vec{\mathbf{Q}}}_{i})$$
(13.0.1)

Mit der Energie-Eigenbasis $\{|\epsilon_r\rangle\}$ des Hamilton-Operators \hat{H} lässt sich dieser über die Auf- und Absteigeoperatoren für die einzelnen Teilchen schreiben:

$$\hat{\mathbf{H}} = \sum_{i=1}^{N} \epsilon_i \hat{\mathbf{a}}_{\alpha_i}^{\dagger} \hat{\mathbf{a}}_{\alpha_i} = \sum_{i=1}^{N} \epsilon_i \hat{\mathbf{n}}_{\alpha_i}$$
(13.0.2)

Mit dieser Darstellung sind die Fock-Zustände aus Abschnitt 2.5 Eigenzustände des Hamilton-Operators und es gilt:

$$\hat{\mathbf{H}}|N;...n_{\alpha_r}...\rangle^{(\pm)} = \left(\sum_{r=1}^N \epsilon_r n_{\alpha_r}\right) \cdot |N;...n_{\alpha_r}...\rangle^{(\pm)}$$
(13.0.3)

... und natürlich auch den Teilchenzahloperators \hat{N} :

$$\hat{N}|N;...n_{\alpha_r}...\rangle^{(\pm)} = N \cdot |N;...n_{\alpha_r}...\rangle^{(\pm)}, \quad N = \sum_{r=1}^N n_r$$
(13.0.4)

13.1. Zustandssumme und thermodynamische Eigenschaften

Um die Quantengase statistisch zu behandeln betrachtet man die Großkanonische Zustandssumme dieser Gase. Aus ihr lassen sich dann alle thermodynamischen Eigenschaften solcher Gase ableiten (siehe Abschnitte 11 und 12.1). Befindet sich also ein Quantengas bei der Temperatur T und dem chemischen Potential μ in einem Volumen V, so gilt nach Definition:

$$\Xi_{\mu}(T,V) = \operatorname{Spur} e^{-\beta(H-\mu N)}$$
(13.1.1)

Als Eigenzustände von \hat{H} und \hat{N} sind die Fock-Zustände gut geeignet, um die Spur (die ja Basis-unabhängig ist) zu berechnen:

$$\Xi_{\mu}^{(\pm)}(T,V) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{n_r\}}^{\sum_r n_r = N} \exp\left[-\beta \sum_r n_r(\epsilon_r - \mu)\right] = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{n_r\}}^{\sum_r n_r = N} \prod_{r=1}^N \exp\left[-\beta n_r(\epsilon_r - \mu)\right]$$

Die Summation über n_r läuft über alle möglichen Kombinationen von Besetzungszahlen, die insgesamt NTeilchen ergeben. Da aber zusätzlich auch über alle möglichen Teilchenzahlen N summiert werden muss (die Teilchenzahl N im großkanonischen Ensemble liegt ja nicht fest) kann man die Summation $\sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{n_r\}}^{\sum n_r = N}$ auch als Summenkombination $\sum_{n_1} \sum_{n_2} \cdots \sum_{n_r} \cdots$ interpretieren, da im ersteren Ausdruck sicher auch alle Kombinationen vorkommen, die im Zweiten vorkommen. Damit erhält man aus obigem Ausdruck für $\Xi_{\mu}^{(\pm)}(T, V)$:

$$\Xi_{\mu}^{(\pm)}(T,V) = \left(\sum_{n_1} e^{-\beta n_1(\epsilon_1-\mu)}\right) \cdot \left(\sum_{n_2} e^{-\beta n_2(\epsilon_2-\mu)}\right) \cdots \left(\sum_{n_r} e^{-\beta n_r(\epsilon_r-\mu)}\right) \cdots = \\ = \prod_r \left(\sum_{n_r} e^{-\beta n_r(\epsilon_r-\mu)}\right) = \prod_r \left(\sum_{n_r} \left[e^{-\beta(\epsilon_r-\mu)}\right]^{n_r}\right).$$

Für Bosonen wird über $n_r \ge 0$ summiert. Dann steht im Produkt eine geometrische Reihe mit $\sum_r q^r = \frac{1}{1-q}$ und man erhält für die Zustandssumme und das großkanonische Potential $\Omega = -k_B T \ln \Xi_{\mu}$:

Satz 13.1 (großkanonische Zustandssumme und Potential für Bosonen)

 $Zustandssumme: \qquad \Xi_{\mu}^{(+)}(T,V) = \prod_{r} \left[\frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_{r} - \mu)}} \right]$ (13.1.2) großkanonisches Potential: $\Omega^{(+)}(T,V,\mu) = -k_{B}T \ln \Xi_{\mu}^{(+)}(T,V) = k_{B}T \sum_{r} \ln \left[1 - e^{-\beta(\epsilon_{r}(1!))} \right] .3)$

Für Fermionen wird nur über $n_r = 0, 1$ summiert werden, sodass nur zwei Terme im Produkt auftreten $\left[e^{-\beta(\epsilon_r-\mu)}\right]^0 = 1$ und $\left[e^{-\beta(\epsilon_r-\mu)}\right]^1 = e^{-\beta(\epsilon_r-\mu)}$ und man erhält:

Satz 13.2 (großkanonische Zustandssumme und Potential für Fermionen)Zustandssumme:
$$\Xi_{\mu}^{(-)}(T,V) = \prod_{r} \left[1 + e^{-\beta(\epsilon_{r}-\mu)} \right]$$
(13.1.4)großkanonisches Potential: $\Omega^{(-)}(T,V,\mu) = -k_{B}T \ln \Xi_{\mu}^{(-)}(T,V) = -k_{B}T \sum_{r} \ln \left[1 + e^{-\beta(\epsilon_{r}-\mu)} \right] 5)$

Die Volumenabhängigkeit tritt in den Ausdrücken (13.1.4)-(13.1.5) tritt nicht explizit zu Tage. Sie steckt in den Energieeigenwerte ϵ_r , die i.A. volumenabhängig sind (siehe z.B. ein quantenmechanisches Teilchen im Kastenpotential).

Als nächstes kann man den Erwartungswert der Teilchenzahl

$$\langle \hat{N} \rangle^{(\pm)} = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi_{\mu}^{(\pm)}$$

berechnen:

$$\langle \hat{N} \rangle^{(+)} = \sum_{r} \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_r - \mu)} - 1} \qquad \langle \hat{N} \rangle^{(-)} = \sum_{r} \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_r - \mu)} + 1} \qquad (13.1.6)$$

Dies ist äquivalent zu der einfachen Deutung:

$$N = \langle \hat{N} \rangle = \sum_{r=1}^{\infty} \langle \hat{\mathbf{n}}_r \rangle$$

Die Gleichungen (13.1.6) lasse sich leicht berechnen (beispielhaft für $\langle \hat{N} \rangle^{(-)}$):

$$\begin{split} \langle \hat{N} \rangle^{(-)} &= -\frac{\partial \Omega^{(-)}}{\partial \mu} = k_B T \sum_r \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \left[1 + e^{-\beta(\epsilon_r - \mu)} \right] = k_B T \cdot \sum_r \frac{1}{1 + e^{-\beta(\epsilon_r - \mu)}} \cdot \beta e^{-\beta(\epsilon_r - \mu)} = \\ &= \sum_r \frac{e^{-\beta(\epsilon_r - \mu)}}{1 + e^{-\beta(\epsilon_r - \mu)}} = \sum_r \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_r - \mu)} + 1} \end{split}$$

Aus der Zustandsgleichung $pV = \langle N \rangle k_B T$ des idealen Gases kann man so die thermische Zustandsgleichung der idealen Quantengase aufstellen. Die innere Energie erhält man aus $U^{(-)} = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln \Xi^{(-)}_{\mu}(T,V) + \mu \langle \hat{N} \rangle^{(-)}$ (siehe auch (11.2.7)):

$$U^{(-)} = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln \Xi^{(-)}_{\mu}(T, V) + \mu \langle \hat{N} \rangle^{(-)} = \mu \langle \hat{N} \rangle^{(-)} - \frac{\partial}{\partial\beta} \sum_{r} \ln \left[1 + e^{-\beta(\epsilon_r - \mu)} \right] =$$
$$= \mu \langle \hat{N} \rangle^{(-)} - \sum_{r} \frac{-(\epsilon_r - \mu)e^{-\beta(\epsilon_r - \mu)}}{1 + e^{-\beta(\epsilon_r - \mu)}} = \sum_{r} \frac{\mu}{e^{\beta(\epsilon_r - \mu)} + 1} + \sum_{r} \frac{(\epsilon_r - \mu)e^{-\beta(\epsilon_r - \mu)}}{e^{\beta(\epsilon_r - \mu)} + 1}$$

Daraus erhält man dann schließlich (analog für $U^{(+)}$):

$$U^{(-)} = \sum_{r} \frac{\epsilon_r}{e^{\beta(\epsilon_r - \mu)} + 1} \qquad U^{(+)} = \sum_{r} \frac{\epsilon_r}{e^{\beta(\epsilon_r - \mu)} - 1}$$
(13.1.7)

Dies ist äquivalent zu der einfachen Deutung:

$$U = \langle \hat{H} \rangle = \sum_{r=1}^{\infty} \langle \hat{\mathbf{n}}_r \rangle \, \epsilon_r$$

13.2. Bose-Einstein- und Fermi-Dirac-Verteilung

Die bekanntesten Beziehungen der statistischen Theorie der Quantengase sind die Statistiken, die die Besetzungszahlen der Fermionen und Bosonen in einem Potential beherrschen. Man berechnet also (beispielhaft) den Mittelwert $\langle \hat{n}_r \rangle^{(-)}$ der Besetzungszahl der Fermionen:

$$\langle \hat{\mathbf{n}}_r \rangle^{(-)} = \frac{1}{\Xi_{\mu}^{(-)}} \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{n_r\}}^{\sum_r n_r = N} n_r \exp\left[-\beta \sum_p n_p(\epsilon_p - \mu)\right] = = \frac{1}{\Xi_{\mu}^{(-)}} \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{n_r\}}^{\sum_r n_r = N} \frac{-1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_r} \exp\left[-\beta \sum_p n_p(\epsilon_p - \mu)\right] = = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_r} \ln \Xi_{\mu}^{(-)}(T, V) = \frac{\partial \Omega^{(-)}}{\partial \epsilon_r} = = -k_B T \frac{\partial}{\partial \epsilon_r} \sum_r \ln\left[1 + e^{-\beta(\epsilon_r - \mu)}\right] = -k_B T \frac{-\beta e^{-\beta(\epsilon_r - \mu)}}{1 + e^{-\beta(\epsilon_r - \mu)}} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_r - \mu)} + 1}$$

Insgesamt kommt man also zu folgenden Sätzen:

Satz 13.3 (Bose-Einstein-Verteilung) Der Erwartungswert der Besetzungszahl von Bosonen in einem Potential verhält sich nach der Bose-Einstein-Verteilungsfunktion:

$$\langle \hat{\mathbf{n}}_r \rangle^{(+)} = f_+(\epsilon_r) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_r - \mu)} - 1}$$
 (13.2.1)

Diese hat folgendes Aussehen:



Für $E \rightarrow \mu$ divergiert die Verteilung. Für $E < \mu$ würden sich negative Besetzungszahlen ergeben, was als unphysikalisch ausgeschlossen wird. Das chemische Potential μ eines Bosegases muss also immer kleiner als die niedrigste erlaubte Energiestufe E_0 sein:

 $\mu < E_0$

Je höher die Temperatur (innere Energie) des Gases, desto mehr Zustände hoher Energie sind besetzt und desto breiter wird die Verteilung. Im Falle $T \rightarrow 0$ ist die Verteilung unendlich schmal und der Grundzustand des Systems ist makroskopisch besetzt \rightarrow **Bose-Einstein-Kondensation**.

Satz 13.4 (Fermi-Dirac-Verteilung) Der Erwartungswert der Besetzungszahl von Fermionen in einem Potential verhält sich nach der Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion:

$$\langle \hat{\mathbf{n}}_r \rangle^{(-)} = f_-(\epsilon_r) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_r - \mu)} + 1}$$
 (13.2.2)

Diese hat folgendes Aussehen:



Für niedrige Temperaturen ist die Verteilung eine Stufenfunktion

$$f_{-}^{T=0}(E) = \Theta(\mu(T=0) - E)$$

und es sind alle Niveaus bis zur Fermi-Energie $E_F = \mu(T = 0)$ besetzt. Je höher die Temperatur wird, desto breiter wird die Verteilung und desto mehr Zustände $E > E_F$ werden besetzt. Die Fermi-Funktion weist folgendes Symmetrieverhalten um die Stelle $E = \mu$ auf:

$$f_{-}(\mu - \Delta) = 1 - f_{-}(\mu + \Delta), \qquad f_{-}(E = \mu) = \frac{1}{2}$$
 (13.2.3)

Die Ableitung der Verteilungsfunktion hat folgende Form:

E

$$f'_{-}(E) = \frac{\beta e^{\beta(E-\mu)}}{\left[e^{\beta(E-\mu)} + 1\right]^2}$$
(13.2.4)



Fluktuationen: Es ist interessant die Fluktuationen der Teilchenzahlen zu betrachten. Diese geben ein Maß für die Breite der Verteilung. Das qualitative Verhalten wurde ja schon in den obigen beiden Sätzen angedeutet. Um Aussagen über die Fluktuationen zu erhalten berechnet man die Standardabweichung der Verteilungen

$$\sigma^2 = \left< \hat{\mathbf{n}}_r^2 \right> - \left< \hat{\mathbf{n}}_r \right>^2.$$

i(E)

 $\overline{4k_{B}T}$

Bei der Berechnung der Verteilungen $\langle \hat{n}_r \rangle$ am Anfang dieses Aschnittes wurde gezeigt, dass folgender wichtiger Zusammenhang gilt:

$$\langle \hat{\mathbf{n}}_r \rangle = -\frac{1}{\beta} \cdot \frac{\partial}{\partial \epsilon_r} \ln \Xi_\mu(T, V)$$
(13.2.5)

Um nun einen Ausdruck für $\langle \hat{n}_r^2 \rangle$ herzuleiten geht man wie vorher vor. Allerdings muss man zweimal nach der Energie ϵ_r ableiten, um n_r^2 aus dem Exponenten zu erhalten. Um keine Probleme mit den Ableitungsoperatoren zu erhalten leitet man nun auch nicht den Logarithmus ab, sondern die Zustandssumme direkt. Man erhält also:

$$\begin{split} \langle \hat{\mathbf{n}}_{r}^{2} \rangle &= \frac{1}{\Xi_{\mu}} \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{n_{r}\}}^{\sum_{r} n_{r}=N} n_{r}^{2} \exp\left[-\beta \sum_{p} n_{p}(\epsilon_{p}-\mu)\right] = \\ &= \frac{1}{\Xi_{\mu}} \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{n_{r}\}}^{\sum_{r} n_{r}=N} \left(\frac{-1}{\beta}\right)^{2} \frac{\partial^{2}}{\partial \epsilon_{r}^{2}} \exp\left[-\beta \sum_{p} n_{p}(\epsilon_{p}-\mu)\right] = \\ &= \frac{1}{\beta^{2}} \frac{1}{\Xi_{\mu}} \frac{\partial^{2}}{\partial \epsilon_{r}^{2}} \Xi_{\mu}(T, V) \end{split}$$

Insgesamt erhält man dann:

$$\begin{split} \sigma^2 &= \left\langle \hat{\mathbf{n}}_r^2 \right\rangle - \left\langle \hat{\mathbf{n}}_r \right\rangle^2 = \frac{1}{\beta^2} \frac{1}{\Xi_\mu} \frac{\partial^2}{\partial \epsilon_r^2} \Xi_\mu(T, V) - \left[-\frac{1}{\beta} \cdot \frac{\partial}{\partial \epsilon_r} \ln \Xi_\mu(T, V) \right]^2 = \\ &= \frac{1}{\beta^2} \frac{1}{\Xi_\mu} \frac{\partial^2}{\partial \epsilon_r^2} \Xi_\mu(T, V) - \frac{1}{\beta^2} \frac{1}{\Xi_\mu^2} \cdot \left[\frac{\partial}{\partial \epsilon_r} \Xi_\mu(T, V) \right]^2 = \\ &= \frac{1}{\Xi_\mu} \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2}{\partial \epsilon_r^2} \ln \Xi_\mu(T, V) \end{split}$$

Für die letzte Umformung wurde folgende Einfach Beziehung (rückwärts)benutzt:

$$\frac{\partial^2}{\partial E^2} \ln X = \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{1}{X} \frac{\partial X}{\partial E} \right) = \frac{1}{X} \frac{\partial^2 X}{\partial E^2} - \frac{1}{X^2} \left(\frac{\partial X}{\partial E} \right)^2.$$

Nun kann man einfach weiter rechnen, indem man die großkanonische Zustandssumme der Quantengase einsetzt:

$$\sigma^{2} = \frac{1}{\Xi_{\mu}} \frac{1}{\beta^{2}} \frac{\partial^{2}}{\partial \epsilon_{r}^{2}} \ln \Xi_{\mu}(T, V) = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_{r}} \langle \hat{\mathbf{n}}_{r} \rangle = \\ = -\frac{1}{\beta} \frac{-\beta \cdot e^{\beta(\epsilon_{r}-\mu)}}{\left[e^{\beta(\epsilon_{r}-\mu)} \pm 1\right]^{2}} = \frac{\cdot e^{\beta(\epsilon_{r}-\mu)}}{\left[e^{\beta(\epsilon_{r}-\mu)} \pm 1\right]^{2}}$$

Man kann dann noch die relative Schwankung berechnen:

$$\frac{\sigma^2}{\langle \hat{\mathbf{n}}_r \rangle^2} = e^{\beta(\epsilon_r - \mu)} \begin{cases} \frac{1}{\langle \hat{\mathbf{n}}_r^{(-)} \rangle} - 1 & \text{Fermionen} \\ \frac{1}{\langle \hat{\mathbf{n}}_r^{(+)} \rangle} + 1 & \text{Bosonen} \end{cases}$$
(13.2.6)

Setzt man statt der Quantenverteilungen die Maxwell-Boltzmann-Statistik (siehe klassische großkanonisches Ensemble in Abschnitt 11) $\langle \hat{\mathbf{n}} \rangle = \frac{1}{\Xi_{\mu}} e^{-\beta(H-\mu N)}$ ein, so ergibt sich $\frac{\sigma^2}{\langle \hat{\mathbf{n}}_r \rangle^2} = \frac{1}{\langle \hat{\mathbf{n}}_r \rangle}$. Für die Bosonen sind die Fluktuationen also großer und für die Fermionen kleiner als in der klassischen Boltzmann-Statistik. Dies liegt daran, dass sich Fermionen durch das Pauli-Prinzip gegenseitig behindern, während Bosonen dies nicht tun. Für Fermionen gibt es also eine effektive, abstoßende Kraft und für Bosonen eine anziehende. Dies wird später noch deutlicher werden.

13.3. Das ideale Fermi-Gas

Hier soll nun ein ideales (also wechselwirkungsfreies) Gas aus ununterscheidbaren Fermionen besprochen werden.

13.3.1. Zustandsgleichung

Man möchte nun zuerst das großkanonische Potential berechnen. Nach (13.1.3) gilt ja:

$$\Omega^{(-)}(T,V,\mu) = -k_B T \ln \Xi^{(-)}_{\mu}(T,V) = -k_B T \sum_r \ln \left[1 + e^{-\beta(\epsilon_r - \mu)}\right]$$

bzw. $\ln \Xi^{(-)}_{\mu}(T,V) = -\beta \Omega^{(-)}(T,V,\mu)$

Im folgenden wird der Index (-) weggelassen, da ja klar ist, dass es sich um Fermionen handelt. Es stellt sich also die Frage, wie man die Summation \sum_{n} tatsächlich ausführen kann. Dazu betrachtet man die Quantenbe-

schreibung von Teilchen als Wellenpaket. Jedes Teilchen ist dann durch einen Wellenvektor \vec{k} (Quantenzahlen) vollständig beschrieben (evtl. muss man noch den Spin hinzunehmen). Man kann sich weiter das Volumen als Kasten der Ausmaße L_x, L_y, L_z vorstellen, in dem die Teilchen (mit periodischen Randbedingungen) der folgenden Bedingung gehorchen:

$$k_{x,y,z} = \frac{2\pi}{L_{x,y,z}} n_{x,y,z}, \quad n_{x,y,z} \in \mathbb{Z}$$
(13.3.1)

Dies ergibt ein Volumen des Rasters der Quanten zahlen von:

$$\Delta k = \frac{(2\pi)^3}{V}$$
(13.3.2)

Die Energie eines jeden Zustandes ist gegeben durch:

$$\epsilon(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} \tag{13.3.3}$$

Jede Energie ist bei einem Spin S-System 2S + 1-fach entartet. Damit führt man die Summe über:

$$\sum_{r} \to (2S+1) \sum_{\vec{k}} \to (2S+1) \frac{1}{\Delta k} \int d^{3}k = \frac{(2S+1)V}{(2\pi)^{3}} \int d^{3}k = \frac{(2S+1)V}{h^{3}} \int d^{3}p \qquad (13.3.4)$$

Damit kann man dann formulieren:

$$-\beta\Omega(T,V,\mu) = \frac{(2S+1)V}{(2\pi)^3} \int \ln\left[1 + e^{-\beta(\epsilon_r - \mu)}\right] d^3k = \frac{(2S+1)V}{(2\pi)^3} 4\pi \int_0^\infty k^2 \ln\left[1 + z\exp\left(-\beta\frac{\hbar^2k^2}{2m}\right)\right] dk$$

Bei der letzten Umformung wurden Kugelkoordinaten im k-Raum verwendet, da die Energie nur von \vec{k}^2 abhängt (daher der Faktor 4π). Um diesen Ausdruck zu vereinfachen substituiert man $x = \hbar k \sqrt{\frac{\beta}{2m}}$. Daraus erhält man sofort $k^2 dk = \left(\frac{2m}{\beta\hbar^2}\right)^{3/2} x^2 dx$. Es bleibt dann folgendes Integral zu berechnen (mit therm. Wellenlänge λ):

$$-\beta\Omega(T,V,\mu) = \frac{(2S+1)\cdot 4V}{\sqrt{\pi}} \underbrace{\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{3/2}}_{=1/\lambda^3} \int_0^\infty x^2 \ln\left[1+ze^{-x^2}\right] dx = \frac{(2S+1)\cdot 4V}{\lambda^3\sqrt{\pi}} \int_0^\infty x^2 \ln\left[1+ze^{-x^2}\right] dx$$

Das Integral in diesem Ausdruck kann mit Hilfe der Reihenentwicklung des Logarithmus $(\ln(1 + y) = y - y^2/2 + y^3/3 \mp ...)$ ausgewertet werden. Man definiert nun die folgenden Funktionen:

$$f_{5/2}(z) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_{0}^{\infty} x^2 \ln(1 + ze^{-x^2}) = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{z^n}{n^{5/2}} \qquad f_{3/2}(z) = z \frac{d}{dz} f_{5/2}(z) = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{z^n}{n^{3/2}}$$
(13.3.5)

Damit gilt dann für das großkanonische Potential $\Omega = -pV$:

$$\beta\Omega(T, V, z) = -\frac{2S+1}{\lambda^3} \cdot V \cdot f_{5/2}(z)$$
(13.3.6)

In der thermischen Zustandsgleichung soll nicht mehr die Fugazität z als Parameter auftreten, sondern die Teilchenzahldichte $n = \frac{\langle \hat{N} \rangle}{V}$. Mit (11.2.6) erhält man:

$$\langle \hat{N} \rangle = z \frac{\partial(\beta \Omega)}{\partial z} = \frac{(2S+1) \cdot V}{\lambda^3(T)} \cdot f_{3/2}(z)$$
(13.3.7)

Aus (13.3.6) und (13.3.7) kann man dann im Prinzip die Fugazität z eliminieren und erhält die **thermische Zustandsgleichung des idealen Fermi-Gases**.

Für die kalorische Zustandsgleichung geht man von folgender Darstellung der inneren Energie aus:

$$U = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln \Xi_{\mu} + \mu \langle \hat{N} \rangle = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln \Xi_{z}$$

Man kann den zweiten Summanden so umformen, dass er dem ersten gleicht. Dazu verwendet man $\beta = \frac{\ln z}{\mu}$ und damit $\frac{\partial \beta}{\partial z} = \frac{1}{\mu} \frac{1}{z}$. Es gilt dann:

$$\mu \langle \hat{N} \rangle \stackrel{=}{\underset{(13.3.7)}{=}} \mu z \frac{\partial (\beta \Omega)}{\partial z} \stackrel{=}{\underset{(13.3.6)}{=}} \mu z \cdot \frac{\partial}{\partial \beta} \left(-\frac{2S+1}{\lambda^3} \cdot V \cdot f_{5/2}(z) \right) \cdot \underbrace{\frac{\partial \beta}{\partial z}}_{=1/(\mu z)} =$$

$$= -\frac{2S+1}{\lambda^3} \cdot V \cdot \frac{\partial}{\partial \beta} f_{5/2}(z) =$$

$$\stackrel{=}{\beta \Omega = -\ln \Xi_{\mu}} \frac{2S+1}{\lambda^3} \cdot V \cdot \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{\lambda^3}{(2S+1)V} \cdot \ln \Xi_{\mu} \right)$$

Nun nutzt man $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} = \frac{h}{\sqrt{2\pi m}} \sqrt{\beta}$. Damit erhält man dann einfach $\frac{\partial \lambda^3}{\partial \beta} = \left(\frac{h}{\sqrt{2\pi m}}\right)^3 \frac{3}{2} \sqrt{\beta} = \frac{3\lambda^3}{2\beta}$. Dies setzt man in obige Rechnung ein:

$$\mu \langle \hat{N} \rangle = \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi_{\mu} + \frac{3}{2\beta} \ln \Xi_{\mu} = \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi_{\mu} + \frac{3}{2} pV$$

Damit folgt dann insgesamt:

$$U = \frac{3}{2}pV = \frac{3}{2}k_BTV\frac{2S+1}{\lambda^3}f_{5/2}(z)$$
(13.3.8)

Der erste Teil von (13.3.8) entspricht den Ergebnissen, die man für das klassische ideale Gas aus $pV = Nk_BT$ und $U = \frac{3}{2}Bk_BT$ erhält.

13.3.2. Klassischer Grenzfall $z \ll 1$

Zunächst soll die Bedeutung der Bedingung $z \ll 1$ ermittelt werden. Dazu geht man von (13.3.7) aus und bricht die Reihenentwicklung der Funktion $f_{3/2}(z)$ nach dem zweiten Glied ab, also $f_{3/2}(z) = z - \frac{z^2}{2^{3/2}}$. Damit ergibt sich dann:

$$\langle \hat{N} \rangle = \frac{(2S+1) \cdot V}{\lambda^3(T)} \cdot \left(z - \frac{z^2}{2^{3/2}} \right) \quad \Rightarrow \quad \frac{\langle \hat{N} \rangle \lambda^3(T)}{V} = (2S+1) \cdot \left(z - \frac{z^2}{2^{3/2}} \right) \ll 1$$

Damit beschreibt die Bedingung $z \ll 1$ gerade den Grenzfall kleiner Dichten $n = \frac{N}{V}$ und kleiner DeBroglie-Wellenlängen. Die DeBroglie-Wellenlängen heißer Teilchen sind klein, sodass man den Fall kleiner Dichten n und hoher Temperaturen T betrachtet.

Die Fermi-Statistik geht in diesem Fall in die Boltzmann-Statistik über:

$$\langle \hat{\mathbf{n}}_r \rangle = \frac{1}{z^{-1}e^{\beta\epsilon_r} + 1} \to ze^{-\beta\epsilon_r} = e^{-\beta(\epsilon_r - \mu)}$$

Weiter lässt sich zeigen, dass man die folgende Zustandsgleichung erhält:

$$pV = \langle \hat{N} \rangle k_B T \left(1 + \frac{n\lambda^3}{4\sqrt{2}(2S+1)} \right)$$

13.3.3. Entartetes Fermi-Gas ($z \gg 1$)

Das entartete Fermi-Gas beschreibt den Grenzfall sehr kleiner Temperaturen $T \ll T_F = \mu/k_B$, bzw. $z \gg 1$. In diesem Fall ist die Kante der Fermi-Verteilung sehr steil.

Zustandsdichte: Zur Beschreibung der Eigenschaften von Quantengasen ist oft die Zustandsdichte des Systems von Nutzen (siehe auch Definition 9.4). Sie gibt die Anzahl der Zustände im Energieintervall [E, E + dE] an und ist hier folgendermaßen definiert:

$$D(E) dE = \frac{2S+1}{\Delta k} \int_{E \le \epsilon(\vec{k}) \le E+dE} d^3k = (2S+1)\frac{V}{(2\pi)^3} \frac{d}{dE}\varphi(E)$$

Dabei ist $\varphi(E)$ die Anzahl der Zustände mit Energie $\leq E$, also:

$$\varphi(E) = \int_{\epsilon(\vec{k}) \le E} d^3k$$

Im k-Raum ist wie gehabt die Energie durch $\epsilon(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}$ gegeben. Damit ist $\varphi(E)$ das Volumen einer Kugel mit Radius $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$ (Fermi-Kugel), also:

$$\varphi(E) = \frac{4\pi}{3}k^3 = \frac{4\pi}{3}\left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{3/2}$$

Man erhält dann ($\Delta k = \frac{(2\pi)^3}{V}$):

Korollar 13.1 (Zustandsdichte der idealen Quantengase)

$$D(E) = \begin{cases} (2S+1)\frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \cdot \sqrt{E} & E \ge 0\\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \propto \sqrt{E} \ (E \ge 0) \tag{13.3.9}$$

Damit erhält man die bei der Temperatur T besetzten Zustände über $D(E) \cdot f_{\pm}(E)$, wobei $f_{\pm}(E)$ die Fermibzw. Bose-Funktion des Systems ist. Mit der Fermi-Energie $E_F = \mu(T = 0)$ und der Teilchenzahl N gilt auch:

$$D(E) = \begin{cases} \frac{3N}{2E_F^{3/2}} \cdot \sqrt{E} & E \ge 0\\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$
(13.3.10)

Der Radius $k \equiv k_F$ der Kugel im k-Raum wird als **Fermi-Vektor** bezeichnet. Die Energie, der er entspricht, wird **Fermi-Energie** genannt und berechnen sich bei fester Teilchenzahl N zu:

$$k_F = \left(\frac{6\pi^2}{2S+1} \cdot \frac{N}{V}\right)^{1/3}, \qquad E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2}{2S+1} \cdot \frac{N}{V}\right)^{2/3}$$
(13.3.11)

Mit dem Formalismus der Zustandsdichte können die Funktionen $f_{3/2}$ und $f_{5/2}$ aus (13.3.5) noch etwas allgemeiner interpretiert werden. Man kann nämlich die Berechnung von $-\beta\Omega = \ln \Xi_{\mu}$ auch mit Hilfe von D(E) durchführen und erhält dann:

$$\begin{split} \ln \Xi_{\mu} &= \int_{0}^{\infty} D(E) \ln \left(1 + z e^{-\beta E} \right) \, dE = \frac{3N}{2E_{F}^{3/2}} \int_{0}^{\infty} \underbrace{\sqrt{E}}_{=u'} \underbrace{\ln \left(1 + z e^{-\beta E} \right)}_{=v} \, dE = \\ &= \\ \underset{\text{part. Integration}}{=} \frac{3N}{2E_{F}^{3/2}} \left\{ \left[\frac{2}{3} E^{3/2} \ln \left(1 + z e^{-\beta E} \right) \right]_{0}^{\infty} - \int_{0}^{\infty} \frac{2}{3} E^{3/2} \frac{-\beta z e^{-\beta E}}{1 + z e^{-\beta E}} \, dE \right\} = \\ &= \frac{3N}{2E_{F}^{3/2}} \left\{ 0 + \frac{2\beta}{3} \int_{0}^{\infty} \frac{E^{3/2}}{z^{-1} e^{\beta E} + 1} \, dE \right\} \end{split}$$

Man definiert nun:

Definition 13.1 (Fermi-Dirac-Funktion)

$$f_{\nu}(z) = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_{0}^{\infty} \frac{x^{\nu-1}}{z^{-1}e^x + 1} dx$$
(13.3.12)

Für diese Funktionen gilt:

$$\frac{\partial}{\partial z} f_{\nu}(z) = z^{-1} f_{\nu-1}(z)$$
(13.3.13)

Durch Vergleich mit den vorherigen Ergebnissen sieht man, dass es sich um die selben Funktionen handeln muss. Die Funktionen haben folgendes Aussehen:



Sommerfeld-Entwicklung: Im folgenden müssen oft Integrale der Form

$$I(T) = \int_{-\infty}^{\infty} g(E) f_{-}(E) \, dE$$

gelöst werden. Dabei ist $f_{-}(E)$ die Fermi-Funktion. Im klassischen Grenzfall $k \ll 1$ kann man die Reihenentwicklung von f_{-} schnell abbrechen und so I(T) exakt berechnen. Im Falle eines entarteten Fermi-Gases $(z \gg 1)$ geht das nicht mehr. Da in diesem Fall die Fermi-Funktion bis auf einen kleinen Bereich um die Fermi-Energie E_F einer Θ -Sprungfunktion entspricht wird der Wert von I(T) hauptsächlich durch das folgende Integral (T = 0) bestimmt:

$$I(T=0) = \int_{-\infty}^{E_F} g(E) \, dE.$$

Die Abweichung von I(T) von diesem wert wird nur durch das Verhalten von g(E) in der Fermi-Schicht um die Fermi-Energie $E_F = \mu(T = 0)$ gegeben.

Für die Funktion g(E) verlangt man die folgenden drei Eigenschaften:

- 1. $g(E) \rightarrow 0 \quad (E \rightarrow -\infty)$
- 2. g(E) divergiert für $E \to \infty$ höchstens wie eine Potenz von E, oder bleit sogar endlich
- 3. g(E) ist regulär in der Fermi-Schicht.

Man definiert nun das Integral G(E) der Funktion g(E):

$$G(E) = \int_{-\infty}^{E} g(\epsilon) \, d\epsilon \quad \text{mit } G(E) \to 0 \ (E \to -\infty)$$

Mit dieser Funktion kann man nun I(T) partiell integrieren:

$$I(T) = [G(E) \cdot f_{-}(E)]_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} G(E) \frac{\partial f_{-}(E)}{\partial E} dE = -\int_{-\infty}^{\infty} G(E) \frac{\partial f_{-}(E)}{\partial E} dE$$

Der erste Summand wird 0, da für $E = \infty$ die Fermi-Funktion und für $E = -\infty$ die Funktion G(E) verschwindet. Nun entwickelt man die Funktion G(E) nach Taylor und um $E = \mu$ erhält:

$$G(E) = -G(\mu) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(E-\mu)^n}{n!} \left(\frac{d^n}{dE^n} G(E)\right)_{E=\mu}$$

Dies kann man nun in den Ausdruck für I(T) einsetzen und erhält für den ersten Summanden:

$$I_0(T,\mu) = -G(\mu) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial f_-(E)}{\partial E} dE = G(\mu) = \int_{-\infty}^{\mu} g(\epsilon) d\epsilon$$

Die weiteren Terme der Entwicklung geben dann Korrekturterme zu diesem Wert. Dieses Ergebnis wurde ja schon oben motiviert. Für Funktionen, mit der Abschätzung

$$\left. \frac{d^n}{dE^n} g(E) \right|_{E=\mu} \approx \frac{g(\mu)}{\mu}$$

konvergiert diese eben skizzierte Reihenentwicklung sehr schnell und man erhält:

Satz 13.5 (Sommerfeld-Entwicklung)

$$I(T) = \int_{-\infty}^{\infty} g(E) f_{-}(E) dE = \int_{-\infty}^{\mu} g(E) dE + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g'(\mu) + \frac{7\pi^4}{360} (k_B T)^4 g'''(\mu) + \dots$$
(13.3.14)

Da die Zustandsdichte D(E) die obige Bedingung erfüllt kann man viele Eigenschaften des entarteten Fermi-Gases mit ihr berechnen.

chemisches Potential: Die mittlere Teilchenzahl $\langle N \rangle \equiv N$ berechnet sich näherungsweise über das folgende Integral:

$$N \approx \int_{-\infty}^{\mu} D(E) \, dE + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 D'(\mu).$$

Dabei wurde die Sommerfeld-Entwicklung (13.3.14) verwendet. Setzt man die Zustandsdichte in der Form (13.3.10) mit Fermi-Energie E_F und Teilchenzahl N ein, so ergibt sich:

$$N \approx \int_{-\infty}^{\mu} \frac{3N}{2E_F^{3/2}} \cdot \sqrt{E} \, dE + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{d}{dE} \left(\frac{3N}{2E_F^{3/2}} \cdot \sqrt{E} \right)_{E=\mu} =$$

$$= \frac{3N}{2E_F^{3/2}} \cdot \left[\frac{2}{3} \sqrt{E}^3 \right]_{-\infty}^{\mu} + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \cdot \frac{3N}{2E_F^{3/2}} \cdot \frac{1}{2\sqrt{\mu}} =$$

$$= N \cdot \left(\frac{\mu}{E_F} \right)^{3/2} \cdot \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right]$$

Nun kann man N kürzen und in die Potenz 2/3 erheben. Mit der Reihenentwicklung $(1 + x)^{n/m} = 1 + \frac{n}{m}x$ erhält man dann:

$$1 \approx \frac{\mu}{E_F} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right]^{2/3} \approx \frac{\mu}{E_F} \left[1 + \frac{2}{3} \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right]$$

Hieraus lässt sich durch Umstellen schließlich die Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials ermitteln:

$$\mu(T) \approx E_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 \right]$$
(13.3.15)

Da der Korrekturfaktor in typischen Fällen sehr klein ist, kann man ihn gegenüber 1 vernachlässigen und erkennt, dass die Fermi-Energie ein guter Schätzwert für das (nahezu konstante) chemische Potential μ ist.

Innere Energie: Analog zum letzten Absatz kann man nun auch die innere Energie mit Hilfe der Sommerfeld-Entwicklung berechnen:

$$\begin{aligned} U &\approx \int_{-\infty}^{\mu} \frac{3N}{2E_F^{3/2}} \cdot E^{3/2} \, dE + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{d}{dE} \left(\frac{3N}{2E_F^{3/2}} \cdot E^{3/2} \right)_{E=\mu} = \\ &= \frac{3N}{2E_F^{3/2}} \frac{2}{5} \mu^{5/2} + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{3N}{2E_F^{3/2}} \frac{3}{2} \sqrt{\mu} = \\ &= \underbrace{\frac{3N}{5E_F^{3/2}} E_F^{5/2}}_{=:U(T=0)} \left[\left(\frac{\mu}{E_F} \right)^{5/2} + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 \sqrt{\frac{\mu}{E_F}} \right] \end{aligned}$$

Setzt man nun den Ausdruck (13.3.15) für das chemische Potential ein, so erhält man weiter unter Verwendung von $(1-x)^n \approx 1 - nx$:

$$U \approx U(T=0) \left[1 - \frac{5}{2} \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 \left(1 - \frac{1}{2} \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 \right) \right] \approx$$
$$\approx U(T=0) \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 + \mathcal{O}(T^4) \right]$$

Man erhält also endgültig:

$$U(T) \approx \frac{3}{5} N E_F \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 \right]$$
(13.3.16)

Wärmekapazität: Die Wärmekapazität $c_V = \frac{\partial U}{\partial T}$ ergibt sich aus (13.3.16) zu:

$$c_V = \frac{k_B \pi^2 T}{2} N k_B \ll \underbrace{\frac{3}{2} N k_B = c_V^{\text{klassisch}}}_{\text{DuLong-Petit}}$$
(13.3.17)

Dieses Ergebnis kann so interpretiert werden, dass die Elektronen (Fermionen) nur wenig zur Wärmekapazität eines Metalls (Leitungselektronen als Fermi-Gas) beitragen. Der Hauptbeitrag kommt durch die Gitterschwingungen (Phononen), die Bosonen sind zustande.

Thermische Zustandsgleichung: Mit der Beziehung $U = \frac{3}{2}pV$, die für Fermi-Gase exakt gilt, erhält man die thermische Zustandsgleichung des idealen, entarteten Fermi-Gases:

$$pV = \frac{2}{5}NE_F \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 \right]$$
(13.3.18)

Im klassischen Gas verschwindet aufgrund von $pV = Nk_BT$ der Druck am Temperaturnullpunkt. Für ein Fermi-Gas gibt es einen Nullpunktsdruck

$$p_0 = \frac{2NE_F}{5V}.$$

Dieser erklärt sich über das Pauli-Prinzip, dass nur 2S+1 Fermionen im Grundzustand zulässt. Die restlichen Teilchen haben Impulse $\vec{p} > 0$, die den Druck p_0 erzeugen.

Entropie: Für die Entropie gilt U = TS + F. Hier ist F die freie Energie, also der Anteil von U, der reversibel in Arbeit umgewandelt werden kann. Mit $F = \mu N - pV$ und $U = \frac{3}{2}pV$ folgt dann:

$$S = \frac{1}{T}(U - F) = \frac{1}{T}\left(U - \mu N + \frac{2}{3}U\right) = \frac{1}{T}\left(\frac{5}{3}U - \mu N\right)$$

Setzt man in diese Beziehung die bisherigen Ergebnisse ein, so erhält man mit der Fermi-Temperatur $T_F = E_F/k_B$:

$$S = \frac{Nk_B\pi^2}{2} \frac{T}{T_F}$$
(13.3.19)

13.4. Das ideale Bose-Gas

Hier soll nun ein ideales (also wechselwirkungsfreies) Gas aus ununterscheidbaren Bosonen besprochen werden. Man möchte zunächst die Zustandssumme $\Xi_{\mu}(T, V)$ des Systems bestimmen. Wie im vorherigen Abschnitt auch, soll nicht Ξ_{μ} direkt berechnet werden, sondern sein Logarithmus, also $\ln \Xi_{\mu} = -\beta \Omega$. Für die Einteilchen-Energie wird, wie im Abschnitt 13.3 die folgende Beziehung benutzt:

$$\epsilon(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

Sie muss natürlich für relativistische Gase, oder z.B. auch für das Photonengas abgewandelt werden. In Satz 13.3 dargestellt gilt für das chemische Potential:

$$\mu < E_0 = \epsilon(0) = 0$$

Dabei ist E_0 die kleinste erlaubte Einteilchen-Energie (der niedrigste Energiezustand), der sich hier zu 0 ergibt. Wäre $\mu > E_0$, so würden sich negative Besetzungszahlen ergeben, die unphysikalisch sind. Das gas befinde sich wieder in einem Quader mit Volumen $V = L_x L_y L_z$ mit periodischen Randbedingungen, sodass sich wieder die Quantelung

$$k_{x,y,z} = \frac{2\pi}{L_{x,y,z}} n_{x,y,z}, \ n_{x,y,z} \in \mathbb{Z}$$

ergibt. Im Thermodynamischen Limes kann man dann wieder die Summen in der Zustandssumme durch Integrale ersetzen, wie das in Abschnitt 13.3.1 (siehe dort Formel (13.3.4)) durchgeführt wurde.

Bei Bose-gasen ergibt sich nun für den Grundzustand ein ernsthaftes Problem, das auf di sog. Bose-Einstein-Kondensation führen wird: Nähert sich das chemische Potential μ seiner Oberen Grenze $\epsilon_0 = 0$, so wird $-\beta\mu \ll 1$ und man kann für die Besetzung des Grundzustandes eine Reihenentwicklung durchführen:

$$\langle \hat{\mathbf{n}}_0 \rangle = \frac{1}{z^{-1}e^{\beta\epsilon_0} - 1} = \frac{1}{e^{-\beta\mu} - 1} \approx \frac{1}{1 - \beta\mu + \mathcal{O}((\beta\mu)^2) - 1} \approx -\frac{1}{\beta\mu}$$
 (13.4.1)

Dies bedeutet aber für $\mu \to 0$, dass $\langle \hat{n}_0 \rangle$ beliebige makroskopische Werte annehmen darf. Andererseits gilt die Zustandsdichte $D(E) \propto \sqrt{E}$ aus (13.3.9) auch für das Bose-Gase, sodass der Zustand $E = \epsilon_0 = 0$ ein verschwindendes statistisches Gewicht erhält, obwohl er ja makroskopisch besetzt ist. Um dies zu überwinden wird ein Term für den Grundzustand aus der Zustandssumme herausgezogen und gesondert aufgeführt. Im Falle des Fermi-Gases war dies nicht nötig, weil das Pauli-Prinzip die Besetzungszahl auf maximal 1 beschränkt. Sie ist also nie makroskopisch, das $N \gg 1$ im thermodynamischen Limes gilt.

Der Zusätzliche Summand im Logarithmus der Zustandssumme hat die Form $(2S+1)\ln(1-z)$. Der Faktor 2S + 1 kommt von der S-fachen Entartung des Grundzustandes (Spin-Entartung). Der Rest ergibt sich durch Einsetzen von $\vec{k}_0 = 0$.

Nun kann man die Berechnung der thermodynamischen Eigenschaften analog zu Abschnitt 13.3.1 ausführen: Durch die Substitution $x = \hbar k \sqrt{\frac{\beta}{2m}}$ kommt man auf folgendes Integral:

$$\beta\Omega(T, V, \mu) = (2S+1)\ln(1-z) + \frac{(2S+1)\cdot 4V}{\lambda^3\sqrt{\pi}} \int_0^\infty x^2 \ln\left[1-ze^{-x^2}\right] dx$$

Man definiert wieder eine Funktion, die dem hier aufgeführten Integral entspricht und erhält:

Mit diesen Summen erhält man dann:

$$\beta\Omega(T,V,z) = (2S+1)\ln(1-z) - \frac{(2S+1)V}{\lambda^3}g_{5/2}(z)$$
(13.4.3)

Mit $\Omega = -pV$ erhält man dann für den Druck *p*:

$$\beta p = \frac{2S+1}{\lambda^3} g_{5/2}(z) - \frac{2S+1}{V} \cdot \ln(1-z)$$
(13.4.4)

Nun kann man auch auch die Teilchendichte $n = \frac{\langle \hat{N} \rangle}{V}$ berechnen, es gilt nämlich:

$$n = \frac{\langle \hat{N} \rangle}{V} = z \cdot \left(\frac{\partial(\beta p)}{\partial z}\right)_{T,V} = \frac{2S+1}{\lambda^3} g_{3/2}(z) + \frac{2S+1}{V} \cdot \frac{z}{1-z}$$
(13.4.5)

Aus den Ausdrücken (13.4.4) und (13.4.5) kann man im Prinzip die Fugazität z eliminieren und kommt so zur **thermischen Zustandsgleichung** des Bose-Gases.

Zum Schluss soll noch die kalorische Zustandsgleichung berechnet werden. Es gilt:

$$U = -\left(\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\Xi_z(T,V)\right)_{z,V} = \left(\frac{\partial}{\partial\beta}\beta\Omega(T,V,z)\right)_{z,V}$$

Setzt man hier (13.4.3), so ergibt sich wie für (13.3.8):

$$U = \frac{3}{2}k_B T V \frac{2S+1}{\lambda^3} g_{5/2}(z)$$
(13.4.6)

13.4.1. Bose-Einstein-Funktionen

Im Abschnitt 13.3.3 über das entartete Fermi-Gas wurden die Fermi-Dirac-Funktionen eingeführt. Der Zustandsdichte-Formalismus wird erst später in diesem Kapitel eingesetzt. Hier soll aber schon das folgende Ergebnis vorweggenommen werden. Statt der Definition (13.4.2) kann man die Bose-Einstein-Funktionen auch folgendermaßen berechnen:

Definition 13.2 (Bose-Einstein-Funktion)

$$g_{\nu}(z) = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_{0}^{\infty} \frac{x^{\nu-1}}{z^{-1}e^{x} - 1} dx$$
(13.4.7)

Für diese Funktionen gilt:

$$\frac{\partial}{\partial z}g_{\nu}(z) = z^{-1}g_{\nu-1}(z)$$
(13.4.8)

Die Funktionen haben folgendes Aussehen:



13.4.2. Klassischer Grenzfall $z \ll 1$

Die Bose Verteilung geht in diesem Grenzfall in die Boltzmann-Statistik über:

$$\langle \hat{\mathbf{n}}_r \rangle = \frac{1}{z^{-1}e^{\beta\epsilon_r} - 1} \to ze^{-\beta\epsilon_r} = e^{-\beta(\epsilon_r - \mu)}$$

Auch hier kann man $g_{5/2}(z)$ und $g_{3/2}(z)$ in Reihen entwickeln und erhält für die ersten Glieder (die Beiträge höherer Reihenglieder können vernachlässigt werden):

$$g_{5/2}(z)\approx z+\frac{z^2}{2^{5/2}}, \quad g_{3/2}(z)\approx z+\frac{z^2}{2^{3/2}}$$

Weiter lässt sich zeigen, dass man die folgende Zustandsgleichung erhält:

$$pV = \langle \hat{N} \rangle k_B T \left(1 - \frac{n\lambda^3}{4\sqrt{2}(2S+1)} \right)$$

Dies ist das gleiche Ergebnis, wie in Abschnitt 13.3.2, bis auf das Vorzeichen des Korrekturterms.

13.4.3. Bose-Einstein-Kondensation ($z = n\lambda^3 \lesssim 1$)

Man betrachte nun noch einmal (13.4.5), den Ausdruck für die Teilchendichte n des Bose-Gases:

$$n = \frac{2S+1}{\lambda^3}g_{3/2}(z) + \frac{2S+1}{V} \cdot \frac{z}{1-z}$$

In (13.4.1) hat man gesehen, dass gilt:

$$\langle \hat{\mathbf{n}}_0 \rangle = \frac{1}{z^{-1} - 1} = \frac{z}{1 - z} \equiv N_0$$

Damit beschreibt der letzte Teil der obigen Formel den Anteil des Grundzustandes an der Teilchendichte. Dieser Anteil kann (wie oben erläutert) makroskopisch werden. Für kleine $z \ll 1 \ (\Rightarrow \mu \ll 0)$ ist dieser Anteil vernachlässigbar. Kommt z allerdings in die Größenordnung von $1 \ (\Rightarrow \mu \lessapprox 0)$, so nimmt er makroskopische, nicht mehr vernachlässigbare Werte an. Man spricht dann von **Bose-Einstein-Kondensation**.

Aufgrund der Form der Bose-Verteilung ist dieses Verhalten für den Grenzfall T = 0 (z = 1, da $\mu < 0$) nicht erstaunlich, da man in Satz 13.3 schon gesehen hat, dass die Bose-Verteilung für $T \rightarrow 0$ immer schmaler wird. Das eigentlich erstaunliche ist allerdings, dass die makroskopische Besetzung des Grundzustandes nicht erst bei T = 0 auftritt, sondern schon vorher. Man kann nämlich obigen Ausdruck für die Teilchenzahldichte umstellen:

$$\frac{N}{V} - \frac{2S+1}{\lambda^3} g_{3/2}(z) = \frac{2S+1}{V} \cdot \frac{z}{1-z} = \frac{2S+1}{V} N_0 = n_0$$
(13.4.9)

Dabei ist $n_0 = (2S + 1)N_0/V$ die Teilchendichte des Grundzustandes. Der zweite Summand $\frac{2S+1}{\lambda^3}g_{3/2}(z)$ ist auf den Bereich $0..\frac{2S+1}{\lambda^3}g_{3/2}(1)$ eingeschränkt, da $g_{3/2}$ nur für z = 0..1 definiert ist. Der Term $n_{\epsilon} = \frac{2S+1}{\lambda^3}g_{3/2}(z)$ gibt also die Teilchendichte der Teilchen in angeregten Zuständen wieder. Versucht man bei konstantem Volumen V mehr Teilchen unterzubringen, als durch $n_{\epsilon}^{\max} = \frac{2S+1}{\lambda^3}g_{3/2}(1)$ erlaubt, so wird z = 1 und der Überschuss muss den Grundzustand besetzen. n_0 wird im Grenzfall z = 1 makroskopisch ab dem Punkt, an dem gilt:

$$n = \frac{N}{V} > \frac{2S+1}{\lambda^3} g_{3/2}(z=1)$$

Der Wert der Funktion $g_{3/2}$ an der Stelle 1 ist bekannt und zwar:

$$g_{3/2}(1) = \zeta(3/2) = 2.612$$

Aus der obigen Beziehung erhält man den kritischen Punkt des Überganges ins Kondensationsgebiet zu:

$$\lambda_c^3(T) = \frac{2S+1}{n} g_{3/2}(1) \tag{13.4.10}$$

Über die Beziehung $\lambda_C = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi m k_B T_c}}$ kann man auch die kritische Temperatur T_c berechnen:

$$k_B T_c(n) = \frac{h^2}{2\pi m} \left(\frac{n}{(2S+1)g_{3/2}(1)}\right)^{2/3} = \frac{h^2}{2\pi m \lambda_c^2}$$
(13.4.11)

Für Helium-4 ergibt sich z.B. $T_c = 3.13$ K. Dieser Wert ist zu hoch, um die Kondensation über den Grenzfall $T \rightarrow 0$ zu erklären.

Bei diesem Übergang handelt es sich um einen echten **Phasenübergang**. Man kann den Ansatz (13.4.9) benutzen, um Aussagen über die Besetzung des Grundzustandes beim Vorliegen eines Kondensates zu machen. Es gilt nämlich für $\frac{n\lambda^3}{2S+1} \ge g_{3/2}(1)$:

$$\frac{n_0}{n} \approx 1 - \frac{1S+1}{n\lambda^3} g_{3/2}(1) = 1 - \frac{\lambda_c^3}{\lambda^2} = 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}$$
(13.4.12)

Man kann dieses Ergebnis nun so interpretieren, dass im System zwei Phasen (Gas und Kondensat genannt) vorliegen. N_0 bezeichnet die Anzahl der Teilchen im Kondensat und N_{ϵ} ist die Anzahl der Teilchen in der Gasphase.

$$N_0 = N \cdot \left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}\right] \qquad N_\epsilon = N - N_0 = N \cdot \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \tag{13.4.13}$$

Für $T > T_c$ wird $N_0 < 0$ und damit unphysikalisch. D.h. die Besetzung des Grundzustandes ist vernachlässigbar und man setzt $N_0 = 0$. Damit sind wieder alle Teilchen im angeregten Zustand. Man kann das graphisch darstellen (siehe Abb. 13.1). Die Kurven weisen in $T = T_c$ einen Knick, also eine Unstetigkeit auf, was typisch für einen Phasenübergang ist.



Abb. 13.1.: Besetzung der angeregten und des Grundzustandes bei der Bose-Einstein-Kondensation

Isothermen

Bei einem van-der-Waals-Gas weisen die Adiabaten eine Unstetigkeit auf (Maxwell-Konstruktion). In dem dadurch konstruierten Gebiet im p-V-Diagramm kommt es zu einem Phasenübergang und das Gas bildet eine flüssige Phase (es kondensiert). Ein ähnliches Verhalten sollte sich auch für die Isothermen des Bose-Gases in der Nähe des kritischen Punkte (T_c, n_C) ergeben. Man geht von der thermischen Zustandsgleichung in der Form (13.4.4) aus:

$$\beta p = \frac{2S+1}{\lambda^3} g_{5/2}(z) - \frac{2S+1}{V} \cdot \ln(1-z)$$

Für z < 1 kann der zweite Term in thermodynamischen Systemen $V \rightarrow \infty$ vernachlässigt werden, sodass man erhält:

$$\beta p = \begin{cases} \frac{2S+1}{\lambda^3} g_{5/2}(z) & \text{für } n < n_c \\ \frac{2S+1}{\lambda^3} g_{5/2}(1) & \text{für } n > n_c \end{cases}$$
(13.4.14)

Dies bedeutet, bei konstanter Temperatur ist der Druck im Kondensationsgebiet ($n < n_c$) eine Konstante, was dem Verhalten eines Gases bei der Kondensation (Dampfdruck) entspricht. Man kann dann dort einen kritischen

Druck p_c definieren und erhält somit zwei kritische Gleichungen:

$$p_c(T) = k_B T \frac{2S+1}{\lambda^3} g_{5/2}(1)$$
$$n_c(T) = \frac{2S+1}{\lambda^3} g_{3/2}(1)$$

(Dampfdruck)

Daraus erhält man eine Beziehung zwischen $p_c(T)$ und $n_c(T)$:

$$p_c = C_0 n_c^{5/3} \quad \text{mit} \quad C_0 = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \frac{(2S+1)g_{5/2}(1)}{\left[(2S+1)g_{3/2}(1)\right]^{5/3}}$$
(13.4.15)

Dies lässt sich im p-1/n-Diagramm auftragen, welches aufgrund N = const und $V \propto 1/n \text{ dem } p$ -V-Diagramm äquivalent ist (siehe Abb. 13.2).



Abb. 13.2.: Isothermen im Bose-Gas

Thermodynamische Potentiale

Im folgenden werden einige thermodynamische Potentiale des idealen Bose-Gases berechnet, und zwar im thermodynamischen Limes $(N \to \infty, V \to \infty, \frac{N}{V} < \infty)$. Da das System asymptotisch groß wird und die thermodynamischen Potential extensive Größen sind, macht nur die Berechnung der Potentiale pro Teilchen Sinn.

Innere Energie U: Für die innere Energie gilt:

$$\frac{U}{N} = \frac{1}{n} \frac{U}{V} = \frac{1}{2} \frac{1}{n} \frac{3}{2} p$$

Für den Druck kann man das Ergebnis (13.4.14) einsetzen ($V \rightarrow \infty$ ist erfüllt). Man erhält also endgültig:

$$\frac{U}{N} = \begin{cases} \frac{3}{2} \frac{k_B T}{n\lambda^3} (2S+1) g_{5/2}(z) & \text{für } n < n_c \\ \frac{3}{2} \frac{k_B T}{n\lambda^3} (2S+1) g_{5/2}(1) & \text{für } n > n_c \end{cases}$$
(13.4.16)

Freie Energie F:

$$\frac{F}{N} = \frac{1}{N} \left(-k_B T \ln \Xi + \mu N \right) = -\frac{pV}{N} + k_B T \ln z, \quad z = e^{\beta \mu}.$$

Daraus folgt sofoert:

$$\boxed{\frac{F}{N} = \begin{cases} \frac{2S+1}{n\lambda^3} g_{5/2}(z) - \ln z & \text{für } n < n_c \\ \frac{2S+1}{n\lambda^3} g_{5/2}(1) & \text{für } n > n_c \end{cases}}$$
(13.4.17)
Entropie \hat{S} : Aus $T\hat{S} = U - F$ folgt:

$$\frac{\hat{S}}{Nk_B} = \begin{cases} \frac{5}{2} \frac{2S+1}{n\lambda^3} g_{5/2}(z) - \ln z & \text{für } n < n_c \\ \frac{5}{2} \frac{2S+1}{n\lambda^3} g_{5/2}(1) \propto T^{3/2} & \text{für } n > n_c \end{cases}$$
(13.4.18)

Aus dem Verhalten $\frac{\hat{S}}{k_B N} \propto T^{3/2}$ im Zwei-Phasengebiet sieht man, dass die Entropie für T = 0 verschwindet. Dort liegt ein reines Kondensat vor, das dann offensichtlich keine Entropie hat. Aufgrund der Additivität der Entropie kann man also folgern, dass die Entropie nur von der Gasphase herrührt. Ein Bose-Einstein-Kondensat ist also ein maximal geordneter Zustand.

Wärmekapazität

Aus der eben berechneten Entropie kann man die Wärmekapazität des Systems berechnen. Im Kondensationsgebiet ($n > n_c$) kommt die Temperaturabhängigkeit nur von der deBroglie-Wellenlänge $\lambda(T)$. Man erhält dann:

$$\frac{C_V}{Nk_B} = \frac{T}{Nk_B} \left(\frac{\partial \hat{S}}{\partial T}\right)_V = \frac{15}{4} \frac{2S+1}{n\lambda^3} g_{5/2}(1) \propto T^{3/2} \quad \text{für } n > n_c \tag{13.4.19}$$

Im Fall $n < n_c$ muss man die Temperaturabhängigkeit von z beachten und erhält (nach längerer Rechnung):

$$\frac{C_V}{Nk_B} = \frac{15}{4} \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} - \frac{9}{4} \frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)} \quad \text{für } n < n_c$$
(13.4.20)

Damit erhält man den Verlauf in Abb. 13.3 für c_V , der einem λ -Phasenübergang entspricht.



Abb. 13.3.: Wärmekapazität des Bose-gases (qualitativ)

13.4.4. Photonengas

Bisher wurde davon ausgegangen, dass die Teilchenzahl N ein freier Parameter ist, der unabhängig von Volumen V und Temperatur T vorgegeben werden kann. Für einige wichtige bosonische Systeme ist dies aber nicht der Fall. So sind z.B. Photonen (als Schwingungsquanten des el. Feldes) Bosonen mit Spin S = 1, die in beliebiger Menge erzeugt und vernichtet werden können. Ist nun N aber nicht mehr fest, so wird das System durch das Tripel (T, V, N) beschrieben und das chemische Potential muss sich daraus berechnen. Die Extremalbedingung eines Systems, das von T, V, N abhängt, ist ein Minimum der freien Energie F(T, V, N) (zugehöriges thermodyn. Potential), also:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} \stackrel{!}{=} 0$$

Da aber andererseits $\mu = \frac{\partial F}{\partial N}$ gilt, erhält man:

Satz 13.6 (Chemiches Potential für Photonen)

 $\mu = 0$

Planck'scher Strahler

Man betrachtet nun ein Volumen $V = L_x L_y L_z$, in dem sich ein elektromagnetisches Feld (=Lichtfeld) befindet. Die Wände des Voumens werden auf der Temperatur T gehalten (Wärmebad \Rightarrow Gleichgewicht zwischen Wärmebad und Feld im Hohlraum). Das Feld wird durch die homogene Wellengleichung

$$\Delta \psi - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = 0$$

beschrieben. Man kann die Lösung in ebenen Wellen entwicklen, also $\psi(\vec{r},t) \rightarrow \psi(\vec{k},t)e^{i\vec{k}\vec{r}}$ und erhält dann folgende Differentialgleichung für die zeitabhängigen Amplituden $\psi(\vec{k},t)$:

$$\ddot{\psi}(\vec{k},t) + k^2 c^2 \psi(vk,t) = 0.$$

Dies ist aber die DGI eines harmonischen Oszillators mit entsprechenden Lösungen für $\psi(\vec{k}, t)$. Die Frequenz des Oszillators ist $\omega = c \cdot |\vec{k}|$. Betrachtet man das System quantenmechanisch, so erhält man die erlaubten Energieeigenwerte:

$$E_n(\vec{k}) = \hbar c \left| \vec{k} \right| \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

Dies wird so interpretiert, dass die Energie $E_n(\vec{k})$ der Mode \vec{k} durch *n* Photonen der Energie

$$E = \hbar\omega = \hbar c \left| \vec{k} \right| = c \left| \vec{p} \right| \tag{13.4.21}$$

gegeben ist. Man sagt die Mode \vec{k} des Feldes im Hohlraum ist *n*-fach besetzt. Dies entspricht aber wieder einer Darstellung mit Besetzungszahlen und kann auch analog zu Abschnitt 2.5 im Fock-Raum geschrieben werden.

Die Beziehung (13.4.21) besagt auch, dass der Ansatz $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ vom Anfang des Kapitels hier nicht mehr anwendbar ist, weil die Photonenmasse $m_{\text{Photon}} = 0$ ist. Man muss stattdessen die Form (13.4.21) verwenden.

Das man hier den thermodynamischen Limes betrachtet ist das Ergebnis von der Form des Gefäßes unabhängig und man kann periodische Randbedingungen und $V = L^3$ annehmen. Daraus ergibt sich folgender Wellenvektor:

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{L} \begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \end{pmatrix}$$

und damit das Rastervolumen im k-Raum:

$$\Delta k = \frac{(2\pi)^3}{V} = \frac{(2\pi)^3}{L^3}$$

Obwohl der Spin S = 1 ist (also $m_S = -1, 0, 1$) sind hier nur zwei Einstellungen möglich, da das Teilchen Ruhemasse m = 0 trägt. Dies führt zu einer zweifachen Entartung der Zustände, die zwei orthogonalen Polarisationen (z.B. σ^{\pm}) entspricht.

Damit kann man das Phasenvolumen $\varphi(E)$ berechnen:

1

$$\varphi(E) = \frac{4\pi}{3} k^3 \Big|_{k=E/(\hbar c)} = \frac{4\pi}{3} \frac{E^3}{\hbar^3 c^3}$$

Durch Ableiten dieser Größe ergibt sich dann die Zustandsdichte des Systems:

Satz 13.7 (Zustandsdichte des Photonengases)

$$D(E) = \frac{2}{\Delta k} \frac{\partial \varphi(E)}{\partial E} = \begin{cases} \frac{V}{\pi^2 (\hbar c)^3} E^2 & \text{für } E \ge 0\\ 0 & \text{für } E < 0 \end{cases}$$
(13.4.22)

Großkanonisches Potential: Es gilt zu berechnen:

$$\Omega(T,V) = 2k_BT \sum_{\vec{k}} \ln\left[1 - \exp(-\beta\hbar ck)\right]$$

Hier kann man wieder die Summation durch eine Integration ersetzen: $\sum_{\vec{k}} \rightarrow \frac{1}{\Delta k} \int d^3k$ und erhält somit:

$$\Omega(T,V) = \frac{2k_BT}{\Delta k} \int \ln\left[1 - \exp(-\beta\hbar ck)\right] d^3k = \frac{2k_BT}{\Delta k} \cdot 4\pi \int_{-\infty}^{\infty} k^2 \ln\left[1 - \exp(-\beta\hbar ck)\right] dk$$

Das Integral in diesem Ausdruck kann berechnet werden und man erhält endgültig:

$$\Omega(T,V) = -\frac{\pi^2 V}{45(\hbar c)^3} (k_B T)^4$$
(13.4.23)

Strahlungsdruck: Der (Strahlungs-)Durck des Photonengases ist nach $\Omega = -pV$:

$$p(T) = \frac{1}{3}\alpha T^4$$
 Stefan-Boltzmann-Konstante: $\alpha = \frac{\pi^2 k_B^4}{15(\hbar c)^3} \approx 7.578 \cdot 10^{-16} \frac{\text{J}}{\text{m}^3 \text{K}^4}$ (13.4.24)

Entropie:

$$S(T,V) = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right)_V = \frac{4}{3}\alpha V T^3$$
(13.4.25)

Mittlere Photonenzahl:

$$\left\langle \hat{N} \right\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} D(E) f_{+}(E) \, dE = \dots = VT^{3} \cdot 2.032 \cdot 10^{7} \, \frac{1}{\mathrm{K}^{3} \mathrm{m}^{3}} \tag{13.4.26}$$

Innere Energie/Stefan-Boltzmann-gesetz:

$$U = \int_{-\infty}^{\infty} E \cdot D(E) f_{+}(E) \, dE = \dots = \alpha V T^{4}$$
(13.4.27)

Spektrale Energiedichte: Die spektrale Energiedichte $\hat{\epsilon}(\omega, T)$ gibt die Energie pro Oszillatormode $\omega = ck$ an. Die innere Energie ergibt sich dann durch Integration über die Moden:

$$U(T) = V \int_{0}^{\infty} \hat{\epsilon}(\omega, T) \ d\omega$$

Vergleicht man dies mit obigen Ausdruck (13.4.27) für die innere Energie, so erhält man:

$$\hat{\epsilon}(\omega,T)\hbar \,d\omega = \frac{1}{V}\hbar\omega D(\hbar\omega)f_+(\hbar\omega)\,d\omega$$

Durch Einsetzen der bisherigen Ausdrücke erhält man daraus:

$$\hat{\epsilon}(\omega,T)\hbar \,d\omega = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \cdot \frac{d\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$$
(13.4.28)

Teil IV. Anhang

A. Notationen der verschiedenen Lehrbücher

In diesem Abschnitt sollen die unterschiedlichen Notationen in verschiedenen Lehrbüchern zusammengestellt werden. Dies geschiet in Form einer Tabelle:

	[Nolting 2005a]	[Schwabl 2006]
Phasenraumpunkt	$ec{\pi}=(ec{q},ec{p})$	
Phasenraumelement	$d\Gamma = d\vec{q}d\vec{p}$	$d\Gamma = \frac{d\vec{q} d\vec{p}}{h^{3N} N!}$
mikrokan. Verteilung	ho(q,p,t)	$ ho_{\mathbf{MK}}(q,p)$
Phasenvolumen $E \leq H(q, p) \leq E + \Delta$	$\Gamma(E)$	$\Delta \cdot \Omega(E)$
Phasenvolumen $H(q, p) \leq E$	$\varphi(E)$	$\overline{\Omega}(E)$
Zustandsdichte	$D(E) = \frac{d\varphi(E)}{dE}$	$\Omega(E) = \frac{d\overline{\Omega}(E)}{dE}$

B. Weblinks

B.1. Grundlagen

- http://mathworld.wolfram.com/GammaFunction.html
- http://de.wikipedia.org/wiki/Gamma-Funktion
- http://de.wikipedia.org/wiki/Ensemble_%28Physik%29
- http://de.wikipedia.org/wiki/Dichtematrix

•

Literaturverzeichnis

- [Cohen-Tannoudji u.a. 1999] *Cohen-Tannoudji, Claude / Diu, Bernard / Laloë, Franck (1999):* **Quantenme-chanik 1**, 2. Auflage, Berlin New York: Walter de Gruyter.
- [Greiner u.a. 1993] *Greiner, Walter / Neise, Ludwig / Stöcker, Horst (1993):* Thermodynamik und Statistische Mechanik, 2. Auflage, Thun Frankfurt/Main: Verlag Harri Deutsch.
- [Haken 1983] *Haken, Hermann (1983):* Synergetik. Eine Einführung, 3. Auflage, Berlin Heidelberg New York: Springer-Verlag.
- [Kuypers 1993] Kuypers, Friedhelm (1993): Klassiche Mechanik, 4. Auflage, Weinheim New York Basel Cambridge: VCH.
- [Messiah 1991] Messiah, Albert (1991): Quantenmechanik. Band 1, 2. Auflage, Berline New York: de Gruyter.
- [Nolting 2005a] *Nolting, Wolfgang (2005a):* **Grundkurs Theoretische Physik 6. Statistische Physik**, 5. Auflage, Berlin Heidelberg New York: Springer-Verlag.
- [Nolting 2005b] *Nolting, Wolfgang (2005b):* **Grundkurs Theoretische Physik 2. Analytische Mechanik**, 6. Auflage, Berlin Heidelberg New York: Springer-Verlag.
- [Schwabl 2006] *Schwabl, Franz (2006):* **Statistische Mechanik**, 3. Auflage, Berlin Heidelberg New York: Springer-Verlag.