

Thermodynamik und Statistik

Jan Kierfeld

Version 24. Oktober 2022

Vorwort

Das Skript orientiert sich an den Vorlesungen *Thermodynamik und Statistik* aus den Wintersemestern 2010/11 und 2012/13 an der TU Dortmund. Es kann und wird Fehler enthalten.

Mit einem * gekennzeichnete Kapitel wurden in der Vorlesung im WS 2012/13 ausgelassen.

E-mail jan.kierfeld@tu-dortmund.de

Homepage <https://cmt.physik.tu-dortmund.de/kierfeld-group/>

Jan Kierfeld

Ich bedanke mich für tatkräftige Mithilfe mit Kapitel 8 bei Horst-Holger Boltz.

Besonders danke ich Marco Doemeland für zahlreiche und professionelle Abbildungen und viele Korrekturen und Anmerkungen.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Einleitung | 8 |
| 1.1 | Stellung in der Physik | 8 |
| 1.1.1 | Mikroskopische Theorien | 8 |
| 1.1.2 | Makroskopische Theorie | 9 |
| 1.2 | Geschichte | 10 |
| 1.3 | Inhalt | 13 |
| 1.4 | Literatur | 13 |
| 1.5 | Literaturverzeichnis Kapitel 1 | 14 |
| 2 | Wahrscheinlichkeitstheorie | 16 |
| 2.1 | Definitionen | 16 |
| 2.2 | Eine Zufallsvariable | 17 |
| 2.2.1 | Wahrscheinlichkeitsdichte | 17 |
| 2.2.2 | Erwartungswerte | 17 |
| 2.2.3 | Momente | 18 |
| 2.2.4 | Charakteristische Funktion | 19 |
| 2.2.5 | Kumulanten | 19 |
| 2.3 | Wichtige Verteilungen | 20 |
| 2.3.1 | Gaußverteilung | 20 |
| 2.3.2 | Binomialverteilung | 21 |
| 2.3.3 | Poisson-Verteilung* | 23 |
| 2.4 | Mehrere Zufallsvariablen | 25 |
| 2.4.1 | Gemeinsame, unbedingte, bedingte Wahrscheinlichkeitsdichte | 26 |
| 2.4.2 | Erwartungswerte, charakteristische Funktion, Momente, Kumulanten | 27 |
| 2.4.3 | Mehrdimensionale Gaußverteilung* | 28 |
| 2.5 | Zentraler Grenzwertsatz | 29 |
| 2.6 | Literaturverzeichnis Kapitel 2 | 32 |
| 2.7 | Übungen Kapitel 2 | 33 |
| 3 | Boltzmanns Zugang zur statistischen Physik | 36 |
| 3.1 | Klassische Mechanik | 36 |
| 3.1.1 | Phasenraum | 36 |
| 3.1.2 | Hamilton-Funktion | 36 |
| 3.1.3 | Erhaltungsgrößen | 37 |
| 3.2 | Reversibilität | 38 |
| 3.3 | Liouville-Theorem und Poincarésches Wiederkehrtheorem | 39 |
| 3.3.1 | Liouville-Theorem und Liouville-Gleichung | 40 |
| 3.3.2 | Poincarésches Wiederkehrtheorem | 42 |
| 3.4 | Mikro- und Makrozustand, thermisches Gleichgewicht | 43 |
| 3.4.1 | Mikro- und Makrozustand | 43 |
| 3.4.2 | Ideales Gas | 44 |
| 3.4.3 | Thermisches Gleichgewicht | 46 |
| 3.4.4 | Maxwell-Boltzmann Verteilung | 47 |
| 3.4.5 | Gleichgewichtsfluktuationen | 49 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 3.5 | Kontinuumsmodelle, klassische Teilchen ohne Wechselwirkung (ideales Gas & Co) | 49 |
| 3.5.1 | Ideales Gas | 50 |
| 3.5.2 | Ideales Gas im Schwerfeld, barometrische Höhenformel | 51 |
| 3.6 | Boltzmann-Entropie und 2. Hauptsatz | 52 |
| 3.7 | Literaturverzeichnis Kapitel 3 | 56 |
| 3.8 | Übungen Kapitel 3 | 57 |
| 4 | Informationsentropie, Gibbs-Entropie | 60 |
| 4.1 | Informationsentropie | 60 |
| 4.1.1 | Shannon-Theorem | 60 |
| 4.1.2 | Informationsentropie, Gibbs-Entropie | 62 |
| 4.2 | Gibbs-Entropie und 2. Hauptsatz | 64 |
| 4.3 | Quantensysteme | 67 |
| 4.3.1 | Dichteoperator | 68 |
| 4.3.2 | Von-Neumann Entropie | 69 |
| 4.3.3 | Von-Neumann Gleichung | 70 |
| 4.3.4 | Klassischer Limes* | 71 |
| 4.4 | Literaturverzeichnis Kapitel 4 | 74 |
| 4.5 | Übungen Kapitel 4 | 75 |
| 5 | Statistische Gleichgewichtsensembles | 77 |
| 5.1 | Mikrokanonisches Ensemble | 77 |
| 5.1.1 | Mikrokanonische Dichten | 78 |
| 5.1.2 | Beispiel: Ideales Gas | 81 |
| 5.2 | Temperatur, Druck, chemisches Potential | 82 |
| 5.2.1 | Energieaustausch und Temperatur (0. Hauptsatz) | 82 |
| 5.2.2 | Volumenaustausch und Druck | 85 |
| 5.2.3 | Teilchenaustausch und chemisches Potential | 86 |
| 5.2.4 | Beispiel: Ideales Gas | 87 |
| 5.3 | 1. Hauptsatz | 88 |
| 5.3.1 | Gleichgewicht | 88 |
| 5.3.2 | Mathematische Ergänzung: Vollständige Differentiale | 90 |
| 5.3.3 | Allgemeiner 1. Hauptsatz | 91 |
| 5.3.4 | Andere Formen der Arbeit | 92 |
| 5.4 | Kanonisches Ensemble | 93 |
| 5.4.1 | Kanonische Dichten | 94 |
| 5.4.2 | Beispiele: Konfigurationsintegral, ideales Gas, 2-Niveau System | 97 |
| 5.5 | Äquivalenz der Ensembles, thermodynamische Potentiale | 100 |
| 5.5.1 | Äquivalenz der Ensembles | 100 |
| 5.5.2 | Freie Energie und Legendre-Transformation | 102 |
| 5.5.3 | Mathematische Ergänzung: Legendre-Transformation | 103 |
| 5.5.4 | Thermodynamische Potentiale | 104 |
| 5.6 | Positivität der Temperatur | 106 |
| 5.7 | Gleichverteilungssatz, Virialsatz | 107 |
| 5.7.1 | Gleichverteilungssatz | 107 |
| 5.7.2 | Virialsatz | 108 |
| 5.8 | 3. Hauptsatz | 109 |
| 5.9 | Großkanonisches Ensemble | 110 |
| 5.9.1 | Großkanonische Dichten | 111 |
| 5.9.2 | Äquivalenz der Ensembles | 115 |
| 5.9.3 | Differential des großkanonischen Potentials | 117 |
| 5.10 | Weitere Ensembles und thermodynamische Potentiale | 117 |
| 5.10.1 | Verallgemeinertes mikrokanonisches Ensemble | 118 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 5.10.2 | Verallgemeinertes kanonisches Ensemble | 118 |
| 5.10.3 | Druckensembles | 119 |
| 5.10.4 | Merkhilfe | 120 |
| 5.11 | Gibbs-Duhem Gleichung | 120 |
| 5.12 | Literaturverzeichnis Kapitel 5 | 122 |
| 5.13 | Übungen Kapitel 5 | 123 |
| 6 | Thermodynamik | 127 |
| 6.1 | Gleichgewicht, Zustandsgrößen | 127 |
| 6.2 | 0. Hauptsatz | 128 |
| 6.3 | 1. Hauptsatz: Arbeit, Energie, Wärme | 129 |
| 6.3.1 | Arbeit | 129 |
| 6.3.2 | 1. Hauptsatz, Energie, Wärme | 131 |
| 6.4 | 2. Hauptsatz | 133 |
| 6.5 | Thermodynamische Prozesse | 136 |
| 6.5.1 | Klassifikationen | 136 |
| 6.5.2 | Carnot-Kreisprozess | 137 |
| 6.5.3 | Kreisprozesse und Wirkungsgrade | 139 |
| 6.5.4 | Optimalität und Universalität des Carnot-Prozesses | 142 |
| 6.6 | Entropie | 143 |
| 6.6.1 | Clausius-Theorem | 143 |
| 6.6.2 | Entropie als Zustandsgröße und 2. Hauptsatz | 144 |
| 6.7 | Thermodynamische Potentiale | 146 |
| 6.7.1 | Energie E und Entropie S | 146 |
| 6.7.2 | Freie Energie F | 147 |
| 6.7.3 | Enthalpie H, freie Enthalpie G | 147 |
| 6.8 | Abgeleitete Größen | 149 |
| 6.8.1 | Wärmekapazitäten | 149 |
| 6.8.2 | Kompressibilitäten | 150 |
| 6.8.3 | Ausdehnungskoeffizienten | 150 |
| 6.8.4 | Fluktuationen | 151 |
| 6.9 | Thermodynamische Relationen | 151 |
| 6.9.1 | Maxwellrelationen | 151 |
| 6.9.2 | Variablenwechsel | 152 |
| 6.9.3 | Homogenität | 153 |
| 6.9.4 | Beispiel: Ideales Gas | 154 |
| 6.10 | 3. Hauptsatz | 154 |
| 6.10.1 | Joule-Thomson-Prozess, adiabatische freie Expansion | 155 |
| 6.10.2 | 3. Hauptsatz, Nernst-Theorem | 158 |
| 6.11 | Literaturverzeichnis Kapitel 6 | 159 |
| 6.12 | Übungen Kapitel 6 | 160 |
| 7 | Thermodynamik von Phasenübergängen | 162 |
| 7.1 | Thermodynamische Stabilität | 163 |
| 7.2 | Koexistenz von Phasen, Phasenübergänge | 165 |
| 7.3 | Clausius-Clapeyron Gleichung | 169 |
| 7.4 | Van-der-Waals Gas | 171 |
| 7.5 | Maxwell-Konstruktion | 175 |
| 7.5.1 | Konvexe Hülle | 176 |
| 7.5.2 | Maxwellkonstruktion | 177 |
| 7.5.3 | Gemeinsame Tangente und Legendre-Transformation | 178 |
| 7.5.4 | Typische Phasendiagramme | 179 |
| 7.6 | Gibbssche Phasenregel | 180 |

| | | |
|-----------|--|------------|
| 7.7 | Literaturverzeichnis Kapitel 7 | 183 |
| 7.8 | Übungen Kapitel 7 | 184 |
| 8 | Ideale Quantengase | 186 |
| 8.1 | Klassisches ideales Gas | 187 |
| 8.2 | Ideale Quantengase | 189 |
| 8.2.1 | Vielteilchenzustände | 190 |
| 8.2.2 | Statistik in Zweiter Quantisierung | 191 |
| 8.2.3 | Zweite Quantisierung* | 194 |
| 8.3 | Einatomiges strukturloses Quantengas | 200 |
| 8.4 | Verdünnte Gase aus mehratomigen Molekülen | 201 |
| 8.4.1 | Zweiatomige Moleküle | 202 |
| 8.4.2 | Schwingungsbeitrag zur Wärmekapazität | 205 |
| 8.4.3 | Rotationsbeitrag zur Wärmekapazität | 205 |
| 8.4.4 | Gesamtwärmekapazität | 208 |
| 8.4.5 | n-atomige Moleküle | 209 |
| 8.5 | Ideales Fermigas bei tiefen Temperaturen | 210 |
| 8.5.1 | Fermiverteilung bei $T = 0$ | 210 |
| 8.5.2 | Zustandsgleichung | 212 |
| 8.5.3 | Sommerfeldentwicklung für $T > 0$, Wärmekapazität | 213 |
| 8.5.4 | Spin | 216 |
| 8.6 | Ideales Bosegas bei tiefen Temperaturen | 217 |
| 8.6.1 | Zustandsgleichungen | 217 |
| 8.6.2 | Bose-Einstein-Kondensation | 219 |
| 8.6.3 | Eigenschaften der kondensierten Phase | 223 |
| 8.7 | Photonengas | 227 |
| 8.8 | Literaturverzeichnis Kapitel 8 | 230 |
| 8.9 | Übungen Kapitel 8 | 231 |
| 9 | Mehrkomponentige Systeme | 234 |
| 9.1 | Chemische Reaktionen, Massenwirkungsgesetz | 234 |
| 9.1.1 | Chemische Reaktionen | 235 |
| 9.1.2 | Massenwirkungsgesetz | 237 |
| 9.2 | Mischungen | 238 |
| 9.2.1 | Mischungsentropie | 238 |
| 9.2.2 | Chemisches Potential in Mischungen | 240 |
| 9.3 | Kolligative Eigenschaften | 241 |
| 9.3.1 | Dampfdruckerniedrigung | 242 |
| 9.3.2 | Siedepunktserhöhung, Gefrierpunktserniedrigung | 243 |
| 9.3.3 | Osmotischer Druck | 244 |
| 9.4 | Literaturverzeichnis Kapitel 9 | 245 |
| 9.5 | Übungen Kapitel 9 | 246 |
| 10 | Statistische Physik von Phasenübergängen | 247 |
| 10.1 | Ordnungsparameter | 247 |
| 10.2 | Klassifikation von Phasenübergängen | 250 |
| 10.3 | Ising-Modell, Gittergas | 252 |
| 10.3.1 | Ising-Modell für Ferromagnet | 252 |
| 10.3.2 | Gittergas-Modell für Kondensation | 257 |
| 10.3.3 | Binäre Legierungen und Entmischung | 258 |
| 10.4 | Mean-Field Theorie | 259 |
| 10.4.1 | Mittleres Feld | 259 |
| 10.4.2 | Bragg-Williams Theorie | 263 |

| | |
|--|------------|
| 10.5 Landau-Theorie | 265 |
| 10.5.1 Landau ψ^4 -Theorie für das Ising-Modell | 266 |
| 10.5.2 Obere und untere kritische Dimension | 269 |
| 10.6 Kritische Exponenten, Skalengesetze | 269 |
| 10.6.1 Kritische Exponenten | 269 |
| 10.6.2 Korrelationslänge und Skaleninvarianz | 270 |
| 10.6.3 Universalität und Skalengesetze | 272 |
| 10.7 Ising-Modell in $D=1$ | 273 |
| 10.7.1 Abwesenheit einer geordneten Phase | 273 |
| 10.7.2 Transfermatrix | 274 |
| 10.8 Renormierungsgruppe | 278 |
| 10.8.1 Realraum-Renormierung des $D = 1$ Ising-Modells | 280 |
| 10.9 Literaturverzeichnis Kapitel 10 | 282 |
| 10.10 Übungen Kapitel 10 | 283 |
| Literaturverzeichnis | 284 |

1 Einleitung

1.1 Stellung in der Physik

Während die klassische analytische Mechanik, die Elektrodynamik oder die Quantentheorie **mikroskopische Theorien** darstellen, in denen sich alle Eigenschaften von Teilchen und Feldern im Prinzip in beliebigem mikroskopischem Detail berechnen lassen (wenn die Hamiltonfunktion bzw. der Hamiltonoperator bekannt ist), sind die Thermodynamik und die Statistische Physik explizit **makroskopische Theorien**, deren Ausgangspunkt bereits das Zugeständnis darstellt, dass sich Eigenschaften von 10^{23} Teilchen nicht mikroskopisch vorhersagen lassen. Gerade im Limes großer Teilchenzahlen ergibt sich aber trotzdem wieder eine Theorie von allgemeiner Gültigkeit und Vorhersagekraft.

Ein typisches makroskopisches System zeichnet sich dadurch aus, dass es aus $\sim 10^{23}$ Teilchen besteht. Diese Zahl ist durch die **Avogadrozahl**

$$N_A = 6,02214076 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad (1.1.1)$$

motiviert. Sie entspricht der Zahl der Teilchen pro **Mol**. Das Mol ist (besonders in der Chemie) ein Maß für die "Stoffmenge", und 1 mol ist definiert als die Anzahl der Atome in 12 g Kohlenstoff ^{12}C .
1

1.1.1 Mikroskopische Theorien

In der **klassischen analytischen Mechanik** nach Newton, Lagrange oder Hamilton lernen wir, wie Bewegungsgleichungen die Dynamik eines Systems aus prinzipiell beliebig vielen Freiheitsgraden vollständig deterministisch aus einem Satz von Anfangsbedingungen bestimmt. Es zeigen sich auf der anderen Seite aber auch schnell Probleme:

- Nur wenige Systeme, die dann typischerweise aus wenigen Teilchen bestehen, sind analytisch explizit und exakt lösbar. Dies sind die sogenannten **integrierbaren Systeme**. Das wichtigste Beispiel ist sicher das 2-Körper-Problem unter dem Einfluss einer Paarwechselwirkung in Form einer Zentralkraft, das die Grundlage der Planetenbewegung ist.
- Das 3-Körper-Problem ist bereits nicht mehr geschlossen analytisch lösbar. Dann können die Bewegungsgleichungen der Mechanik immer noch verwendet werden, um das Problem numerisch zu "lösen". Dies ist insbesondere auch bei noch größeren Teilchenzahlen die Idee der **Molekulardynamik(MD)-Simulation**. Aber auch hier stößt man an Grenzen, die bei heutigen Standard-Desktop-Rechnern bei ca. 10^9 Freiheitsgraden liegen. Dann lassen sich auch oft nur noch sehr kurze Zeiten (typischerweise im Nanosekundenbereich) simulieren, da auf Grund der Paarwechselwirkungen nur noch kleine Zeitschritte genommen werden können.
- Ein tieferes, prinzipielles Problem stellt die **chaotische Dynamik** dar, die viele nicht-integrierbare zeigen. Obwohl die Bewegungsgleichungen deterministisch sind, stellt sich Chaos ein (**deterministisches Chaos**), das sich insbesondere in einer sehr sensitiven (exponentiellen) Antwort auf Änderungen der Anfangsbedingungen (Stichwort **Lyapunov-Exponenten**) niederschlägt. Dadurch wird eine numerisch exakte Integration auch prinzipiell unmöglich.

¹Seit 2019 ist die Avogadrozahl absolute definiert durch den Wert in (1.1.1) und nicht mehr an die Massendefinition gekoppelt.

Wir sehen, dass die mikroskopische mechanische Beschreibung nur sehr bedingt dafür genutzt werden kann, das Verhalten makroskopischer Systeme mit vielen Teilchen oder vielen Freiheitsgraden vorherzusagen.

Die andere wichtige klassische deterministische Theorie ist die **Elektrodynamik**. Sie stellt eine **klassische Feldtheorie** dar, in der die Bewegungsgleichungen für E- und B-Feld durch die Maxwellgleichungen gegeben sind, also durch lineare partielle Differentialgleichungen. Kontinuierliche E- und B-Felder stellen prinzipiell unendlich viele Freiheitsgrade dar. Hier gibt es insbesondere für einige statische Randwertprobleme exakte Lösungen. Allerdings wird die Situation in **Materie** auch wieder problematisch, da Atome/Moleküle durch externe E- und B-Felder ihrerseits zum Abstrahlen von E- und B-Feldern angeregt werden. Bei 10^{23} Teilchen ergeben sich auch hier unlösbare Probleme. In Materie stellen sich auch nicht-lineare kollektive Effekte ein, z.B. hysteretische Magnetisierungsschleifen, die dann zu nicht-linearen Problemen in der E-Dynamik führen.

Ähnliches gilt für die **Quantenmechanik** mit vielen Teilchen. Hier ist die Formulierung inhärent probabilistisch durch eine Wellenfunktion, die die Wahrscheinlichkeitsdichten angibt, z.B. im Ortsraum. Die Schrödingergleichung ist die partielle Differentialgleichung für die zeitliche Entwicklung der Wellenfunktion. Sie ist im Prinzip deterministisch und erlaubt, die zeitliche Entwicklung der Wellenfunktion exakt vorherzusagen aus einer Anfangsbedingung. Es ergeben sich aber auch wieder Probleme:

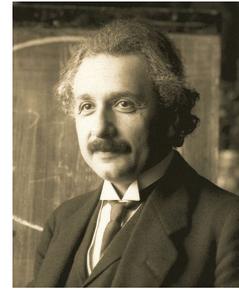
- Die Schrödingergleichung ist nur für wenige einfache Probleme explizit und exakt lösbar. Dies sind typischerweise nur 1-Teilchen Probleme (z.B. 1 Teilchen in stückweise konstantem, in linearem, oder im harmonischen Potential, Wasserstoffproblem im zentralsymmetrischen $1/r$ -Potential).
- Sobald Wechselwirkungen zwischen mehreren Teilchen auftauchen wird die Schrödingergleichung **effektiv nicht-linear** durch Kopplung zwischen verschiedenen Teilchen. Dies wird z.B. in einfachen Hartree- oder Hartree-Fock Rechnungen zu Molekülen oder Festkörpern deutlich, wo die zu berechnende effektive Einteilchen-Wellenfunktion eine selbstkonsistente nicht-lineare Gleichung erfüllen muss auf Grund der Coulombwechselwirkung zwischen Teilchen.
- In der **Festkörperphysik** ist man dann auch wieder mit 10^{23} Teilchen konfrontiert, für die man die Schrödingergleichung zu lösen hat, was auch mit Hilfe des Computers noch weniger möglich ist als in der klassischen Mechanik.
- Auch der **Messprozess** ist nur schwer konsistent als quantenmechanischer Prozess zu beschreiben und oft wird ein “Kollaps” der Wellenfunktion durch den Messprozess postuliert. Auch dieses Problem hängt zumindest zum Teil damit zusammen, dass die Messapparatur i.a. makroskopisch ist und in Gänze nicht mehr quantenmechanisch zu beschreiben ist.

1.1.2 Makroskopische Theorie

Trotzdem wissen wir aus der Alltagserfahrung, dass makroskopische Systeme sehr wohl wohldefinierte Eigenschaften besitzen, sofern sie sich “im Gleichgewicht” befinden. So besitzt ein makroskopischer Körper eine wohldefinierte Temperatur.

Dies ist eine Folge dessen, dass sich im Limes großer Teilchenzahlen wieder neue Gesetzmäßigkeiten statistischer Natur ergeben. Diese sind wieder von sehr allgemeiner Gültigkeit. Folgendes Zitat von Albert Einstein zur Thermodynamik macht diese vielleicht auf den ersten Blick erstaunliche Erkenntnis deutlich:

Eine Theorie ist desto eindrucksvoller, je grösser die Einfachheit ihrer Prämissen ist, je verschiedenartigere Dinge sie verknüpft und je weiter ihr Anwendungsbereich ist. Deshalb der tiefe Eindruck, den die klassische Thermodynamik auf mich machte. Es ist die einzige physikalische Theorie allgemeinen Inhalts, von der ich überzeugt bin, dass sie im Rahmen der Anwendbarkeit ihrer Grundbegriffe niemals umgestossen wird. (zur besonderen Beachtung der grundsätzlichen Skeptiker).



Albert Einstein

So wird beispielsweise die Boltzmannverteilung von Energien, $p(E) \propto e^{-E/k_B T}$, immer unabhängig von dem Hamiltonian des betrachteten Systems gelten, sobald es in Kontakt mit einem *makroskopisch großem Wärmebad* steht.

Solche “emergenten” Eigenschaften, die sich durch Wechselwirkung vieler Freiheitsgrade robust einstellen, spielen auch zunehmend in anderen Zweigen der Wissenschaft eine Rolle, z.B. in der Biologie, der Finanzwissenschaft, der Spieltheorie, der Theorie der Netzwerke, usw. Dort werden oftmals Konzepte der statistischen Physik erfolgreich angewandt.

1.2 Geschichte

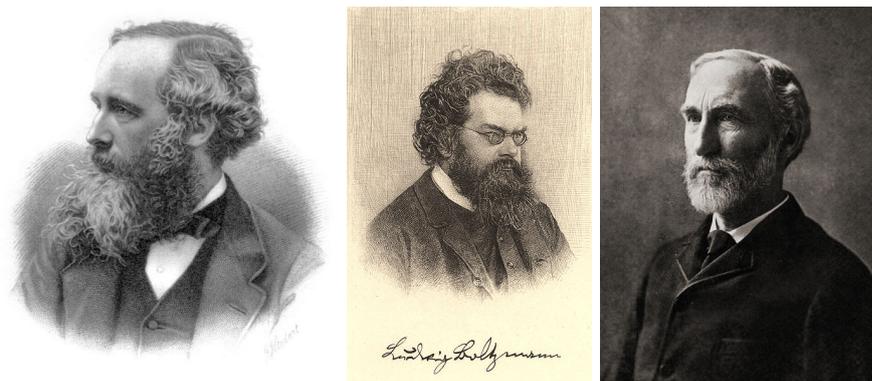


Abbildung 1.1: Links: James Clerk Maxwell (1831-1879), schottischer Physiker, fand die kinetische Gastheorie. Mitte: Ludwig Boltzmann (1844-1906), österreichischer Physiker, begründete die atomistische statistische Physik. Rechts: Josiah Willard Gibbs (1839-1903), amerikanischer Physiker, führte die Ensembletheorie der statistischen Physik ein. (Quelle: Wikipedia).

Die **Thermodynamik** ist eine relativ alte phänomenologisch geprägte Theorie, die beispielsweise bei der Entwicklung der Dampfmaschinen und damit der bei der industriellen Revolution im 18./19. Jahrhundert eine entscheidende Rolle spielte. Ausgangspunkt der klassischen Thermodynamik sind die **3 Hauptsätze**.

Im Folgenden sind einige Meilensteine der Thermodynamik aufgezählt:

- **Ferdinand II:** Alkoholthermometer zur quantitative Messung der Temperatur (1654).
- **Thomas Newcomen** (1664-1729): Erfinder der ersten Dampfmaschine, um Wasser zu pumpen (ca. 1710).
- **Anders Celsius** (1701-1744): Temperaturskala anhand des Schmelz- und Siedepunkts von

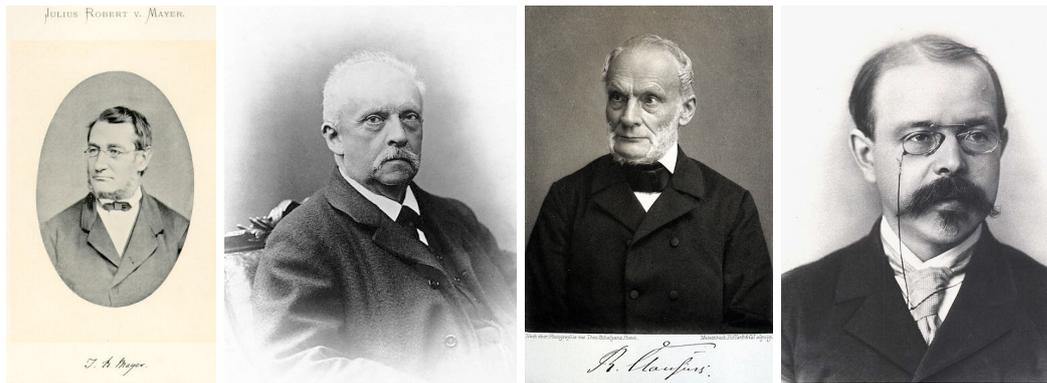


Abbildung 1.2: Von links nach rechts die “Erfinder” der Hauptsätze der Thermodynamik: 1) Julius Robert von Mayer (1814-1878), 2) Hermann von Helmholtz (1821-1894): 1. Hauptsatz (1841,1847). 3) Rudolf Clausius (1822-1888): 2. Hauptsatz (1850,1865). 4) Walther Nernst (1864-1941): 3. Hauptsatz (1906). (Quelle: Wikipedia).

Wasser (1742).

- **Joseph Black** (1728-1799): Untersuchungen zum Wärmegleichgewicht sich berührender Körper; latente Wärme.
- **James Watt** (1736-1819): Entscheidende Weiterentwicklung der Newcomen Dampfmaschine (ca. 1775).
- **Joseph Louis Gay-Lussac** (1778-1850): Wärmeausdehnung der Gase (1802).
- **Benjamin Thompson** (1753-1814): Wesensgleichheit von mechanischer und Wärmeenergie.
- **Joseph Fourier** (1768-1830): Wärmeleitungsgleichung (1822); er gilt auch als Entdecker des Treibhauseffektes.
- **Nicolas Carnot** (1796-1832): Systematische Theorie der Arbeitsfähigkeit von Wärme (1824), reversibler Carnot-Kreisprozess
- **James Prescott Joule** (1818-1889): Mechanisches Äquivalent der Wärme, Wärme und elektrische Energie (Wärmeerzeugung durch Strom, 1841).
- **Julius Robert von Mayer** (1814-1878): Mechanisches Äquivalent der Wärme, Energieerhaltungssatz oder 1. Hauptsatz (1841).
- **Hermann von Helmholtz** (1821-1894): Energieerhaltungssatz oder 1. Hauptsatz (1847).
- **William Thomson (Lord Kelvin)** (1824-1907): Absolute Temperaturskala basierend auf Carnot-Prozess (1848).
- **Rudolf Clausius** (1822-1888): Carnot-Prozess und 2. Hauptsatz (1850). Erste mathematisch-physikalische Definition der Entropie (1865), Neuformulierung des 2. Hauptsatzes.
- **Walther Nernst** (1864-1941): Unerreichbarkeit des absoluten Temperaturnullpunktes, 3. Hauptsatz oder Nernst-Theorem (1906).

Die **statistische Physik** ist dagegen ein recht moderner Zweig der theoretischen Physik, der entscheidend von Ludwig Boltzmann (1844-1906) Ende des 19. Jahrhunderts initiiert wurde. Eine wichtige Vorstellung bei der Entwicklung der statistischen Physik war die Hypothese von der Existenz kleinster Teilchen (Atome oder Moleküle), aus denen sich die uns umgebender Materie in großer Zahl zusammensetzt. Evidenzen für diese **Atomhypothese** häuften sich Ende des 19. und Anfang des 20. Jahrhunderts, allerdings wurden Boltzmanns Arbeiten auf Grund dieser zu Grunde liegenden Atomhypothese lange Zeit angezweifelt, auch von wichtigen Physikern seiner Zeit wie Ernst

Mach oder Wilhelm Ostwald.

Im Folgenden sind einige Meilensteine der statistischen Physik aufgelistet:

- **James Clark Maxwell** (1831-1879): Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung (1860).
- **Ludwig Boltzmann** (1844-1906): Verallgemeinerung der Maxwell-Verteilung (1868-1871).
- **Ludwig Boltzmann**: H-Theorem zur Entropiezunahme (1872).
- **van der Waals** (1837-1923): Zustandsgleichung realer Gase (1873).
- **Ludwig Boltzmann**: Transportgleichung (1876).
- **Josiah Willard Gibbs** (1839-1903): Thermodynamische Potentiale (1876), Ensembletheorie der statistischen Physik.
- **Ludwig Boltzmann**: Statistische Deutung der Entropie, Boltzmann-Entropie $S = k_B \ln W$ (1877).
- **Loschmidt, Zermelo, Mach, Ostwald**: Kritik an der molekularen Basis der kinetischen Gastheorie Boltzmanns: reversible Gleichungen, Poincarésches Wiederkehrtheorem scheinbar nicht vereinbar mit der Irreversibilität makroskopischen Verhaltens (1876/96/1909).
- **Wilhelm Wien** (1864-1928): Strahlungsgesetz schwarzer Körper (1893).
- **Max Planck** (1858-1947): Plancksches Strahlungsgesetz auf der Basis von Energiequanten (1900).
- **Albert Einstein** (1879-1955): Mikroskopische Erklärung der Brownschen Bewegung (1905).
- **Walther Nernst, Max Planck**: 3. Hauptsatz der Thermodynamik (1906/1912). Entropie verschwindet am absoluten Temperaturnullpunkt.
- **Paul Ehrenfest** (1880-1933): begriffliche Grundlagen der Quantenstatistik (1911).
- **Sidney Chapman** (1888-1970), **David Enskog** (1884-1947): Erweiterung der Boltzmann-Gleichung 1916/17.
- **Satyendra Nath Bose** (1894-1974), **Albert Einstein**: Bose-Einstein-Statistik (1924).
- **Wolfgang Pauli** (1900-1958), **Enrico Fermi** (1901-1954): Fermi-Dirac-Statistik (1926).
- **Lars Onsager** (1903-1976): Theorie irreversibler Prozesse (1931).
- **Lew Dawidowitsch Landau** (1908-1968): Theorie der Phasenübergänge (1937), Erweiterung auf Supraleiter mit **Witali Ginzburg** 1950.
- **Subrahmanyan Chandrasekhar** (1910-1995), **William Fowler** (1911-1995): Anwendung stochastischer Methoden in Physik und Astronomie.
- **Lars Onsager**: exakte Lösung des zweidimensionalen Isingmodells (einfaches Modell für Magnetismus und andere kooperative Phänomene) (1944).
- **Nicholas Metropolis** (1915-1999): Erste Monte-Carlo Simulation auf dem Maniac I (1953) in Los Alamos.
- **Bernie Alder, Thomas Wainwright**: Erste Molekulardynamik Simulation (1956).
- **Bardeen, Cooper, Schrieffer**: Erklärung der Supraleitung als Bosekondensation (1956).
- **L.D. Landau**: Theorie der Fermiflüssigkeiten (1956-58).
- **Matsubara, Abrikosov, Gorkov, Dzyaloshinskii, ...**: Seit ca. 1960 Anwendung quantenfeldtheoretischer Methoden in der Statistischen Physik
- **Kubo**: Fluktuations-Dissipations-Theorem (1966).
- **Haken, Prigogine, ...**: Seit ca. 1970 Strukturbildung fern ab vom Gleichgewicht.
- **Wilson, Fisher, Wegner, ...**: Renormierungsgruppenmethode für stark korrelierte Systeme.

- **Flory, de Gennes, ...:** Behandlung von Polymeren, Flüssigkristallen und anderen Systemen weicher Materie mit statistischen Methoden.
- **Hawking:** Verdampfung Schwarzer Löcher.
- **Hopfield, Amit, ...:** Seit ca. 1975 Theorie neuronaler Netzwerke.

1.3 Inhalt

Wir schließen mit einem kurzen Überblick über den weiteren Inhalt der Vorlesung:

- Kap. 2 Wahrscheinlichkeitstheorie.
Inhalt: Grundbegriffe der Wahrscheinlichkeitstheorie, wichtige Verteilungen, zentraler Grenzwertsatz
- Kap. 3 Statistische Physik nach Boltzmann.
Inhalt: Mikrozustand, Makrozustand, Boltzmannscher Entropiebegriff
- Kap. 4 Informationsentropie, Gibbs-Entropie.
Inhalt: Gibbs-Entropie, Shannon-Entropie
- Kap. 5 Statistische Ensembles, Anschluss an die Thermodynamik.
Inhalt: Statistische Ensembles, zugehörige thermodynamische Potentiale, 1. Hauptsatz, Gibbs-Duhem-Gleichung
- Kap. 6 Thermodynamik.
Inhalt: Hauptsätze, thermodynamische Prozesse, Carnot-Prozess, Entropie, thermodynamische Relationen, Stabilität
- Kap. 7 Thermodynamik von Phasenübergängen.
Inhalt: Koexistenz von Phasen, Clausius-Clapeyron-Gleichung, van-der-Waals Gas, Maxwell-Konstruktion, Gibbsche Phasenregel
- Kap. 8 Ideale Quantengase.
Inhalt: Bosonen, Fermionen, verdünnte Gase aus mehratomigen Molekülen, Fermigas, Bosegas, Bosekondensation, Photonengas
- Kap. 9 Mehrkomponentige Systeme.
Inhalt: Chemische Reaktionen, Mischung, kolligative Eigenschaften
- Kap. 10 Statistische Physik der Phasenübergänge.
Inhalt: Ordnungsparameter, Ising-Modell, Mean-Field Theorie, Landau-Theorie, kritische Exponenten, Renormierungsgruppe

1.4 Literatur

Die Vorlesung richtet sich nach keinem bestimmten Buch. Wichtige Quellen sind das Skript von Thomas Nattermann *Statistische Physik* (Universität zu Köln, WS 2009) und das 2-bändige Lehrbuch von Mehran Kardar, insbesondere Band 1 *Statistical Physics of Particles*. Für die Thermodynamik ist auch das bewährte Lehrbuch von Callen empfehlenswert.

Im Folgenden eine Literaturliste:

1. T. Nattermann, Skript *Statistische Physik*, WS 2009, Universität zu Köln [1].
<http://www.thp.uni-koeln.de/natter/data/StatisticalPhysics.pdf>:

Ausführliche Darstellung des Boltzmannschen Zugangs zur statistischen Physik, die hier in Teilen übernommen wurde.

2. M. Kardar, *Statistical Physics of Particles*, Cambridge University Press (1. Band) [2]: Klare, umfangreiche und moderner Darstellung. Die Thermodynamik wird kurz aber präzise abgehandelt. Der statistische Teil startet mit Ensembletheorie, ohne länger auf den historischen Boltzmann-Zugang einzugehen. Der 1. Band umfasst den Inhalt dieser Vorlesung.
M. Kardar, *Statistical Physics of Fields*, Cambridge University Press (2. Band) [3]: Der 2. Band geht weit über diese Vorlesung hinaus in Richtung feldtheoretische Methoden.
3. F. Schwabl, *Statistische Mechanik*, Springer [4]: Klare und präzise Darstellung. Umfasst sehr viel mehr Stoff als die Vorlesung. Dabei preisgünstig und als E-Book innerhalb des Uni-Netzes sogar frei verfügbar. Auch hier startet der statistische Teil mit Ensembletheorie.
4. L.D. Landau, E.M. Lifshitz, *Statistical Physics, part I*, Pergamon Press [5]: Ein Klassiker, der sich oft erst mit einiger Erfahrung und Vorkenntnissen erschließt. Durchaus sparsam mit Formeln (und Zwischenrechnungen), aber oft sehr elegante und präzise Argumentation.
Auch hier gibt es einen 2. Teil [6], der weit über die Vorlesung hinausgeht und Supraleitung und Magnetismus mit feldtheoretischen Methoden behandelt.
5. K.A. Dill, *Molecular Driving Forces: Statistical Thermodynamics in Chemistry and Biology*, Garland Science [7]: Statistische Physik wird hier von Grund auf, aber auch im Hinblick auf Anwendungen in der Chemie und Biologie behandelt. Dies ist eine recht einzigartige Zusammenstellung.
6. H.B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, John Wiley & Sons [8]: Der Klassiker zur Thermodynamik. Geht dabei weit über den Thermodynamikteil dieser Vorlesung hinaus.
7. W. Nolting, *Statistische Physik*, Springer [9]; W. Nolting, *Spezielle Relativitätstheorie und Thermodynamik*, Springer [10]: Solides Lehrbuch. Im Nolting ist der Thermodynamik-Teil leider "ausgelagert" und (etwas unmotiviert) in einem Band mit der speziellen Relativität gelandet.
8. D. Chandler, *Introduction to Modern Statistical Mechanics*, Oxford University Press [11].
9. K. Huang, *Statistical Mechanics*, Wiley [12].
10. R. Balian, *From Microphysics to Macrophysics: Methods and Applications of Statistical Physics*, Volume I and II, Springer [13, 14].

1.5 Literaturverzeichnis Kapitel 1

- [1] T. Nattermann. *Statistische Physik (Skript)*. Köln: Universität zu Köln", 1999.
- [2] M. Kardar. *Statistical Physics of Particles*. Cambridge University Press, 2007.
- [3] M. Kardar. *Statistical Physics of Fields*. Cambridge University Press, 2007.
- [4] F. Schwabl. *Statistische Mechanik*. Springer-Lehrbuch. Springer, 2006.
- [5] L. Landau und E. Lifschitz. *Statistische Physik, Teil 1*. Lehrbuch der Theoretischen Physik Bd. 5. Akad.-Verlag Berlin, 1987.
- [6] L. Landau, E. Lifschitz und P. L.P. *Statistische Physik, Teil 2. Theorie des kondensierten Zustandes*. Lehrbuch der Theoretischen Physik Bd. 9. Akad.-Verlag Berlin, 1984.

-
- [7] K. Dill und S. Bromberg. *Molecular Driving Forces: Statistical Thermodynamics in Chemistry and Biology*. Garland Science, 2003.
 - [8] H. Callen. *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*. Wiley, 1985.
 - [9] W. Nolting. *Grundkurs Theoretische Physik 6: Statistische Physik*. Grundkurs Theoretische Physik / Wolfgang Nolting. Springer, 2005.
 - [10] W. Nolting. *Grundkurs Theoretische Physik 4: Spezielle Relativitätstheorie, Thermodynamik*. Springer-Lehrbuch. Springer, 2013.
 - [11] D. Chandler. *Introduction to Modern Statistical Mechanics*. Oxford University Press, 1987.
 - [12] K. Huang. *Statistical Mechanics*. John Wiley und Sons, 2000.
 - [13] R. Balian. *From Microphysics to Macrophysics: Methods and Applications of Statistical Physics. Volume I*. Theoretical and Mathematical Physics. Springer Berlin Heidelberg, 2006.
 - [14] R. Balian. *From Microphysics to Macrophysics: Methods and Applications of Statistical Physics. Volume II*. Theoretical and Mathematical Physics. Springer, 2007.

2 Wahrscheinlichkeitstheorie

Literatur zu diesem Teil: Kardar [1]

Eine quantitative statistische Beschreibung von Vielteilchensystemen erfordert einige Grundkenntnisse in **Wahrscheinlichkeitstheorie**. Eine typische Frage ist beispielsweise: Wie wahrscheinlich ist ein Mikrozustand bei gegebenen Makrovariablen? Um eine solche Frage mathematisch zu fassen, benötigen wir Kenntnisse über Wahrscheinlichkeitsverteilungen und bedingte Wahrscheinlichkeiten.

2.1 Definitionen

In diesem Abschnitt werden grundsätzliche Begriffe der Wahrscheinlichkeitstheorie definiert.

1) Wir betrachten eine **Zufallsvariable** x , die **Ergebnisse** aus einer **Menge** Ω annehmen kann.

Beispiele sind:

- (i) ein Würfel mit einer Menge $\Omega = \{1, 2, \dots, 6\}$ aus *diskreten* Werten oder
- (ii) eine (z.B. durch Stöße) zufällig auf ein Teilchen übertragene Geschwindigkeit $\vec{v} \in \Omega = \mathbb{R}^3$, die *kontinuierliche* Werte annehmen kann.

2) **Ereignisse** E sind **Teilmengen** $E \subset \Omega$ ($E \in \sigma$ -Algebra der Teilmengen):

Ein Ereignis E tritt ein, wenn x eines der Ergebnisse in E annimmt.

3) Ein **Wahrscheinlichkeitsmaß** $\text{prob}(E)$ für Ereignisse sollte folgende Eigenschaften haben (axiomatischer Zugang):

- a) **Positivität:** $\text{prob}(E) \geq 0 \quad \forall E \subset \Omega$
- b) **Additivität:** $\text{prob}(A \cup B) = \text{prob}(A) + \text{prob}(B)$, wenn $A \cap B = \emptyset$, also Ereignisse A und B *disjunkt*.
- c) **Normierung:** $\text{prob}(\Omega) = 1$, d.h. das Ergebnis liegt immer (mit Wahrscheinlichkeit 1) irgendwo in Ω .

Ein **Beispiel** ist das Wahrscheinlichkeitsmaß $\text{prob}(\{i\}) = 1/6$ für $i = 1, \dots, 6$ eines ungezinkten Würfels, woraus sich dann Aussagen wie $\text{prob}(\{1, 3\}) = 1/3$ ergeben.

Es bleibt die Frage, wie man jenseits der bloßen Erfüllung der Axiome a)-c) das "richtige" Maß $\text{prob}(E)$ für ein stochastisches System wählt?

Hier kann man entweder **objektiv** (oder experimentell) vorgehen und eine große Anzahl N von Versuchen durchführen. Wenn das Ereignis E dann N_E -mal eintritt, erscheint es sinnvoll, $\text{prob}(E) = \lim_{N \rightarrow \infty} N_E/N$ zu wählen (Gesetz der großen Zahl).

Man kann auch **subjektiv** (oder theoretisch) vorgehen und auf Wissen bzw. plausiblen Annahmen aufbauen. Beim Würfel kann man beispielsweise annehmen, dass der Würfel nicht manipuliert ist. Daraus würde folgen, dass die Ergebnisse $i = 1, \dots, 6$ alle *gleich* wahrscheinlich sind. Zusammen mit der Normierungsbedingung und Additivität ergibt sich dann sofort $\text{prob}(\{i\}) = 1/6$.

Die statistische Physik arbeitet **subjektiv**; dabei sind manche Annahmen wie z.B. die **Ergodizitätshypothese** (noch) nicht beweisbar. Die Vorhersagen der statistischen Physik sind

aber experimentell testbar.

Wir brauchen dabei oft **Kombinatorik**, um aus gewissen Annahmen ein Wahrscheinlichkeitsmaß $\text{prob}(E)$ zu gewinnen. In der mikrokanonischen Gesamtheit nimmt man z.B. an, dass alle Zustände gleicher Energie gleich wahrscheinlich sind. Die Zahl dieser Zustände berechnet man dann kombinatorisch, um damit das Wahrscheinlichkeitsmaß angeben zu können.

2.2 Eine Zufallsvariable

Wichtige Definitionen für Verteilungen einer einzelnen Zufallsvariable: Wahrscheinlichkeitsdichte, Erwartungswerte und Momente, charakteristische oder generierende Funktion, Kumulanten.

In der Physik haben wir es oft mit einem **kontinuierlichen** Ergebnisraum zu tun, der z.B. Orte, Impulse oder Energien beschreibt. Daher diskutieren wir im Folgenden eine kontinuierliche **Zufallsvariable** $x \in \Omega = \mathbb{R}$ mit einem Wahrscheinlichkeitsmaß $\text{prob}(E)$ für Ereignisse $E \subset \mathbb{R}$.

2.2.1 Wahrscheinlichkeitsdichte

Wir definieren die **kumulative Verteilung** $P(x)$ zu dem Wahrscheinlichkeitsmaß $\text{prob}(E)$ über

$$P(x) \equiv \text{prob}([-\infty, x]) = \text{Wahrsch., dass Ergebnis} \leq x \quad (2.2.1)$$

Es gilt offensichtlich $P(-\infty) = 0$ und die Normierung $P(\infty) = \text{prob}(\mathbb{R}) = 1$. Wegen Additivität und Positivität von $\text{prob}(E)$ ist $P(x)$ monoton steigend.

Auf Grund der Additivität gilt:

$$\begin{aligned} P'(x)dx &= P(x+dx) - P(x) = \text{prob}([x, x+dx]) \\ &= \text{Wahrsch. dass Ergebnis in } [x, x+dx] \end{aligned}$$

Dies definiert die **Wahrscheinlichkeitsdichte** $p(x)$

$$p(x) \equiv P'(x) = \frac{\text{prob}([x, x+dx])}{dx} = \frac{\text{Wahrsch., dass Ergebnis in } [x, x+dx]}{\text{Intervalllänge } dx} \quad (2.2.2)$$

oder einfach die (kontinuierliche) **Verteilung** der Zufallsvariablen x . Man beachte, dass auf Grund der Definition (2.2.2) die Dimension einer kontinuierlichen Wahrscheinlichkeitsdichte $p(x)$ immer $1/\text{Dimension von } x$ ist. Bei diskreten Verteilungen sind die Wahrscheinlichkeiten dagegen einheitenlos.

Es gelten folgende Eigenschaften:

- $P(x) = \int_{-\infty}^x d\tilde{x}p(\tilde{x})$, was die Umkehrung der Definition (2.2.2) darstellt.
- Positivität $p(x) \geq 0$ (da $P(x)$ monoton steigend).
- Normierung $\int_{-\infty}^{\infty} dxp(x) = P(\infty) = 1$.

2.2.2 Erwartungswerte

Erwartungswerte beliebiger Funktionen $F(x)$ der Zufallsvariablen x sind definiert als

$$\langle F(x) \rangle \equiv \int_{-\infty}^{\infty} dxp(x)F(x) \quad (2.2.3)$$

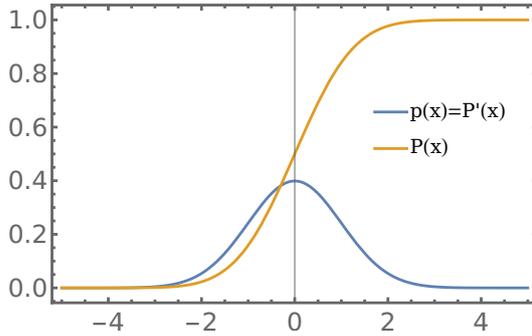


Abbildung 2.1: Beispiel für eine Verteilung $p(x)$ und ihre kumulative Verteilung $P(x)$. Blau: Gaußverteilung $p(x) = (2\pi)^{-1/2} e^{-x^2/2}$ mit Mittelwert $\lambda = 0$ und Varianz $\sigma = 1$. Rot: zugehörige kumulative Verteilung $P(x) = (1 + \operatorname{erf}(x/\sqrt{2}))/2$, wobei $\operatorname{erf}(x)$ die Gaußsche Fehlerfunktion $\operatorname{erf}(x) \equiv (2/\sqrt{\pi}) \int_0^x e^{-t^2} dt$ bezeichnet.

d.h. Funktionswerte $F(x)$ werden mit der normierten Verteilung $p(x)$ gewichtet.

Folgender Trick, um die Verteilung $p(x)$ selbst als Mittelwert zu schreiben, ist manchmal nützlich:

$$\langle \delta(x - x_0) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx p(x) \delta(x - x_0) = p(x_0) \quad (2.2.4)$$

Wir bemerken, dass mit x auch die Funktion $F(x)$ zufällige Werte annimmt und damit als neue Zufallsvariable aufgefasst werden kann mit einer Verteilung $p_F(f)$ (= Wahrsch., dass $F(x)$ den Wert f annimmt). Die Beziehung zwischen den Verteilungen $p_F(x)$ und $p(x)$ ergibt sich daraus, dass $p_F(f)df$ nach Definition die Wahrscheinlichkeit ist, dass $F(x) \in [f, f + df]$ liegt. Die Gleichung $F(x) = f$ habe nun (unter Umständen mehrere) Lösungen $x = x_i(f)$. Aus $F(x_i \pm dx_i) = f + df$ folgt dann, dass $dx_i = df \left| \frac{dx}{dF} \right|_{x=x_i}$ und damit

$$p_F(f)df = \sum_i p(x_i)dx_i = \sum_i p(x_i) \left| \frac{dx}{dF} \right|_{x=x_i} df$$

oder die **Transformationsformel**

$$p_F(f) = \sum_i p(x_i(f)) \left| \frac{dx}{dF} \right|_{x=x_i(f)} \quad (2.2.5)$$

wobei also die Jacobi-Determinante $\left| \frac{dx}{dF} \right|_{x=x_i}$ für den Variablenwechsel von x auf $F(x)$ auftritt.

Wir betrachten als **Beispiel** eine Verteilung $p(x) = 1$ auf dem Intervall $x \in [0, 1]$ und die Funktion $f = F(x) = -\ln x$ mit $f \in [0, \infty[$. Dann gilt $x(F) = e^{-F}$ und $\left| \frac{dx}{dF} \right| = e^{-F}$ und damit

$$p_F(f) = p(e^{-f}) \left| \frac{dx}{dF} \right| = e^{-f}$$

2.2.3 Momente

Verteilungen $p(x)$ werden oft durch Angabe von **Momenten** charakterisiert. Das **n-te Moment** einer Verteilung ist nichts anderes als der Erwartungswert $\langle x^n \rangle$, also

$$\text{n-tes Moment} \equiv \langle x^n \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx p(x) x^n \quad (2.2.6)$$

Das nullte Moment $\langle x^0 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx p(x) = 1$ ist die Normierung. Das erste Moment $\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx p(x) x$ ist der **Mittelwert** von x , das zweite Moment definiert die **Varianz** über $\sigma^2 \equiv \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$.

2.2.4 Charakteristische Funktion

Die **charakteristische** (oder generierende) **Funktion** ist die Fourier-Transformierte $\tilde{p}(k)$ der Verteilung $p(x)$ und kann als folgender Erwartungswert aufgefasst werden

$$\tilde{p}(k) \equiv \langle e^{-ikx} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx p(x) e^{-ikx} \quad (2.2.7)$$

Wir können die Verteilung $p(x)$ dann auch wieder durch Rück-Transformation aus $\tilde{p}(k)$ gewinnen:

$$p(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk}{2\pi} \tilde{p}(k) e^{ikx}$$

Weiterhin gilt $\tilde{p}(0) = \int_{-\infty}^{\infty} dx p(x) = 1$ wegen der Normierung von $p(x)$.

Die charakteristische Funktion ist ein wichtiges Werkzeug, weil eine Taylorentwicklung von $\tilde{p}(k)$ um $k = 0$ die Momente der Verteilung $p(x)$ generiert:

$$\tilde{p}(k) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-ik)^n}{n!} \langle x^n \rangle \quad (2.2.8a)$$

oder

$$\langle x^n \rangle = i^n \left. \frac{d^n}{dk^n} \right|_{k=0} \tilde{p}(k) \quad (2.2.8b)$$

weil $i^n \left. \frac{d^n}{dk^n} \right|_{k=0} e^{-ikx} = x^n$. Die Momente lassen sich also durch Ableiten nach k bei $k = 0$ aus der charakteristischen Funktion generieren. Wegen der Taylordarstellung (2.2.8a) ist auch folgende wichtige Aussage unmittelbar klar:

$$\text{Kenntnis der charakteristischen Fkt. } \tilde{p}(k) \iff \text{Kenntnis **aller** Momente } \langle x^n \rangle \quad (2.2.9)$$

Da $p(x)$ und $\tilde{p}(k)$ durch Fourier-Transformation zusammenhängen, impliziert dies auch, dass die Kenntnis der Wahrscheinlichkeitsdichte $p(x)$ selbst äquivalent zur Kenntnis **aller** Moment $\langle x^n \rangle$ ist.

2.2.5 Kumulanten

Die Entwicklung von $\tilde{p}(k)$ um $k = 0$ generiert die Momente $\langle x^n \rangle$. Oft ist es vorteilhaft, den Logarithmus der charakteristischen Funktion $\ln \tilde{p}(k)$ zu betrachten. Die Entwicklung von $\ln \tilde{p}(k)$ um $k = 0$ generiert die sogenannten **Kumulanten** $\langle x^n \rangle_c$, also ist

$$\ln \tilde{p}(k) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-ik)^n}{n!} \langle x^n \rangle_c \quad (2.2.10a)$$

die definierende Relation für die n-te Kumulante $\langle x^n \rangle_c$. Die Summe startet bei $n = 1$, da $\ln \tilde{p}(0) = 0$ auf Grund der Normierung von $p(x)$. Wir können (2.2.10a) auch als

$$\langle x^n \rangle_c = i^n \left. \frac{d^n}{dk^n} \right|_{k=0} \ln \tilde{p}(k) \quad (2.2.10b)$$

schreiben. Die Kumulanten werden also durch Ableiten des *Logarithmus* der charakteristischen Funktion nach k bei $k = 0$ generiert.



Abbildung 2.2: Links: Carl Friedrich Gauß (1777-1855), Gaußverteilung auf dem 10DM Schein. Mitte: Siméon Denis Poisson (1781-1840), französischer Physiker und Mathematiker. Rechts: Jakob Bernoulli (1655-1705), Schweizer Mathematiker und Physiker. (Quelle: Wikipedia).

Man zeigt nun leicht für die ersten Kumulanten (siehe Aufgabe 3)

| | | |
|---|--------------------|-----------|
| $\langle x \rangle_c = \langle x \rangle$ | Mittel | (2.2.11a) |
| $\langle x^2 \rangle_c = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$ | Varianz | (2.2.11b) |
| $\sigma \equiv \sqrt{\langle x^2 \rangle_c}$ | Standardabweichung | (2.2.11c) |
| $\langle x^3 \rangle_c = \langle x^3 \rangle - 3\langle x^2 \rangle \langle x \rangle + 2\langle x \rangle^3$ | “Schiefe” | (2.2.11d) |

Es gilt auch analog zu den Momenten:

$$\text{Kenntnis von } \ln \tilde{p}(k) \iff \text{Kenntnis aller Kumulanten } \langle x^n \rangle_c$$

2.3 Wichtige Verteilungen

Wir führen die Gaußverteilung, Binomialverteilung und Poisson-Verteilung ein, die von besonderer Wichtigkeit in der (statistischen) Physik sind. Für alle drei Verteilungen diskutieren wir ihre charakteristischen Funktionen, Momente und Kumulanten sowie die Zusammenhänge zwischen den drei Verteilungen.

2.3.1 Gaußverteilung

Die **Gaußverteilung** ist definiert durch die Gaußsche Glockenkurve (siehe Abb. 2.1)

$$p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(x-\lambda)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (2.3.1)$$

Die Gaußverteilung ist durch *zwei* Parameter λ und σ bestimmt, deren Bedeutung wir uns noch klarmachen werden.

Eine wichtige Eigenschaft dieser Gaußfunktion ist, dass ihre Fouriertransformierte und damit die **charakteristische Funktion** ebenfalls eine Gaußfunktion ist:

$$\begin{aligned}
 \tilde{p}(k) &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(x-\lambda)^2}{2\sigma^2} - ikx\right) \\
 &\stackrel{\text{quadratische Ergänzung}}{=} \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(x+ik\sigma^2-\lambda)^2}{2\sigma^2} - ik\lambda - \frac{k^2\sigma^2}{2}\right) \\
 &\stackrel{y \equiv x+ik\sigma^2-\lambda}{=} \int_{-\infty}^{\infty} dy \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{y^2}{2\sigma^2}\right) \exp\left(-ik\lambda - \frac{k^2\sigma^2}{2}\right) \\
 &= \exp\left(-ik\lambda - \frac{k^2\sigma^2}{2}\right)
 \end{aligned} \tag{2.3.2}$$

Damit ist der Logarithmus der charakteristischen Funktion

$$\boxed{\ln \tilde{p}(k) = -ik\lambda - \frac{k^2\sigma^2}{2}} \tag{2.3.3}$$

ein einfaches Polynom 2. Grades in k . Daraus folgt wiederum für die Kumulanten:

$$\boxed{\text{Alle Kumulanten } n > 2 \text{ einer Gaußverteilung verschwinden.}} \tag{2.3.4}$$

Eine Gaußverteilung ist also durch die Angabe der **ersten beiden** Kumulanten bereits vollständig bestimmt. Dies sind ihr **Mittelwert** $\langle x \rangle = \lambda$ und ihre **Varianz** $\langle x^2 \rangle_c = \sigma^2$. Der Parameter σ in (2.3.1) ist also in der Tat die Standardabweichung der Gaußverteilung (wie der Name schon suggerierte).

Die Gaußverteilung ist sehr wichtig in der statistischen Physik. Zum einen, weil sie eine wichtige Rolle im zentralen Grenzwertsatz spielt, wie wir noch sehen werden. Zum anderen ist sie auch der Grenzfall der Binomialverteilung.

2.3.2 Binomialverteilung

Bei der Binomialverteilung betrachten wir eine Zufallsvariable mit zwei möglichen Ergebnissen: Ergebnis A (“Erfolg”) tritt mit Wahrscheinlichkeit p_A ein, Ergebnis B (“Misserfolg”) mit der komplementären Wahrscheinlichkeit $p_B = 1 - p_A$. Nun betrachten wir in einem sogenannten **Bernoulli-Experiment** N statistisch unabhängige Versuche oder Realisationen dieser Zufallsvariable. Dabei sei $p_N(N_A)$ die Wahrscheinlichkeit, dass Ereignis A N_A -mal (in N Versuchen) eingetreten ist. Die Zahl der Erfolge N_A ist die diskrete Zufallsvariable der **Binomialverteilung** (oder **Bernoulli-Verteilung**); der Ergebnisraum von N_A ist $\Omega = \{0, 1, \dots, N\}$. Die (diskrete) Binomialverteilung der N_A ist dann gegeben durch

$$\boxed{p_N(N_A) = \binom{N}{N_A} p_A^{N_A} p_B^{N-N_A}} \tag{2.3.5}$$

wobei

$$\begin{aligned}
 \binom{N}{N_A} &= \frac{N!}{N_A!(N-N_A)!} \\
 &= \text{Zahl der Möglichkeiten, } N_A \text{ Elemente aus} \\
 &\quad N \text{ unterscheidbaren Elementen zu wählen (Reihenfolge unwichtig)}
 \end{aligned}$$

der **Binomialkoeffizient** ist.¹ Die Binomialverteilung (2.3.5) ist also durch *zwei* Parameter p_A und N bestimmt.

Um den Ausdruck (2.3.5) herzuleiten, führen wir das Konzept der **bedingten Wahrscheinlichkeit** ein:

$\text{prob}(A|B)$ bezeichne die Wahrscheinlichkeit für ein Ereignis A , wenn Ereignis B mit Sicherheit eintritt. Es gilt

$$\text{prob}(A|B) = \frac{\text{prob}(A \cap B)}{\text{prob}(B)}. \quad (2.3.6)$$

Die bedingte Wahrscheinlichkeit $\text{prob}(A|B)$ ist der Anteil der Wahrscheinlichkeit von B , der mit A überlappt. $\text{prob}(A|B)$ hat alle Eigenschaften eines Wahrscheinlichkeitsmaßes für A (Positivität, Additivität, Normierung). Sind nun die Ereignisse A und B **statistisch unabhängig**, so ist dies äquivalent mit $\text{prob}(A|B) = \text{prob}(A)$, was wiederum nach (2.3.6) heißt, dass die Wahrscheinlichkeit, dass A und B eintritt, durch das Produkt

$$\text{prob}(A \cap B) = \text{prob}(A)\text{prob}(B) \quad (2.3.7)$$

gegeben ist.

Nun zurück zum Beweis der Gl. (2.3.5) für die Binomialverteilung: Die obigen N Versuche bei der Binomialverteilung sollen statistisch unabhängig sein. Daher ist die Wahrscheinlichkeit für N_A Erfolge in vorgegebenen Versuchsnummern das Produkt $p_A^{N_A} p_B^{N-N_A}$. Auf der anderen Seite ist der Binomialkoeffizient $\binom{N}{N_A}$ gerade die Zahl der Möglichkeiten, N_A Versuchsnummern aus N Versuchen zu wählen. Dies führt dann auf (2.3.5).

Die **charakteristische Funktion** kann auch für eine diskrete Variable N_A wie im kontinuierlichen Fall definiert werden

$$\tilde{p}(k) = \langle e^{-ikN_A} \rangle,$$

vergleiche Gl. (2.2.7). Für die charakteristische Funktion der Binomialverteilung ergibt sich

$$\begin{aligned} \tilde{p}_N(k) &= \sum_{N_A=0}^N p_N(N_A) e^{-ikN_A} = \sum_{N_A=0}^N \binom{N}{N_A} p_A^{N_A} p_B^{N-N_A} e^{-ikN_A} \\ &= (p_A e^{-ik} + p_B)^N \end{aligned}$$

Damit erhält man für den Logarithmus der charakteristischen Funktion

$$\ln \tilde{p}_N(k) = N \ln(p_A e^{-ik} + p_B) = N \ln \tilde{p}_1(k) \quad (2.3.8)$$

Daraus folgt

$$\text{Alle Kumulanten der Binomialverteilung sind linear in } N.$$

Wir wollen die ersten Kumulanten explizit ausrechnen. Für die erste Kumulante, den **Mittelwert**, bekommen wir

$$\begin{aligned} \langle N_A \rangle_c &= \langle N_A \rangle = i \left. \frac{d}{dk} \right|_{k=0} \ln \tilde{p}_N(k) = \left. \frac{N p_A e^{-ik}}{p_A e^{-ik} + p_B} \right|_{k=0} \\ &= N p_A \end{aligned}$$

¹Es gibt N Möglichkeiten, das erste Element zu wählen, $N-1$ Möglichkeiten, das zweite Element zu wählen usw. bis $N-N_A+1$ Möglichkeiten, das $N-N_A$ -te Element zu wählen. Das sind $N(N-1)\dots(N-N_A+1) = N!/N_A!$ Möglichkeiten. Weil aber die Reihenfolge der N_A Elemente unwichtig ist, muss diese Anzahl noch durch $N_A!$ mögliche Permutationen geteilt werden.

Für die zweite Kumulante, die **Varianz**, ergibt sich

$$\begin{aligned} \langle N_A^2 \rangle_c &= \langle N_A^2 \rangle - \langle N_A \rangle^2 = i^2 \left. \frac{d^2}{dk^2} \ln \tilde{p}_N(k) \right|_{k=0} = \left(\frac{N p_A e^{-ik}}{p_A e^{-ik} + p_B} - \frac{N p_A^2 e^{-2ik}}{(p_A e^{-ik} + p_B)^2} \right) \Big|_{k=0} \\ &= N p_A (1 - p_A) = N p_A p_B \end{aligned}$$

Beide Kumulanten sind in der Tat linear in N . Die Standardabweichung ist also $\sigma = \sqrt{\langle N_A^2 \rangle_c} \propto \sqrt{N}$. Damit gilt für die **relative Abweichung**

$$\boxed{\frac{\sigma}{\langle N_A \rangle} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}.} \tag{2.3.9}$$

D.h. die relative Abweichung geht gegen Null für große Versuchszahlen N . Betrachten wir die relativen Abweichungen auf Grund höherer Kumulanten n -ter Ordnung im Limes großer N , finden wir allgemeiner

$$\frac{\langle N_A^n \rangle_c^{1/n}}{\langle N_A \rangle} \propto \frac{N^{1/n}}{N} \propto N^{1/n-1} \xrightarrow{n \geq 2} 0.$$

Höhere Kumulanten werden also immer unwichtiger relativ zum Mittelwert. Dies motiviert eine Entwicklung des Logarithmus der charakteristischen Funktion (2.3.8) bis zur Ordnung k^2 (höhere Ordnungen produzieren ja gerade die unwichtigeren höheren Kumulanten):

$$\ln \tilde{p}_N(k) \approx -ik N p_A - \frac{1}{2} k^2 N p_A p_B + \mathcal{O}(k^3)$$

Dies kann man dann aber mit dem Logarithmus der charakteristischen Funktion einer Gaußverteilung, siehe (2.3.3), identifizieren, wobei $\lambda = N p_A$ und $\sigma^2 = N p_A p_B$ zu wählen sind. Dies zeigt:

$$\boxed{\text{Binomialverteilung} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} \text{Gaußverteilung}} \tag{2.3.10}$$

Die Binomialverteilung nähert sich im Limes großer N einer Gaußverteilung an, siehe auch Abb. 2.3.

2.3.3 Poisson-Verteilung*

Die Poisson-Verteilung ist von besonderer Bedeutung für den **Poisson-Prozess**, was ein Beispiel für einen stochastischen Prozess in der Zeit darstellt. Das Paradebeispiel für einen Poisson-Prozess ist der radioaktive Zerfall:

- Die Wahrscheinlichkeit für (höchstens) einen Zerfall im Zeitintervall $[t, t + dt]$ sei αdt für $dt \rightarrow 0$, wobei α die Zerfallswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit ist.
- Zerfälle in verschiedenen Zeitintervallen seien unabhängig (kein "Gedächtnis").

Dann ist die Wahrscheinlichkeit für M Zerfälle in einem Zeitintervall T durch die **Poisson-Verteilung**

$$\boxed{p_T(M) = \frac{(\alpha T)^M}{M!} e^{-\alpha T}} \tag{2.3.11}$$

gegeben, die wie die Binomialverteilung auch eine diskrete Verteilung ist. Die Poisson-Verteilung ist vollständig durch *einen* Parameter αT bestimmt, dessen Bedeutung unten klarwerden wird.

Um die Poisson-Verteilung (2.3.11) herzuleiten, betrachten wir, wie sich $p_T(M)$ für $M \geq 1$ ändert als Funktion von T :

$$\begin{aligned} p_{T+dT}(M) &= \text{prob}(M - 1 \text{ Ereignisse in } [0, T] \text{ und } 1 \text{ Ereignis in } [T, T+dT]) \\ &\quad + \text{prob}(M \text{ Ereignisse in } [0, T] \text{ und } 0 \text{ Ereignisse in } [T, T+dT]) \\ &= p_T(M - 1) \cdot \alpha dT + p_T(M) \cdot (1 - \alpha dT) \end{aligned}$$

da die Intervalle $[0, T]$ und $[T, T + dT]$ statistisch unabhängig sind. Damit ergibt sich eine Differentialgleichung für $p_T(M)$:

$$\frac{d}{dT} p_T(M) = \frac{p_{T+dT}(M) - p_T(M)}{dT} = \alpha (p_T(M-1) - p_T(M))$$

Für gegebenes $p_T(M-1)$ und mit der Anfangsbedingung $p_0(M) = 0$ (für $M \geq 1$: nach Zeit $T = 0$ kann es noch keinen Zerfall gegeben haben) kann diese DGL gelöst werden:

$$p_T(M) = e^{-\alpha T} \alpha \int_0^T d\tilde{T} e^{\alpha \tilde{T}} p_{\tilde{T}}(M-1) \quad (2.3.12)$$

Damit ist die Berechnung von $p_T(M)$ rekursiv auf $p_T(M-1)$ zurückgeführt und wir benötigen noch ein Ergebnis für den Beginn der Rekursion $M = 0$. Für $M = 0$ gilt

$$\begin{aligned} p_{T+dT}(0) &= \text{prob}(0 \text{ Ereignisse in } [0, T] \text{ und } 0 \text{ Ereignisse in } [T, T+dT]) \\ &= p_T(0) \cdot (1 - \alpha dT) \\ \frac{d}{dT} p_T(0) &= \frac{p_{T+dT}(0) - p_T(0)}{dT} = -\alpha p_T(0) \end{aligned}$$

Dies ist genau das bekannte radioaktive Zerfallsgesetz für die noch vorhandene Substanz, die also noch $M = 0$ Zerfälle hatte! Mit der Anfangsbedingung $p_0(0) = 1$ (für $M = 0$: nach Zeit $T = 0$ kann es noch keinen Zerfall gegeben haben, also 0 Zerfälle mit Wahrscheinlichkeit 1) lautet die Lösung der letzten DGL

$$p_T(0) = e^{-\alpha T} \quad (2.3.13)$$

Hat man dieses Ergebnis für $M = 0$, folgt mit (2.3.12) rekursiv die Poisson-Verteilung (2.3.11) für alle M .

Wir wollen nun folgenden wichtigen Zusammenhang zwischen Poisson- und Binomialverteilung zeigen:

Die Poisson-Verteilung ist der Grenzwert der Binomialverteilung für **seltene** Ereignisse

Dazu zerlegen wir den Poisson-Prozess in $N = T/\Delta t$ kleine Zeitintervalle der Länge Δt . Wir interpretieren N als die Zahl der Versuche in einem Bernoulli-Experiment, die jeweils in statistisch unabhängigen kleinen Zeitintervallen Δt vorgenommen werden. Als Erfolg werten wir das Eintreten eines Ereignisses im Poisson-Prozess. Die Erfolgswahrscheinlichkeit bei jedem Versuch ist dann $p_A = \alpha \Delta t = \alpha T/N$. Die Zahl der Ereignisse M sollte dann Binomialverteilt sein mit $p_N(M)$ und diesen Parametern $N = T/\Delta t$ und $p_A = \alpha \Delta t$ in (2.3.5). Im Limes $\Delta t \rightarrow 0$ gilt nun $N \rightarrow \infty$ und $p_A \rightarrow 0$ und zwar so, dass

$$p_A N = \alpha T = \text{const.} \quad (2.3.14)$$

Per Konstruktion sollten wir im Limes $\Delta t \rightarrow 0$ wieder den kontinuierlichen Poisson-Prozess mit zugehöriger Poisson-Verteilung erhalten. Damit haben wir gezeigt, dass die Binomialverteilung (2.3.5) im Limes $N \rightarrow \infty$ und $p_A \rightarrow 0$ mit $p_A N = \text{const} = \alpha T$ in eine Poisson-Verteilung (2.3.11) mit dem Parameter $\alpha T = p_A N$ übergeht, siehe Abb. 2.3. Der Limes $N \rightarrow \infty$ und $p_A \rightarrow 0$ entspricht vielen seltenen Ereignissen, wobei die mittlere Zahl $p_A N$ an Ereignissen endlich bleibt.

Auch für die Poisson-Verteilung berechnen wir die **charakteristische Funktion**

$$\begin{aligned} \tilde{p}_T(k) &= \langle e^{-ikM} \rangle = \sum_{M=0}^{\infty} \frac{(\alpha T)^M}{M!} e^{-\alpha T} e^{-ikM} \\ &= e^{-\alpha T} \exp(\alpha T e^{-ik}) \end{aligned}$$

Damit erhält man für den Logarithmus der charakteristischen Funktion

$$\ln \tilde{p}_T(k) = \alpha T (e^{-ik} - 1) \quad (2.3.15)$$

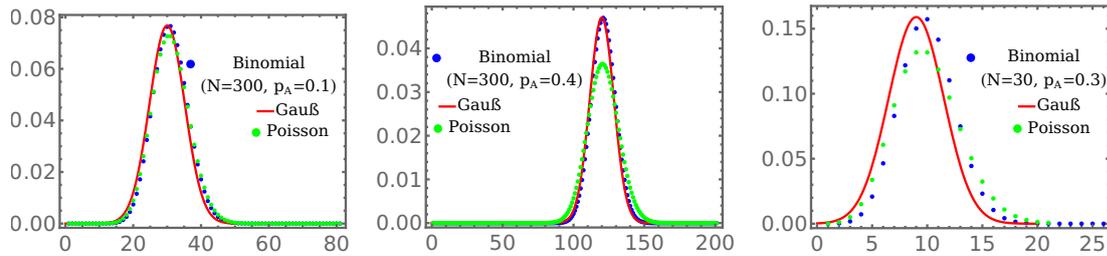


Abbildung 2.3: Plots der diskreten Binomialverteilung (blau) mit Parametern N und p_A , der entsprechenden kontinuierlichen Gaußverteilung (rot) mit gleichem Mittelwert $\lambda = Np_A$ und gleicher Varianz $\sigma^2 = Np_A(1 - p_A)$ und der entsprechenden diskreten Poisson-Verteilung mit gleichem Mittelwert $\alpha T = Np_A$ (grün). Links: Für $N = 300$ und $p_A = 0.1$ stimmen alle drei Verteilungen gut überein. Mitte: Für größeres $p_A = 0.4$ bei gleichem $N = 300$ weicht die Poisson-Verteilung ab, da p_A nicht mehr genügend klein ist. Rechts: Für kleineres $N = 30$ und größeres $p_A = 0.3$ gibt es Unterschiede zwischen allen drei Verteilungen.

und wir finden für die Kumulanten durch Ableiten

$$\langle M^n \rangle_c = \alpha T = \langle M \rangle \quad (2.3.16)$$

Alle Kumulanten der Poisson-Verteilung sind **gleich**.

Die Angabe des Mittelwertes $\langle M \rangle = \alpha T$ charakterisiert daher eine Poisson-Verteilung bereits vollständig.

Man kann den Grenzübergang von der Binomial- zur Poissonverteilung im Limes $p_A \rightarrow 0$ und $N \rightarrow \infty$ auch direkt an den charakteristischen Funktionen demonstrieren. Im Limes $p_A \rightarrow 0$ wird aus der charakteristischen Funktion (2.3.8) der Binomialverteilung $\ln \tilde{p}_N(k) \approx Np_A(e^{-ik} - 1)$, was genau die charakteristische Funktion (2.3.15) der Poissonverteilung ist, wenn $Np_A = \alpha T = \langle M \rangle$ festgehalten wird beim Grenzübergang. Den Grenzübergang von der Poisson- zur Gaußverteilung erhält man wieder durch Entwicklung der charakteristischen Funktion (2.3.15) in k bis zur zweiten Ordnung. Dies ist wieder gerechtfertigt, wenn die relative Abweichung auf Grund der n -ten Kumulante

$$\frac{\langle M^n \rangle_c^{1/n}}{\langle M \rangle} = \langle M \rangle^{1/n-1}$$

klein wird. Dies ist im Limes $\langle M \rangle \rightarrow \infty$ großer Mittelwerte der Fall.

Damit haben wir insgesamt gezeigt, dass im Limes $N \rightarrow \infty$ Gauß- und Binomialverteilung übereinstimmen (bei gleichen Mittelwerten $\lambda = Np_A$ und Varianz $\sigma^2 = Np_A(1 - p_A)$), und im zusätzlichen Limes $p_A \rightarrow 0$ bei festem Mittelwert beide Verteilungen auch mit der Poisson-Verteilung übereinstimmen sollten. Dies ist in Abb. 2.3 graphisch dargestellt. Im Limes großer Mittelwerte geht die Poisson-Verteilung auch wieder in eine Gauß-Verteilung über.

2.4 Mehrere Zufallsvariablen

Wir erweitern unsere Definitionen für Erwartungswerte, charakteristische Funktion, Momente und Kumulanten auf Verteilungen mehrerer Zufallsvariablen. Dort gibt es zusätzlich Definitionen von bedingten und unbedingten Wahrscheinlichkeiten. Als wichtige Anwendung betrachten wir die mehrdimensionale Gaußverteilung.

Nun betrachten wir Verteilungen einer beliebigen Zahl N von Zufallsvariablen. Die Ergebnisse liegen dann in einem N -dimensionalen Raum Ω . Ein Beispiel sind die 3 Komponenten einer zufälligen vektoriellen Geschwindigkeit $\vec{v} = (v_1, v_2, v_3)$ aus $\Omega = \mathbb{R}^3$.

Wir betrachten also nun einen Vektor $\vec{x} = (x_1, x_2, \dots, x_N)$ aus N **kontinuierlichen Zufallsvariablen** x_i . Der Ergebnisraum ist also $\Omega = \mathbb{R}^N$.

2.4.1 Gemeinsame, unbedingte, bedingte Wahrscheinlichkeitsdichte

Die **gemeinsame Wahrscheinlichkeitsdichte** $p(\vec{x})$ ist so definiert, dass

$$\begin{aligned} p(\vec{x})d^N\vec{x} &\equiv \text{prob}([x_1, x_1 + dx_1] \times \dots \times [x_N, x_N + dx_N]) \\ &= \text{Wahrsch., dass Ergebnis im Volumen } d^N\vec{x} = dx_1 \dots dx_N \text{ um } \vec{x} \end{aligned} \quad (2.4.1)$$

Dies ist analog zur Definition (2.2.2) für eine Zufallsvariable $N = 1$.

Auch hier gilt Positivität $p(\vec{x}) \geq 0$ und Normierung $\int_{\mathbb{R}^N} d^N\vec{x} p(\vec{x}) = 1$ analog zum Fall $N = 1$.

Bei mehreren Zufallsvariablen kann man die Frage stellen, ob diese unabhängig sind. Für den Fall zweier beliebige Zufallsereignisse haben wir statistische Unabhängigkeit bereits in (2.3.7) definiert. Genauso gilt hier x_1, \dots, x_N sind **statistisch unabhängig** genau dann, wenn

$$p(\vec{x})d^N\vec{x} = \text{prob}([x_1, x_1 + dx_1] \times \dots \times [x_N, x_N + dx_N]) = \prod_{i=1}^N \text{prob}([x_i, x_i + dx_i]) = \prod_{i=1}^N (p_i(x_i)dx_i)$$

also, wenn $p(\vec{x})$ in ein Produkt von Wahrscheinlichkeiten $p_i(x_i)$ zerfällt:

$$p(\vec{x}) = \prod_{i=1}^N p_i(x_i) \quad (2.4.2)$$

Weiter kann man bei mehreren Zufallsvariablen zwischen bedingten und unbedingten Wahrscheinlichkeiten für eine Teilmenge der Variablen unterscheiden. Wir betrachten o.B.d.A. die Teilmenge x_1, \dots, x_m von m Variablen. Dann ist die **unbedingte Wahrscheinlichkeitsdichte** $p(x_1, \dots, x_m)$ für diese Variablen durch die Wahrscheinlichkeit gegeben, Werte x_1, \dots, x_m zu finden *unabhängig* vom Wert der übrigen Variablen x_{m+1}, \dots, x_N . Die unbedingte Wahrscheinlichkeitsdichte erhält man daher aus der gemeinsamen Wahrscheinlichkeitsdichte $p(\vec{x})$ durch Aufsummation, d.h. Integration über alle möglichen Werte der nicht betrachteten Variablen x_{m+1}, \dots, x_N :

$$p(x_1, \dots, x_m) = \int dx_{m+1} \dots \int dx_N p(x_1, \dots, x_N) \quad (2.4.3)$$

Diese Wahrscheinlichkeitsdichte ist bezgl. der verbleibenden Variablen, d.h. bezgl. $\int dx_1 \dots \int dx_m$ normiert wegen der Normierung der gemeinsamen Wahrscheinlichkeitsdichte $p(\vec{x})$.

Ein **Beispiel** ist die unbedingte Wahrscheinlichkeitsdichte $p(v_1)$ für eine Komponente v_1 einer Geschwindigkeitsverteilung $p(v_1, v_2, v_3)$. Die Wahrscheinlichkeit v_1 in der ersten Komponente zu finden unabhängig davon, wie die anderen Komponenten aussehen, ist $p(v_1) = \int dv_2 \int dv_3 p(\vec{v})$.

Dagegen ist die **bedingte Wahrscheinlichkeitsdichte** $p(x_1, \dots, x_m | x_{m+1}, \dots, x_N)$ für die Variablen x_1, \dots, x_m durch die Wahrscheinlichkeit gegeben, Werte x_1, \dots, x_m zu finden bei *gegebenem* Werten x_{m+1}, \dots, x_N der übrigen Variablen. Analog zu Gl. (2.3.6) für bedingte Wahrscheinlichkeiten zweier Ereignisse gilt dann:

$$p(x_1, \dots, x_m | x_{m+1}, \dots, x_N) = \frac{p(x_1, \dots, x_N)}{p(x_{m+1}, \dots, x_N)} \quad (2.4.4)$$

Auch diese Verteilung ist normiert bezgl. $\int dx_1 \dots \int dx_m$ auf Grund der Definition der unbedingten Wahrscheinlichkeit $p(x_{m+1}, \dots, x_N)$ der übrigen Variablen (nach (2.4.3)), die im Nenner auftaucht.

Bedingte und unbedingte Wahrscheinlichkeiten stimmen genau dann überein, wenn die Variablen x_1, \dots, x_m und x_{m+1}, \dots, x_N **statistisch unabhängig** sind. Dann gilt

$$p(x_1, \dots, x_m | x_{m+1}, \dots, x_N) = p(x_1, \dots, x_m) \\ \iff p(x_1, \dots, x_m, x_{m+1}, \dots, x_N) = p(x_1, \dots, x_m)p(x_{m+1}, \dots, x_N)$$

d.h. die gemeinsame Wahrscheinlichkeitsverteilung faktorisiert in die entsprechenden unbedingten Wahrscheinlichkeitsverteilungen.

Ein **Beispiel** ist die Verteilung $p(v_1 | v_2, v_3)$ einer Geschwindigkeitskomponente v_1 bei gegebenen Werten v_2 und v_3 für die anderen Komponenten, die durch

$$p(v_1 | v_2, v_3) = \frac{p(\vec{v})}{\int dv_1 p(\vec{v})}$$

gegeben ist.

2.4.2 Erwartungswerte, charakteristische Funktion, Momente, Kumulanten

Erwartungswerte einer N -dimensionalen Funktion $F(\vec{x})$ der Zufallsvariablen sind analog zum Fall $N = 1$ (siehe (2.2.3)) definiert:

$$\langle F(\vec{x}) \rangle \equiv \int_{\mathbb{R}^N} d^N \vec{x} p(\vec{x}) F(\vec{x}) \tag{2.4.5}$$

Auch die **charakteristische Funktion** $\tilde{p}(\vec{k})$ ist über einen analogen Erwartungswert definiert (vgl. (2.2.7)):

$$\tilde{p}(\vec{k}) \equiv \langle e^{-i\vec{k} \cdot \vec{x}} \rangle = \int_{\mathbb{R}^N} d^N \vec{x} p(\vec{x}) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{x}} \tag{2.4.6}$$

Dies entspricht hier einer N -dimensionalen Fouriertransformation.

Auch **Momente** sind analog als Erwartungswerte von Potenzen der x_i definiert. Bei mehreren Zufallsvariablen kann man dann auch gemischte Momente $\langle x_1^{n_1} x_2^{n_2} \dots x_N^{n_N} \rangle$ definieren. Diese Momente können dann auch wieder durch Ableiten der charakteristischen Funktion nach entsprechenden Komponenten von \vec{k} bei $\vec{k} = 0$ generiert werden (vgl. (2.2.8b)):

$$\langle x_1^{n_1} x_2^{n_2} \dots x_N^{n_N} \rangle = \left(i^{n_1} \frac{\partial}{\partial k_1} \right)^{n_1} \dots \left(i^{n_N} \frac{\partial}{\partial k_N} \right)^{n_N} \Big|_{\vec{k}=0} \tilde{p}(\vec{k}) \tag{2.4.7}$$

Gemischte Momente wie $\langle x_1 x_2 \rangle$ enthalten Informationen über **Korrelationen** zwischen verschiedenen x_i . Es gilt: x_1, \dots, x_m und x_{m+1}, \dots, x_N sind **statistisch unabhängig** genau dann, wenn Korrelationen faktorisieren, d.h. wenn

$$\langle x_1^{n_1} x_2^{n_2} \dots x_N^{n_N} \rangle = \langle x_1^{n_1} \dots x_m^{n_m} \rangle \langle x_{m+1}^{n_{m+1}} \dots x_N^{n_N} \rangle$$

Entsprechend kann man nun auch gemischte **Kumulanten** durch Ableiten des *Logarithmus* $\ln \tilde{p}(\vec{k})$ der charakteristischen Funktion nach entsprechenden Komponenten von \vec{k} bei $\vec{k} = 0$ generieren (vgl. (2.2.10b)):

$$\langle x_1^{n_1} x_2^{n_2} \dots x_N^{n_N} \rangle_c = \left(i \frac{\partial}{\partial k_1} \right)^{n_1} \dots \left(i \frac{\partial}{\partial k_N} \right)^{n_N} \Big|_{\vec{k}=0} \ln \tilde{p}(\vec{k}) \tag{2.4.8}$$

Dies kann als definierende Relation einer beliebigen Kumulanten $\langle x_1^{n_1} x_2^{n_2} \dots x_N^{n_N} \rangle_c$ angesehen werden.

2.4.3 Mehrdimensionale Gaußverteilung*

Als wichtiges Beispiel einer Verteilung mehrerer Zufallsvariable betrachten wir die **N -dimensionale Gaußverteilung**

$$p(\vec{x}) = \frac{1}{\sqrt{(2\pi)^N \det \underline{\underline{C}}}} \exp \left(-\frac{1}{2} \sum_{n,m=1}^N (x_n - \lambda_n)(C^{-1})_{nm}(x_m - \lambda_m) \right) \quad (2.4.9)$$

mit einer $N \times N$ Matrix $\underline{\underline{C}}$, die symmetrisch, reell und positiv definit ist. Daraus folgt insbesondere auch die Invertierbarkeit von $\underline{\underline{C}}$ (und die Inverse ist auch wieder symmetrisch und reell und positiv definit). Ferner folgt nach dem Spektralsatz der linearen Algebra, dass die Matrix $\underline{\underline{C}}$ mit einer Orthogonalmatrix diagonalisierbar ist, d.h. es existiert eine orthogonale Matrix $\underline{\underline{Q}}$ (d.h. $\underline{\underline{Q}}^t \cdot \underline{\underline{Q}} = \underline{\underline{1}}$) mit

$$\underline{\underline{Q}} \cdot \underline{\underline{C}} \cdot \underline{\underline{Q}}^t = \underline{\underline{D}} \quad \text{mit Diagonalmatrix} \quad \underline{\underline{D}} = \begin{pmatrix} d_1 & & & 0 \\ & \ddots & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & d_N \end{pmatrix} \quad \text{mit } d_i > 0$$

Damit ist $\det \underline{\underline{C}} = \det \underline{\underline{D}} = \prod_{i=1}^N d_i$ in (2.4.9).

Die N Zufallsvariablen x_i in der Gaußverteilung (2.4.9) sind nicht statistisch unabhängig, da die Verteilung nicht faktorisiert. Eine Transformation von Zufallsvariablen \vec{x} auf neue Zufallsvariablen $\vec{y} = \underline{\underline{Q}} \cdot (\vec{x} - \vec{\lambda})$ bringt die quadratische Form im Exponenten der Gaußverteilung (2.4.9) aber auf Diagonalform, so dass die neuen Zufallsvariablen statistisch unabhängig sind. Dies erlaubt dann eine einfache Berechnung der charakteristischen Funktion, der Momente und Kumulanten. Wir ersetzen dazu $\vec{x} - \vec{\lambda} = \underline{\underline{Q}}^t \cdot \vec{y}$ und benutzen die mehrdimensionale Verallgemeinerung der Transformationsformel (2.2.5),

$$p_y(\vec{y}) = p(\vec{x}(\vec{y})) \left| \det \frac{\partial \vec{x}}{\partial \vec{y}} \right|.$$

In unserem Fall ist $\left| \det \frac{\partial \vec{x}}{\partial \vec{y}} \right| = |\det \underline{\underline{Q}}| = 1$. Außerdem benutzen wir $\underline{\underline{Q}} \cdot \underline{\underline{C}}^{-1} \cdot \underline{\underline{Q}}^t = \underline{\underline{D}}^{-1}$ und erhalten die transformierte Verteilung

$$p(\vec{y}) = \prod_{i=1}^N \left(\frac{1}{\sqrt{(2\pi)d_i}} \right) \exp \left(-\frac{1}{2} \frac{y_i^2}{d_i} \right). \quad (2.4.10)$$

Die neuen Zufallsvariablen y_1, \dots, y_N sind nun in der Tat statistisch unabhängig, da die Verteilung (2.4.10) faktorisiert in N unabhängige normierte Gaußverteilungen. Dies beweist auch nachträglich die korrekte Normierung der ursprünglichen Verteilung (2.4.9).

Nun wollen wir mit Hilfe der transformierten Verteilung die **charakteristische Funktion** einer

mehrdimensionalen Gaußverteilung (2.4.9) berechnen:

$$\begin{aligned}
 \tilde{p}(\vec{k}) &= \langle e^{-i\vec{k}\cdot\vec{x}} \rangle = \left\langle \exp\left(-i\vec{k}\cdot(\underline{Q}^t\vec{y} + \vec{\lambda})\right) \right\rangle \\
 &= \exp\left(-i\vec{k}\cdot\vec{\lambda}\right) \left\langle \exp\left(-i(\underline{Q}\cdot\vec{k})\cdot\vec{y}\right) \right\rangle \\
 &\stackrel{(2.3.2)}{=} \exp\left(-i\vec{k}\cdot\vec{\lambda}\right) \prod_{i=1}^N \exp\left(-\frac{1}{2}(\underline{Q}\cdot\vec{k})_i^2 d_i\right) \\
 &= \exp\left(-i\vec{k}\cdot\vec{\lambda}\right) \exp\left(-\frac{1}{2}(\underline{Q}\cdot\vec{k})^t \cdot \underline{D} \cdot (\underline{Q}\cdot\vec{k})\right) \\
 &\stackrel{\underline{Q}^t \cdot \underline{D} \cdot \underline{Q} = \underline{C}}{=} \exp\left(-i\vec{k}\cdot\vec{\lambda}\right) \exp\left(-\frac{1}{2}\vec{k}^t \cdot \underline{C} \cdot \vec{k}\right)
 \end{aligned}$$

Damit ist der Logarithmus der charakteristischen Funktion eine quadratische Form

$$\ln \tilde{p}(k) = -i\vec{k}\cdot\vec{\lambda} - \frac{1}{2}\vec{k}^t \cdot \underline{C} \cdot \vec{k} \tag{2.4.11}$$

was unser Ergebnis (2.3.3) für $N = 1$ in natürlicher Weise verallgemeinert. Es folgt auch wieder für die mehrdimensionale Gaußverteilung:

Alle Kumulanten $n_1 + \dots + n_N > 2$ einer mehrdimensionalen Gaußverteilung verschwinden.

Auch die mehrdimensionale Gaußverteilung ist damit durch Angabe der ersten beiden Kumulanten vollständig bestimmt:

$$\begin{aligned}
 \langle x_i \rangle_c &= \langle x_i \rangle = \lambda_i \\
 \langle x_i x_j \rangle_c &= \langle x_i x_j \rangle - \langle x_i \rangle \langle x_j \rangle = C_{ij}
 \end{aligned}$$

2.5 Zentraler Grenzwertsatz

Wir beweisen den zentralen Grenzwertsatz und diskutieren eine Anwendung in der statistischen Physik: die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung eines Brownschen Teilchens.

Empirisch hat man bereits sehr früh (Statistik der Körpermaße französischer Soldaten im 18. Jahrhundert) festgestellt, dass sehr viele statistische Größen Gaußverteilt sind. Der Grund dafür ist der zentrale Grenzwertsatz. Die Bezeichnung "zentraler Grenzwertsatz" geht auf Polya zurück [2] und soll die zentrale Bedeutung als wichtigster Grenzwertsatz der mathematischen Statistik hervorheben.

Die Voraussetzungen sind folgende:

- Wir haben N **identisch verteilte, unabhängige** Zufallsvariablen x_i
- die Verteilung $p(x_i)$ ist **beliebig**; es müssen lediglich die ersten beiden Momente existieren: $\langle x_i \rangle = \lambda$ und $\langle x_i^2 \rangle_c = \sigma^2$.

(Ein Beispiel, das die zweite Voraussetzung verletzt, sind Verteilungen mit "fat tails", z.B. $p(x) = N(1+x)^{-\alpha}$ auf $[0, \infty[$ wegen $\langle x^2 \rangle = \int_0^\infty x^2 N(1+x)^{-\alpha} = \infty$ für $\alpha \leq 3$.)

Der **zentrale Grenzwertsatz** macht dann eine Aussage über die Summe $X \equiv \sum_{i=1}^N x_i$ als neue Zufallsvariable:

$$\text{Im Limes } N \rightarrow \infty \text{ ist } X \text{ **Gaußverteilt** mit } \langle X \rangle = N\langle x_i \rangle \text{ und } \langle X^2 \rangle_c = N\langle x_i^2 \rangle_c \tag{2.5.1}$$

Jede statistische Größe, die sich also eine Summe von unabhängigen, identisch verteilten Einflüssen ergibt, ist damit Gaußverteilt. Dies ist auch der Grund, warum in der Fehlerrechnung oft ein Gaußverteilter Gesamtfehler angenommen werden darf.

Beweis:

Die Wahrscheinlichkeitsdichte für X lässt sich als Mittelwert einer δ -Funktion schreiben:

$$p_X(X) = \int d^N \vec{x} p(\vec{x}) \delta(X - \sum_{i=1}^N x_i)$$

siehe Gl. (2.2.4). Damit ergibt sich für die charakteristische Funktion

$$\begin{aligned} \tilde{p}_X(k) &= \langle e^{-ikX} \rangle_X = \int d^N \vec{x} p(\vec{x}) e^{-ik \sum_{i=1}^N x_i} \\ &\stackrel{\text{stat. unabh., id. vert.}}{=} \prod_{i=1}^N \left(\int dx_i p(x_i) e^{-ikx_i} \right) = \prod_{i=1}^N \langle e^{-ikx_i} \rangle = (\tilde{p}(k))^N \end{aligned}$$

also gilt

$$\boxed{\ln \tilde{p}_X(k) = N \ln \tilde{p}(k)} \quad (2.5.2)$$

Damit ist die charakteristische Funktion der Verteilung $p_X(X)$ von X auf die charakteristische Funktion der Verteilungen $p(x_i)$ der x_i zurückgeführt. Es folgt, dass die Kumulanten durch

$$\langle X^n \rangle_c = N \langle x_i \rangle_c \quad (2.5.3)$$

gegeben sind, d.h. *alle* Kumulanten der Verteilung $p_X(X)$ von X sind *linear* in N . Insbesondere gilt für **Mittelwert** und **Varianz**

$$\boxed{\begin{aligned} \lambda_X &= \langle X \rangle = N \langle x_i \rangle = N\lambda \\ \sigma_X^2 &= \langle X^2 \rangle_c = N \langle x_i^2 \rangle_c = N\sigma^2 \end{aligned}} \quad (2.5.4)$$

Die relative Abweichung auf Grund der n -ten Kumulante ist damit

$$\frac{\langle X^n \rangle_c^{1/n}}{\langle X \rangle} \propto N^{1/n-1} \xrightarrow{N \rightarrow \infty, n \geq 2} 0$$

D.h. höhere Kumulanten werden immer unwichtiger relativ zum Mittelwert. Dies ist letztendlich der Grund, dass diese Kumulanten im Limes großer N vernachlässigt werden können und nur noch die ersten zwei Kumulanten verbleiben. Eine Verteilung, in der nur die ersten beiden Kumulanten ungleich Null sind, ist aber gerade eine Gaußverteilung, siehe (2.3.4).

Um dies noch klarer zu sehen, führen wir eine neue Zufallsvariable

$$\boxed{y \equiv \frac{X - \lambda_X}{\sigma_X} = \frac{X - N\lambda}{\sqrt{N}\sigma}} \quad (2.5.5)$$

ein mit

$$\begin{aligned} \langle y \rangle &= 0 \\ \langle y^2 \rangle_c &= \frac{\langle X^2 \rangle_c}{\sigma_X^2} = 1 \\ \langle y^n \rangle_c &= \frac{\langle X^n \rangle_c}{\sigma_X^n} \stackrel{(2.5.3)}{=} \frac{\langle x_i^n \rangle_c}{\sigma^n} N^{1-n/2} \xrightarrow{N \rightarrow \infty, n > 2} 0 \end{aligned}$$

Die neue Zufallsvariable y hat also nur Kumulanten $n \leq 2$, alle anderen Kumulanten verschwinden im Limes $N \rightarrow \infty$. Daher ist y nach (2.3.4) Gaußverteilt im Limes $N \rightarrow \infty$, und zwar

$$p_y(y) \stackrel{N \rightarrow \infty}{\equiv} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-y^2/2}$$

Damit gilt nach Rücktransformation auf die Zufallsvariable X mit $p_X(X) = p_y(y(X))|dy/dX|$ und (2.5.5):

$$p_X(X) \stackrel{N \rightarrow \infty}{\equiv} \frac{1}{\sqrt{2\pi N\sigma^2}} \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{X - N\lambda}{\sqrt{N}\sigma}\right)^2\right) \tag{2.5.6}$$

Wir betrachten nun zwei **Anwendungen** des zentralen Grenzwertsatzes.

1) Zuerst betrachten wir noch einmal die **Binomialverteilung** im Limes $N \rightarrow \infty$. Wir definieren N identisch verteilte Zufallsvariablen x_i durch

$$x_i \equiv \begin{cases} 1 & \text{mit Wahrsch. } p_A \text{ "Erfolg"} \\ 0 & \text{mit Wahrsch. } p_B = 1 - p_A \text{ "Misserfolg"} \end{cases}$$

d.h. wir haben eine *bimodale* Wahrscheinlichkeitsverteilung $p(x_i) = p_A\delta(x_i - 1) + (1 - p_A)\delta(x_i)$.

Dann ist die Summe

$$N_A = \sum_{i=1}^N x_i = \text{Zahl der Erfolge bei } N \text{ Versuchen}$$

also gerade die Zufallsvariable, die in der Binomialverteilung betrachtet wird. Im Limes $N \rightarrow \infty$ gilt aber nach dem zentralen Grenzwertsatz (2.5.1), dass die Summe $N_A = \sum_{i=1}^N x_i$ *Gaußverteilt* ist mit

$$\begin{aligned} \langle N_A \rangle &= N \langle x_i \rangle = N p_A \\ \langle N_A^2 \rangle_c &= N \langle x_i^2 \rangle_c = N(p_A - p_A^2) = N p_A p_B \end{aligned}$$

Dies hatten wir schon oben gezeigt, siehe (2.3.10).

2) Wir wollen den zentralen Grenzwertsatz nutzen, um für den Spezialfall eines großen Brownschen Teilchens in einem Bad aus kleinen, identischen Teilchen (z.B. Wassermolekülen) die **Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung** zu zeigen.

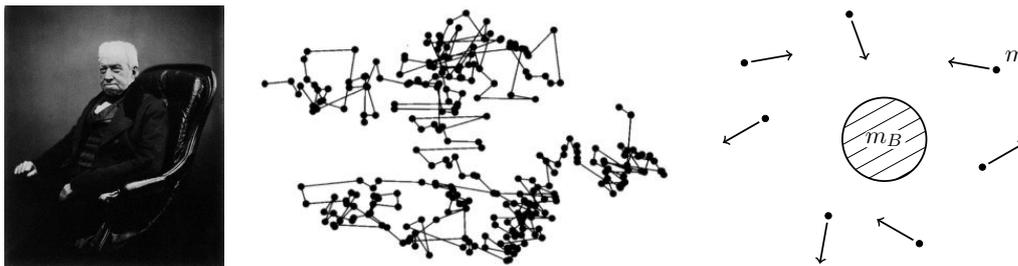


Abbildung 2.4: Links: Robert Brown (1773-1869), Botaniker (Quelle: Wikipedia). Mitte: Brownsche Bewegung eines Teilchens in zwei Raumdimensionen. Rechts: Schema eines großen Brownschen Teilchens (Masse m_B) in einem Bad von kleinen Teilchen (Masse m) (Bild: Marco Doemeland).

Die Situation ist wie in Abb. 2.4 rechts gezeigt: Ein großes Brownsches Teilchen der Masse m_B bewegt sich in einem Bad von kleinen Teilchen der Masse $m \ll m_B$. Die Teilchen sollen dabei über

elastische Stöße wechselwirken wie in einem idealen Gas. Experimentell wurde genau das von dem Botaniker Robert Brown im Jahr 1827 beobachtet an der Bewegung von Blütenpollen unter dem Mikroskop [3], der den Teilchen damals fälschlicherweise eine gewisse eigene ‐Lebendigkeit‐ oder ‐Aktivität‐ zuschrieb. Diese sogenannte **Brownsche Bewegung** kleiner in einem Fluid suspendierter Teilchen wurde 1905 von Einstein erklärt durch die Stöße mit den (unsichtbaren) Fluid-Teilchen [4].

In einem elastischen Stoß zwischen dem schweren Teilchen und einem leichten Teilchen gilt für den Impuls des leichten Teilchens $\vec{p}_{\text{nachher}} \approx -\vec{p}_{\text{vorher}}$ und für das schwere Teilchen $\vec{p}_{\text{B, nachher}} \approx \vec{p}_{\text{B, vorher}} + \Delta\vec{p}$ mit dem Impulsübertrag $\Delta\vec{p} = -\vec{p}_{\text{nachher}} + \vec{p}_{\text{vorher}} = 2\vec{p}_{\text{vorher}}$ vom kleinen auf das große Teilchen. Das große Teilchen bewegt sich frei zwischen den Stößen und unterliegt nur der Reibungskraft mit einem Reibungskoeffizienten γ , d.h. $\dot{\vec{p}}_B = -(\gamma/m_B)\vec{p}_B$ nach Newton und damit $\vec{p}_B(t) = \vec{p}_B(0)e^{-(\gamma/m_B)t}$. Das Brownsche Teilchen ‐vergisst‐ also die bei Stößen übertragenen Impulse über eine Zeit $\tau = m_B/\gamma$.

Während der Zeit τ finden N_τ Stöße statt mit zufälligen, identische verteilten Impulsüberträgen $\Delta\vec{p}_i$. Der akkumulierte Impuls $\vec{p}_B = \sum_{i=1}^{N_\tau} \Delta\vec{p}_i$ des Brownschen Teilchens ist dann nach dem zentralen Grenzwertsatz eine *Gau verteilte* Zufallsvariable! Wegen $\vec{p}_B = m_B\vec{v}_B$ folgt, dass auch die Geschwindigkeit des Brownschen Teilchens eine Gau verteilte Zufallsvariable sein sollte, d.h.

$$p(\vec{v}_B) = \sqrt{(\alpha/\pi)^3} \exp(-\alpha v_B^2). \quad (2.5.7)$$

Dies ist im wesentlichen bereits die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung, allerdings ist der Faktor α noch unbekannt (wir werden sehen, dass $\alpha = m_B/2k_B T$).

2.6 Literaturverzeichnis Kapitel 2

- [1] M. Kardar. *Statistical Physics of Particles*. Cambridge University Press, 2007.
- [2] G. Polya.  ber den zentralen Grenzwertsatz der Wahrscheinlichkeitsrechnung und das Momentenproblem. *Mathematische Zeitschrift* **8** (1920), 171–178.
- [3] R. Brown. *A brief account of microscopical observations made in the months of June, July and August 1827, on the particles contained in the pollen of plants; and on the general existence of active molecules in organic and inorganic bodies*. *Philosophical Magazine Series 2* **4** (1828), 161–173.
- [4] A. Einstein.  ber die von der molekular-kinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. *Annalen der Physik* **322** (1905), 549–560.

2.7 Übungen Kapitel 2

1. Kombinatorik:

- a) Wieviele Möglichkeiten gibt es, N ununterscheidbare Kugeln auf 2 Behälter zu verteilen?
- b) Wieviele Möglichkeiten gibt es, N unterscheidbare Kugeln auf 2 Behälter zu verteilen?
- c) Wieviele Möglichkeiten gibt es, N unterscheidbare Kugeln auf 2 Behälter zu verteilen, so dass N_1 Kugeln in Behälter 1 landen?
- d) Wieviele Möglichkeiten gibt es, N unterscheidbare Kugeln auf M Behälter zu verteilen, so dass jeweils N_i Kugeln in Behälter i ($i = 1 \dots M$) landen ($N = \sum_i N_i$)?
- e) Wieviele Möglichkeiten gibt es, N unterscheidbare Kugeln auf M Behälter zu verteilen, wenn in jedem Behälter höchstens eine Kugel Platz hat?

2. Stirling-Formel:

- a) Sattelpunktsnäherung:

Wir möchten eine für kleine y gültige Näherung der Funktion $f(y) = (1+y)^N$ finden, wobei N groß sein soll. Bestimmen Sie die Taylorentwicklung von $f(y)$ bis zur zweiten Ordnung in y . Ist dies eine gute Näherungsformel?

Entwickeln Sie jetzt statt $f(y)$ die Funktion $\ln f(y)$ für kleine y wieder bis einschließlich $\mathcal{O}(y^2)$. Stellen Sie mit diesem Ergebnis das ursprüngliche f dar. Was lässt sich über die Gültigkeit dieser Näherung sagen?

- b) Beweisen Sie die Stirling-Formel

$$n! \approx \sqrt{2\pi n} n^n e^{-n} \quad \text{für } n \gg 1$$

Hinweis: Benutzen Sie zur Darstellung der Fakultät die Integralformel $n! = \int_0^\infty x^n e^{-x} dx$. Nähern Sie den Integranden $f(x) = x^n e^{-x}$ mit dem in Teil a) verwendeten Methode und finden Sie so eine für große n gute Näherung für das Integral und damit für $n!$.

3. Gaußverteilung:

- a) Gegeben sei folgende Verteilung mit Mittelwert λ und Varianz σ^2 :

$$p(x) = \frac{1}{N} \exp\left(-\frac{(x-\lambda)^2}{2\sigma^2}\right).$$

Bestimmen Sie N so, dass das Integral über diese Verteilung auf 1 normiert ist.

- b) Die charakteristische oder generierende Funktion einer Verteilung $p(x)$ von einer Zufallsvariablen x ist definiert als:

$$\tilde{p}(k) = \langle \exp(-ikx) \rangle = \int dx \exp(-ikx) p(x)$$

Berechnen Sie die generierende Funktion der Verteilung aus Teil a). Wie hängen die Momente der Verteilung mit der generierenden Funktion zusammen?

- c) Die Kumulanten $\langle x^n \rangle_c$ einer Verteilung sind durch den Logarithmus der charakteristischen Funktion gegeben:

$$\ln \tilde{p}(k) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-ik)^n}{n!} \langle x^n \rangle_c$$

Berechnen Sie die Kumulanten der Verteilung aus Teil a). Bestimmen Sie allgemein die ersten drei

Kumulanten in Abhängigkeit von den Momenten einer Verteilung.

4. Bernoulli - Gauß - Poisson:

Die Bernoulli- oder auch Binomialverteilung ist für $n \in \mathbb{N}$ und $p \in [0, 1]$ durch

$$p_{n,p}(k) = \binom{n}{k} p^k (1-p)^{n-k}$$

gegeben. Vergewissern Sie sich, dass sie normiert ist.

a) Zeigen Sie, dass sich im Limes $n \gg 1$ aus der Binomialverteilung die Gaußverteilung ergibt, wenn Sie die Binomialverteilung in der Nähe ihres Mittelwerts $\langle k \rangle = np$ betrachten. Nähern Sie dazu $\ln p_{n,p}(k)$ mit der Stirling-Formel, d.h. $\ln n! = n \ln n - n$ für $n \gg 1$. Entwickeln Sie dann um den Mittelwert $\langle k \rangle = np$, indem Sie $k = np + \varepsilon$ setzen und in ε bis zur ersten nicht verschwindenden Ordnung entwickeln. Dabei nehmen wir $\varepsilon \ll np$ an; warum ist dies gerechtfertigt?

Die Poisson-Verteilung ist für $\lambda > 0$ durch

$$p_\lambda(k) = \frac{\lambda^k}{k!} e^{-\lambda}$$

gegeben. Vergewissern Sie sich, dass sie normiert ist.

b) Bestimmen Sie Erwartungswert und Varianz von k bezüglich der Poisson-Verteilung $p_\lambda(k)$.

c) Zeigen Sie, dass die Binomialverteilung im Limes $n \gg 1$ und $p \approx 0$ so, dass $np = \lambda = \text{const}$, in die Poisson-Verteilung übergeht. Nähern Sie dazu wieder $\ln p_{n,p}(k)$ mit der Stirling-Formel, setzen Sie $n = \lambda/p$ und entwickeln in p in führender Ordnung.

d) Zeigen Sie, dass die Poisson-Verteilung im Limes $\lambda \gg 1$ in eine Gaußverteilung übergeht. Entwickeln Sie dazu wieder um den Mittelwert aus b) ähnlich wie in Teil a) mit einem Ansatz $k = \langle k \rangle + \varepsilon$. Warum ist dies nur im Limes $\lambda \gg 1$ gerechtfertigt?

5. Random Walk:

Eines der einfachsten Beispiele für einen stochastischen Prozess ist der *Random Walk*. Ausgangspunkt hierbei ist ein oft als "Random-Walker" ("Irrläufer") bezeichnetes Objekt (Brownsches Teilchen, Polymer, Ameise, Betrunkener, ...), das in einer diskret oder kontinuierlich ablaufenden Zeit zufällige Schritte unternimmt. Die Verteilung dieser Schritte soll zu jedem Zeitpunkt gleich sein.

Gegenstand dieser Aufgabe ist ein symmetrischer Random-Walk in einer Dimension und diskreter Zeit sein, d.h. zu jedem Zeitpunkt erfolgt mit einer Wahrscheinlichkeit von je 1/2 ein Schritt nach links oder rechts. Die Position nach n Schritten sei mit $R(n)$ bezeichnet (startend von $R(n=0) = 0$).

a) Zeigen Sie, dass $\langle R(n) \rangle = 0$ sowie $\langle R^2(n) \rangle = n$ gilt.

b) Bestimmen Sie die Verteilung von $R(n)$, also $p_n(m) \equiv \text{prob}(R(n) = m)$, durch "Abzählen" der Möglichkeiten auf $R(n) = m$ ($|m| \leq n$) zu kommen.

c) Bestimmen Sie die Verteilung $p_n(m)$ von $R(n)$, indem Sie ausnutzen, dass $R(n)$ die Summe unabhängiger, identisch verteilter Zufallsgrößen $r_i = \pm 1$, also der einzelnen Schritte ist. Zeigen Sie, dass für die charakteristische Funktion $\tilde{p}_n(k)$ dann $\tilde{p}_n(k) = (\tilde{p}_1(k))^n$ gilt. Schließen Sie dann durch Vergleich mit $\tilde{p}_n(k) = \langle e^{-ikm} \rangle = \sum_m p_n(m) e^{-ikm}$ auf die $p_n(m)$.

6. Ideale Kette: Eine Anwendung des zentralen Grenzwertsatzes

Das einfachste, aber dennoch brauchbare Modell eines Polymeres ist die ideale Kette. Das Polymer wird als Kette von N rigidem Monomeren der Länge b dargestellt. Die Monomere können dabei jede Orientierung im dreidimensionalen Raum annehmen und sind aneinander gereiht, aber

es wird angenommen, dass die Monomere nicht untereinander wechselwirken. Die maximale Länge des Polymers ist $L = Nb$. Wir nehmen an, dass alle Konfigurationen gleich wahrscheinlich sind. Die Orientierung jedes Monomers wird durch einen Vektor $\vec{b}_n \in \mathbb{R}^3$ ($n = 1, 2, 3, \dots, N$) mit $|\vec{b}_n| = b$ beschrieben. Die Orientierung dieser Vektoren ist voneinander unabhängig (keine Wechselwirkung). Für die Verteilung eines Vektors \vec{b}_n der Kette gilt:

$$p(\vec{b}_n) = \frac{1}{4\pi b^2} \delta(|\vec{b}_n| - b)$$

Zur Charakterisierung der Größe eines Polymeres wird der End-zu-End-Vektor \vec{R} betrachtet:

$$\vec{R} = \sum_{n=1}^N \vec{b}_n$$

- a) Berechnen Sie die Erwartungswerte $\langle \vec{b}_n \rangle$, $\langle \vec{b}_n^2 \rangle$, $\langle \vec{R} \rangle$ und $\langle \vec{R}^2 \rangle$.
- b) Verwenden Sie $\langle \vec{R}^2 \rangle$, um die charakteristische Größe der Kette zu bestimmen.
- c) Geben Sie die normierte Verteilung für den End-zu-End-Vektor \vec{R} an! Dabei sollen Sie annehmen, dass N so groß ist, dass Sie den zentralen Grenzwertsatz anwenden können.
- d) Was erwarten Sie (qualitative Aussage) für $\langle \vec{R}^2 \rangle$, wenn sich die Monomere nicht mehr überschneiden dürfen?

3 Boltzmanns Zugang zur statistischen Physik

Literatur zu diesem Teil: Nattermann [1], Lebowitz (und andere) in [2], O. Penrose [3, 4]. Boltzmanns Original-Arbeiten sind z.B. in seinen Vorlesungen zur Gastheorie [5, 6] zusammengefasst.

Wir entwickeln in diesem Kapitel den Boltzmannschen Zugang zur statistischen Physik von *klassischen* Vielteilchensystemen. Wir starten mit Resultaten der klassischen Mechanik, die auch für makroskopische Systeme aus 10^{23} Teilchen gilt, allerdings einigen unserer Erfahrung mit makroskopischen Systemen widersprechende Resultate liefert. Diese werden durch die Unterscheidung zwischen Mikro- und Makrozuständen in der statistischen Physik aufgelöst. Dieses Konzept führt zu einer intuitiv natürlichen Definition des thermischen Gleichgewichts und auch der Entropie.

3.1 Klassische Mechanik

Wir starten mit einigen wichtigen Begriffen der klassischen Mechanik, insbesondere Phasenraum, Hamilton-Funktion, Bewegungsgleichungen, Poisson-Klammern und Erhaltungsgrößen.

Für jedes klassische System, auch wenn es makroskopische Ausmaße hat und aus 10^{23} Teilchen besteht, gelten die Regeln der klassischen Hamiltonschen Mechanik.

3.1.1 Phasenraum

Wir betrachten ein klassisches System mit f **Freiheitsgraden** (generalisierten Koordinaten) q_i , z.B. ist $f = 3N$ für N Teilchen im \mathbb{R}^3 . Dazu gibt es f generalisierte Geschwindigkeiten \dot{q}_i (im Lagrange-Formalismus) oder f generalisierte Impulse p_i (im Hamilton-Formalismus).

Diese insgesamt $2f$ Freiheitsgrade spannen den **Phasenraum (Γ -Raum)** Γ der Dimension $2f$ auf. Ein Punkt \vec{X} im Phasenraum schreibt sich also komponentenweise als

$$\vec{X} = (\underbrace{q_1, \dots, q_f}_{\vec{q}}, \underbrace{p_1, \dots, p_f}_{\vec{p}}) \in \Gamma$$

3.1.2 Hamilton-Funktion

Die Dynamik des Systems wird durch die **Hamilton-Funktion** $H(\vec{q}, \vec{p}, t)$ bestimmt gemäß dem Prinzip der stationären Wirkung. Variation der Wirkung führt auf die **Hamiltonschen Bewegungsgleichungen**

$$\boxed{\begin{matrix} \dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \\ \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \end{matrix}} \quad (3.1.1) \quad \text{oder} \quad \boxed{\dot{\vec{X}} = \underline{J} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{X}} H} \quad (3.1.2a)$$

mit der **symplektischen Matrix**

$$\underline{J} = \begin{pmatrix} 0 & \underline{1}_{f \times f} \\ -\underline{1}_{f \times f} & 0 \end{pmatrix} \quad (3.1.2b)$$

Normalerweise ist die Hamilton-Funktion $H(\vec{q}, \vec{p}, t)$ die Energie-Funktion des Systems. Ausnahmen sind z.B. Systeme mit Reibungskräften.

3.1.3 Erhaltungsgrößen

Wir betrachten eine Funktion $f(\vec{q}, \vec{p}, t)$ entlang einer Lösung $\vec{X}(t)$ der Bewegungsgleichung (3.1.2a):

$$\frac{d}{dt} f(\vec{X}(t), t) = \sum_{i=1}^f \left(\frac{\partial f}{\partial q_i} \underbrace{\dot{q}_i}_{\frac{\partial H}{\partial p_i}} + \frac{\partial f}{\partial p_i} \underbrace{\dot{p}_i}_{-\frac{\partial H}{\partial q_i}} \right) + \frac{\partial f}{\partial t} = \{f, H\} + \frac{\partial f}{\partial t} \quad (3.1.3)$$

mit der **Poisson-Klammer** zweier Funktionen über dem Phasenraum Γ

$$\{f, g\} \equiv \sum_{i=1}^f \left(\frac{\partial f}{\partial q_i} \frac{\partial g}{\partial p_i} - \frac{\partial f}{\partial p_i} \frac{\partial g}{\partial q_i} \right) \quad (3.1.4)$$

Für eine nicht explizit zeitabhängige Funktion $f = f(\vec{X})$ (d.h. $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$) gilt also nach (3.1.3)

$$\boxed{f \text{ Erhaltungsgröße} \iff \{f, H\} = 0} \quad (3.1.5)$$

Es folgt sofort, dass in einem *autonomen* System (d.h. $\frac{\partial H}{\partial t} = 0$) die Hamiltonfunktion $H = H(\vec{q}, \vec{p})$ selbst eine Erhaltungsgröße ist (weil $\{H, H\} = 0$).

Nach dem **Noether-Theorem** ist jede **Erhaltungsgröße** mit einer **Symmetrie** der Hamiltonfunktion $H(\vec{X})$ verknüpft:

- Die Energie $E = H(\vec{X})$ mit der Translationsinvarianz in der Zeit, $\frac{\partial H}{\partial t} = 0$.
- Der Impuls \vec{p} mit der Translationsinvarianz im Raum unter $\vec{q} \rightarrow \vec{q} + \vec{\alpha}$.
- Der Drehimpuls \vec{L} mit der Rotationsinvarianz unter $\vec{q} \rightarrow \underline{Q} \cdot \vec{q}$ mit einer Drehmatrix \underline{Q} .

In der statistischen Physik gehen wir aus von einem abgeschlossenem, autonomen (keine Reibung) System aus N Teilchen, wobei N sehr groß sein kann. Die Teilchen haben Positionen \vec{q}_i ($i = 1, \dots, N$) und Impulse \vec{p}_i ($f = 3N$). Die Hamiltonfunktion oder Energiefunktion des Systems enthält 1) kinetische Energie und 2) Paar-Wechselwirkungen, z.B. Coulombwechselwirkungen oder Gravitation, mit einem 2-Teilchen Potential $V(\vec{q}_i, \vec{q}_j)$. Es können auch 3) externe konservative Kräfte mit 1-Teilchen Potentialen $V_{\text{ext}}(\vec{q}_i)$ einbezogen werden, obwohl das System dann im strengen Sinne nicht mehr abgeschlossen ist:

$$\boxed{H = H(\vec{q}, \vec{p}) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m_i} + \sum_{i \neq j} V(\vec{q}_i, \vec{q}_j) + \sum_i V_{\text{ext}}(\vec{q}_i)} \quad (3.1.6)$$

Zu dieser Energiefunktion existieren im Prinzip $2f = 6N$ Bewegungsintegrale oder Erhaltungsgrößen (die Integrationskonstanten beim Lösen der Bewegungsgleichungen), diese sind aber nur

für spezielle **integrable** Systeme bekannt. Normalerweise kennt man nur wenige Erhaltungsgrößen: **Gesamtenergie** $E = H$, **Gesamtimpuls** $\vec{P} = \sum_i \vec{p}_i$ und **Gesamtdrehimpuls** \vec{L} . Daneben ist die **Teilchenzahl** N und das **Systemvolumen** V (über Randbedingungen) vorgegeben. Bei externen Kräften sind auch der Gesamtimpuls \vec{P} und der Gesamtdrehimpuls \vec{L} oft nicht mehr erhalten (wenn externe Kräfte zu einer Bewegung des Systembehälters führen). Es bleiben dann im Normalfall nur die Erhaltungsgröße E und die Parameter N und V . Eine wichtige Folgerung ist

Das N -Teilchensystem bewegt sich im Γ -Raum auf der Energiehyperfläche $H(\vec{X}) = E = \text{const.}$

In den folgenden Abschnitten werden wir zunächst einige strenge Resultate der klassischen Mechanik diskutieren, die unserer Intuition für makroskopische Systeme zu widersprechen scheinen. Dies sind

- 1) Die prinzipielle Reversibilität der Bewegung unter Zeitumkehr.
- 2) Das Poincarésche Wiederkehrtheorem (eine Folge der Phasenraum-Volumenerhaltung)

Danach werden wir den Ideen Boltzmanns folgen, die zu einer Auflösung dieser Widersprüche in der statistischen Physik führen. Ein wesentlicher Aspekt dieser Auflösung ist unser begrenztes Wissen über die mikroskopischen Details eines mechanischen Systems aus $N \sim 10^{23}$ Teilchen.

3.2 Reversibilität

Wir zeigen die mikroskopische Reversibilität jeder Bewegung in der Hamilton-Dynamik aus der Zeitumkehrinvarianz. Die mikroskopische Reversibilität führt zu scheinbaren Widersprüchen mit makroskopisch irreversibel verlaufenden Prozessen.

Wir betrachten wieder das autonome N -Teilchensystem mit einer Hamilton-Funktion der Form (3.1.6). Wir machen uns folgende **Reversibilität** der klassischen Bewegung klar:

$$\begin{aligned} \text{Wenn } \vec{X}(t) = (\vec{q}(t), \vec{p}(t)) \text{ eine Lösung der Bewegungsgleichungen ist,} \\ \text{dann ist auch die } \mathbf{zeitumgekehrte Trajektorie} \\ \vec{X}_r(t) = (\vec{q}(-t), -\vec{p}(-t)) \text{ eine Lösung der Bewegungsgleichungen.} \end{aligned} \quad (3.2.1)$$

Beweis:

Die kinetische Energie und damit H selbst besitzt die Symmetrie $H(\vec{q}, \vec{p}) = H(\vec{q}, -\vec{p})$. Daraus folgt

$$\frac{\partial H}{\partial q_i}(\vec{q}, \vec{p}) = \frac{\partial H}{\partial q_i}(\vec{q}, -\vec{p}) \quad \text{und} \quad \frac{\partial H}{\partial p_i}(\vec{q}, \vec{p}) = -\frac{\partial H}{\partial p_i}(\vec{q}, -\vec{p}) \quad (3.2.2)$$

Dann gilt für die zeitumgekehrte Trajektorie $q_{i,r}(t) \equiv q_i(-t)$ und $p_{i,r}(t) \equiv -p_i(-t)$:

$$\begin{aligned} \dot{q}_{i,r}(t) &= -\dot{q}_i(-t) = -\frac{\partial H}{\partial p_i}(q_i(-t), p_i(-t)) = -\frac{\partial H}{\partial p_i}(q_{i,r}(t), -p_{i,r}(t)) \\ &\stackrel{(3.2.2)}{=} \frac{\partial H}{\partial p_i}(q_{i,r}(t), p_{i,r}(t)) \end{aligned}$$

d.h. das zeitumgekehrte $q_{i,r}(t)$ erfüllt ebenfalls die Hamiltonschen Bewegungsgleichungen. Ebenso finden wir

$$\begin{aligned} \dot{p}_{i,r}(t) &= \dot{p}_i(-t) = -\frac{\partial H}{\partial q_i}(q_i(-t), p_i(-t)) = -\frac{\partial H}{\partial q_i}(q_{i,r}(t), -p_{i,r}(t)) \\ &\stackrel{(3.2.2)}{=} -\frac{\partial H}{\partial q_i}(q_{i,r}(t), p_{i,r}(t)) \end{aligned}$$

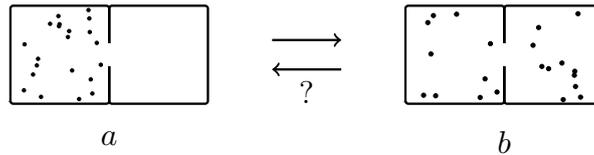
d.h. auch $p_{i,r}(t)$ erfüllt die Hamiltonschen Bewegungsgleichungen. Damit ist die Reversibilität gezeigt.

Wir bemerken, dass in Anwesenheit von Magnetfeldern, wo

$$H = \sum_i \frac{(\vec{p}_i - q_i \vec{A})^2}{2m_i} + \dots$$

(wobei q_i Ladungen der Teilchen i sind) bei Zeitumkehr zusätzlich $\vec{A}_r = -\vec{A}$ und damit $\vec{B}_r = -\vec{B}$ gesetzt werden muss (Ströme erzeugen das \vec{B} -Feld: Wenn Geschwindigkeiten umgekehrt werden $\vec{p} \rightarrow -\vec{p}$, werden auch Ströme umgekehrt und damit auch das \vec{B} -Feld).

Wir betrachten nun als **Beispiel** die **Expansion eines Gases**, wie in der Abbildung rechts schematisch dargestellt: ein Gas expandiert frei vom Zustand a in den Zustand b mit doppeltem Volumen durch eine Öffnung in einer Trennwand. Dieser Vorgang kann offensichtlich makroskopisch beobachtet werden. Nach unseren Überlegungen über die Reversibilität sollte aber auch (bei entsprechender genau umgekehrter Wahl der Impulse aller Teilchen) der umgekehrte Vorgang aus dem Zustand b in den Zustand a eine zulässige Lösung der Bewegungsgleichungen darstellen. Dieser umgekehrte Vorgang wird allerdings *nie* makroskopisch beobachtet.



Dies stellt einen ersten Widerspruch zwischen mikroskopisch prinzipiell möglicher Reversibilität und makroskopisch beobachtetem Verhalten dar.

Dies stellt einen ersten Widerspruch zwischen mikroskopisch prinzipiell möglicher Reversibilität und makroskopisch beobachtetem Verhalten dar.

3.3 Liouville-Theorem und Poincarésches Wiederkehrtheorem

Wir zeigen das Liouville-Theorem, die Liouville-Gleichung und das Poincarésche Wiederkehrtheorem. Das Poincarésche Wiederkehrtheorem führt zu scheinbaren Widersprüchen mit makroskopisch irreversibel verlaufenden Prozessen.



Abbildung 3.1: Links: Joseph Liouville (1809-1882), französischer Mathematiker. Rechts: Henri Poincaré (1854-1912), französischer Mathematiker und Physiker. (Quelle: Wikipedia).

3.3.1 Liouville-Theorem und Liouville-Gleichung

Liouville-Theorem

Das **Liouville-Theorem** für *autonome* Systeme (d.h. $\frac{\partial H}{\partial t} = 0$, also $H = H(\vec{q}, \vec{p})$) lautet

$$\boxed{\text{Der Hamiltonsche Fluss im Phasenraum ist volumenerhaltend}} \quad (3.3.1)$$

Um diese Aussage und ihren Beweis zu verstehen, gehen wir in mehreren Schritten vor.

1) Zuerst stellen wir fest:

$$\boxed{\text{Trajektorien im Phasenraum schneiden sich nicht.}}$$

Dies liegt daran, dass für $H = H(\vec{X})$ die Bewegungs-DGL (3.1.2a),

$$\dot{\vec{X}} = \underline{J} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{X}} H$$

immer *eindeutig* lösbar ist (wenn $\vec{\nabla}_{\vec{X}} H$ stetig differenzierbar ist), d.h. durch jeden Punkt $\vec{X} \in \Gamma$ geht *genau eine* Trajektorie.

2) Daher existiert eine **bijektive Phasenfluss-Abbildung**

$$\begin{aligned} \vec{\phi}_t : \Gamma &\longrightarrow \Gamma \\ \vec{X}(0) &\longrightarrow \vec{X}(t) \end{aligned}$$

die einen Anfangspunkt $\vec{X}(0)$ auf die Lösung $\vec{X}(t)$ der Bewegungsgleichungen zur Zeit $t > 0$ abbildet.

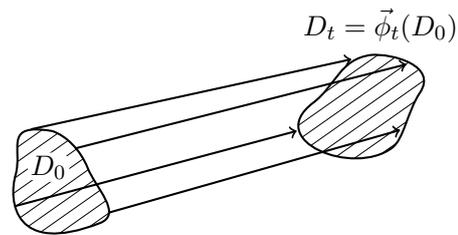
3) Wir betrachten nun zur Anfangszeit $t = 0$ ein Gebiet $D_0 \subset \Gamma$ des Phasenraums Γ mit einem Phasenraum- oder Γ -Volumen

$$|D_0| \equiv \int_{D_0} d\Gamma,$$

wobei $d\Gamma = dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots dp_f$ das Integrationsmaß im Γ -Raum darstellt.

Wie in der Abbildung rechts angedeutet geht das Gebiet D_0 von Anfangspunkten oder Anfangsbedingungen im Γ -Raum unter der Hamiltonschen Bewegung über in ein Gebiet $D_t \equiv \vec{\phi}_t(D_0)$ vom Volumen

$$|D_t| = \int_{\vec{\phi}_t(D_0)} d\Gamma = \int_{D_0} d\Gamma \underbrace{\left| \det \frac{\partial \vec{\phi}_t}{\partial \vec{X}} \right|}_{\text{Jacobi-Determinante}}$$



Die Behauptung des Liouville-Theorems (3.3.1) lässt sich damit äquivalent formulieren als

$$\boxed{\text{Liouville-Theorem} \iff |D_t| = |D_0| \iff \left| \det \frac{\partial \vec{\phi}_t}{\partial \vec{X}} \right| = 1} \quad (3.3.2)$$

4) In der Form (3.3.2) wollen wir das Liouville-Theorem nun beweisen. Da für die Phasenfluss-Abbildung die Zusammensetzungsregel $\vec{\phi}_t = \underbrace{\vec{\phi}_{t/n} \circ \dots \circ \vec{\phi}_{t/n}}_{n\text{-mal}}$ gilt, reicht es, (3.3.2) für kleine Δt zu

zeigen. Mit der Bewegungsgleichung (3.1.2a) gilt dann:

$$\begin{aligned}\phi_{\Delta t,i}(\vec{X}) &= X_i + \Delta t \sum_{k=1}^{2f} J_{ik} \frac{\partial H}{\partial X_k} \\ \frac{\partial \phi_{\Delta t,i}}{\partial X_j} &= \delta_{ij} + \Delta t \sum_{k=1}^{2f} J_{ik} \frac{\partial^2 H}{\partial X_k \partial X_j}\end{aligned}$$

Für eine beliebige Matrix $\underline{A} = \underline{1} + \underline{\varepsilon}$, die nur infinitesimal von der Einheitsmatrix abweicht und deren Eigenwerte λ_i sind, gilt

$$\begin{aligned}\underline{A} &= \underline{1} + \underline{\varepsilon} \approx \exp(\underline{\varepsilon}) \\ \Rightarrow \det \underline{A} &= \det(\exp(\underline{\varepsilon})) = \prod_i e^{\lambda_i} = e^{\sum_i \lambda_i} = 1 + \text{Sp}(\underline{\varepsilon})\end{aligned}$$

Damit erhalten wir schließlich

$$\left| \det \frac{\partial \vec{\phi}_{\Delta t}}{\partial \vec{X}} \right| \approx 1 + \Delta t \text{Sp}(\underline{J} \underline{\partial^2 H}) = 1 + \Delta t \sum_{ik} J_{ik} \frac{\partial^2 H}{\partial X_k \partial X_i}$$

Es gilt aber auf Grund der Struktur der symplektischen Matrix \underline{J} , siehe (3.1.2b),

$$\sum_{ik} J_{ik} \frac{\partial^2 H}{\partial X_k \partial X_i} = \sum_i \left(\frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} - \frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial q_i} \right) = 0$$

Damit ist das Liouville-Theorem gezeigt.

Liouville-Gleichung

In der obigen Herleitung sehen wir, dass die entscheidende Eigenschaft der Phasenraumdynamik, die zur Volumenerhaltung führt, folgende ist:

$$0 = \sum_{ik} J_{ik} \frac{\partial^2 H}{\partial X_k \partial X_i} = \sum_i \frac{\partial}{\partial X_i} (\underline{J} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{X}} H)_i.$$

Dies können wir mit der symplektischen Matrix \underline{J} aus (3.1.2b) auch als

$$\boxed{0 = \text{div}_{\vec{X}} \dot{\vec{X}}} \quad (3.3.3)$$

schreiben mit dem Geschwindigkeitsfeld $\dot{\vec{X}}(\vec{X}) = \underline{J} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{X}} H$ im Phasenraum nach der Bewegungsgleichung (3.1.2a). Dieses Resultat erinnert an die Bedingung $\text{div} \vec{v} = 0$ aus der Hydrodynamik, die dort für das Geschwindigkeitsfeld $\vec{v}(\vec{r})$ einer *inkompressiblen* Flüssigkeit gilt.

Diese Analogie zwischen Punkten im Phasenraum und einer inkompressiblen Flüssigkeit wollen wir weiter ausbauen und ausgehend von (3.3.3) die Liouville-Gleichung herleiten. Dazu betrachten wir ein Ensemble aus \mathcal{N} Kopien desselben Systems, die sich im Phasenraum Γ auf Trajektorien \vec{X}_ν ($\nu = 1, \dots, \mathcal{N}$) bewegen. Dann ist die **Phasenraumdichte** $\rho(\vec{X}, t)$ dieses Ensembles

$$\rho(\vec{X}, t) = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{\nu=1}^{\mathcal{N}} \delta(\vec{X} - \vec{X}_\nu(t)) \quad (3.3.4)$$

$$\rho(\vec{X}, t) \equiv \text{Wahrsch., eine Kopie bei } \vec{X} \text{ zu finden zur Zeit } t$$

Die Phasenraumdichte ist eine **Wahrscheinlichkeitsverteilung im Phasenraum** und entsprechend normiert: $\int d\Gamma \rho(\vec{X}, t) = 1$. Die zeitliche Änderung der Zahl der Kopien in einem beliebigen festen Volumen $V \subset \Gamma$, $\int_V d\Gamma \partial_t \rho$, sollte gleich der über den Rand ∂V mit Geschwindigkeit $\dot{\vec{X}}$ hineinvandernden Kopien sein, die im Flussintegral $-\int_{\partial V} d\vec{f}_\Gamma \cdot \vec{j}$ mit einer Stromdichte $\vec{j}(\vec{X}, t) = \rho(\vec{X}, t) \dot{\vec{X}}$ gemessen wird. Nach Anwendung des Gaußschen Satzes auf das Flussintegral folgt eine **Kontinuitätsgleichung** für die Dichte (3.3.4),

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}_{\vec{X}} \vec{j} = 0 \quad \text{mit} \quad \vec{j}(\vec{X}, t) = \rho(\vec{X}, t) \dot{\vec{X}}. \quad (3.3.5)$$

Anschaulich bedeutet diese Kontinuitätsgleichung also, dass kein Phasenpunkt unseres Ensembles verlorengeht.

Wenn wir jetzt die Eigenschaft (3.3.3) benutzen erhalten wir weiter

$$0 = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla}_{\vec{X}} \cdot (\rho(\vec{X}, t) \dot{\vec{X}}) = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla}_{\vec{X}} \rho \cdot \dot{\vec{X}} + \underbrace{\rho(\vec{X}, t) \text{div}_{\vec{X}} \dot{\vec{X}}}_{=0}$$

und damit die sogenannte **Liouville-Gleichung**

$$0 = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{grad}_{\vec{X}} \rho \cdot \dot{\vec{X}} = \frac{d\rho}{dt} \quad (3.3.6)$$

Das Verschwinden der *totalen* Zeitableitung $d\rho/dt = 0$ heißt, dass die Phasenraumdichte um einen sich bewegenden Punkt im Phasenraum *konstant* bleibt, wie beim Fluss einer **inkompressiblen Flüssigkeit**. Damit wird noch einmal klar, dass (3.3.3) eine Inkompressibilitätsbedingung darstellt.

Als wichtige Folgerung aus der Liouville-Gleichung (3.3.6) betrachten wir die zeitliche Änderung einer Größe $\int_\Gamma F(\rho) d\Gamma$, die sich als Integral einer nur von der Phasenraumdichte ρ abhängigen Funktion $F(\rho)$ über den gesamten Γ -Raum schreiben lässt. Wir finden

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int_\Gamma F(\rho) d\Gamma &= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \left(\int_\Gamma F(\rho(t + \Delta t)) d\Gamma - \int_\Gamma F(\rho(t)) d\Gamma \right) \\ &\stackrel{d\rho/dt=0}{=} \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \left(\int_\Gamma F(\rho(t)) d\Gamma - \int_\Gamma F(\rho(t)) d\Gamma \right) = 0 \end{aligned} \quad (3.3.7)$$

3.3.2 Poincarésches Wiederkehrtheorem

Wir wollen nun mit Hilfe des Liouville-Theorems das **Poincarésche Wiederkehrtheorem** zeigen, dass für *autonome* System folgendermaßen lautet:

$$\text{Die } \Gamma\text{-Trajektorie von (fast) jedem Ausgangspunkt } \vec{X}_0 = \vec{X}(t_0) \text{ kehrt irgendwann wieder in eine beliebig kleine Umgebung von } \vec{X}_0 \text{ zurück.} \quad (3.3.8)$$

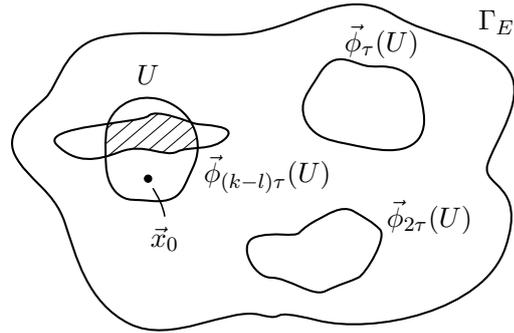
Beweis:

- 1) Wir starten mit dem Liouville-Theorem, das besagt, dass die Phasenfluss-Abbildung $\vec{\phi}_t : \Gamma \rightarrow \Gamma$ *bijektiv* und *volumenerhaltend* ist.
- 2) Wegen der Energieerhaltung in autonomen Systemen bleibt die Bewegung auf der Energiehyperfläche $\Gamma(E)$, die durch $H(\vec{X}) = E = \text{const}$ gegeben ist. Daher ist die Phasenfluss-Abbildung eine Funktion $\vec{\phi}_t : \Gamma(E) \rightarrow \Gamma(E)$. Die Energiehyperfläche $\Gamma(E)$ hat i.Allg. *endliches* Volumen.

3) Sei U nun eine beliebige Umgebung von \vec{x}_0 und τ ein festes Zeitintervall. Die Bilder

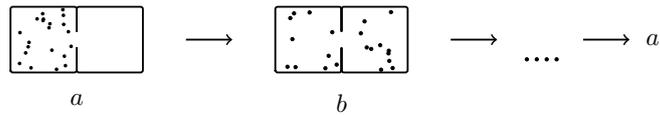
$$U, \vec{\phi}_\tau(U), \vec{\phi}_{2\tau}(U), \dots \subset \Gamma(E)$$

unter der Phasenfluss-Abbildung haben nach dem Liouville-Theorem alle gleiches Volumen. Daher können diese Mengen nicht alle einen leeren Schnitt haben, sonst wäre das Volumen von $\Gamma(E)$ unendlich, siehe Abbildung rechts.



Daraus folgt, es gibt natürliche Zahlen k und l , so dass $\vec{\phi}_{k\tau}(U) \cap \vec{\phi}_{l\tau}(U) \neq \emptyset$. Wegen der Bijektivität von $\vec{\phi}_t$ folgt $\vec{\phi}_{(k-l)\tau}(U) \cap U \neq \emptyset$, was die Behauptung des Poincaréschen Wiederkehrtheorems zeigt.

Wir betrachten nun als **Beispiel** wieder die **Expansion eines Gases**, siehe Abbildung rechts. Das Poincarésche Wiederkehrtheorem besagt nun, dass das System irgendwann in den Ausgangszustand a zurückkehren muss. Das heißt irgendwann sollten sich wieder alle Moleküle ohne weiteres Zutun in der linken Containerhälfte befinden. Dies wird in einem solchen makroskopischen System allerdings *nie* beobachtet.



Wir finden also einen weiteren Widerspruch zwischen makroskopisch beobachtetem Verhalten und aus den Regeln der mikroskopischen klassischen Mechanik folgenden Theoremen. Diese Widersprüche gilt es im Folgenden im Rahmen der statistischen Mechanik aufzulösen.

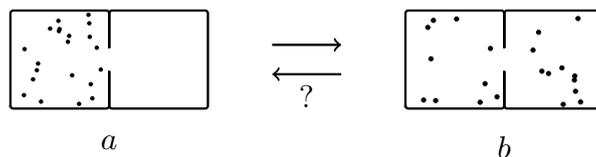
3.4 Mikro- und Makrozustand, thermisches Gleichgewicht

Wir führen das Boltzmannsche Konzept von Mikro- und Makrozuständen ein. Als Beispiel behandeln wir das ideale Gas. Daraus ergibt sich die Definition des thermischen Gleichgewichts als Makrozustand mit den meisten Mikrozuständen und die Auflösung der Widersprüche in Bezug auf Reversibilität und Poincaréschem Wiederkehrtheorem. Für das ideale Gas leiten wir die Maxwell-Boltzmann-Verteilung der Energien her.

3.4.1 Mikro- und Makrozustand

Wir beantworten in diesem Abschnitt also die Frage, wie das **irreversible** Verhalten, das makroskopisch beobachtet wird, z.B. bei der Expansion eines Gases, aus der **reversiblen** mikroskopischen Bewegung im Phasenraum entstehen kann.

Diese Frage ist äquivalent zu der Frage, wie die makroskopisch beobachtete eindeutige **Zeitrichtung** zustande kommt. Bei den beiden Bildern des expandierenden Gases rechts ist klar, dass die zeitliche Entwicklung von a nach b verlaufen ist und a zeitlich vor b liegt auf Grund unserer Erfahrung mit makroskopischen Systemen. Allerdings ist die umgekehrte



zeitliche Entwicklung von b nach a zum einen mikroskopisch erlaubt (Reversibilität) und sollte zum anderen sogar tatsächlich irgendwann eintreten (Poincarésches Wiederkehrtheorem).

Die Auflösung dieser Widersprüche liegt nach Boltzmann in dem Unterschied zwischen Beobachtung und Beschreibung des Systems auf **mikroskopischem** und **makroskopischem** Niveau: Wir müssen zwischen **Mikrozuständen** und **Makrozuständen** unterscheiden.

Mikrozustand:

Ein Mikrozustand ist dadurch charakterisiert, dass *alle* Observablen bekannt sind. In einem klassischen System heißt das, dass die Position $\vec{X}(t) \in \Gamma$ des Systems im Phasenraum genau bekannt ist. Bei einem Vielteilchensystem wie durch (3.1.6) gegeben müssen also $(\vec{q}(t), \vec{p}(t))$ für *alle* N Teilchen bekannt sein.

Makrozustand:

Ein Makrozustand ist dagegen dadurch charakterisiert, dass nur *wenige* Makroobservable messbar und bekannt sind, z.B. die Gesamtenergie E , die Teilchenzahl N oder das Systemvolumen V .

Zu einem Makrozustand gehören daher immer viele Mikrozustände, die mit den jeweiligen spezifizierten Makroobservablen kompatibel sind. Die Zahl der Mikrozustände, die zu einem Makrozustand gehören, oder das Phasenraumvolumen, das der Makrozustand einnimmt, wird eine entscheidende Rolle in der Boltzmannschen statistischen Physik spielen.

3.4.2 Ideales Gas

Wir wollen die beiden Begriffe am wichtigen Beispiel des **klassischen idealen Gases** erläutern. Das klassische ideale Gas ist das einfachste System der statistischen Physik und definiert sich durch folgende Eigenschaften:

- Es besteht aus N identischen Punktteilchen der Masse m .
- Diese wechselwirken *nur* über elastische Stöße, also $H = E_{kin} = \sum_{i=1}^N \vec{p}_i^2 / 2m$ ¹
- Das Gas ist in einem Behälter des Volumens V (mit dessen Wänden die Teilchen ebenfalls elastisch stoßen).

Mikrozustand

Ein Mikrozustand des idealen Gases ist durch Angabe des Vektors $\vec{X}(t) \in \Gamma = \mathbb{R}^{6N}$ im $6N$ -dimensionalen Phasenraum Γ spezifiziert. Wir können äquivalent die Vektoren $(\vec{q}_i(t), \vec{p}_i(t)) \in \mathbb{R}^6$ im 6-dimensionalen “ μ -Raum”, dem 1-Teilchen Phasenraum, für *alle* N Teilchen ($i = 1, \dots, N$) angeben.

Im Hinblick auf die Unschärferelation $\Delta q \Delta p \geq h$ in der Quantenmechanik erscheint folgende Festlegung sinnvoll:

$$\boxed{\text{Ein Mikrozustand in } \Gamma \text{ hat ein Phasenraumvolumen } h^{3N}} \quad (3.4.1)$$

wo $h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{Js}$ das **Plancksche Wirkungsquantum** ist. Phasenraumzellen mit kleinerem Volumen sind quantenmechanisch nicht mehr zu definieren nach der Unschärferelation. Wir können die Festlegung (3.4.1) nun benutzen, um jedem Γ -Phasenraumvolumen $|D|$ einer Menge $D \subset \Gamma$ (z.B. das Phasenraumvolumen, das zu einem Makrozustand gehört) eine Anzahl von Mikrozuständen $|D|/h^{3N}$ zuzuschreiben.

¹Die elastischen Stöße sind hier idealisiert und dienen hier nur dem Impuls- und Energieaustausch unter der Bedingung der Erhaltung der kinetischen Energie. Es wird vernachlässigt, dass der (kurze) elastische Stoßvorgang selbst natürlich auf einer 2-Körper-Wechselwirkung beruhen muss.

Eigentlich besagt die Unschärferelation $\langle \Delta q^2 \rangle \langle \Delta p^2 \rangle \geq \hbar^2/4$ für die quantenmechanische Varianz von q und p . Man könnte daher ein Phasenraumvolumen $\Delta q \Delta p = h/4\pi$ pro Mikrozustand vermuten. Es zeigt sich aber, dass die Festlegung (3.4.1) dem klassischen Limes des quantenmechanischen Mikrozustandsbegriffs entspricht, siehe Kapitel 4.3.4. Dies sieht man auch einfach am Beispiel freier Teilchen (also einem idealen Gas) ein, die wir mit periodischen Randbedingungen im Volumen $V = L^3$ betrachten. In den Eigenzuständen sind Impulse scharf mit gequantelten Impulseigenwerten im Abstand $\Delta p_{x,y,z} = 2\pi\hbar/L$, während jedes Teilchen über das gesamte Volumen L^3 ausgeschmiert ist. Damit nimmt jeder mögliche 1-Teilchen-Eigenzustand ein Phasenraumvolumen $\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z L^3 = (2\pi\hbar)^3 = h^3$ ein und jeder N -Teilchen-Eigenzustand ein Volumen h^{3N} .

Otto Sackur konnte 1913 zeigen [7], dass die Festlegung (3.4.1) nicht willkürlich ist, wenn man annimmt, dass die Entropie einer Substanz bei tiefen Temperaturen nach dem 3. Hauptsatz (siehe Kapitel 5) bestimmt werden kann. Dann lässt sich die Entropie nämlich über spezifische Wärmen absolut messen und es stellt sich heraus, dass nur mit der Festlegung (3.4.1) die theoretischen Werte für die Entropie eines idealen Gases (nach der Sackur-Tetrode Formel, die wir später noch herleiten werden, siehe Gl. (5.1.12)) mit experimentell bestimmten Werten für Quecksilber-Dampf oder auch für Argon, die in guter Näherung ideal sind, übereinstimmen. Dies war damals eine weitere wichtige Bestätigung der Quantenhypothese.

Makrozustand

Um den Makrozustand eines idealen Gases zu spezifizieren, gibt es – je nach Grad unserer Unkenntnis – verschiedene Möglichkeiten.

(i):

Wenn *nur* die Gesamtenergie E bekannt ist, können wir den Makrozustand M nur durch diese Angabe charakterisieren:

Zum **Makrozustand** $M = E$ gehört dann die Menge $\Gamma(E)$ aller Mikrozustände $\vec{X} \in \Gamma$, die auf der Energieschale zur Energie E liegen, d.h. für die $H = \sum_{i=1}^N \vec{p}_i^2/2m \in [E, E + \Delta E]$.

Die so definierte Einteilung in Makrozustände wird später das “mikrokanonische Ensemble” ergeben. Wir berechnen nun das Phasenraumvolumen $|\Gamma(E)|$ des Makrozustandes $M = E$:

$$\begin{aligned} |\Gamma(E)| &= \int \underbrace{d^3\vec{q}_1 \dots d^3\vec{q}_N d^3\vec{p}_1 \dots d^3\vec{p}_N}_{d\Gamma} \delta \left(E - \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} \right) \Delta E \\ &\sim V^N \times (\text{Oberfläche der } 3N\text{-dim. Kugel mit Radius } p = \sqrt{2mE} \text{ im } p\text{-Raum}) \times \left| \frac{dp}{dE} \right| \Delta E \\ &\sim V^N E^{3N/2-1} \Delta E \end{aligned} \quad (3.4.2)$$

(siehe Aufgabe 3, der Faktor $|dp/dE|$ stammt von der Transformation von einer δ -Funktion im E -Raum zu einer δ -Funktion im Impulsraum; $\Delta p = |dp/dE| \Delta E$ ist die “Dicke” der Kugeloberfläche im Impulsraum). Das Phasenraumvolumen von $|\Gamma(E)|$ steigt also exponentiell mit der Teilchenzahl N .

(ii):

Eine etwas weniger grobe Definition eines Makrozustands eines idealen Gases kann basierend auf dem 1-Teilchen Phasenraum μ gegeben werden, da die Teilchen unabhängig sind. Statt von 1 Punkt im Γ -Raum (der das ganze N -Teilchensystem repräsentiert), reden wir dann von N unabhängigen Punkten im 1-Teilchen Phasenraum μ ($\Gamma = \mu^N$). Wir unterteilen den μ -Raum in m Zellen $\omega_i \subset \mu$ ($i = 1, \dots, m$) mit Volumina $|\omega_i| = \int_{\omega_i} d^3\vec{q} d^3\vec{p}$. Wir verteilen nun die N Teilchen im μ -Raum auf die Zellen so, dass N_i Teilchen in Zelle ω_i landen.

Zum **Makrozustand** $M = \{N_i\} = (N_1, \dots, N_m)$ gehört dann die Menge $\Gamma(\{N_i\})$ aller Mikrozustände $\vec{X} \in \Gamma$, die zu den gegebenen Besetzungszahlen $\{N_i\}$ der Zellen im μ -Raum führen.

Dabei ist $\sum_{i=1}^m N_i = N$ die Gesamtteilchenzahl. Die mittlere Energie der Mikrozustände in Zelle ω_i sei ϵ_i . Dann ist die Gesamtenergie der Teilchen $\sum_{i=1}^m \epsilon_i N_i = E$. Die Gesamtenergie E sollte bei einem abgeschlossenen System wie dem idealen Gas erhalten sein. Die Zellen ω_i sollen dabei so gewählt sein, dass $1 \ll N_i \ll N$ Teilchen in ω_i sind, d.h. die Zellen sollen makroskopisch besetzt sein (sonst hätten wir wieder eine Art Mikrozustand). Auf der anderen Seite müssen die Zellen so klein sein, dass die Energien $\epsilon_i \pm \Delta\epsilon$ der Mikrozustände so wenig streuen, dass der Fehler bei der E -Berechnung $N\Delta\epsilon \ll E$ bleibt.

Das Γ -Phasenraumvolumen $|\Gamma(\{N_i\})|$ eines Makrozustandes $M = \{N_i\}$ ist dann

$$|\Gamma(\{N_i\})| = \frac{N!}{N_1! \dots N_m!} |\omega_1|^{N_1} \dots |\omega_m|^{N_m} \quad (3.4.3)$$

Dabei gibt der erste kombinatorische Faktor die Zahl der Möglichkeiten an, N unterscheidbare Teilchen auf die m Zellen zu verteilen, so dass N_i Teilchen in Zelle i landen.

Während bei der Einteilung (i) gemäß der Energie, das ideale Gas wegen der Energieerhaltung nur den Makrozustand $M = E$ zur gegebenen Energie annehmen kann, hat das ideale Gas bei einer Einteilung gemäß (ii) prinzipiell mehrere Makrozustände $M = \{N_i\}$ zur Verfügung, die auch der Energieerhaltung genügen. Es bleibt dann die Frage zu beantworten, welcher Makrozustand mit welchen Besetzungszahlen $\{N_i\}$ sich denn im "thermodynamischen Gleichgewicht" einstellen wird.

3.4.3 Thermisches Gleichgewicht

Boltzmanns Charakterisierung des thermischen Gleichgewichts, die nicht nur für das ideale Gas sondern ganz allgemein gilt, basiert auf der Annahme, dass das System **jeden Mikrozustand** (der mit eventuellen Erhaltungsgrößen vereinbar ist) **mit gleicher Wahrscheinlichkeit** besucht. Diese Annahme wird auch als **Ergodenhypothese** bezeichnet. Vielteilchensysteme haben in der Regel eine chaotische Dynamik ("molekulares Chaos", dies ist oft bereits ab $N = 3$ Teilchen der Fall) und für solche chaotischen Systeme ist die Ergodenhypothese oft richtig. Es gibt aber auch Ausnahmen, wo Vorsicht geboten ist. In der statistischen Physik kann dies z.B. bei Gläsern der Fall sein. Genauer besagt die Ergodenhypothese, dass die Verweildauer eines Systems im Makrozustand M proportional zum Phasenraumvolumen $|\Gamma(M)|$ dieses Makrozustandes ist.

Aus der Ergodenhypothese folgt unmittelbar, dass sich das System die überwiegend meiste Zeit in dem Makrozustand \tilde{M} aufhält, zu dem die **meisten Mikrozustände** gehören, der also **maximales** Volumen im Phasenraum hat. Dies motiviert folgende Definition:

| | |
|---|---------|
| <p>Im thermischen Gleichgewicht wird der Makrozustand \tilde{M} angenommen, zu dem maximales Phasenraumvolumen gehört:</p> $ \Gamma(\tilde{M}) = \max_M (\Gamma(M))$ | (3.4.4) |
|---|---------|

Hierbei erstreckt sich die Maximierung über alle Makrozustände, die mit eventuellen Erhaltungsgrößen vereinbar sind. Im obigen Beispiel (i) zum idealen Gas gibt es nur einen Makrozustand $M = E$, der mit Energieerhaltung vereinbar ist. Dieser repräsentiert damit bereits das Gleichgewicht. Im Fall (ii) muss das Phasenraumvolumen bezgl. aller Besetzungszahlen N_i maximiert werden, wobei wir Energieerhaltung beachten werden müssen. Weil das Maximum $|\Gamma(\tilde{M})|$ der Phasenraumvolumenfunktion $|\Gamma(\tilde{M})|$ sehr ausgeprägt ist für $N \sim 10^{23} \gg 1$, nimmt nämlich der Zustand \tilde{M} typischerweise fast das ganze Γ -Volumen ein. Dies werden wir uns am Beispiel des idealen Gases noch klarmachen.

Diese **Dominanz des Gleichgewichtszustands** im Phasenraum im Zusammenspiel mit der Annahme einer **ergodischen Bewegung** im Raum Γ der Mikrozustände, d.h. einer Bewegung die die Mikrozustände in Γ *gleichmäßig* wahrscheinlich besucht, rechtfertigt obige Definition des thermischen Gleichgewichts und löst auch unsere Probleme mit Reversibilität und Poincaréschen Wiederkehrtheorem, wie auch in Abb. 3.2 illustriert:

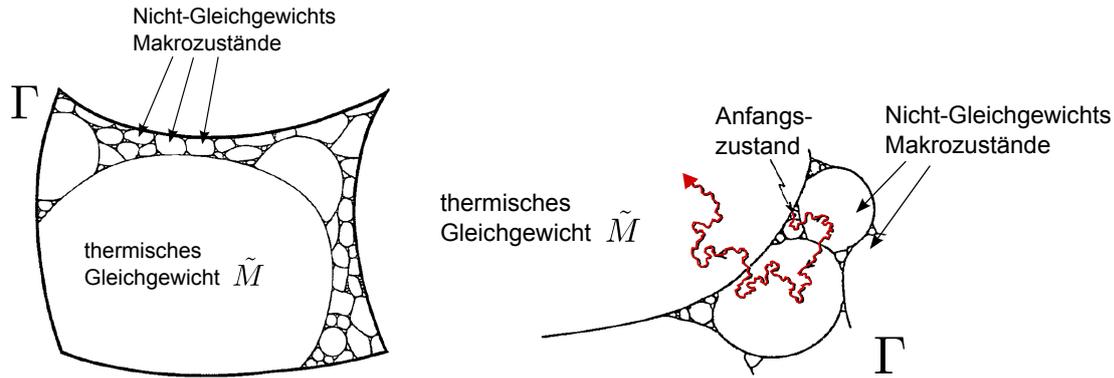


Abbildung 3.2: Links: Phasenraum Γ mit Einteilung in zu Makrozuständen M gehörige Gebiete. Der Gleichgewichtszustand \tilde{M} dominiert. Rechts: Ergodische Bewegung im Phasenraum Γ führt nur sehr unwahrscheinlich zu Nicht-Gleichgewichtszuständen (Irreversibilität) oder zum Ausgangszustand zurück (Poincarésche Rückkehr sehr unwahrscheinlich). (Adaptiert aus [8]).

- Das System landet bei ergodischer Bewegung in Γ *fast immer* im Gleichgewichtszustand \tilde{M} . Dies rechtfertigt die Bezeichnung “**thermisches Gleichgewicht**”.
- Das System findet bei ergodischer Bewegung *fast nie* aus dem Gebiet \tilde{M} heraus. Dies führt zu makroskopisch beobachteter **Irreversibilität**.
- Die **Poincarésche Rückkehr** zum Ausgangszustand dauert bei ergodischer Bewegung in einem großen Γ -Raum sehr lange und wird daher **praktisch nicht beobachtet**.

Eine zentrale Größe ist also das Phasenraumvolumen $|\Gamma(M)|$ eines Makrozustandes oder nach (3.4.1) die

$$\frac{1}{h^{3N}} |\Gamma(M)| = \text{Zahl der Mikrozustände zum Makrozustand } M \quad (3.4.5)$$

wobei $f = 3N$ die Zahl der Freiheitsgrade. Das Phasenraumvolumen $|\Gamma(M)|$ wächst typischerweise exponentiell mit N , was dazu führt, dass auch das Maximum der Funktion $|\Gamma(M)|$ entsprechend stark ausgeprägt ist.

3.4.4 Maxwell-Boltzmann Verteilung

Wir wollen Boltzmanns Konzept (3.4.4) des thermischen Gleichgewichts nun auf das ideale Gas anwenden in der Besetzungszahldarstellung (ii), was auf die Maxwell-Boltzmann Verteilung der 1-Teilchen Energien ε_i führen wird.

Da das Phasenraumvolumen $|\Gamma(\{N_i\})|$ eines Makrozustands exponentiell mit N anwächst, maximieren wir den Logarithmus $\ln(|\Gamma(\{N_i\})|/h^{3N})$ der Zahl der Mikrozustände im Phasenraumvolumen (damit eine dimensionslose Größe unter dem \ln steht) aus (3.4.3) bezüglich aller N_i , um den Gleichgewichtszustand $\tilde{M} = \{\tilde{N}_i\}$ zu erhalten. Dabei müssen wir die Nebenbedingungen gegebener Teilchenzahl $\sum_i N_i = N$ und gegebener Energie $\sum_i \varepsilon_i N_i = E$ beachten. Dazu führen wir Lagrange-Multiplikatoren α und β ein und maximieren die Funktion

$$\phi(\{N_i\}) \equiv \ln \frac{|\Gamma(\{N_i\})|}{h^{3N}} - \alpha \sum_{i=1}^m N_i - \beta \sum_{i=1}^m \varepsilon_i N_i \quad (3.4.6)$$

Unter Verwendung der **Stirling-Formel**²

$$\ln N! \approx N(\ln N - 1) \quad \text{für } N \gg 1 \quad (3.4.7)$$

erhalten wir

$$\ln \frac{|\Gamma(\{N_i\})|}{h^{3N}} \approx N(\ln N - 1) - \sum_{i=1}^m N_i \left[(\ln N_i - 1) - \ln \frac{|\omega_i|}{h^3} \right] \quad (3.4.8)$$

Die Maximumsbedingung führt auf

$$0 \stackrel{!}{=} \frac{\partial \phi}{\partial N_i} = -\ln N_i + \ln \frac{|\omega_i|}{h^3} - \alpha - \beta \varepsilon_i \quad (3.4.9)$$

und damit auf die Gleichgewichts-Besetzungszahlen

$$\tilde{N}_i = g_i \exp(-\alpha - \beta \varepsilon_i) \quad \text{mit } g_i \equiv \frac{|\omega_i|}{h^3} = \text{Anzahl } \mu\text{-Mikrozustände in } \omega_i \quad (3.4.10)$$

Wir bestimmen die Lagrange-Multiplikatoren α und β ³ aus den beiden Nebenbedingungen. Wir beginnen mit α , das sich durch N ausdrücken lassen sollte; dabei ist es sinnvoll die sogenannte **1-Teilchen Zustandssumme**

$$Z_1(\beta) \equiv \sum_{i=1}^m g_i e^{-\beta \varepsilon_i} \quad (3.4.11)$$

einzuführen. Damit erhalten wir

$$N = \sum_i \tilde{N}_i = e^{-\alpha} Z_1(\beta)$$

und wir können $e^{-\alpha} = N/Z_1(\beta)$ in (3.4.10) eliminieren. Die Gleichgewichts-Wahrscheinlichkeit $p_i = \tilde{N}_i/N$ ein Teilchen in der μ -Zelle ω_i mit 1-Teilchen-Energie ε_i zu finden, ist dann

$$p_i = \frac{\tilde{N}_i}{N} = \frac{1}{Z_1(\beta)} g_i e^{-\beta \varepsilon_i} \quad (3.4.12)$$

Dies ist bereits die **Maxwell-Boltzmann-Verteilung** der 1-Teilchen Energien. Der Faktor $e^{-\beta \varepsilon_i}$ ist der sogenannte **Boltzmann-Faktor**. Offensichtlich ist die Verteilung (3.4.12) per Konstruktion normiert, siehe Gl. (3.4.11).

Der andere Lagrange-Multiplikator β sollte sich durch die **Gesamtenergie** E ausdrücken lassen:

$$E = \sum_i \varepsilon_i \tilde{N}_i = \frac{N}{Z_1(\beta)} \sum_{i=1}^m \varepsilon_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i} = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1(\beta)$$

also

$$E = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1(\beta) \quad (3.4.13)$$

Dies gibt $E = E(\beta)$ als Funktion von β . Umkehrung dieser Beziehung zu $\beta = \beta(E)$ eliminiert β zu Gunsten von E .

²In dieser Approximation folgt die Stirling-Formel aus einer Kontinuumsnäherung: $\ln N! = \sum_{n=1}^N \ln n \approx \int_0^N dx \ln x = N(\ln N - 1)$.

³Wir werden später sehen, dass $\beta = 1/k_B T$ die inverse *Temperatur* angibt und $\alpha = -\mu/k_B T$ das *chemische Potential* mit der Boltzmann-Konstanten (3.6.5). Temperatur und chemisches Potential könnten alternativ an dieser Stelle auch so definiert werden.

3.4.5 Gleichgewichtsfluktuationen

Nun betrachten wir Fluktuationen um den Gleichgewichtszustand mit Besetzungszahlen \tilde{N}_i . Im Gleichgewichtszustand $\tilde{M} = \{\tilde{N}_i\}$ ist $0 = \partial\phi/\partial N_i$ erfüllt. Fluktuationen um das Gleichgewicht hängen mit den 2. Ableitungen in der Taylorentwicklung von $\phi(\{N_i\})$ zusammen. Ausgehend von der 1. Ableitung (3.4.9) finden wir

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial N_i \partial N_j} = -\frac{1}{N_i} \delta_{ij}$$

Die Taylorentwicklung um das Gleichgewicht $\tilde{M} = \{\tilde{N}_i\}$ ist dann

$$\phi(\{N_i\}) \approx \phi(\{\tilde{N}_i\}) - \frac{1}{2} \sum_i \frac{\Delta N_i^2}{\tilde{N}_i} \quad \text{mit} \quad \Delta N_i \equiv N_i - \tilde{N}_i$$

Die entsprechende Verteilung des Phasenraumvolumens der Zustände $\tilde{M} = \{N_i\}$ nahe dem Gleichgewichtszustand $\tilde{M} = \{\tilde{N}_i\}$ ergibt sich durch re-exponentieren von ϕ :

$$|\Gamma(\{N_i\})| \approx |\Gamma(\{\tilde{N}_i\})| \exp\left(-\frac{1}{2} \sum_i \tilde{N}_i \left(\frac{\Delta N_i}{\tilde{N}_i}\right)^2\right) \quad (3.4.14)$$

Also haben dem Gleichgewicht "benachbarte" Makrozustände M **exponentiell weniger** Γ -Volumen. Dies bestätigt die obige Aussage, dass das Maximum \tilde{M} sehr ausgeprägt ist: Aus dem Ergebnis (3.4.14) folgt, dass nur Makrozustände $\{N_i\}$ mit relativen Besetzungszahlabweichungen

$$\frac{\Delta N_i}{\tilde{N}_i} \sim \frac{1}{\sqrt{\tilde{N}_i}} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}$$

(so dass der Exponent noch von der Größenordnung 1 bleibt) ein ähnliches Γ -Volumen haben wie der Gleichgewichtszustand. Als Beispiel zu (3.4.14) können wir einen Makrozustand mit $\Delta N_i/\tilde{N}_i = 10^{-3}$ in jeder Zelle ω_i betrachten, der dieses Kriterium nicht mehr erfüllt. Dann gilt

$$\sum_i \tilde{N}_i \left(\frac{\Delta N_i}{\tilde{N}_i}\right)^2 = 10^{-6} N \stackrel{N \sim 10^{23}}{\sim} 10^{17} \Rightarrow \frac{|\Gamma(M)|}{|\Gamma(\tilde{M})|} \sim e^{-10^{17}}$$

was extrem klein ist.

Die Fluktuationen (3.4.14) gehorchen einer Gaußverteilung, was man auch wieder als Folge des zentralen Grenzwertsatzes (2.5.1) verstehen kann, da eine Besetzungszahl N_i als Summe der Wahrscheinlichkeiten aller N Teilchen, sich in der Zelle ω_i zu befinden, verstanden werden kann.

3.5 Kontinuumsclimes, klassische Teilchen ohne Wechselwirkung (ideales Gas & Co)

Wir gehen von einer Aufteilung des 1-Teilchen Phasenraums in Zellen zu einer kontinuierlichen Beschreibung im Phasenraum über. Wir erhalten die Boltzmann-Verteilung für Systeme nicht-wechselwirkender klassischer Teilchen. Dies führt auf die Definition der thermischen de-Broglie-Wellenlänge. Für das ideale Gas leiten wir die kalorische Zustandsgleichung und die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung her, sowie die barometrische Höhenformel im homogenen Schwerefeld.

Unsere bisherigen Ergebnisse gelten für alle Systeme identischer klassischer Teilchen *ohne* Wechselwirkung, bei denen der 1-Teilchen μ -Raum ein sinnvolles Konzept bleibt. Für weitere Rechnungen mit solchen Systemen ist ein **Kontinuumsliches** sinnvoll, der zu infinitesimalen Zellen der Größe $d^3\vec{r}d^3\vec{p}$ um Punkte $(\vec{r}, \vec{p}) \in \mu$ übergeht:

$$\begin{aligned} \text{Zelle } \omega_i &\rightarrow \text{infinitesimale Zelle um Punkt } (\vec{r}, \vec{p}) \in \mu \\ \text{Zellenvolumen } |\omega_i| &\rightarrow d^3\vec{r}d^3\vec{p} \text{ mit } d^3\vec{r}d^3\vec{p} \gg h^3 \text{ damit } N_i \gg 1 \\ \text{Teilchen pro Zelle } \frac{N_i}{|\omega_i|} &\rightarrow n(\vec{r}, \vec{p}) \equiv \text{Teilchendichte im } \mu\text{-Raum} \\ \frac{N_i}{N|\omega_i|} &\rightarrow p(\vec{r}, \vec{p}) \equiv \frac{n(\vec{r}, \vec{p})}{N} = \\ &\quad \text{Wahrscheinlichkeitsdichte im } \mu\text{-Raum} \end{aligned}$$

$$\text{1-Teilchen Energie } \varepsilon_i \rightarrow \varepsilon(\vec{r}, \vec{p}) \text{ mit } H = \sum_{n=1}^N \varepsilon(\vec{r}_n, \vec{p}_n) \text{ (keine Wechselwirkungen)}$$

$$\begin{aligned} \text{Mikrozustände pro Zelle } g_i &= \frac{|\omega_i|}{h^3} \rightarrow \frac{d^3\vec{r}d^3\vec{p}}{h^3} \\ \text{Summe über } \mu\text{-Raum } \sum_i g_i &\rightarrow \int \frac{d^3\vec{r}d^3\vec{p}}{h^3} \end{aligned}$$

Mit diesem Kontinuumsliches können wir die **Maxwell-Boltzmann-Verteilung** (3.4.12) in der Form

$$p(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{1}{h^3 Z_1(\beta)} e^{-\beta\varepsilon(\vec{r}, \vec{p})} \quad (3.5.1)$$

schreiben mit der **1-Teilchen Zustandssumme**

$$Z_1(\beta) = \int \frac{d^3\vec{r}d^3\vec{p}}{h^3} e^{-\beta\varepsilon(\vec{r}, \vec{p})} \quad (3.5.2)$$

und der **Gesamtenergie**

$$E(\beta) = \int d^3\vec{r}d^3\vec{p} n(\vec{r}, \vec{p}) \varepsilon(\vec{r}, \vec{p}) = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1(\beta)$$

Wir werden 2 Beispiele betrachten, das ideale Gas und das ideale Gas im homogenen Schwerfeld.

3.5.1 Ideales Gas

Hier ist die 1-Teilchen Energie durch

$$\varepsilon(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{\vec{p}^2}{2m} \quad (3.5.3)$$

gegeben und das Gas befinde sich in einem Volumen V . Die 1-Teilchen Zustandssumme ist dann

$$\begin{aligned} Z_1(\beta) &= \frac{1}{h^3} \underbrace{\int d^3\vec{r}}_{=V} \underbrace{\int d^3\vec{p} e^{-\beta\vec{p}^2/2m}}_{\text{3-dim. Gaußintegral}} \\ &= \frac{V}{h^3} \left(\int_{-\infty}^{\infty} dp e^{-\beta p^2/2m} \right)^3 = \frac{V}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \\ &= \frac{V}{\lambda_\beta^3} \end{aligned} \quad (3.5.4)$$

mit der **thermischen de-Broglie-Wellenlänge**

$$\lambda_\beta \equiv \sqrt{\frac{\beta}{2\pi m}} h \quad (3.5.5)$$

Die thermische de-Broglie-Wellenlänge kann als Wellenlänge $\lambda \sim h/p$ eines freien quantenmechanischen Teilchens mit der "thermischen Energie" $1/\beta = k_B T$ interpretiert werden:⁴

$$\lambda \sim h/p \sim h\sqrt{1/2mE} \sim h\sqrt{\beta/2m}$$

Für die Gesamtenergie ergibt sich

$$E = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1(\beta) = \frac{3}{2} N \frac{1}{\beta} \quad (3.5.6)$$

Dies ist die **kalorische Zustandsgleichung** des idealen Gases.

Wir wollen nun durch Abintegration über die Ortskoordinaten die unbedingte Wahrscheinlichkeitsdichte für den Impuls \vec{p} berechnen (vgl. (2.4.3)):

$$p(\vec{p}) = \int d^3\vec{r} p(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{\lambda_\beta^3}{h^3} e^{-\beta \vec{p}^2/2m}$$

Die Wahrscheinlichkeitsdichte für $p = |\vec{p}|$ ist dann:

$$p(p) = \frac{\lambda_\beta^3}{h^3} \underbrace{\int d\vartheta_p \int d\varphi_p \sin \vartheta_p}_{=4\pi} p^2 e^{-\beta p^2/2m}$$

Die Wahrscheinlichkeitsdichte für die Geschwindigkeit $v = p/m$ ist $p(v) = p(p)|dp/dv| = mp(p)$ ist die **Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung**

$$p(v) = 4\pi v^2 \left(m \frac{\lambda_\beta}{h} \right)^3 e^{-\beta m v^2/2} \quad (3.5.7)$$

3.5.2 Ideales Gas im Schwerfeld, barometrische Höhenformel

Im homogenen Schwerfeld mit dem Potential $V_{ext}(z) = mgz$ ist die 1-Teilchen Energie

$$\varepsilon(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{\vec{p}^2}{2m} + mgz \quad (3.5.8)$$

Wir betrachten das Gas über einer festen Fläche A in der xy -Ebene, d.h. $z \in [0, \infty[$. Die 1-Teilchen Zustandssumme ist dann

$$\begin{aligned} Z_1(\beta) &= \underbrace{\int d^3\vec{r} e^{-\beta mgz}}_A \underbrace{\frac{1}{h^3} \int d^3\vec{p} e^{-\beta \vec{p}^2/2m}}_{1/\lambda_\beta^3} = \frac{A}{\beta mg} \frac{1}{\lambda_\beta^3} \\ &= A \int_0^\infty dz e^{-\beta mgz} \frac{1}{\lambda_\beta^3} \end{aligned}$$

und die Gesamtenergie

$$E = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1(\beta) = \frac{5}{2} N \frac{1}{\beta} \quad (3.5.9)$$

⁴Wir werden später sehen, dass $\beta = 1/k_B T$.

Die unbedingte Wahrscheinlichkeitsdichte für z ist:

$$p(z) = \underbrace{\int dx \int dy \int d^3\vec{p}}_{=A} p(\vec{r}, \vec{p}) = A \frac{h^3}{\lambda_\beta^3} \frac{1}{h^3 Z_1(\beta)} e^{-\beta mgz}$$

was auf die **barometrische Höhenformel** führt:

$$p(z) = \beta m g e^{-\beta mgz} \quad (3.5.10)$$



Abbildung 3.3: Links: Ludwig Boltzmann (1844-1906). Rechts: Boltzmanns Grab auf dem Wiener Zentralfriedhof mit der Entropie-Formel $S = k \log W$. (Quelle: Wikipedia).

3.6 Boltzmann-Entropie und 2. Hauptsatz

Ausgehend vom statistischen Gewicht eines Makrozustands definieren wir die klassische Boltzmann-Entropie. Es folgt der 2. Hauptsatz der Thermodynamik, der auch Inhalt von Boltzmanns H-Theorem ist.

Die folgenden Ausführungen sind wieder im vollen Γ -Raum formuliert und gelten damit wieder für beliebige klassische Systeme. Wir hatten Mikro- und Makrozustände als wichtigstes Konzept der Boltzmannschen statistischen Physik eingeführt:

- **Mikrozustand:** $\vec{X} \in \Gamma$ Vektor im $2f = 6N$ dimensionalen Phasenraum
- **Makrozustand:** Durch wenige $m \ll 2f$ Makroobservablen F_i (z.B. E, N, V, N_i, \dots) charakterisiert, $M = \{F_i\}$. Jedem Mikrozustand ist eindeutig ein Makrozustand zugeordnet.

Die zentrale Größe bei der Beschreibung des thermischen Gleichgewichts ist

$$|\Gamma(M)| = \Gamma\text{-Volumen eines Makrozustandes } M$$

oder die Zahl der Mikrozustände $W(M)$, die zu einem Makrozustand M gehören:

$$W(M) = c_N \frac{|\Gamma(M)|}{h^{3N}} \quad (3.6.1)$$

Diese Größe wollen wir als **statistisches Gewicht** oder **thermodynamische Wahrscheinlichkeit** von M bezeichnen. Neben dem Phasenraumvolumen $|\Gamma(M)|$ tauchen zwei Faktoren in (3.6.1) auf, die beide **quantenmechanische Effekte** widerspiegeln.

- Der Faktor h^{3N} ist das **Γ -Volumen jedes Mikrozustandes**, siehe (3.4.1) und (3.4.5). Diesen Faktor hatten wir schon mit Hilfe der quantenmechanischen Unschärferelation $(\Delta q)^3(\Delta p)^3 \geq h^3$ (für alle drei Raumkomponenten) motiviert. Er ist nach Sackur [7] nötig, um die Boltzmann-Entropie eines idealen Gases mit der thermodynamisch absolut gemessenen Entropie (nach dem 3. Hauptsatz und durch Aufintegration spezifischer Wärmen nach der Temperatur) in Einklang zu bringen.
- Der Faktor c_N war in unseren bisherigen klassischen Betrachtungen $c_N = 1$, da klassisch Teilchen als unterscheidbar angesehen werden können: Jedes Teilchen kann prinzipiell entlang seiner Bahn verfolgt werden. Wir wissen jedoch, dass dies in der Quantenmechanik nicht mehr der Fall ist. Auf Grund der Unschärferelation sind Ort und Impuls und damit die Bahn des Teilchens nicht mehr scharf messbar. Damit sind Teilchen auch nicht mehr an Hand ihrer Bahn zu unterscheiden, und wir müssen von **ununterscheidbaren Teilchen** ausgehen. Das heißt aber, alle $N!$ Versionen eines Mikrozustandes, die durch Teilchenpermutationen entstehen und die wir klassisch als verschiedene Mikrozustände zählen würden sind quantenmechanisch als ein Mikrozustand zu betrachten. Da solche Mikrozustände alle zum selben Makrozustand gehören, erhöhen sie dessen statistisches Gewicht um einen Faktor $N!$, der durch die Wahl

$$c_N = \frac{1}{N!} \quad (3.6.2)$$

wieder kompensiert wird. Eine formale Herleitung wird in Kapitel 4.3.4 gegeben.

Das Fehlen des Faktors $c_N = 1/N!$ verursachte in der Zeit vor der Quantenmechanik einige Probleme mit der Interpretation der Boltzmann-Entropie, die auch als **Gibbs-Paradoxon** bezeichnet werden: Ohne diesen Faktor wird die Entropie mehr als doppelt so groß, wenn die Systemgröße verdoppelt wird. Wir werden dies noch weiter unten erläutern, siehe auch Aufgabe 4.

Wir behalten unsere Definition (3.4.4) des thermischen Gleichgewichts bei, schließen aber den neuen Faktor c_N mit ein:

$$\begin{array}{l} \text{Im thermischen Gleichgewicht wird der Makrozustand } \tilde{M} \\ \text{angenommen, der das größte statistische Gewicht } W(\tilde{M}) \text{ hat:} \\ W(\tilde{M}) = \max_M W(M) \end{array} \quad (3.6.3)$$

Typischerweise wächst das statistische Gewicht exponentiell mit der Systemgröße, $W(M) \propto e^N$; für das ideale Gas folgt dies zum Beispiel aus Gl. (3.4.6). Daher sollte der Logarithmus von $W(M)$ proportional zur Systemgröße sein. Solche Größen werden als **extensiv** bezeichnet.

Dies motiviert die Definition einer extensiven Größe, die das statistische Gewicht eines Makrozustandes misst, die **Boltzmann-Entropie** (1875) ⁵

$$S_B(M) \equiv k_B \ln(W(M)) = k_B \ln \left(\frac{|\Gamma(M)|}{N!h^{3N}} \right) \quad (3.6.4)$$

Hier ist

$$k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \quad (3.6.5)$$

die **Boltzmann-Konstante**. Eigentlich ist die Entropie eine einheitenlose Größe, die den Logarithmus einer Anzahl von Mikrozuständen misst. Wir werden noch sehen, wie die Temperatur über die

⁵Die Formel $S = k \log W$ steht auch auf Boltzmanns Grabstein auf dem Wiener Zentralfriedhof, siehe Abb. 3.3 rechts.

Entropie definiert ist ($\partial S/\partial E = 1/T$). Eine einheitenlose Entropie hätte dann zur Folge, dass wir die Temperatur in Einheiten der Energie (z.B. in Joule) zu messen hätten. Die Temperatur wird aber historisch in Celsius oder Kelvin gemessen. Die Definition der Boltzmann-Konstante (3.6.5) ist an diese historische Temperaturdefinition aus der Thermodynamik geknüpft und gibt den (eigentlich unnötigen) “Umrechnungsfaktor” zwischen Energieeinheiten (Joule) und Temperatureinheiten (Kelvin) an. Um sich die Größenordnung der typischen **thermischen Energie** von $1 k_B T$ klarzumachen, sind folgende Beziehungen nützlich:

$$\text{Bei Raumtemperatur } T = 300\text{K} : \quad 1 k_B T \simeq 4 \cdot 10^{-21} \text{ J} = 4 \text{ pN nm} \simeq 30 \text{ meV}$$

$$\text{Bei tiefer Temperatur } T = 1\text{K} : \quad 1 k_B T \simeq 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \simeq 0.1 \text{ meV}$$

Wir wollen nun einige wichtige **Eigenschaften** der Boltzmann-Entropie erläutern:

- $S_B(M)$ ist für *jeden* Makrozustand definiert, also auch im Nicht-Gleichgewicht. Da jeder Mikrozustand \vec{X} zu einem Makrozustand $M(\vec{X})$ gehört, ist über die Zuordnung $S_B(\vec{X}) = S_B(M(\vec{X}))$ die Boltzmann-Entropie auch für jeden Mikrozustand definiert.
- $W(M)$ und damit $S_B(M)$ ist ein Maß für die “Vergrößerung” der Beschreibung beim Übergang von Mikro- zu Makrozuständen, also auch ein Maß für unsere (makroskopische) **Unkenntnis**.
- Der Faktor h^{3N} kann sehr oft willkürlich gewählt werden. Dann ist S_B nur bis auf eine additive Konstante bestimmt. Dies ist normalerweise kein Problem, da im Regelfall nur *Entropiedifferenzen* wichtig und messbar sind. Lediglich der 3. Hauptsatz wird die Entropie absolut festlegen durch die Aussage, dass die Entropie bei tiefen Temperaturen verschwinden sollte bzw. durch die Grundzustandsentartung absolut festgelegt ist. Sackur stellte fest [7], dass nur der Faktor h^{3N} die Boltzmann-Entropie eines idealen Gases mit den gemessenen Entropiedifferenzen und dem 3. Hauptsatz in Einklang bringt.
- Die Entropie ist **additiv** oder **extensiv**: Werden zwei gleichartige Systeme zusammengebracht (siehe Abb. 3.4), verdoppelt sich auch die Boltzmann-Entropie. Dies folgt aus der statistischen Unabhängigkeit der beiden Systeme, wenn man Wechselwirkungen über die neue Kontaktfläche vernachlässigen kann. Dann lässt sich der neue Makrozustand M des Gesamtsystems durch die Makrozustände M_1 und M_2 beschreiben und wegen statistischer Unabhängigkeit gilt für das statistische Gewicht $W(M) = W(M_1) \cdot W(M_2)$ und damit $S_B(M) = S_B(M_1) + S_B(M_2)$. Dabei ist der Faktor $c_N = 1/N!$ wichtig, sonst gilt die Additivität der Entropie nicht.

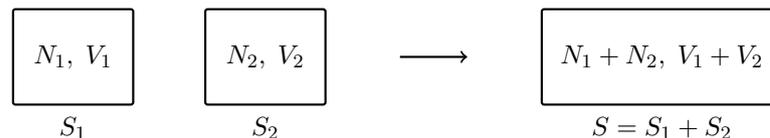


Abbildung 3.4: Extensive Größen wie N , V und auch S_B addieren sich, wenn Systeme zusammengefügt werden (Bild: Marco Doemeland).

Dieses Problem wird auch als **Gibbs-Paradoxon** bezeichnet. Zwei Systeme mit jeweils N identischen, klassisch aber prinzipiell *unterscheidbaren* Teilchen in Kontakt gebracht und “Durchmischung” erlaubt. Da die Teilchen identisch sind, sollte die “Durchmischung” allerdings gar nichts ändern und auch die Gesamtentropie sollte sich nicht ändern und $2S_B$ betragen, wobei S_B die Entropie jedes Einzelsystems ist. Man hat aber vor der “Durchmischung” $N!N! \approx N^{2N} e^{-2N}$ Permutationsmöglichkeiten zwischen Teilchen innerhalb jedes Systems, nach der “Durchmischung” allerdings $(2N)! \approx (2N)^{2N} e^{-2N} \approx 2^{2N} N!N!$ (mit Stirling-Formel (3.4.7)). Damit würde bei einem Faktor $c_N = 1$ die Entropie bei Durchmischung von $2S_B$ auf $2S_B + k_B 2N \ln 2$ ansteigen (siehe auch Aufgabe 4).

Wegen (3.6.1) und (3.6.4) lässt sich die Bedingung für thermisches Gleichgewicht (3.6.3) dann auch sofort mit Hilfe der Entropie formulieren:

$$\boxed{\text{Die Boltzmann-Entropie } S_B \text{ wird maximal im thermischen Gleichgewicht.}} \quad (3.6.6)$$

Es ist sogar eine noch stärkere Folgerung möglich, wenn wir ergodische Dynamik im Raum der Mikrozustände und eine typische Struktur der Makrozustände wie in Abb. 3.2 gezeigt zu Grunde legen: Wenn sich das System ergodisch, also mehr oder weniger gleichmäßig durch den Γ -Raum der Mikrozustände bewegt, bewegt es sich dabei fast immer von einem Makrozustand mit kleinerem Phasenraumvolumen zu einem mit größerem Volumen hin. Dies ist bereits der wichtige **2. Hauptsatz der Thermodynamik**

$$\boxed{\text{Die Boltzmann-Entropie } S_B \text{ nimmt (fast) immer zu oder bleibt konstant.}} \quad (3.6.7)$$

Aus ihm folgt insbesondere auch:

$$\boxed{\text{Prozesse, in denen } S_B \text{ zunimmt, sind } \mathbf{irreversibel}.}} \quad (3.6.8)$$

Als **Beispiel** berechnen wir die Entropie nicht-wechselwirkender klassischer Teilchen, für die nach (3.4.8) gilt

$$\ln \frac{|\Gamma(\{N_i\})|}{h^{3N}} \approx N(\ln N - 1) - \sum_{i=1}^m N_i [(\ln N_i - 1) - \ln g_i]$$

und damit ($\ln N! \approx N(\ln N - 1)$)

$$\boxed{S_B = k_B \ln \left(\frac{|\Gamma(\{N_i\})|}{N! h^{3N}} \right) = -k_B \sum_i N_i \ln \left(\frac{N_i}{g_i e} \right)} \quad (3.6.9)$$

Wir können dieses Resultat auch mit Hilfe des Kontinuumslimes aus Kapitel 3.5 schreiben:

$$\begin{aligned} \frac{N_i}{g_i} &\rightarrow h^3 n(\vec{r}, \vec{p}) \\ \sum_i N_i &\rightarrow \int d^3 \vec{r} d^3 \vec{p} n(\vec{r}, \vec{p}) \end{aligned}$$

$$\boxed{S_B = -k_B \int d^3 \vec{r} d^3 \vec{p} n(\vec{r}, \vec{p}) \ln \left(n(\vec{r}, \vec{p}) \frac{h^3}{e} \right)} \quad (3.6.10)$$

In der zeitabhängigen Form ist die rechte Seite auch als **Boltzmannsche H-Funktion**⁶ bekannt

$$H(t) = \int d^3 \vec{r} d^3 \vec{p} n(\vec{r}, \vec{p}, t) \ln (n(\vec{r}, \vec{p}, t)) \quad (3.6.11)$$

Für diese Funktion konnte Boltzmann sein wichtiges **H-Theorem** zeigen:

$$\boxed{H(t) \text{ nimmt nicht zu.}} \quad (3.6.12)$$

Dies entspricht nach (3.6.10) der Feststellung, dass $S_B(t)$ nicht abnimmt, also dem 2. Hauptsatz.

⁶Aus Boltzmanns Originalarbeiten ist nicht ganz klar, ob das große H ein großes griechisches “Eta” ist, siehe [9].

3.7 Literaturverzeichnis Kapitel 3

- [1] T. Nattermann. *Statistische Physik (Skript)*. Köln: Universität zu Köln, 1999.
- [2] G. Gallavotti, W. Reiter und J. Yngvason. *Boltzmann's Legacy*. ESI lectures in mathematics and physics. Zürich: European Mathematical Society, 2008.
- [3] O. Penrose. *Foundations of Statistical Mechanics: A Deductive Treatment*. International series of monographs in natural philosophy. Pergamon Press, 1969.
- [4] O. Penrose. *Foundations of Statistical Mechanics: A Deductive Treatment*. Dover Publications, 2014.
- [5] L. Boltzmann. *Vorlesungen über Gastheorie: Th. Theorie des Gase mit einatomigen Molekülen, deren Dimensionen gegen die mittlere Weglänge verschwinden*. Vorlesungen über Gastheorie. J. A. Barth, 1896.
- [6] L. Boltzmann. *Lectures on Gas Theory*. University of California Press, 1964.
- [7] O. Sackur. *Die universelle Bedeutung des sog. elementaren Wirkungsquantums*. Ann. Phys. **40** (1913), 67–86.
- [8] R. Penrose. *The Emperor's New Mind: Concerning Computers, Minds, and the Laws of Physics*. Penguin books. Penguin Books, 1989.
- [9] S. Hjalmar. *Evidence for Boltzmann's H as a capital eta*. Am. J. Phys. **45** (1977), 214–215.

3.8 Übungen Kapitel 3

1. Wiederkehrzeit:

Wir betrachten N ungekoppelte Oszillatoren mit den zufälligen Eigenfrequenzen ω_n . Die Bewegung der Normalkoordinaten kann man anschaulich durch komplexe Vektoren $Z_n = P_n + i\omega_n Q_n$ darstellen, die sich nach $Z_n = a_n e^{i\omega_n t}$ mit einer komplexen Amplitude a_n auf einem Einheitskreis bewegen. Wegen fehlender Kopplung rotieren die Phasenvektoren Z_n voneinander unabhängig.

Die Frequenzen ω_n sollen inkommensurabel sein, also nicht in einem rationalen Verhältnis zueinander stehen. Es soll nun berechnet werden, welche Zeit verstreicht, bis alle N Vektoren wieder die Ausgangsstellung erreicht haben oder genauer, bis alle Vektoren in einem Intervall $\Delta\phi$ um die Ausgangsstellung liegen.

a) Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein Vektor Z_n während eines Umlaufs in $\Delta\phi$ liegt? Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit W_N , dass $N - 1$ Vektoren Z_n in einem durch den N -ten Vektor vorgegebenen Intervall $\Delta\phi$ liegen?

b) Sei ω eine "typische" Frequenz eines Zeigers. Wie groß ist dann eine typische Umlaufzeit eines Zeigers? Konstruieren Sie aus dieser und aus W_N eine Abschätzung für die Wiederkehrzeit τ_P .

c) Benutzen Sie Ihr Ergebnis für die Wiederkehrzeit, um die Wahrscheinlichkeit des Wiederkehrereignisses besser einschätzen zu können, und setzen Sie $\Delta\phi = 2\pi/100$, $N = 10$ und $\omega = 10\text{Hz}$ in die Formel für τ_P ein. Vergleichen Sie τ_P mit dem Alter des Universums. Was wird aus τ_P , wenn Sie ein makroskopisches System mit $N \approx 10^{23}$ und $\omega = 10\text{THz}$ betrachten?

2. N Spins ohne Wechselwirkung:

Wir betrachten N Spins, die nicht miteinander wechselwirken sollen. Infolgedessen gilt für die Wahrscheinlichkeit, einen Spin mit einer bestimmten Ausrichtung (\uparrow oder \downarrow) zu finden:

$$P(\uparrow) = P(\downarrow) = 0.5$$

a) Geben Sie die Wahrscheinlichkeit $P(n_\uparrow)$ an, n_\uparrow Spins in \uparrow -Richtung zu finden. Zeigen Sie, dass ihr Ergebnis für $P(n_\uparrow)$ normiert ist.

b) Berechnen Sie Erwartungswert und Varianz von n_\uparrow .

c) Wir definieren die Magnetisierung als $M = n_\uparrow - n_\downarrow$. Berechnen Sie Erwartungswert und Varianz dieser Größe, die den Makrozustand des Systems charakterisiert.

d) Geben Sie für große N die Wahrscheinlichkeitsdichte $P(n_\uparrow)$ für n_\uparrow in der Nähe von $n_\uparrow = \langle n_\uparrow \rangle$ an. Dabei soll N so groß sein, dass der zentrale Grenzwertsatz gilt.

3. Entropie des idealen Gases:

Wir betrachten ein ideales Gas aus N identischen Atomen, eingesperrt in einen Behälter mit Volumen V . Wir fassen alle Mikrozustände, deren Gesamtenergie $H = \sum_{i=1}^{3N} p_i^2/2m$ im Intervall $[E, E + \delta E]$ liegt, zu einem Makrozustand $M = E$ zusammen. Das statistische Gewicht dieses Makrozustands ist

$$W(M) = \frac{1}{N!h^{3N}} \int_{H \in [E, E + \delta E]} d^{3N} \vec{q} d^{3N} \vec{p} = \frac{V^N}{N!h^{3N}} \int_{H \in [E, E + \delta E]} d^{3N} \vec{p}.$$

Das letzte Impulsraumintegral ist ein Integral über eine $3N$ -dimensionale Kugelschale. Diese Schale hat den Radius $R_p = (\sum_{i=1}^{3N} p_i^2)^{1/2} = \sqrt{2mE}$.

a) Wie groß ist die Oberfläche S_d einer d -dimensionalen Einheitskugel? Berechnen Sie dazu das

d-dimensionale Gauß-Integral

$$I_d \equiv \int_{\mathbb{R}^d} e^{-|\vec{p}|^2} d^d \vec{p}$$

auf zwei verschiedene Wege, nämlich

1. mit Hilfe der Tatsache, dass es in d eindimensionale Gauß-Integrale faktorisiert und
2. in d-dimensionalen Kugelkoordinaten, für deren Volumenelement $d^d \vec{p} = S_d |\vec{p}|^{d-1} d|\vec{p}|$ gilt. Die Zahl S_d ist durch Gleichsetzen der beiden Ergebnisse zu bestimmen und liefert die Kugeloberfläche.

b) Zeigen Sie, dass die Dicke der Kugelschale im Impulsraum $\delta E \sqrt{m/2E}$ beträgt. Wie groß ist das Volumen der Kugelschale, wenn ihre Dicke klein gegenüber ihrem Radius ist?

c) Zeigen Sie, dass die Boltzmann-Entropie zum Makrozustand $M = E$ für große N durch

$$S_B(E) = N k_B \left[\ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi m E}{3h^2 N} \right)^{3/2} \right) + \frac{5}{2} \right]$$

gegeben ist. Benutzen Sie dazu die Stirling-Formel und vernachlässigen Sie Summanden der Ordnung $\mathcal{O}(\ln N)$ und kleiner.

4. Mischungsentropie des idealen Gases, Gibbs-Paradoxon:

Wir betrachten noch einmal die Entropie des idealen Gases. Der Makrozustand M sei wieder durch seine Gesamtenergie E bestimmt. Ausgehend von seinem statistischen Gewicht,

$$W(M) = c_N \frac{|\Gamma(M)|}{h^{3N}},$$

wobei c_N nun erst noch unbestimmt bleibt, erhält analog zu Aufgabe 3 die Boltzmann-Entropie

$$S_B(M) = k_B \ln W(M) = N k_B \left[\ln \left(V \left(\frac{4\pi m E}{3h^2 N} \right)^{3/2} \right) + \frac{3}{2} + \frac{\ln c_N}{N} \right] + \mathcal{O}(\ln N)$$

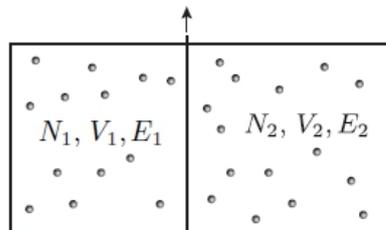


Abbildung 3.5: Mischung zweier idealer Gase.

Wir betrachten folgenden Vorgang: Zwei gleichartige ideale Gase, getrennt durch eine Wand, haben gleiche Dichte N_i/V_i und gleiche Energie pro Atom E_i/N_i . Die Trennwand wird entfernt.

a) Klassisch sind alle Gasteilchen unterscheidbar, d.h. $c_N = 1$. Wie groß ist die Gleichgewichtsentropie im Anfangszustand? Wie groß im Endzustand? Wie groß ist die Differenz, genannt Mischungsentropie?

b) Wie verhält es sich, wenn die Teilchen ununterscheidbar sind, d.h. wenn $c_N = 1/N!$ ist?

c) Was ist, wenn die Gase im linken und rechten Behälter unterschiedlich sind, z.B. Wasserstoff und Helium? Alle Wasserstoffatome seien untereinander ununterscheidbar, ebenso die Heliumatome. Für den Anfangszustand gilt $c_{N_1} = 1/N_1!$ und $c_{N_2} = 1/N_2!$. Aber was gilt für das c_N im Endzustand?

5. Maxwell-Boltzmann-Verteilung des idealen Gases

Die Gleichgewichtsverteilung der Besetzungszahlen geht im Limes unendlich feiner Aufteilung des Phasenraums über in die kontinuierliche Verteilung

$$n(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{N}{h^3 Z_1(\beta)} \exp\left(-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}\right) \quad (3.8.1)$$

Mit dieser lässt sich wiederum die Entropie des Gleichgewichtszustandes über

$$S_B = k_B N - k_B \int d^3\vec{r} d^3\vec{p} n(\vec{r}, \vec{p}) \ln\left(n(\vec{r}, \vec{p}) \frac{h^3}{e}\right)$$

berechnen.

a) Zeigen Sie, dass diese Formulierung der Entropie mit denen aus Aufgabe 3 und 4 identisch ist.

Aus (3.8.1) lässt sich durch Ausintegration der Ortskoordinaten sowie durch die Ersetzung $\vec{p} = m\vec{v}$ die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung

$$N(v) = 4\pi v^2 N \left(m \frac{\lambda_\beta}{h}\right)^3 \exp\left(-\beta \frac{mv^2}{2}\right) \quad \text{mit} \quad \lambda_\beta = h \sqrt{\frac{\beta}{2\pi m}}$$

herleiten. Mit ihr ist die Zahl der Teilchen mit Geschwindigkeit zwischen v und $v+dv$ genau $N(v)dv$.

b) Berechnen Sie den wahrscheinlichsten Geschwindigkeitsbetrag v_w .

c) Berechnen Sie die Mittelwerte $\langle v \rangle$ und $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$ in Einheiten von v_w .

d) Wie groß ist die mittlere kinetische Energie pro Atom?

6. Verallgemeinerte barometrische Höhenformel

Gegeben sei ein verallgemeinertes Schwerfeld-Potential $V_{\text{ext}} = \mu z^\alpha$, mit $\alpha > 0$. Betrachten Sie ein Gas mit der zugehörigen 1-Teilchen-Energie

$$\varepsilon(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{\vec{p}^2}{2m} + \mu z^\alpha$$

über einer festen Fläche A in der xy -Ebene, d.h. $z \in [0, \infty[$.

a) Bestimmen Sie die 1-Teilchen-Zustandssumme Z_1 und daraus die Gesamtenergie E als Funktion von β .

b) Wie lautet die unbedingte Wahrscheinlichkeitsdichte $p(z)$? Vergleichen Sie Ihre Ergebnisse mit der barometrischen Höhenformel ($\alpha = 1$ und $\mu = mg$).

Tip: $\int_0^\infty dx \exp(-x^\alpha) = \Gamma(1 + 1/\alpha)$ für $\text{Re } \alpha > 0$

4 Informationsentropie, Gibbs-Entropie

Literatur zu diesem Teil: Kardar [1], Nattermann [2], zum klassischen Limes siehe auch Schwabl [3].

Nachdem wir die Boltzmann-Entropie für klassische Vielteilchensysteme eingeführt haben, wollen wir nun die Verbindung zur Informationsentropie nach Shannon und der eng damit zusammenhängenden Gibbs-Entropie herstellen und die Gleichheit von Boltzmann- und Gibbs-Entropie zeigen. Die im letzten Kapitel eingeführte Boltzmann-Entropie hat den Vorteil, basierend auf dem Konzept des Makrozustands eine sehr anschauliche Interpretation der Entropie zu liefern. Dagegen hat die Gibbs-Entropie den Vorteil, dass wir damit im nächsten Kapitel die Gleichgewichtsensembles elegant und zügig ableiten können. Darüberhinaus ist die Gibbs-Entropie ein geeigneter Ausgangspunkt, um die statistische Physik auf Quantensysteme zu verallgemeinern mit Hilfe der von-Neumann Entropie.

4.1 Informationsentropie

Das Shannon-Theorem spezifiziert den Informationsgehalt einer Wahrscheinlichkeitsverteilung. Aus dem Shannon-Theorem leitet sich die Informationsentropie nach Shannon ab. In der statistischen Mechanik entspricht die Gibbs-Entropie der Shannon-Entropie für die Wahrscheinlichkeitsverteilung im Phasenraum. Wir zeigen, dass die Gibbs-Entropie im Gleichgewicht mit der Boltzmann-Entropie übereinstimmt und die Gleichgewichtsverteilung im Phasenraum die Gibbs-Entropie maximiert.

4.1.1 Shannon-Theorem

Wir betrachten eine *diskrete* Zufallsvariable x_i mit M möglichen Ergebnissen, d.h. der Ergebnisraum ist $\Omega = \{x_1, \dots, x_M\}$. Das Ergebnis x_i wird mit Wahrscheinlichkeit $p(i)$ realisiert.

Wir wollen nun die Frage stellen, ob wir der Wahrscheinlichkeitsverteilung $p(i)$ einen **Informationsgehalt** zuordnen können. Um diese Frage zu beantworten, betrachten wir eine Botschaft B aus N unabhängigen Realisationen der Zufallsvariablen x_i als “Buchstaben”, die zwischen einem Sender und Empfänger übermittelt werden soll:

- Wir fragen uns zuerst, wie viele Bits an Information notwendig sind, um die Botschaft B ganz *präzise* zu übermitteln. Da es M^N mögliche Realisationen von B gibt, brauchen wir für eine präzise Übermittlung auch $\log_2 M^N = N \log_2 M$ Bits.
- Allerdings sind nicht alle Botschaften B gleich wahrscheinlich und die Verteilung $p(i)$ gibt uns Information darüber, welche Botschaften wahrscheinlicher sind als andere: Wenn z.B. $p(1) \gg p(2)$, dann sollte x_1 sehr viel häufiger in B vorkommen als x_2 .

Allgemein können wir feststellen, dass eine “typische” Botschaft B $N_i = Np(i)$ mal das Ergebnis x_i enthalten sollte. Dies ergibt sich als Mittelwert aus der Binomialverteilung [mit $p(i)$ = “Erfolg”, $1 - p(i)$ = “Misserfolg”, Abweichungen $\sqrt{\langle \Delta^2 N_i \rangle} / N_i \sim 1/\sqrt{N_i}$ sind klein].

Sei nun

$$\begin{aligned}
 g &= \text{Zahl "typischer" B's} \\
 &= \text{Zahl der Möglichkeiten, jeweils } N_i \text{ mal } x_i \text{ auf } N \text{ Positionen in B zu verteilen} \\
 &= \text{Zahl der Möglichkeiten, } N \text{ "Platzkarten" auf } M \text{ Behälter } (x_i) \text{ zu verteilen,} \\
 &\quad \text{so dass } N_i \text{ Karten in Behälter } i \\
 &= \frac{N!}{N_1! \dots N_M!}
 \end{aligned}$$

- Wieviele Bits sind nun nötig, um die g "typischen" B's präzise zu übertragen? Dafür sind lediglich

$$\begin{aligned}
 \log_2 g &\stackrel{\text{Stirling, } N, N_i \gg 1}{=} N(\log_2 N - 1/\ln 2) - \sum_{i=1}^M N_i(\log_2 N_i - 1/\ln 2) \\
 &= N \log_2 N - \sum_i N p(i) (\log_2(N p(i))) \\
 &= -N \sum_{i=1}^M p(i) \log_2 p(i)
 \end{aligned}$$

Daraus ergibt sich das wichtige **Shannon-Theorem**:

Die minimale Zahl von Bits, die notwendig ist, damit der prozentuale Übertragungsfehler $\rightarrow 0$, beträgt für eine Botschaft der Länge $N \rightarrow \infty$

$$\log_2 g = -N \sum_{i=1}^M p_i \log_2 p_i$$

(4.1.1)

Wir bemerken, dass $\log_2 g = -N \sum_{i=1}^M p_i \log_2 p_i \ll N \log_2 M$ und damit viel weniger Bits zur präzisen Übertragung der "typischen" B's notwendig sind als zu präzisen Übertragung *aller* B's. Die Ersparnis an Bits geht auf die in der Wahrscheinlichkeitsverteilung $p(i)$ enthaltene Information zurück. Dies motiviert und führt auf die Definition der Informationsentropie nach Shannon (1948).

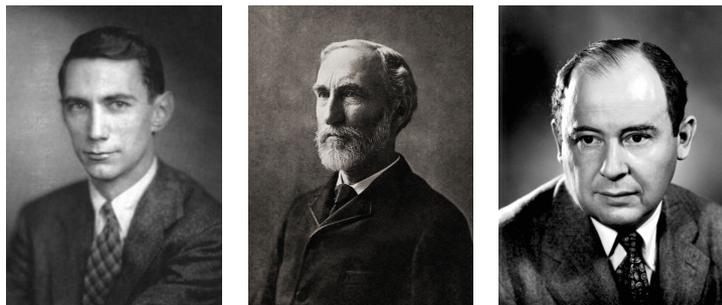


Abbildung 4.1: Links: Claude Elwood Shannon (1916-2001), amerikanischer Mathematiker und Elektrotechniker. Begründer der Informationstheorie. Mitte: Josiah Willard Gibbs (1839-1903), amerikanischer Physiker. Rechts: John von Neumann (1903-1957), ungarisch-amerikanischer Mathematiker. (Quelle: Wikipedia).

4.1.2 Informationsentropie, Gibbs-Entropie

Wir definieren zunächst den Informationsgehalt einer Verteilung. Wenn die Verteilung $p(i)$ bekannt ist, können wir die Zahl der zur Übertragung weniger gebrauchten Bits pro "Buchstabe" der Botschaft als **Informationsgehalt** der Verteilung bezeichnen:

$$I(\{p(i)\}) = \log_2 M + \sum_{i=1}^M p(i) \log_2 p(i) \quad (0 \leq I \leq \log_2 M) \quad (4.1.2)$$

Wir betrachten 2 wichtige **Beispiele**:

- Eine **unimodale Verteilung** $p(i) = \delta_{ij}$, die Botschaften bestehen also mit Sicherheit nur aus einem Buchstaben x_j . Dann ist $\sum_i p(i) \log_2 p(i) = 0$ und der Informationsgehalt $I(\{p(i)\}) = \log_2 M$ ist *maximal*.
- Eine **Gleichverteilung** $p(i) = \text{const} = 1/M$, also alle Buchstaben x_i sind gleichwahrscheinlich. Dann ist $\sum_i p(i) \log_2 p(i) = -\log_2 M$ und der Informationsgehalt $I(\{p(i)\}) = 0$ ist *minimal*.

Umgekehrt misst dann $\log_2 M - I(\{p(i)\}) = -\sum_i p(i) \log_2 p(i)$ die "fehlende" Information in der Verteilung $\{p(i)\}$. Dies motiviert die Definition der **Informationsentropie** oder **Shannon-Entropie** (1948) als

$$S_I = -\langle \ln p(i) \rangle = -\sum_i p(i) \ln p(i) \quad (4.1.3)$$

Sie ist also ein Maß für die *fehlende Information* in der Wahrscheinlichkeitsverteilung $\{p(i)\}$. Identifiziert man Information in einer Wahrscheinlichkeitsverteilung $\{p(i)\}$ mit "Ordnung" in der aus den Realisationen x_i bestehenden Botschaft, bekommt man die übliche Charakterisierung der Entropie als **Maß für die Unordnung**.

In der klassischen statistischen Physik wenden wir die Shannon-Entropie auf die **Wahrscheinlichkeitsverteilung** $\rho(\vec{X})$ der **Mikrozustände** \vec{X} im Γ -Phasenraum an:

$$\begin{aligned} i &\rightarrow \text{Mikrozustand } \vec{X} \\ p(i) &\rightarrow p(\vec{X}) = \rho(\vec{X}) = \text{Wahrscheinlichkeitsverteilung der Mikrozustände } \vec{X} \end{aligned}$$

Wir verwenden auch den natürlichen Logarithmus anstatt den Logarithmus zur Basis 2. Dies führt auf die als Informationsentropie der Verteilung $\rho(\vec{X})$ definierte **Gibbs-Entropie**

$$S_G = -k_B \langle \ln \rho(\vec{X}) \rangle = -k_B \sum_{\vec{X}} \rho(\vec{X}) \ln \rho(\vec{X}) \quad (4.1.4)$$

In einem klassischen N -Teilchensystem liegen die Mikrozustände \vec{X} außerdem kontinuierlich im $2f = 6N$ dimensionalen Γ -Raum und die Summation über die Mikrozustände \vec{X} wird zur Integration über den Γ -Raum:

$$\begin{aligned} \vec{X} &\in \Gamma = \mathbb{R}^{6N} \quad \text{kontinuierlich} \\ \sum_{\vec{X}} &\rightarrow \int \frac{d\Gamma}{h^{3N} N!} \end{aligned}$$

wobei wir hier wieder von einem eigentlichen Γ -Volumen h^{3N} jedes Mikrozustandes und einem zusätzlichen Faktor $c_N = 1/N!$ (siehe Gl. (3.6.2)) auf Grund der Ununterscheidbarkeit der Teilchen

ausgehen wie in Gl. (3.6.1). Dann wird aus der Gibbs-Entropie

$$S_G = -k_B \langle \ln \rho(\vec{X}) \rangle = -k_B \int \frac{d\Gamma}{h^{3N} N!} \rho(\vec{X}) \ln \left(\rho(\vec{X}) \right) \quad \text{mit Norm.} \quad \int \frac{d\Gamma}{h^{3N} N!} \rho(\vec{X}) = 1 \quad (4.1.5)$$

Ein Integrationsmaß

$$\int \frac{d\Gamma}{h^{3N} N!} = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d^3 \vec{q}_1 \dots d^3 \vec{q}_N d^3 \vec{p}_1 \dots d^3 \vec{p}_N \quad (4.1.6)$$

stellt sich später auch als mit dem klassischen Limes der Quantenmechanik konsistent heraus. Für die Normierung (4.1.5) von $\rho(\vec{X})$ wird eine Observable $O(\vec{X})$ im Phasenraum über die Wahrscheinlichkeitsverteilung $\rho(\vec{X})$ wie folgt gemittelt:

$$\langle O(\vec{X}) \rangle = \int \frac{d\Gamma}{h^{3N} N!} O(\vec{X}) \rho(\vec{X}) \quad (4.1.7)$$

Nun wollen wir den wichtigen Zusammenhang zwischen der in Gl. (3.6.4) definierten Boltzmann-Entropie und der in (4.1.5) definierten Gibbs-Entropie herstellen:

$$\text{Im thermodynamischen Gleichgewicht (nach Boltzmann) gilt: } S_B = S_G \quad (4.1.8)$$

Beweis:

Nach den Überlegungen nach Boltzmann im letzten Kapitel, Abschnitt 3.6, befindet sich das System im thermischen Gleichgewicht den weitaus überwiegenden Teil der Zeit im Makrozustand \tilde{M} mit dem größten statistischen Gewicht. Außerdem werden die Mikrozustände in \tilde{M} nach der Ergodenhypothese gleichmäßig oft besucht. Dem entspricht eine **Gleichgewichts-Wahrscheinlichkeitsverteilung** $\tilde{\rho}(\vec{X})$ mit

$$\tilde{\rho}(\vec{X}) = \begin{cases} \frac{h^{3N} N!}{|\Gamma(\tilde{M})|} = \frac{1}{W(\tilde{M})} & \vec{X} \in \tilde{M} \\ 0 & \vec{X} \notin \tilde{M} \end{cases} \quad (4.1.9)$$

die gemäß (4.1.5) normiert ist. Zu dieser Boltzmannschen Gleichgewichtsverteilung können wir dann unmittelbar die Gibbs-Entropie nach (4.1.5) berechnen:

$$\begin{aligned} S_G &= -k_B \int \frac{d\Gamma}{h^{3N} N!} \tilde{\rho}(\vec{X}) \ln \tilde{\rho}(\vec{X}) \\ &= -k_B \frac{|\Gamma(\tilde{M})|}{h^{3N} N!} \frac{h^{3N} N!}{|\Gamma(\tilde{M})|} \ln \left(\frac{h^{3N} N!}{|\Gamma(\tilde{M})|} \right) = k_B \ln \left(\frac{|\Gamma(\tilde{M})|}{h^{3N} N!} \right) \\ &\stackrel{(3.6.4)}{=} k_B \ln(W(M)) = S_B \end{aligned}$$

Damit ist (4.1.8) gezeigt.

Außerdem können wir noch etwas allgemeiner für eine Gleichverteilung innerhalb eines beliebigen Makrozustandes M

$$\rho_M(\vec{X}) \equiv \begin{cases} \frac{h^{3N} N!}{|\Gamma(M)|} = \frac{1}{W(M)} & \vec{X} \in M \\ 0 & \vec{X} \notin M \end{cases} \quad (4.1.10)$$

(also $\tilde{\rho}(\vec{X}) = \rho_{\vec{M}}(\vec{X})$) auch die Maximalität der Gibbs-Entropie und die Gleichheit zur Boltzmann-Entropie zeigen:

Unter allen Verteilungen mit $\rho(\vec{X}) = 0$ für $\vec{X} \notin M$, denen eindeutig die Boltzmann-Entropie $S_B(\vec{X}) = S_B(M) = k_B \ln W(M)$ zugeordnet werden kann, maximiert die Gleichverteilung $\rho_M(\vec{X})$ die Gibbs-Entropie S_G und $S_G = S_B$.

(4.1.11)

Beweis:

Der Beweis lässt sich einfacher mit diskreten \vec{X} formulieren. Wir maximieren die Gibbs-Entropie $S_G = -k_B \sum_{\vec{X} \in M} \rho(\vec{X}) \ln(\rho(\vec{X}))$ unter der Nebenbedingung $\sum_{\vec{X} \in M} \rho(\vec{X}) = 1$, indem wir einen Lagrange-Multiplikator α einführen und $\phi(\{\rho(\vec{X})\}) = S_G - \alpha \sum_{\vec{X} \in M} \rho(\vec{X})$ bezgl. $\rho(\vec{X})$ maximieren. Dies gibt

$$0 \stackrel{!}{=} \frac{\partial \phi}{\partial \rho(\vec{X})} = -k_B \ln(\rho(\vec{X})) - k_B - \alpha$$

also $\rho(\vec{X}) = \exp(-\alpha/k_B - 1) = \text{const}$ für alle $\vec{X} \in M$ und damit in der Tat eine Gleichverteilung $\rho_M(\vec{X})$. Die Gibbs-Entropie der Gleichverteilung $\rho_M(\vec{X})$ ist

$$S_G = -k_B \sum_{\vec{X} \in M} \rho(\vec{X}) \ln(\rho(\vec{X})) = -k_B W(M) \frac{1}{W(M)} \ln \left(\frac{1}{W(M)} \right) = k_B \ln W(M) = S_B$$

Wir hatten in Abschnitt 3.6 im letzten Kapitel bereits gezeigt, dass die Boltzmann-Entropie S_B zunimmt (2. Hauptsatz, siehe (3.6.7)) und im Gleichgewicht dann ihren maximalen Wert annehmen muss, siehe (3.6.6). Aus der Gleichheit $S_B = S_G$ im thermischen Gleichgewicht und der Maximalitätseigenschaft (4.1.11) der Boltzmann-Entropie folgt dann auch die Maximalität der Gibbs-Entropie

Im thermischen Gleichgewicht **maximiert** die Wahrscheinlichkeitsverteilung $\rho(\vec{X})$ die Gibbs-Entropie $S_G = -k_B \langle \ln \rho(\vec{X}) \rangle$ unter den durch Makroobservablen gegebenen Nebenbedingungen. Die Gleichgewichtsverteilung $\tilde{\rho}(\vec{X})$ hat also minimalen Informationsgehalt.

(4.1.12)

Die Nebenbedingungen sind gegeben durch die festgelegten Werte von Makroobservablen, die dann einen bestimmten Makrozustand M definieren, z.B. durch feste Energie E , Teilchenzahl N oder Volumen V . Wir werden im Kapitel 5 im Wesentlichen aus diesem Ergebnis die Gleichgewichtsembles der statistischen Mechanik ableiten.

4.2 Gibbs-Entropie und 2. Hauptsatz

Wir zeigen, dass für die feine Dichte die Gibbs-Entropie zeitlich konstant bleibt. Erst die grobe Dichte, die wieder das Konzept des Makrozustands enthält, wächst an und erfüllt den 2. Hauptsatz.

Wir hatten gezeigt, dass im Gleichgewicht $S_G = S_B$ gilt, allerdings gibt es große Unterschiede in der Zeitentwicklung. Die Zeitentwicklung der in (4.1.5) definierten Gibbs-Entropie wird tatsächlich als direkte Konsequenz der Liouville-Gleichung in Widerspruch stehen zur zeitliche Zunahme der Boltzmann-Entropie nach dem 2. Hauptsatz (3.6.7):

- $S_B(t)$ nimmt (fast) immer zu nach dem 2. Hauptsatz (3.6.7).

- Wir betrachten eine Wahrscheinlichkeitsverteilung $\rho(\vec{X})$ im Γ -Raum, die durch eine Verteilung von \mathcal{N} Kopien des Systems realisiert ist, wie in Gl. (3.3.4) in Abschnitt 3.3.1 zum Liouville-Theorem:

$$\rho(\vec{X}, t) = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{\nu=1}^{\mathcal{N}} \delta(\vec{X} - \vec{X}_{\nu}(t)) \quad (4.2.1)$$

Dies wird auch als **feine Dichte** für das Ensemble aus \mathcal{N} Systemen bezeichnet. Wir können dann zeigen, dass die für die Verteilung definierte Gibbs-Entropie *zeitlich konstant* ist:

$$S_G(t) = -k_B \langle \ln \rho(\vec{X}, t) \rangle_{\rho(\vec{X}, t)} = S_G(0) \quad \text{ist konstant} \quad (4.2.2)$$

Beweis:

Die zeitliche Konstanz von S_G ist eine direkte Konsequenz der Liouville-Gleichung. In Abschnitt 3.3.1 hatten wir in Gl. (3.3.7) bereits gezeigt, dass jede Größe, die sich als $\int_{\Gamma} F(\rho) d\Gamma$ mit einer Funktion $F(\rho)$ schreiben lässt, zeitlich konstant bleibt als Folge der Liouville-Gleichung $d\rho/dt = 0$, siehe (3.3.6). Die Gibbs-Entropie S_G ist nach (4.1.5) gerade eine Größe dieser Form mit $F(\rho) = (\rho \ln(\rho))/h^{3N} N!$.

In Anbetracht des Resultats (4.2.2) ergibt sich folgendes Problem: Warum nimmt die Gibbs-Entropie S_G nicht zu, wie wir das nach unserer Intuition und Erfahrung mit makroskopischen Prozessen gemäß dem 2. Hauptsatz erwarten würden. Dies stellt neben der Reversibilität und dem Poincaréschen Wiederkehrtheorem ein drittes Problem mit der Zeitentwicklung makroskopischer Systeme dar.

Außerdem hatte die Boltzmann-Entropie S_B dieses Problem nicht. Wie soll dann im Gleichgewicht $S_G = S_B$ erreicht werden, wenn die Gibbs-Entropie S_G (entgegen unserer Intuition und dem 2. Hauptsatz) konstant bleibt, während die Boltzmann-Entropie S_B (in Einklang mit unserer Intuition über makroskopische Prozesse) immer zunimmt im Laufe der Zeit?

Die Antwort auf diese Frage liegt wieder in der **Vergrößerung** der Betrachtung, wenn wir von Mikro- zu Makrozuständen übergehen, was wir bei der feinen Dichte (4.2.1) noch nicht getan haben: Die **feine Dichte** ρ beruht auf der vollständigen mikroskopischen Information $\{X_{\nu}(t)\}$ für alle \mathcal{N} Kopien im Ensemble und zu jeder Zeit. Diese Information ist makroskopisch nicht zugänglich. Im Sinne Boltzmanns kennen wir nur eine **grobe Dichte** $\bar{\rho}$, d.h. wir haben nur die Information, welche Kopie sich zu welcher Zeit in welchem *Makrozustand* befindet:

$$\bar{\rho}(\vec{X}, t) = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_M \frac{\mathcal{N}_M(t) J(\vec{X}, M)}{|\Gamma(M)|} \quad \text{mit Indikatorfunktion } J(\vec{X}, M) \equiv \begin{cases} 1 & \vec{X} \in M \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (4.2.3)$$

wobei \mathcal{N}_M die Zahl der Kopien in Makrozustand M ist.

Für diese grobe Dichte können wir folgende **Eigenschaften** zeigen:

- Die Gleichgewichtsdichte $\bar{\rho}(\vec{X})$ ist bereits eine grobe Dichte: Im Gleichgewicht ist

$$\mathcal{N}_M = \begin{cases} \mathcal{N} & M = \tilde{M} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Also gilt im Gleichgewicht $\bar{\rho}(\vec{X}) = \bar{\rho}(\vec{X})$, d.h. die Vergrößerung der Dichte lässt die Gleichgewichtsdichte invariant.

- Die grobe Dichte $\bar{\rho}(\vec{X}, t)$ erfüllt *nicht* mehr die Liouville-Gleichung (3.3.6), da ein vergrößertes Phasenraumvolumen nicht mehr erhalten bleibt. Dies ist in Abb. 4.2 illustriert. Damit gilt nicht mehr die zu Grunde liegende Inkompressibilität aus Gl. (3.3.3).

- In Folge dessen bleibt auch die Gibbs-Entropie der groben Dichte nicht mehr zeitlich konstant:

$$\boxed{\bar{S}_G(t) = -k_B \langle \ln \bar{\rho}(\vec{X}, t) \rangle_{\bar{\rho}(\vec{X}, t)} \text{ nimmt (fast immer) zu}} \quad (4.2.4)$$

Dies ist wieder genau der **2. Hauptsatz der Thermodynamik**, wie wir ihn auch schon für die Boltzmann-Entropie in (3.6.7) gezeigt hatten.

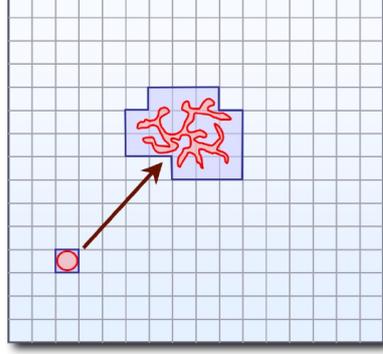


Abbildung 4.2: Ein Phasenraumvolumen (rote Fläche), bestehend aus einem Ensemble von Mikrozuständen, unter Einfluss der Hamiltondynamik, die das Volumen erhält. Das Phasenraumvolumen ändert seine Gestalt unter der (chaotischen) Dynamik und nimmt typischerweise eine sehr verzweigte Form an. Makrozustände sind durch hellblaue Quadrate angedeutet. Das Volumen der vom Phasenraumvolumen überdeckten Makrozustände (dunkelblaue Fläche) nimmt bei Vergrößerung entsprechend zu. (Adaptiert aus [4]).

- Per Konstruktion liefern die feine Dichte ρ und die grobe Dichte $\bar{\rho}$ gleiche Mittelwerte von **Makroobservablen**, die nur über Makrozustände definiert sind, d.h. für die immer $O(\vec{X}) = O(\vec{X}')$ gilt, wenn die Mikrozustände \vec{X} und \vec{X}' zum selben Makrozustand gehören:

$$\begin{aligned} \langle O \rangle_{\bar{\rho}} &= \int \frac{d\Gamma}{h^{3N} N!} \bar{\rho}(\vec{X}, t) O(\vec{X}) \\ &= \frac{1}{\mathcal{N}} \frac{1}{h^{3N} N!} \sum_M \frac{\mathcal{N}_M(t)}{|\Gamma(M)|} \underbrace{\int d\Gamma J(\vec{X}, M) O(\vec{X})}_{=|\Gamma(M)| O(\vec{X} \in M)} = \frac{1}{\mathcal{N}} \frac{1}{h^{3N} N!} \sum_M \mathcal{N}_M(t) O(\vec{X} \in M) \\ &= \frac{1}{\mathcal{N}} \frac{1}{h^{3N} N!} \sum_{\nu=1}^{\mathcal{N}} O(\vec{X}_\nu(t)) = \int \frac{d\Gamma}{h^{3N} N!} \rho(\vec{X}, t) O(\vec{X}) = \langle O \rangle_{\rho} \end{aligned}$$

Wir wollen nun den Begriff der Boltzmann-Entropie etwas allgemeiner fassen, so dass durch eine Mittelung für jede feine Dichte $\rho(\vec{X})$ der Form (4.2.1), die durch Angabe der Mikrozustände \vec{X}_ν von \mathcal{N} Kopien gegeben ist, eine Boltzmann-Entropie angegeben werden kann. Diese soll wieder mit der ebenfalls für jede Dichte definierten Gibbs-Entropie verglichen werden.

Dafür mitteln wir für eine gegebene feine Dichte $\rho(\vec{X})$ der Form (4.2.1) die auch für jeden Mikrozustand \vec{X} über $S_B(M(\vec{X}))$ definierte Boltzmann-Entropie mit dieser Dichte $\rho(\vec{X})$. Die Boltzmann-Entropie ist aber per Definitionem auch eine Makroobservable und wie gerade gezeigt ergibt eine Mittelung mit der zugehörigen groben Dichte $\bar{\rho}$ das gleiche Ergebnis wie eine Mittelung mit der feinen Dichte ρ ,

$$\langle S_B \rangle_{\rho} = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{\nu=1}^{\mathcal{N}} S_B(M(\vec{X}_\nu(t))) = \langle S_B \rangle_{\bar{\rho}}$$

Im Gleichgewicht (4.1.9) gilt zudem wieder $\langle S_B \rangle_{\bar{\rho}} = S_B$, d.h. eine Boltzmann-Entropie $\langle S_B \rangle_{\rho}$ einer beliebigen Dichte ρ ist konsistent mit der bisherigen Definition im Gleichgewicht.

Man kann nun zeigen: Für $\mathcal{N} \rightarrow \infty$ ist

$$\langle S_B \rangle_{\bar{\rho}} = \langle S_B \rangle_{\rho} = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{\nu=1}^{\mathcal{N}} S_B(M(\vec{X}_{\nu}(t))) = \bar{S}_G$$

wobei \bar{S}_G die Gibbs-Entropie der groben Dichte ist. Die gemittelte Boltzmann-Entropie $\langle S_B \rangle_{\bar{\rho}}$ einer groben Dichte stimmt dann also auch wieder mit der Gibbs-Entropie der groben Dichte überein.

Dies verallgemeinert die Gleichheit von Boltzmann- und Gibbs-Entropie, die wir bisher nur für das Boltzmannsche Gleichgewicht $\bar{\rho}$ gezeigt hatten, auf alle groben Dichten $\bar{\rho}$. Eine solche Gleichheit kann man *nicht* für die feinen Dichten zeigen.

Damit haben wir insgesamt gezeigt, dass sich die Gibbs-Entropie der *grogen* Dichte äquivalent zur Boltzmann-Entropie verhält, insbesondere auch, was die zeitliche Entwicklung und den 2. Hauptsatz angeht. Der 2. Hauptsatz basiert damit wieder auf einer ‘‘Vergrößerung’’ auf Makrozustände im Γ -Raum, d.h. unserer eingeschränkten Information.

Die Gleichgewichtsdichte $\bar{\rho}(\vec{X})$ lässt sich aus der Maximierung der Gibbs-Entropie S_G bestimmen unter gegebenen Nebenbedingungen durch festgelegte Werte von Makroobservablen, die den Makrozustand definieren, z.B. durch feste Energie E , Teilchenzahl N oder Volumen V . Dies gilt unabhängig von der Dynamik, die in den Gleichgewichtszustand führt. Die Gleichgewichtsdichte ist dann per Definition eine grobe Dichte zum durch diese Makroobservablen festgelegten Makrozustand. Wir werden das zusätzliche ‘‘Tilde’’-Symbol im Folgenden der Einfachheit halber weglassen, da wir uns ohnehin auf das Gleichgewicht beschränken.

4.3 Quantensysteme

Wir führen den Dichteoperator ein, um über quantenmechanische Gemische oder Ensembles zu mitteln durch Spurbildung mit dem Dichteoperator. Damit definieren wir analog zur klassischen Physik die von-Neumann Entropie für ein quantenmechanisches Ensemble. Der Dichteoperator erfüllt die von-Neumann Gleichung.

Bisher haben wir nur klassische Vielteilchensysteme betrachtet. Ein Mikrozustand war ein Vektor $\vec{X} \in \Gamma = \mathbb{R}^{6N}$ im Γ -Raum. Mit Hilfe der Wahrscheinlichkeitsverteilung $\rho(\vec{X}, t)$ im Γ -Raum lassen sich Observablen $O(\vec{X}, t)$ mitteln und die Gibbs-Entropie berechnen:

$$\begin{aligned} \text{Normierung} \quad 1 &= \int \frac{d\Gamma}{h^{3N} N!} \rho(\vec{X}, t) \\ \text{Observablenmittelung} \quad \langle O \rangle &= \int \frac{d\Gamma}{h^{3N} N!} \rho(\vec{X}, t) O(\vec{X}, t) \\ \text{Entropie} \quad S &= -k_B \langle \ln \rho \rangle \end{aligned} \tag{4.3.1}$$

wobei wir nicht mehr zwischen Gibbs- und Boltzmann-Entropie unterscheiden müssen, $S \equiv S_G = S_B$.

Nun erhebt sich die Frage, wie eine analoge Beschreibung für ein Quantensystem auszusehen hat. Jeder **Mikrozustand** ist in der Quantenmechanik ein **quantenmechanischer Zustand** $|X\rangle$ aus dem N -**Teilchen Hilbertraum**.

4.3.1 Dichteoperator

In der statistischen Quantenmechanik gibt es 2 Arten von Mittelung, die den Messwert einer Observablen \hat{O} bestimmen, die ein selbstadjungierter Operator $\hat{O} = \hat{O}^\dagger$ (mit reellen Eigenwerten) sein sollte:

- 1) Die **quantenmechanische Mittelung**, die wir auch in jedem **reinen Zustand** $|X\rangle$ (d.h. einem normierten Zustand aus dem N -Teilchen Hilbertraum) vornehmen bei rein quantenmechanischer Messung. Der quantenmechanische Erwartungswert der Observablen \hat{O} im reinen Zustand $|X\rangle$ ist

$$\langle \hat{O} \rangle = \langle X | \hat{O} | X \rangle.$$

Sei $|n\rangle$ nun eine beliebige vollständige Orthonormalbasis des N -Teilchen Hilbertraumes, dann können wir die Mittelung in der $|n\rangle$ -Darstellung wie folgt berechnen:

$$\begin{aligned} |X\rangle &= \underbrace{\sum_n |n\rangle \langle n| X\rangle}_{= \hat{\mathbb{1}}} \equiv \sum_n a_n |n\rangle \\ \langle \hat{O} \rangle &= \sum_{n,m} \langle X | m \rangle \langle m | \hat{O} | n \rangle \langle n | X \rangle = \sum_{m,n} a_m^* a_n \langle m | \hat{O} | n \rangle \end{aligned}$$

Die gewählte Darstellung kann natürlich auch kontinuierlich sein, wie z.B. die Ortsdarstellung eines N -teilchen Zustandes

$$\begin{aligned} |X\rangle &= \int d^3 \vec{q}_1 \dots d^3 \vec{q}_N \underbrace{\langle \vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N | X \rangle}_{= X(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N)} | \vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N \rangle \end{aligned}$$

- 2) Die **statistische Mittelung** über ein **Gemisch** oder **Ensemble** von vielen $|X\rangle$: Dies beschreibt die Situation, dass sich das System mit Wahrscheinlichkeit p_i in einem Zustand $|X_i\rangle$ mit $\sum_i p_i = 1$ befindet, wenn wir z.B. viele Versuche mit verschiedenen Anfangszuständen durchführen. Dabei sind die Zustände $|X_i\rangle$ normiert ($\langle X_i | X_i \rangle = 1$), müssen aber *weder* orthogonal *noch* vollständig sein!

Dann muss bei der Berechnung des Mittelwerts $\langle \hat{O} \rangle$ zusätzlich über das Ensemble der $|X_i\rangle$ gemittelt werden:

$$\begin{aligned} \langle \hat{O} \rangle &= \sum_i p_i \langle X_i | \hat{O} | X_i \rangle = \sum_n \sum_i p_i \langle X_i | n \rangle \langle n | \hat{O} | X_i \rangle \\ &= \sum_n \langle n | \hat{O} \left(\sum_i p_i | X_i \rangle \langle X_i | \right) | n \rangle \\ &= \text{Sp}(\hat{O} \hat{\rho}). \end{aligned}$$

Wir können die Mittelung also auch als Spurbildung mit dem **Dichteoperator**

$$\boxed{\hat{\rho} \equiv \sum_i p_i | X_i \rangle \langle X_i | \quad \left(\sum_i p_i = 1 \right)} \quad (4.3.2)$$

verstehen. Der Dichteoperator $\hat{\rho}$ spielt in der quantenmechanischen Statistik eine analoge Rolle wie die Wahrscheinlichkeitsverteilung $\rho(\vec{X})$ in der klassischen Statistik. Es ist zu beachten, dass ein solches Gemisch (4.3.2) *keine* quantenmechanischen Interferenzeffekte zeigt, da es *keine* einfache lineare Superposition oder kohärente Überlagerung von Zuständen beschreibt: Es gilt $\hat{\rho} \neq |\psi\rangle \langle \psi|$ mit dem reinen Überlagerungszustand $|\psi\rangle = \sum_i p_i | X_i \rangle$. Das Gemisch entsteht erst durch Mittelung über viele quantenmechanische Versuche mit verschiedenen Anfangsbedingungen.

Wir wollen einige **Eigenschaften** von Dichteoperatoren zeigen:

- (i) $\hat{\rho} = \hat{\rho}^\dagger$, d.h. $\hat{\rho}$ ist **selbstadjungiert** oder **hermitesch**, da die Wahrscheinlichkeiten $p_i \in \mathbb{R}$ in (4.3.2).
- (ii) $\text{Sp } \hat{\rho} = \sum_n \sum_i p_i \langle n|X_i\rangle \langle X_i|n\rangle = \sum_i p_i \underbrace{\langle X_i|X_i\rangle}_{=1} = 1$, die **Normierung**
- (iii) $\langle X|\hat{\rho}|X\rangle = \sum_i p_i \underbrace{\langle X|X_i\rangle \langle X_i|X\rangle}_{=|\langle X|X\rangle|^2} \geq 0$, d.h. $\hat{\rho}$ ist **positiv semidefinit**.
- (iv) Ein **reiner Zustand** $|X\rangle$ ist ein Spezialfall von (4.3.2), nämlich $\hat{\rho} = |X\rangle \langle X|$. Dann ist das System mit Wahrscheinlichkeit 1 im Zustand $|X\rangle$ und damit der Mikrozustand *genau* bekannt. Es gilt $\text{Sp}(\hat{O}\hat{\rho}) = \langle X|\hat{O}|X\rangle$.

4.3.2 Von-Neumann Entropie

Mit Hilfe des Dichteoperators lässt sich die quantenmechanische **Von-Neumann Entropie** definieren, die das Analogon zur klassischen Gibbs-Entropie darstellt:

$$S = -k_B \langle \ln \hat{\rho} \rangle = -k_B \text{Sp}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) \tag{4.3.3}$$

In einer vollständigen orthonormalen Eigenbasis $|i\rangle$ von $\hat{\rho}$ (eine solche existiert nach Spektralsatz, da $\hat{\rho}$ selbstadjungiert) gilt:

$$\hat{\rho} \equiv \sum_i p'_i |i\rangle \langle i| \quad \left(\sum_i p'_i = 1, \text{ aber } p'_i \neq p_i \text{ i.Allg.} \right) \tag{4.3.4}$$

Wir beachten, dass die p'_i auch die Eigenschaften einer Wahrscheinlichkeitsverteilung haben, aber die Wahrscheinlichkeitsverteilung p'_i sich i.Allg. von der Verteilung p_i aus (4.3.2) unterscheidet ¹. Mit (4.3.4) gilt auch $\hat{\rho} \ln \hat{\rho} = \sum_i p'_i \ln p'_i |i\rangle \langle i|$ und

$$\begin{aligned} S &= -k_B \text{Sp}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) = -k_B \sum_j \sum_i p'_i \ln p'_i \underbrace{\langle j|i\rangle \langle i|j\rangle}_{= \delta_{ij}} \\ &= -k_B \sum_i p'_i \ln p'_i = k_B S_I(\{p'_i\}) \end{aligned}$$

mit der Shannon-Entropie S_I der Wahrscheinlichkeitsverteilung $\{p'_i\}$ aus (4.1.3). Das heißt, in einem Quantensystem misst S die Shannon-Entropie der Verteilung $\{p'_i\}$ aus einer Darstellung in einer vollständigen Eigenbasis und nicht direkt die Entropie der ursprünglichen Verteilung $\{p_i\}$ aus (4.3.2).

Mit Hilfe des Dichteoperators und der Entropie können wir **reine Zustände** charakterisieren durch

$$\begin{aligned} \hat{\rho} &= \text{reiner Zustand} \\ \iff S(\hat{\rho}) &= 0 \\ \iff \hat{\rho}^2 &= \hat{\rho} \\ \iff \text{Sp}(\hat{\rho}^2) &= 1 \end{aligned}$$

wie man leicht zeigt.

¹ $|i\rangle$ und $|X_i\rangle$ sind verschiedene Sätze von Zuständen: Die Zustände $|i\rangle$ bilden eine orthonormale und vollständige Eigenbasis; die Zustände $|X_i\rangle$ aus (4.3.2), die die Wahrscheinlichkeit p_i hatten, sind beliebige normierte, aber nicht vollständige Zustände.

4.3.3 Von-Neumann Gleichung

Wir betrachten nun noch die **Dynamik** von $\hat{\rho}$ die sich aus einem **Hamiltonoperator** \hat{H} und der zugehörigen Schrödingergleichung für die $|X_i\rangle$ aus (4.3.2) ergibt. Die Schrödingergleichung besagt:

$$i\hbar\partial_t|X_i(t)\rangle = \hat{H}|X_i(t)\rangle \quad \text{oder} \quad -i\hbar\partial_t\langle X_i(t)| = \langle X_i(t)|\hat{H}$$

Der Dichteoperator (4.3.2) hat zeitlich unveränderliche Gewichte p_i und hängt von der Zeit nur über die Dynamik der Zustände $|X_i(t)\rangle$ ab:

$$\hat{\rho} \equiv \sum_i p_i |X_i(t)\rangle\langle X_i(t)| \quad \left(\sum_i p_i = 1 \right) \quad (4.3.5)$$

Daraus folgt aus der Schrödingergleichung die Bewegungsgleichung für $\hat{\rho}$:

$$i\hbar\partial_t\hat{\rho} = \sum_i p_i \left(\hat{H}|X_i(t)\rangle\langle X_i(t)| - |X_i(t)\rangle\langle X_i(t)|\hat{H} \right) = \sum_i p_i [\hat{H}, |X_i(t)\rangle\langle X_i(t)|]$$

mit dem Kommutator $[\hat{A}, \hat{B}] \equiv \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$. Dies ergibt die **von-Neumann Gleichung**

$$\partial_t\hat{\rho} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}] \quad (4.3.6)$$

die die zeitliche Veränderung von $\hat{\rho}$ beschreibt. Sie ist das quantenmechanische Analogon zur klassischen Liouville-Gleichung (3.3.6), dies sich mit Hilfe der Poisson-Klammer (3.1.4) analog schreiben lässt:

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial\rho}{\partial t} + \text{grad}_{\vec{x}}\rho \cdot \dot{\vec{X}} \\ &= \frac{\partial\rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^f \left(\frac{\partial\rho}{\partial q_i} \underbrace{\dot{q}_i}_{= \partial H / \partial p_i} + \frac{\partial\rho}{\partial p_i} \underbrace{\dot{p}_i}_{= -\partial H / \partial q_i} \right) \\ &= \frac{\partial\rho}{\partial t} + \{\rho, H\} \\ \frac{\partial\rho}{\partial t} &= -\{\rho, H\} = \{H, \rho\} \end{aligned}$$

Die Liouville-Gleichung ist damit der Grenzfall der von-Neumann Gleichung (4.3.6) im klassischen Limes $\{.,.\} \rightarrow \frac{1}{i\hbar}[.,.]$.

Wir können auch alternativ im Heisenbergbild zeigen, dass der Dichteoperator zeitlich unabhängig ist analog zur klassischen Liouville-Gleichung in der Form $d\rho/dt = 0$. Der unitäre Zeitentwicklungsoperator \hat{S}_t beschreibt die Zeitentwicklung von Zuständen im Schrödingerbild: $|X_i(t)\rangle = \hat{S}_t|X_i(0)\rangle$. Daher gilt nach der Definition (4.3.5)

$$\hat{\rho}(t) = \sum_i p_i \hat{S}_t |X_i(0)\rangle\langle X_i(0)| \hat{S}_t^\dagger = \hat{S}_t \hat{\rho}(0) \hat{S}_t^\dagger, \quad (4.3.7)$$

was wiederum heißt, dass im Heisenbergbild

$$\hat{\rho}_H(t) = \hat{S}_t^\dagger \hat{\rho}(t) \hat{S}_t = \hat{\rho}(0) = \text{const.} \quad (4.3.8)$$

Dies ist das quantenmechanische Analogon zur verschwindenden totalen Zeitableitung $d\rho/dt = 0$ in der klassischen Physik-

Für einen zeitunabhängigen Hamiltonoperator \hat{H} kann man mit Hilfe von (4.3.7) die Zeitentwicklung von $\hat{\rho}(t)$ im Schrödingerbild noch expliziter angeben, da der Zeitentwicklungsoperator in diesem Fall als

$$\hat{S}_t = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right)$$

angegeben werden kann (siehe Physik IV). Aus (4.3.7) folgt dann

$$\hat{\rho}(t) = \hat{S}_t \hat{\rho}(0) \hat{S}_t^\dagger = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \hat{\rho}(0) e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}. \quad (4.3.9)$$

Mit Hilfe der von-Neumann Gleichung können wir nun auch die Zeitentwicklung der Entropie (4.3.3) berechnen:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} S &= -k_B \text{Sp} (\partial_t (\hat{\rho} \ln \hat{\rho})) = -k_B \text{Sp} ((\hat{\mathbb{1}} + \ln \hat{\rho}) \partial_t \hat{\rho}) \\ &\stackrel{(4.3.6)}{=} -k_B \frac{1}{i\hbar} \text{Sp} \left((\hat{\mathbb{1}} + \ln \hat{\rho}) \hat{H} \hat{\rho} - (\hat{\mathbb{1}} + \ln \hat{\rho}) \hat{\rho} \hat{H} \right) \\ &= 0 \end{aligned}$$

weil wir unter der Spur zyklisch vertauschen dürfen und $\hat{\rho}$ mit $(\hat{\mathbb{1}} + \ln \hat{\rho})$ vertauscht. Es folgt also wieder, dass die von-Neumann Entropie **zeitlich konstant** ist, wie wir dies auch im klassischen Fall zunächst in (4.2.2) erhalten hatten.

Wie im klassischen Fall ergibt sich auch aus diesem Resultat das Problem, dass wir eigentlich eine irreversible Zunahme der Entropie erwarten würden in einem makroskopischen System. Wie im klassischen Fall löst sich dieser Widerspruch erst durch Einführung eines entsprechenden **vergrößerten Dichteoperators**. Wir werden dies für den quantenmechanischen Fall allerdings nicht explizit durchrechnen (siehe z.B. [2]), für eine solche grobe Dichte nimmt aber auch quantenmechanisch die Entropie fast immer zu.

Wichtiger für das folgende ist, dass im **Gleichgewicht** wie im klassischen Fall die vergrößerte Dichte die gleichen Resultate liefert. Wie im klassischen Fall gilt:

Im thermischen Gleichgewicht **maximiert** der Dichteoperator $\hat{\rho}$ die von-Neumann Entropie $S = -k_B \langle \ln \hat{\rho} \rangle$ unter gegebenen Nebenbedingungen.

(4.3.10)

Nebenbedingungen sind wieder durch festgelegte Werte von Makroobservablen gegeben, die den Makrozustand definieren, z.B. durch feste Energie E , Teilchenzahl N oder Volumen V .

4.3.4 Klassischer Limes*

Natürlich sollte jedes reale System letztlich quantenmechanisch beschrieben werden. Häufig spielen jedoch quantenmechanische Effekte keine Rolle; dies sollte der Fall sein, wenn \hbar kleiner als alle relevanten Wirkungen im System ist und wir den Grenzübergang $\hbar \rightarrow 0$ machen können. Dann sollten die quantenmechanischen Formeln

$$\begin{aligned} \text{Normierung} \quad 1 &= \text{Sp} \hat{\rho} \\ \text{Observablenmittelung} \quad \langle O \rangle &= \text{Sp} (\hat{O} \hat{\rho}) \\ \text{von-Neumann Entropie} \quad S &= -k_B \langle \ln \hat{\rho} \rangle = -k_B \text{Sp} (\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) \end{aligned} \quad (4.3.11)$$

in die klassischen Formeln (4.3.1) übergehen, damit klassischer und quantenmechanischer Formalismus konsistent miteinander sind.

Um diesen **klassischen Limes** $\hbar \rightarrow 0$ durchzuführen, betrachten wir zunächst einmal $N = 1$ Teilchen in einer Raumdimension mit Koordinate x und Impuls p und gehen von einer quantenmechanischen Observablen $\hat{O} = O(\hat{p}, \hat{x})$ aus, wobei $O(p, x)$ eine beliebige Funktion ist und die Operatoren \hat{p} und \hat{x} die **Vertauschungsrelation** $[\hat{p}, \hat{x}] = \hbar/i$ erfüllen. Wir führen Impulseigenzustände

in Ortsdarstellung ein als

$$\langle x|p\rangle = e^{ipx/\hbar} \quad \text{mit} \quad |\langle x|p\rangle|^2 = 1.$$

Die Normierung ist so gewählt, dass folgende Relationen gelten:

$$\begin{aligned} \hat{x}|x\rangle &= x|x\rangle, \quad \int dx|x\rangle\langle x| = \hat{1}, \quad \langle x'|x\rangle = \delta(x-x') \\ \hat{p}|p\rangle &= p|p\rangle, \quad \int \frac{dp}{2\pi\hbar}|p\rangle\langle p| = \hat{1}, \quad \langle p'|p\rangle = 2\pi\hbar\delta(p-p') \end{aligned}$$

Bilden wir nun die Spur eines beliebigen quantenmechanischen Operators $\hat{O} = O(\hat{p}, \hat{x})$ über die Impulszustände und setzen $\hat{1} = \int dx|x\rangle\langle x|$ ein, erhalten wir

$$\text{Sp}(O(\hat{p}, \hat{x})) = \int \frac{dxdp}{2\pi\hbar} \langle p|O(\hat{p}, \hat{x})|x\rangle\langle x|p\rangle \quad (4.3.12)$$

In der Potenzreihenentwicklung der Operatorfunktion $O(\hat{p}, \hat{x})$ können wir nun mittels $[\hat{p}, \hat{x}] = \hbar/i$ die Operatoren in jedem Summanden so vertauschen, bis die \hat{p} -Operatoren vor den \hat{x} -Operatoren stehen. Wir nennen diese "geordnete" Version des Operators $O_g(\hat{p}, \hat{x})$. Da jede notwendige Vertauschung eine Korrektur mit mindestens einem Faktor \hbar erzeugt, gilt

$$O_g(\hat{p}, \hat{x}) = O(\hat{p}, \hat{x}) + \mathcal{O}(\hbar)$$

Andererseits gilt für die geordnete Version per Definition

$$\langle p|O_g(\hat{p}, \hat{x})|x\rangle = O_g(p, x)\langle p|x\rangle = O(p, x)\langle p|x\rangle$$

wobei die letzte Gleichheit daraus folgt, dass man in klassischen Funktionen natürlich p und x in jedem Summanden der Potenzreihendarstellung nach Belieben vertauschen kann. Also ergibt sich

$$\begin{aligned} \text{Sp}(O(\hat{p}, \hat{x})) &= \int \frac{dxdp}{2\pi\hbar} \langle p|O(\hat{p}, \hat{x})|x\rangle\langle x|p\rangle = \int \frac{dxdp}{2\pi\hbar} (O(p, x)|\langle x|p\rangle|^2 + \mathcal{O}(\hbar)) \\ &= \int \frac{dxdp}{2\pi\hbar} (O(p, x) + \mathcal{O}(\hbar)) \end{aligned} \quad (4.3.13)$$

Damit haben wir für den Fall $N = 1$ bereits gezeigt, dass die quantenmechanischen Vorschriften (4.3.11) in die klassischen Gegenstücke (4.3.1) übergehen im klassischen Limes $\hbar \rightarrow 0$, wobei ein Dichteoperator $\hat{\rho} = \rho(\hat{p}, \hat{x})$ in eine Phasenraumverteilungsfunktion $\rho(p, x)$ übergeht und eine Quanten-Observable $O(\hat{p}, \hat{x})$ in ihr klassisches Gegenstück $O(p, x)$. Korrekturen sind von der Größenordnung \hbar und stammen aus den quantenmechanischen **Nicht-Vertauschbarkeit** von \hat{p} und \hat{x} .

Für ein N -Teilchen System in drei Raumdimensionen gehen wir analog vor, müssen aber zusätzlich das Symmetrisierungspostulat beachten. Wir gehen von N -Teilchen Produkt-Impulseigenzuständen $|\vec{P}\rangle \equiv |\vec{p}_1\rangle_1|\vec{p}_2\rangle_2\dots|\vec{p}_N\rangle_N$ und Ortszuständen $|\vec{X}\rangle \equiv |\vec{x}_1\rangle_1|\vec{x}_2\rangle_2\dots|\vec{x}_N\rangle_N$ aus ($|\vec{p}_i\rangle_j$ heißt, das Teilchen j im Eigenzustand zum Impuls \vec{p}_i ist), wobei

$$\langle \vec{X}|\vec{P}\rangle = \prod_{n=1}^N e^{i\vec{p}_n \cdot \vec{x}_n/\hbar} \quad \text{mit} \quad |\langle \vec{X}|\vec{P}\rangle|^2 = 1$$

und

$$\begin{aligned} \hat{X}|\vec{X}\rangle &= \vec{X}|\vec{X}\rangle, \quad \int d^{3N}\vec{X}|\vec{X}\rangle\langle \vec{X}| = \hat{1}, \quad \langle \vec{X}'|\vec{X}\rangle = \delta^{3N}(\vec{X} - \vec{X}') \\ \hat{P}|\vec{P}\rangle &= \vec{P}|\vec{P}\rangle, \quad \int \frac{d^{3N}\vec{P}}{(2\pi\hbar)^{3N}}|\vec{P}\rangle\langle \vec{P}| = \hat{1}, \quad \langle \vec{P}'|\vec{P}\rangle = (2\pi\hbar)^{3N}\delta^{3N}(\vec{P} - \vec{P}') \end{aligned}$$

in vollständiger Analogie zu einem Teilchen.

Nun muss aber nach **Symmetrisierungspostulat** symmetrisiert (Bosonen) oder antisymmetrisiert (Fermionen) werden in physikalischen Zuständen. Symmetrisierte (Bosonen) oder antisymmetrisierte (Fermionen) N -Teilchen Produkt-Impulseigenzustände sind

$$\begin{aligned} |\vec{P}\rangle_{\pm} &\equiv \hat{S}_{\pm}|\vec{P}\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\text{Permutationen } \mathcal{P}} (\pm 1)^{\mathcal{P}} \mathcal{P}|\vec{P}\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\text{Permutationen } \mathcal{P}} (\pm 1)^{\mathcal{P}} |\vec{p}_1\rangle_{\mathcal{P}(1)} |\vec{p}_2\rangle_{\mathcal{P}(2)} \dots |\vec{p}_N\rangle_{\mathcal{P}(N)} \end{aligned}$$

wobei \hat{S}_+ der **Symmetrisierungs-** und \hat{S}_- der **Antisymmetrisierungsoperator** sind; \mathcal{P} ist der **Teilchen-Permutationsoperator**, und wir definieren $(\pm 1)^{\mathcal{P}}$ folgendermaßen:

$$\text{Bosonen: } (+1)^{\mathcal{P}} \equiv 1 \text{ für alle } \mathcal{P}, \quad \text{Fermionen: } (-1)^{\mathcal{P}} \equiv \begin{cases} +1 & \mathcal{P} \text{ gerade} \\ -1 & \mathcal{P} \text{ ungerade} \end{cases}$$

- Der antisymmetrisierte Zustand $|\vec{P}\rangle_- = S_-|\vec{P}\rangle$ ist normiert und bei Vertauschung von zweier Fermionen ergibt sich nun (bis auf ein Vorzeichen) der gleiche Zustand $\mathcal{P}|\vec{P}\rangle_- = (-1)^{\mathcal{P}}|\vec{P}\rangle_-$. Alle \vec{p}_i müssen voneinander verschieden sein, d.h., alle Fermionen müssen in verschiedenen Zuständen sein, sonst $|\vec{P}\rangle_- = 0$.
- Der symmetrisierte Zustand ist i.Allg. *nicht* normiert, da Bosonen in gleichen Zuständen erlaubt sind. Wenn n_i Bosonen in Zustand \vec{p}_i sind, gilt $+\langle \vec{P}|\vec{P}\rangle_+ = n_1!n_2!\dots\langle \vec{P}|\vec{P}\rangle$ (für Fermionen ist $n_1 = n_2 = \dots = 1$), so dass die Zustände

$$|\vec{P}\rangle_{\pm, n} \equiv \frac{1}{\sqrt{n_1!n_2!\dots}}|\vec{P}\rangle_{\pm}$$

normiert sind. Bei Vertauschung zweier Bosonen ergibt sich der gleiche Zustand $\mathcal{P}|\vec{P}\rangle_+ = |\vec{P}\rangle_+$.

Die Spur eines beliebigen quantenmechanischen N -Teilchen Operators $\hat{O} = O(\hat{\vec{P}}, \hat{\vec{X}})$ ist über die *verschiedenen* physikalisch zulässigen (anti-)symmetrisierten Zustände auszuführen. Dabei ist zu beachten, dass bei Vertauschung von zweier Teilchen wieder bis auf einen Faktor $(\pm 1)^{\mathcal{P}}$ der *gleiche* Zustand entsteht. Daher überzählt die Spurbildung Zustände um einen Faktor $N!$ für Fermionen und einen Faktor $N!/(n_1!n_2!\dots)$ für Bosonen, wenn Sie über *alle* Tupel $\{\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N\}$ erstreckt wird. Daher muss die Spur über normierte Zustände folgendermaßen gebildet werden:

$$\begin{aligned} \text{Sp}\hat{O} &= \int \frac{d^{3N}\vec{P}}{(2\pi\hbar)^{3N}} \frac{n_1!n_2!\dots}{N!} {}_{\pm, n}\langle \vec{P}|\hat{O}|\vec{P}\rangle_{\pm, n} \\ &= \int \frac{d^{3N}\vec{P}}{(2\pi\hbar)^{3N}} \frac{1}{N!} {}_{\pm}\langle \vec{P}|\hat{O}|\vec{P}\rangle_{\pm} \end{aligned}$$

Der zusätzliche Faktor $1/N!$ verhindert also das Überzählen von eigentlich wegen der Ununterscheidbarkeit der Teilchen gleichen Zuständen bei der Spurbildung.

Es gilt dann

$$\begin{aligned} \text{Sp}(O(\hat{\vec{P}}, \hat{\vec{X}})) &= \frac{1}{N!} \int \frac{d^{3N}\vec{P}}{(2\pi\hbar)^{3N}} {}_{\pm}\langle \vec{P}|O(\hat{\vec{P}}, \hat{\vec{X}})|\vec{P}\rangle_{\pm} \\ &= \int \frac{d^{3N}\vec{X}d^{3N}\vec{P}}{(2\pi\hbar)^{3N}} {}_{\pm}\langle \vec{P}|O(\hat{\vec{P}}, \hat{\vec{X}})|\vec{X}\rangle\langle \vec{X}|\vec{P}\rangle_{\pm}, \end{aligned}$$

wobei wir $\hat{\mathbb{1}} = \int d^{3N}\vec{X} |\vec{X}\rangle\langle\vec{X}|$ benutzt haben. Nun verwenden wir noch

$$\begin{aligned} \pm\langle\vec{P}|O(\hat{\vec{P}}, \hat{\vec{X}})|\vec{X}\rangle\langle\vec{X}|\vec{P}\rangle_{\pm} &= O(\vec{P}, \vec{X})_{\pm}\langle\vec{P}|\vec{X}\rangle\langle\vec{X}|\vec{P}\rangle_{\pm} + \mathcal{O}(\hbar) \\ &= O(\vec{P}, \vec{X})|\langle\vec{X}|\vec{P}\rangle_{\pm}|^2 + \mathcal{O}(\hbar), \end{aligned}$$

und unter dem Integral gilt (hier ohne Beweis, siehe [3])

$$\lim_{\hbar \rightarrow 0} |\langle\vec{X}|\vec{P}\rangle_{\pm}|^2 = 1.$$

Damit erhalten wir schließlich

$$\text{Sp}(O(\hat{\vec{P}}, \hat{\vec{X}})) = \frac{1}{N!} \int \frac{d^{3N}\vec{X} d^{3N}\vec{P}}{(2\pi\hbar)^{3N}} \left(O(\vec{P}, \vec{X}) + \mathcal{O}(\hbar) \right). \quad (4.3.14)$$

Dies ist das N -Teilchen Analogon zu dem 1-Teilchen Ergebnis (4.3.12). Der zusätzliche Faktor $1/N!$ stammt letztlich aus dem **Symmetrisierungspostulat**, da wir die Spur nur über *verschiedene* symmetrisierte Zustände bilden.

Damit haben wir auch für den allgemeinen N -Teilchen Fall gezeigt, dass die quantenmechanische Vorschriften (4.3.11) in die klassischen Gegenstücke (4.3.1) übergehen im klassischen Limes $\hbar \rightarrow 0$, wobei der zusätzliche Faktor $1/N!$ sich aus dem Symmetrisierungspostulat ergab. Ein Dichteoperator $\hat{\rho} = \rho(\hat{\vec{P}}, \hat{\vec{X}})$ geht dabei in eine Phasenraumverteilungsfunktion $\rho(\vec{P}, \vec{X})$ über und eine Quanten-Observable $O(\hat{\vec{P}}, \hat{\vec{X}})$ in ihr klassisches Gegenstück $O(\vec{P}, \vec{X})$.

4.4 Literaturverzeichnis Kapitel 4

- [1] M. Kardar. *Statistical Physics of Particles*. Cambridge University Press, 2007.
- [2] T. Nattermann. *Statistische Physik (Skript)*. Köln: „Universität zu Köln“, 1999.
- [3] F. Schwabl. *Statistische Mechanik*. Springer-Lehrbuch. Springer, 2006.
- [4] C. Dellago und H. A. Posch. *Realizing Boltzmann's dream: computer simulations in modern statistical mechanics*. In: *Boltzmann's Legacy*. Hrsg. von G. Gallavotti, W. Reiter und J. Yngvason. Zuerich, Switzerland: European Mathematical Society Publishing House, Okt. 2008, 171–202.

4.5 Übungen Kapitel 4

1. Zur Entropie

a) Gegeben sei ein Zweizustandssystem mit den Zuständen $|0\rangle$ und $|1\rangle$, die die Energien $\varepsilon_0 = 0$ und $\varepsilon_1 = \varepsilon$ besitzen. Bestimmen Sie die Besetzungswahrscheinlichkeiten p_0 und p_1 bei gegebener mittlerer Energie durch Maximierung der von-Neumann Entropie.

b) Zeigen Sie, durch Variation, welche diskrete Verteilung p_n ($n = 1, \dots, N$) die Informationsentropie nach Shannon $S \propto -\sum_n p_n \ln p_n$ maximiert. Bestimmen Sie weiterhin die Verteilung, die die Entropie nach Shannon minimiert.

c) Betrachten Sie ein System, dessen drei Zustände durch $x = 0, 1, 2$ beschrieben seien; weiterhin sei $\langle x \rangle = \mu$ bekannt. Welche Verteilung $p(x)$ ist als die wahrscheinlichste anzusehen?

d) Beobachtungen an einem realen Würfel zeigen, dass die Augenzahl 6 doppelt so oft vorkommt wie die Augenzahl 1. Bei den anderen Augenzahlen wurden keine Besonderheiten festgestellt. Bestimmen Sie die Wahrscheinlichkeiten $\{p_i\}$ ($i = 1, \dots, 6$) zum Würfeln einer Augenzahl i nach dem Prinzip maximaler Shannon-Entropie (d.h., maximaler Unkenntnis).

e) Gegeben seien zwei unabhängige eindimensionale Teilsysteme A und B, deren Wahrscheinlichkeitsdichte gegeben sei durch $p(x, y) = p_A(x)p_B(y)$. Die Variablen x und y seien die (kontinuierlichen) Mikrozustände des jeweiligen Teilsystems. Wie drückt sich die Gesamtinformationsentropie I_{ges} des Systems durch die der Teilsysteme A und B aus? Welche wichtige Eigenschaft besitzt die Entropie also?

2. Zum Dichteoperator

Die Ihnen aus der Vorlesung bekannten Anforderungen an einen Dichteoperator $\hat{\rho}$ sind

- $\hat{\rho}^\dagger = \hat{\rho}$,
- $\text{Sp}(\hat{\rho}) = 1$,
- $\langle \psi | \hat{\rho} | \psi \rangle \geq 0$.

a) Seien $\hat{\rho}_1$ und $\hat{\rho}_2$ beliebige Dichteoperatoren. Unter welchen Umständen ist eine (reelle) Linearkombination dieser beiden wiederum ein Dichteoperator?

b) Verallgemeinern Sie ihr Ergebnis aus a) auf N Dichteoperatoren.

c) Ist eine Linearkombination reiner Dichteoperatoren wieder ein reiner Dichteoperator?

d) Bestimmen Sie den Dichteoperator des in der Aufgabe 1a) beschriebenen Systems.

3. Zwei Würfe eines vierflächigen Würfels

Wir betrachten einen tetraedischen Würfel mit vier verschiedenen Augenzahlen (von 1 bis 4). Im folgenden wollen wir diesen Würfel zweimal hintereinander rollen lassen. Wir geben Ihnen im Folgenden die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Ergebnisse 1-4 eines Wurfes. (i) Überlegen Sie sich jeweils die Wahrscheinlichkeitsverteilung aller 16 möglichen Ergebnisse bei 2 Würfeln. (ii) Berechnen Sie jeweils die Entropie der Verteilungsfunktion eines Wurfes. Wir definieren die Entropie hier als Informationsentropie

$$S = -\sum_{i=1}^4 p_i \ln p_i. \quad (4.5.1)$$

a) So wie es sein sollte: Die Augenzahlen 1-4 haben die Wahrscheinlichkeit $\frac{1}{4}$.

b) Gut gezinkter Würfel: Die Augenzahlen 2 und 3 haben die Wahrscheinlichkeit $\frac{1}{4}$. Die 1 bzw. 4 werden mit einer Wahrscheinlichkeit von $\frac{1}{8}$ bzw. $\frac{3}{8}$ gewürfelt.

c) Schlecht gezinkter Würfel: Die Augenzahlen 2 und 3 haben wieder die Wahrscheinlichkeit $\frac{1}{4}$. Die 1 bzw. 4 haben hier die Wahrscheinlichkeit $\frac{1}{4} - \delta$ bzw. $\frac{1}{4} + \delta$. Überzeugen Sie sich rechnerisch, dass für jedes $\delta \neq 0$ die Entropie betragsmäßig kleiner ist als beim Würfel aus (a).

d) Yakuza-Würfel: Dieser Würfel würfelt immer eine 4.

Was sagt die Entropie also über die "Güte" des Würfels aus?

4. Entropie eines Gases

Wir betrachten die Geschwindigkeitsverteilung $p(v)$ eines Gases in einer Dimension. Im thermodynamischen Gleichgewicht sollte die Entropie $S = -\langle \ln p(v) \rangle$ von $p(v)$ maximiert werden (oder: wir wollen eine möglichst unvoreingenommene, d.h. möglichst wenig Information voraussetzende Schätzung für $p(v)$ finden).

a) Finden Sie $p(v)$ unter der Nebenbedingung, dass die durchschnittliche Geschwindigkeit $\langle |v| \rangle = c$ gegeben ist.

b) Finden Sie $p(v)$ unter der Nebenbedingung, dass die durchschnittliche kinetische Energie $\langle mv^2/2 \rangle = mc^2/2$ gegeben ist.

c) Welche der Verteilungen enthält mehr Information?

5 Statistische Gleichgewichtsensembles

Literatur zu diesem Teil: Kardar [1], Nattermann [2]

In diesem Kapitel werden wir die statistischen Ensembles für den “Standardsatz” von Makroobservablen Energie E , Teilchenzahl N und Volumen V betrachten. Wir leiten die Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho(\vec{X})$ für klassische Systeme bzw. die Dichtematrix $\hat{\rho}$ für quantenmechanische Systeme **im thermischen Gleichgewicht** her. Dabei betrachten wir Systeme, die **offen** oder **abgeschlossen (isoliert)** gegenüber Energieaustausch, Volumenaustausch und Teilchenaustausch mit einem Reservoir oder Bad sind. Wir gehen dabei immer von der **Maximalität der Gibbs-Entropie** $S = -k_B \langle \ln \rho \rangle$ aus, d.h. vom 2. Hauptsatz, den wir in den vorangegangenen Kapiteln 3 und 4 bereits ausführlich begründet haben.

Wir werden die **Äquivalenz aller Ensembles** zeigen und die entsprechenden **thermodynamischen Potentiale** einführen. Wir werden in diesem Kapitel auch den 1. und 3. Hauptsatz im Rahmen des statistischen Zugangs herleiten und damit alle 3 Hauptsätze aus dem grundlegenden Konzept der Mikro- und Makrozustände abgeleitet haben.

Wir komplettieren das Kapitel mit dem Gleichverteilungssatz und Überlegungen zur Positivität, die beide auch auf dem statistischen Zugang beruhen.

Wir werden dann im nächsten Kapitel nochmal von vorne starten und den komplementären historischen thermodynamischen Zugang präsentieren, der von den Hauptsätzen als Postulaten ausgeht. Wir zeigen dann, dass wir im Rahmen des thermodynamischen Zugangs alle thermodynamischen Potentiale und ihre Eigenschaften in gleicher Form erhalten und damit im statistischen und im thermodynamischen Zugang den gleichen Ergebnisstand erreichen wie in diesem Kapitel.

5.1 Mikrokanonisches Ensemble

Im mikrokanonischen Ensemble ist das System isoliert gegenüber Austausch von Energie E , Teilchen oder Volumen V . Die Zustandssumme gibt die Zahl der Zustände auf der Energieschale an und die Entropie als Funktion der natürlichen Variablen E , Teilchenzahl N und V . Als Beispiel betrachten wir das ideale Gas im mikrokanonischen Ensemble und leiten die Sackur-Tetrode-Formel her.

Im **mikrokanonischen Ensemble** ist das System vollkommen **abgeschlossen (isoliert)**, d.h. es findet kein Austausch von Energie, Teilchen oder Volumen mit der Umgebung statt:

- Dann ist die klassische Hamiltonfunktion $\mathcal{H}(\vec{X})$ bzw. der quantenmechanische Hamiltonoperator $\hat{\mathcal{H}}$ eine **Erhaltungsgröße**.¹ Klassisch findet die Bewegung des Systems im Γ -Phasenraum dann auf der Energieschale $\mathcal{H}(\vec{X}) = E$ statt. Quantenmechanisch befindet sich das System dann in einem Gemisch von Energieeigenzuständen $\hat{\mathcal{H}}|X\rangle = E|X\rangle$.
- Teilchenzahl N und Volumen V sind ebenfalls fest.

E , N und V sind die sogenannten **natürlichen Variablen** des mikrokanonischen Ensembles, die einen Makrozustand spezifizieren.

¹Wir benutzen ab jetzt \mathcal{H} für Hamiltonfunktion und Hamiltonoperator, um Verwechslungen mit der Enthalpie H zu vermeiden.

5.1.1 Mikrokanonische Dichten

Nach Boltzmann unter Annahme ergodischer Dynamik sind dann alle Zustände mit $\mathcal{H}(\vec{X}) = E$ und bei gegebenem N und V *gleich* wahrscheinlich und diese **Gleichverteilung auf der Energieschale** maximiert die Gibbs-Entropie $S = -k_B \langle \ln \rho \rangle$.

Klassisches N -Teilchensystem

Im klassischen N -Teilchensystem ist die **klassische mikrokanonische Dichte** dann

$$\rho_{mk}(\vec{X}) = \frac{1}{Z_{mk}} \delta(\mathcal{H}(\vec{X}) - E) \quad \text{bei festem } N, V \quad (5.1.1)$$

mit der Normierung durch die sogenannte **mikrokanonische Zustandssumme**

$$Z_{mk} = \int \frac{d\Gamma}{h^{3N} N!} \delta(\mathcal{H}(\vec{X}) - E) = Z_{mk}(E, N, V) \quad (5.1.2)$$

die gleich der **Zahl der Mikrozustände auf der Energieschale** ist. Die mikrokanonische Dichte ist eine vergrößerte Dichte im Sinne von Kapitel 4.2, da alle Mikrozustände \vec{X} in den durch E , N und V definierten Makrozuständen gleich wahrscheinlich sind.

Durch die einheitenbehaftete δ -Funktion misst man in (5.1.2) tatsächlich die Zahl der Zustände auf einer $6N - 1$ -dimensionalen *Oberfläche* im Γ -Raum. Da eine Oberfläche strenggenommen eine Nullmenge im Phasenraum darstellt, verursacht dies manchmal mathematische Probleme. Um zu einem echten Phasenraumvolumen zurückzukehren, geben wir der Energieschale eine "Dicke" ΔE , d.h. wir betrachten

$$\tilde{\rho}_{mk}(\vec{X}) = \frac{1}{\tilde{Z}_{mk}} \Delta E \delta_{\Delta E}(\mathcal{H}(\vec{X}) - E) = \frac{1}{\tilde{Z}_{mk}} \begin{cases} 1 & \text{für } \mathcal{H}(\vec{X}) \in [E, E + \Delta E] \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (5.1.3)$$

mit der Normierung durch die Zustandssumme

$$\tilde{Z}_{mk} = \int_{\mathcal{H}(\vec{X}) \in [E, E + \Delta E]} \frac{d\Gamma}{h^{3N} N!} = \tilde{Z}_{mk}(E, N, V) \quad (5.1.4)$$

Die beiden alternativen Formen Z_{mk} und \tilde{Z}_{mk} lassen sich beide mit Hilfe der Zahl der Mikrozustände Θ_{mk} mit Energie $\leq E$ ausdrücken:

$$\Theta_{mk}(E, N, V) \equiv \int_{\mathcal{H}(\vec{X}) \leq E} \frac{d\Gamma}{h^{3N} N!} = \int \frac{d\Gamma}{h^{3N} N!} \Theta(E - \mathcal{H}(\vec{X})) \quad (5.1.5)$$

wobei $\Theta(x)$ im letzten Ausdruck die Heaviside-Funktion mit $\Theta(x) = 1$ für $x \geq 0$ und $\Theta(x) = 0$ für $x < 0$ ist. Damit gilt

$$Z_{mk} = \frac{\partial \Theta_{mk}}{\partial E}(E, N, V) \quad (\text{wegen } \Theta'(x) = \delta(x))$$

$$\tilde{Z}_{mk} = \Theta_{mk}(E + \Delta E, N, V) - \Theta_{mk}(E, N, V) \approx \frac{\partial \Theta_{mk}}{\partial E}(E, N, V) \Delta E = Z_{mk} \Delta E$$

Typischerweise steigt die Zustandssumme exponentiell mit der Teilchenzahl, $Z_{mk} \propto E^N$. Beispielsweise hatten wir für das ideale Gas in Gl. (3.4.2) $\tilde{Z}_{mk} = |\Gamma(E)| \sim V^N E^{3N/2-1} \Delta E$ hergeleitet. Wir werden sehen, dass der konstante Faktor ΔE dann normalerweise vernachlässigt werden kann, solange $\Delta E = \mathcal{O}(E)$ oder kleiner.

Die **Entropie** ist nach Gibbs

$$\begin{aligned}
 S &= -k_B \langle \ln \rho_{mk} \rangle_{mk} \\
 &= -k_B \int \frac{d\Gamma}{h^{3N} N!} \frac{1}{Z_{mk}} \delta_{\Delta E}(\mathcal{H}(\vec{X}) - E) \left(-\ln Z_{mk} + \ln \delta_{\Delta E}(\mathcal{H}(\vec{X}) - E) \right) \\
 &= k_B \ln Z_{mk} + \underbrace{k_B \ln \Delta E}_{\text{const}}
 \end{aligned} \tag{5.1.6}$$

bzw.

$$\begin{aligned}
 \tilde{S} &= -k_B \langle \ln \tilde{\rho}_{mk} \rangle_{mk} = -k_B \int_{\mathcal{H}(\vec{X}) \in [E, E+\Delta E]} \frac{d\Gamma}{h^{3N} N!} \frac{1}{\tilde{Z}_{mk}} \left(-\ln \tilde{Z}_{mk} \right) \\
 &= k_B \ln \tilde{Z}_{mk} \\
 \tilde{Z}_{mk} &= \underline{\underline{Z_{mk} \Delta E}} \quad S
 \end{aligned}$$

Für eine exponentiell ansteigende Zustandssumme $Z_{mk} \propto E^N$ ist der erste Term $\propto N$, während der zweite unabhängig von der Teilchenzahl ist. Also kann im sogenannten **thermodynamischen Limes** $N \rightarrow \infty$ der konstante zweite Term in der Entropie (5.1.6) vernachlässigt werden und es gilt

$$S = S(E, N, V) = k_B \ln Z_{mk}(E, N, V) = k_B \ln \tilde{Z}_{mk}(E, N, V) = \tilde{S}(E, N, V) \tag{5.1.7}$$

Andere klassische Systeme

Man kann natürlich auch statistische Physik für klassische Systeme betreiben, die nicht im kontinuierlichen N -Teilchen Phasenraum definiert sind. So betrachtet man in der statistischen Physik oft Modelle mit diskreten Freiheitsgraden auf einem diskreten Gitter. Ein wichtiges Beispiel ist das Ising-Modell mit diskreten Spin-Variablen $S_i \in \{-1, 1\}$ auf Gitterplätzen i , das wir noch beim Studium von Phasenübergängen behandeln werden.

Dann ist in den Formeln für die mikrokanonische Zustandssumme das N -Teilchen Phasenraumintegral $\int d\Gamma/h^{3N} N! \dots$ durch eine Summation $\sum_{\vec{X}} \dots$ über alle Mikrozustände zu ersetzen

$$Z_{mk}(E, N, V) = \sum_{\vec{X}} \delta(\mathcal{H}(\vec{X}) - E)$$

Beim Ising-Modell müssten wir beispielsweise über alle Spinkonfigurationen absummierten. Bei N_G Gitterplätzen mit Index i sind dies 2^{N_G} Konfigurationen:

$$\sum_{\vec{X}} \dots = \sum_{S_1=\pm 1} \sum_{S_2=\pm 1} \dots \sum_{S_{N_G}=\pm 1} \dots$$

Die mikrokanonische Dichte ist nach wie vor durch

$$\rho_{mk}(\vec{X}) = \frac{1}{Z_{mk}} \delta(\mathcal{H}(\vec{X}) - E)$$

gegeben, wobei dann auch die möglichen Energien diskret liegen und die δ -Funktionen im Sinne eines entsprechenden diskreten Kronecker- δ zu verstehen sind.

Quantenmechanische Systeme

Für quantenmechanische Systeme müssen wir einen entsprechenden **mikrokanonischen Dichteoperator** verwenden, der die Gleichverteilung auf der Energieschale wiedergibt:

$$\hat{\rho}_{mk} = \frac{1}{Z_{mk}} \delta(\hat{\mathcal{H}} - E) \delta(\hat{N} - N) \quad \text{bei festem } V \tag{5.1.8}$$

wobei in der Quantenmechanik auch die Teilchenzahl ein Operator sein kann, wie wir später (siehe Kapitel 8.2.3) sehen werden. Der **Teilchenzahloperator** \hat{N} ist allerdings eigentlich erst in einem erweiterten Hilbertraum mit variabler Teilchenzahl, dem sogenannten Fock-Raum, sauber zu definieren. Wir werden in diesem Kapitel annehmen, dass wir zu gegebener Teilchenzahl N das Energiespektrum $E_n(N)$ angeben können, um Rechnungen durchzuführen.²

Die Normierung $\text{Sp } \hat{\rho}_{mk} = 1$ erfolgt durch die **mikrokanonische Zustandssumme**

$$Z_{mk} = \text{Sp } \delta(\hat{\mathcal{H}} - E) \delta(\hat{N} - N) = Z_{mk}(E, N, V) \quad (5.1.9)$$

Im klassischen Limes aus Kapitel 4.3.4 geht $\hat{\rho}_{mk}$ in die mikrokanonische Dichte (5.1.1) über. Die **Entropie** ist

$$S = -k_B \text{Sp } (\hat{\rho}_{mk} \ln \hat{\rho}_{mk}) = k_B \ln Z_{mk}(E, N, V) \quad (5.1.10)$$

Die Spurbildung in (5.1.9) oder (5.1.10) ist einfach durchzuführen, wenn wir zu gegebener Teilchenzahl N das Energiespektrum $E_n(N)$ kennen. Mit einem vollständigen Satz von Energieeigenzuständen $|n\rangle$ mit $\hat{\mathcal{H}}|n\rangle = E_n(N)|n\rangle$ bei fester Teilchenzahl N ($\hat{N}|n\rangle = N|n\rangle$) berechnet sich die mikrokanonische Zustandssumme aus

$$Z_{mk} = \sum_n \delta(E_n(N) - E) \quad \text{oder} \quad \tilde{Z}_{mk} = \sum_{E_n(N) \in [E, E+\Delta E]} .$$

Bemerkungen

Wir schließen mit einigen Bemerkungen zum mikrokanonischen Ensemble:

- Die **natürlichen Variablen** des mikrokanonischen Ensembles sind E , N und V ; sie spezifizieren jeden Makrozustand.

Wir werden sehen, dass die Zustandssumme bzw. die Entropie als **Funktion** dieser natürlichen Variablen bekannt sein müssen, um alle thermodynamischen Größen berechnen zu können, d.h. wir benötigen $Z_{mk} = Z_{mk}(E, N, V)$ oder $S = S(E, N, V) = k_B \ln Z_{mk}(E, N, V)$.

- E , N , V und auch $S(E, N, V)$ sind **Zustandsgrößen**. Sie sind durch den momentanen Makrozustand festgelegt und hängen *nicht* vom Weg in diesen Zustand oder seiner Vorgeschichte ab. Natürliche Variablen sind Zustandsgrößen, und alle Zustandsgrößen sind **eindeutige** Funktionen der natürlichen Variablen.

Dass die Entropie S eine Zustandsgröße ist, ist im Rahmen der *statistischen Physik* sehr natürlich und eine direkte Folge unserer Definition der Entropie nach Boltzmann in Kapitel 3, siehe Gl. (3.6.4). Im *thermodynamischen Zugang*, siehe nächstes Kapitel 6, ist dies nicht selbstverständlich und muss explizit gezeigt werden.

- E , N , V und S sind **extensiv**, d.h. proportional zur Systemgröße: Bringen wir zwei identische Systeme zusammen, verdoppeln sich diese Größen.

Entsprechend sind **Dichten** oder **auf ein Teilchen bezogene Verhältnisse** dieser Größen wie die Entropiedichte S/V oder die Entropie pro Teilchen S/N **intensiv**, d.h. unabhängig von der Systemgröße. Gleiches gilt für die Energie pro Teilchen E/N , die Energiedichte E/V oder die Teilchendichte N/V bzw. das Volumen pro Teilchen V/N .

- Auf Grund der δ -Funktion $\delta(\mathcal{H} - E)$ sind Rechnungen im mikrokanonischen Ensemble oft etwas umständlich. Daher ist dieses Ensemble konzeptionell sehr wichtig, wird aber für praktische Rechnungen eher selten verwendet. Wenn wir im mikrokanonischen Ensemble rechnen, ist

²Um mathematische Probleme zu vermeiden, kann es auch in (5.1.8) wie im klassischen Fall zweckmäßig sein, zu einer Funktion $\delta_{\Delta E}(\mathcal{H} - E)$ mit einer "Dicke" ΔE überzugehen oder eine Funktion $\Theta_{mk}(E, N, V)$ einzuführen, in der über alle Energiezustände mit $E_n(N) \leq E$ gespurt wird.

$\Theta_{mk}(E, N, V)$ aus (5.1.5) eine gut berechenbare Größe. Die Zustandssumme erhält man dann durch Ableiten $Z_{mk}(E, N, V) = \frac{\partial \Theta_{mk}}{\partial E}(E, N, V)$.

5.1.2 Beispiel: Ideales Gas

Als Beispiel betrachten wir das ideale Gas im mikrokanonischen Ensemble und berechnen die Funktion $\Theta_{mk}(E, N, V)$, die die Zahl der Mikrozustände mit Energie $\leq E$ misst, siehe Gl. (5.1.5):

$$\begin{aligned} \Theta_{mk}(E, N, V) &= \int \frac{d\Gamma}{h^{3N} N!} \Theta \left(E - \sum_{n=1}^N \frac{\vec{p}_n^2}{2m} \right) \\ &= \int_{\vec{p}=(\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)} \frac{1}{h^{3N} N!} \underbrace{\int d^3 \vec{q}_1 \dots d^3 \vec{q}_N}_{= V^N} \underbrace{\int d^{3N} \vec{P} \Theta(\sqrt{2mE} - |\vec{P}|)}_{\text{Volumen } 3N\text{-dim. Kugel mit Radius } \sqrt{2mE}} \\ &= \frac{V^N}{h^{3N} N!} (2mE)^{3N/2} \frac{1}{3N} \frac{2\pi^{3N/2}}{(3N/2 - 1)!} \end{aligned}$$

Das Volumen V_d einer d -dim. Einheitskugel ist dabei

$$V_d = \frac{2\pi^{d/2}}{d\Gamma(d/2)}$$

mit der Γ -Funktion $\Gamma(x) = \int_0^\infty t^{x-1} e^{-t} dt$. Die Γ -Funktion erfüllt die Rekursion $\Gamma(x + 1) = x\Gamma(x)$ mit $\Gamma(1) = 1$, so dass $\Gamma(n) = (n - 1)!$ für natürliche Zahlen.



Abbildung 5.1: Links: Otto Sackur (1880-1914), deutscher Physiker und Chemiker. Rechts: Hugo Tetrode (1895-1931), niederländischer Physiker.

Damit erhalten wir für die mikrokanonische Zustandssumme

$$Z_{mk}(E, N, V) = \frac{\partial \Theta_{mk}}{\partial E} = \frac{V^N}{h^{3N} N!} (2m)^{3N/2} E^{3N/2-1} \frac{\pi^{3N/2}}{(3N/2 - 1)!} \tag{5.1.11}$$

Daraus erhalten wir die **Entropie des idealen Gases**

$$\begin{aligned} S(E, N, V) &= k_B \ln Z_{mk} \\ &\stackrel{\text{Stirling}}{=} k_B \left[N \ln \left(\frac{V}{h^3} \right) + \frac{3N}{2} \ln(2\pi m E) - \ln E \right. \\ &\quad \left. - \left(\frac{3N}{2} - 1 \right) \left(\ln \left(\frac{3N}{2} - 1 \right) - 1 \right) - N(\ln N - 1) \right] \end{aligned}$$

Wir vernachlässigen die durchgestrichenen Terme, die **subextensiv** sind, also Terme $\propto \ln E$ und konstante Terme, die nicht proportional mit der Systemgröße wachsen, sondern höchstens logarithmisch. Dann erhalten wir

$$S(E, N, V) = k_B N \left[\ln \left(\frac{VE^{3/2}}{N^{5/2}} \right) + \frac{3}{2} \ln \frac{4\pi m}{3h^2} + \frac{5}{2} \right] \quad (5.1.12)$$

Dies ist die **Sackur-Tetrode-Formel** für die Entropie des idealen Gases. Sie wurde 1912 unabhängig voneinander von Otto Sackur und Hugo Tetrode hergeleitet [3]. Otto Sackur konnte 1913 zeigen [4], dass die Entropie (5.1.12) nur dann mit über den 3. Hauptsatz und spezifische Wärmen experimentell absolut bestimmten Entropien für Quecksilber-Dampf übereinstimmt, wenn das Phasenraumvolumen eines Mikrozustandes als h^{3N} gewählt wird, siehe (3.4.1).

5.2 Temperatur, Druck, chemisches Potential

Temperatur ist durch Gleichgewicht bezgl. Energieaustausch zwischen zwei Systemen definiert. Ebenso ist Druck durch Gleichgewicht bezgl. Volumenaustausch und das chemische Potential durch Gleichgewicht bezgl. Teilchenaustausch definiert. Als Beispiel leiten wir die Zustandsgleichungen des idealen Gases aus der Sackur-Tetrode-Formel her.

Nun betrachten wir zwei mikrokanonische Systeme, die in Kontakt stehen und extensive Größen wie E , V oder N miteinander austauschen können. Dies führt im Gleichgewicht auf die Definition von Temperatur, Druck oder chemisches Potential.

5.2.1 Energieaustausch und Temperatur (0. Hauptsatz)

Wir beginnen mit zwei mikrokanonischen Systemen, zwischen denen **Energieaustausch** möglich ist, siehe Abb. 5.2. Man sagt dann auch, es kann “Wärme” fließen. Teilchenaustausch und Volumenaustausch seien *nicht* möglich. Zusätzliche Wechselwirkungsenergien durch den Kontakt zwischen den Systemen seien vernachlässigbar.

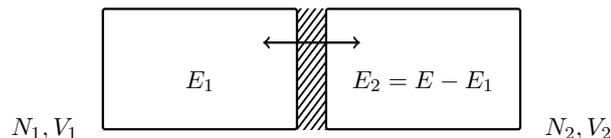


Abbildung 5.2: 2 mikrokanonische Systeme in Kontakt, so dass Energieaustausch möglich ist. (Bild: Marco Doemeland)

Vor Kontakt:

Vor dem Kontakt liegen zwei völlig unabhängige Systeme 1 und 2 in einem “Produktzustand” vor. Klassisch heißt das, der Mikrozustand ist durch $\vec{X} = (\vec{X}_1, \vec{X}_2)$ gegeben und die Phasenraum-dichte ist ein Produkt $\rho(\vec{X}) = \rho_{mk,1}(\vec{X}_1)\rho_{mk,2}(\vec{X}_2)$. Quantenmechanisch ist der Mikrozustand ein Produktzustand $|X\rangle = |X_1\rangle_1 |X_2\rangle_2 \in \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ von Zuständen $|X_1\rangle_1 \in \mathcal{H}_1$ und $|X_2\rangle_2 \in \mathcal{H}_2$ aus den Hilberträumen \mathcal{H}_1 und \mathcal{H}_2 der Systeme 1 und 2. Der Dichteoperator ist ein Produktoperator $\hat{\rho} = \hat{\rho}_{1,mk} \otimes \hat{\rho}_{2,mk}$ (mit $|\hat{\rho}|X\rangle = |\hat{\rho}_{1,mk}|X_1\rangle_1 |\hat{\rho}_{2,mk}|X_2\rangle_2$) auf dem Hilbertraum $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$.

Dann gilt für die Entropie

$$\begin{aligned} S &= -k_B \langle \ln \rho \rangle_\rho = -k_B \langle \ln \rho_1 \rangle_{\rho_1} - k_B \langle \ln \rho_2 \rangle_{\rho_2} \\ &= S_1(E_1, N_1, V_1) + S_2(E_2, N_2, V_2) \end{aligned}$$

d.h. die Entropie ist **additiv**, also auch **extensiv**.

Nach Kontakt:

Nach dem Kontakt ergibt sich ein neuer Gleichgewichtszustand, wobei nun nur das Gesamtsystem 1+2 abgeschlossen ist, also wieder durch ein mikrokanonisches Ensemble beschrieben wird: Das heißt, die Gesamtenergie E , Gesamtteilchenzahl N und Gesamtvolumen V sind fest. N_1 , N_2 und V_1 , V_2 sind ebenfalls fest, da Teilchen- und Volumenaustausch zwischen 1 und 2 nicht möglich sein soll. Dagegen ist E_1 (bzw. $E_2 = E - E_1$) nun *variabel* und kann sich *frei einstellen*. Das Gesamtsystem kann nun im neuen Gleichgewicht seine Entropie $S(E) = S_1(E_1) + S_2(E - E_1)$ bezgl. der freien Variablen E_1 maximieren, siehe (3.6.6) und (4.1.12). Dies impliziert

$$\frac{\partial S}{\partial E_1} = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} + \frac{\partial S_2}{\partial E_1} = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} - \frac{\partial S_2}{\partial E_2} = 0 \quad (5.2.1)$$

Die Additivität der Entropie ist hier strenggenommen eine Annahme, da Energieaustausch eine Wechselwirkung der Systeme 1 und 2 impliziert. Wir nehmen an, dass diese Wechselwirkung schwach ist, nachdem sich durch Energiefluss der bevorzugte Wert E_1 in System 1 eingestellt hat.

Wir können auch etwas genauer vorgehen, und die mikrokanonische Zustandssumme $Z_{mk}(E)$ des Gesamtsystems, die die Zahl der Zustände auf der Energieschale $\mathcal{H} = E$ angibt, in folgender Form schreiben:

$$Z_{mk}(E) = \int dE_1 Z_{mk,1}(E_1) Z_{mk,2}(E - E_1)$$

Hier sind erst einmal alle Energien E_1 für System 1 möglich. Die Gesamtentropie wird entsprechend:

$$S(E) = k_B \ln Z_{mk}(E) = k_B \ln \int dE_1 \exp \left(\frac{1}{k_B} (S_1(E_1) + S_2(E - E_1)) \right)$$

Da S_1 und S_2 extensiv sind, wachsen sie mit den Teilchenzahlen N_1 und N_2 . Daher ist der Integrand $\propto e^N$ und im Integral $\int dE_1 \exp(\dots)$ dominiert das Maximum des Exponenten $S_1(E_1) + S_2(E - E_1)$:

$$S(E) \approx k_B \ln \left\{ \Delta E_1 \exp \left(\frac{1}{k_B} \max_{E_1} (S_1(E_1) + S_2(E - E_1)) \right) \approx \max_{E_1} (S_1(E_1) + S_2(E - E_1)) \right\}$$

eine solche Näherung wird auch als **Sattelpunktsnäherung** bezeichnet. Sie liefert also das gleiche Resultat wie Gesamtentropiemaximierung in (5.2.1). Die Korrekturen zu diesem führenden Term, die man in der Sattelpunktsnäherung durch Taylorentwicklung des Exponenten $S_1(E_1) + S_2(E - E_1)$ systematisch berechnen könnte und die wir in der vorangegangenen Argumentation basierend auf Entropiemaximierung vernachlässigt haben, ergeben **Gleichgewichtsfluktuationen** der Energie E_1 , ähnlich wie wir das im Kapitel über Gleichgewichtsfluktuationen 3.4.5 in der Boltzmann-Verteilung gesehen haben. Taylorentwicklung in quadratischer Ordnung führt auch hier auf eine Gaußverteilung der Energie E_1 , analog zur Gaußverteilung in den Besetzungszahlen im Kapitel 3.4.5. Mit dieser Gaußverteilung könnte man den Faktor ΔE_1 genauer berechnen: Er ist von der Größenordnung $\Delta E_1 \propto E_1^{1/2}$ und liefert nur einen subextensiven Beitrag $\propto \ln E_1$ zur Entropie, den wir vernachlässigen.

Es folgt also auf beiden Wegen, dass 2 Systeme im Gleichgewicht bezgl. E -Austausch $\partial S_1 / \partial E_1 = \partial S_2 / \partial E_2$ erfüllen. Das heißt, die Größe $\partial S_i / \partial E_i$ charakterisiert dieses neue Gleichgewicht und definiert die **absolute Temperatur** T über $1/T \equiv \partial S_i / \partial E_i$. Dies verallgemeinert sich sofort auf M Systeme **im Gleichgewicht bezgl. E -Austausch**, für die dann gilt

$$\boxed{\frac{\partial S_1}{\partial E_1} \Big|_{N_1, V_1} = \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \Big|_{N_2, V_2} = \dots = \frac{\partial S_M}{\partial E_M} \Big|_{N_M, V_M} = \text{const} \equiv \frac{1}{T}} \quad (5.2.2)$$

(const im Sinne von gleich für alle Systeme $1, \dots, M$). Diese **Definition der absoluten thermodynamischen Temperatur** T für Systeme im Gleichgewicht bezgl. Energie- oder Wärmeaustausch wird auch als **0. Hauptsatz der Thermodynamik** bezeichnet.

Einige Bemerkungen zu (5.2.2) und der Temperatur sind angebracht:

- Genauso wie die Entropie nur in einem makroskopischen System einen Sinn hat, hat auch die Temperatur nach ihrer Definition (5.2.2) nur einen Sinn in makroskopischen Systemen.
- Die SI-Einheit der absoluten thermodynamischen Temperatur ist das **Kelvin** (K). 1 K ist über den Tripelpunkt von Wasser definiert: 1 K ist der 273,16-te Teil der thermodynamischen Temperatur des Tripelpunktes von (reinem) Wasser. Wir werden noch sehen, wie genau der Tripelpunkt einer Substanz durch Koexistenz von Gas-, Flüssig- und fester Phase definiert ist. Die alte Temperatureinheit **Grad Celsius** ($^{\circ}\text{C}$) (Temperatursymbol ϑ) ist ebenfalls über das Phasenverhalten von Wasser definiert als 100-ter teil der Temperaturdifferenz zwischen Gefrier- und Siedepunkt des Wassers bei Normaldruck. Eine Temperaturdifferenz $\Delta T = 1$ K in Kelvin ist auch $\Delta T = \Delta \vartheta = 1$ $^{\circ}\text{C}$ in Celsius, allerdings liegt nur der Nullpunkt der Kelvinskala auch am **absoluten Temperaturnullpunkt**, d.h. wenn $T = 0$ nach Definition (5.2.2), dann gilt auch $T = 0$ K, während $\vartheta(T = 0) = -273,16$ $^{\circ}\text{C}$. Wir werden die Eigenschaften des absoluten Temperaturnullpunktes im Laufe dieses Kapitels noch genauer charakterisieren.
- Wegen $\partial S / \partial E = 1/T$ ist damit dann auch die Einheit von $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K (siehe Gl. (3.6.5)) und der Entropie S festgelegt:

$$[k_B] = [S] = \frac{[E]}{[T]} = \frac{J}{K}. \quad (5.2.3)$$

Eigentlich ist die Entropie eine einheitenlose Größe, die den Logarithmus einer Anzahl von Mikrozuständen misst. Eine strikt einheitenlose Entropie hätte zur Folge, dass wir die Temperatur in Einheiten der Energie (z.B. in Joule) zu messen hätten. Diese "Energieeinheiten" für die Temperatur werden oft in der theoretischen statistischen Physik verwendet und bedeuten $k_B \equiv 1$. Man kann dann immer über die Ersetzung $T \rightarrow k_B T$ und $S \rightarrow S/k_B$ wieder k_B einführen.

Für praktische Zwecke ist ein Joule allerdings oft zu groß, um Temperaturen zu messen; so ist $1 k_B T \simeq 4 \cdot 10^{-21}$ J bei Raumtemperatur $T = 300$ K. Die Temperatur wird daher historisch und praktischer in Celsius oder Kelvin gemessen. Die einheitenbehaftete Boltzmann-Konstante (3.6.5) gibt dann den (eigentlich unnötigen) "Umrechnungsfaktor" zwischen Energieeinheiten (Joule) und Temperatureinheiten (Kelvin) an.

- Die Schreibweise $\left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{N,V}$ betont nochmal, dass die Größen N und V beim *partiellen* Ableiten festgehalten werden. In der Mathematik reicht eigentlich das Symbol " ∂ " aus, um dies klarzustellen.
- Als Inverses der Ableitung der extensiven Größe S nach der extensiven Größe E nach (5.2.2), muss die Temperatur T eine **intensive** Größe sein, die unabhängig von der Systemgröße ist.
- Da S und E Zustandsgrößen sind, muss auch die Temperatur T als Inverses der Ableitung einer Zustandsgröße nach einer Zustandsgröße eine **Zustandsgröße** sein nach Definition. (5.2.2).

Man kann sich nun die Frage stellen, in welche Richtung die Energie (Wärme) fließt, wenn die zwei Systeme in Kontakt gebracht werden. Dazu wenden wir den 2. Hauptsatz auf das Gesamtsystem 1+2 an, nach dem die Gesamtentropie im Laufe der Zeit immer zunimmt:

$$\frac{dS}{dt} = \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} - \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right) \frac{dE_1}{dt} = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \frac{dE_1}{dt} \stackrel{2. \text{ Hauptsatz}}{\geq} 0 \quad (5.2.4)$$

Also folgt aus $T_1 > T_2$ auch $dE_1/dt \leq 0$, d.h. Energie fließt von 1 nach 2. Wir halten also fest:

Energie/Wärme fließt von heiß nach kalt (von größerem T zu kleinerem T),
wenn $T_1 \neq T_2$.

(5.2.5)

Dies ist natürlich in Einklang mit unserer Erfahrung.

5.2.2 Volumenaustausch und Druck

Nun betrachten wir zwei mikrokanonische Systemen, zwischen denen **Volumenaustausch** möglich ist, z.B. durch einen beweglichen Kolben oder Stempel, siehe Abb. 5.3. Energieaustausch und Teilchenaustausch sollen *nicht* möglich sein.

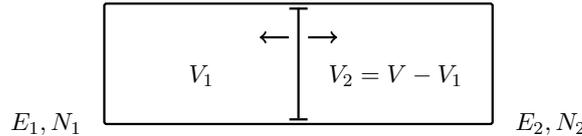


Abbildung 5.3: 2 mikrokanonische Systeme in Kontakt, so dass Volumenaustausch (z.B. über bewegliche Wand) möglich ist. (Bild: Marco Doemeland)

Es gilt dann, dass das Gesamtvolumen V fest ist, aber V_1 (bzw. $V_2 = V - V_1$) sich *frei einstellt*. Auch hier kann das Gesamtsystem nun ein neues (mechanisches) Gleichgewicht suchen, das seine Entropie $S(V_1) = S_1(V_1) + S_2(V - V_1)$ bezgl. der freien Variablen V_1 maximiert:

$$\frac{\partial S}{\partial V_1} = \frac{\partial S_1}{\partial V_1} + \frac{\partial S_2}{\partial V_1} = \frac{\partial S_1}{\partial V_1} - \frac{\partial S_2}{\partial V_2} = 0 \tag{5.2.6}$$

Das heißt, die Größe $\partial S_i / \partial V_i$ charakterisiert das Gleichgewicht bezgl. V -Austausch und definiert den **Druck** p über $p/T \equiv \partial S_i / \partial V_i$. Dies lässt sich verallgemeinern auf M Systeme **im Gleichgewicht bezgl. V -Austausch**:

$\frac{\partial S_1}{\partial V_1} \Big|_{E_1, N_1} = \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \Big|_{E_2, N_2} = \dots = \frac{\partial S_M}{\partial V_M} \Big|_{E_M, N_M} = \text{const} \equiv \frac{p}{T}$

(5.2.7)

Dies ist die **Definition des Druckes** p für Systeme im (mechanischen) Gleichgewicht.

Einige Bemerkungen zum Druck:

- Die Definition (5.2.7) des Druckes über die Entropie wirkt ungewohnt, weil wir für Druck natürlich bereits eine mechanische Definition über die Druckkraft kennen. Wir überzeugen uns in Kapitel 5.3.4, dass beide Definitionen tatsächlich übereinstimmen.
- Da die Ableitung der extensiven Größe S nach der extensiven Größe V eine intensive Größe ist (und die Temperatur T auch eine intensive Größe ist), folgt nach (5.2.7) auch, dass der Druck p eine **intensive** Größe ist, die unabhängig von der Systemgröße ist.
- Da S und V Zustandsgrößen sind, muss auch der Druck p als Ableitung einer Zustandsgröße nach einer Zustandsgröße (multipliziert mit der Zustandsgröße T) eine **Zustandsgröße** sein nach Definition. (5.2.7).

Für die Richtung des Volumenaustausches können wir analog zu (5.2.5) aus dem 2. Hauptsatz folgern

$$\frac{dS}{dt} = \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} - \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \right) \frac{dV_1}{dt} = \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) \frac{dV_1}{dt} \stackrel{2. \text{ Hauptsatz}}{\geq} 0$$

Also folgt aus $p_1 > p_2$ bei gleicher Temperatur $T_1 = T_2$ auch $dV_1/dt \geq 0$, d.h.

$$\boxed{\text{Das System mit höherem Druck dehnt sich aus, wenn } p_1 \neq p_2 \text{ (bei gleicher Temperatur } T_1 = T_2\text{).}} \quad (5.2.8)$$

was auch unserer Erfahrung entspricht.

5.2.3 Teilchenaustausch und chemisches Potential

Nun betrachten wir zwei mikrokanonische Systemen, zwischen denen **Teilchenaustausch** möglich ist, z.B. durch eine Wand mit Öffnungen. Energieaustausch und Volumenaustausch sollen *nicht* möglich sein.

Dann ist die Gesamtteilchenzahl N fest, aber N_1 (bzw. $N_2 = N - N_1$) kann sich *frei einstellen*. Das Gesamtsystem kann nun ein neues Gleichgewicht suchen, dass seine Entropie $S(N_1) = S_1(N_1) + S_2(N - N_1)$ bezgl. der freien Variablen N_1 maximiert:

$$\frac{\partial S}{\partial N_1} = \frac{\partial S_1}{\partial N_1} + \frac{\partial S_2}{\partial N_1} = \frac{\partial S_1}{\partial N_1} - \frac{\partial S_2}{\partial N_2} = 0 \quad (5.2.9)$$

Das heißt, die Größe $\partial S_i/\partial N_i$ charakterisiert das Gleichgewicht bezgl. N -Austausch und definiert das sogenannte **chemische Potential** μ über $\mu/T \equiv -\partial S_i/\partial N_i$. Dies lässt sich verallgemeinern auf M Systeme **im Gleichgewicht bezgl. N -Austausch**:

$$\boxed{\left. \frac{\partial S_1}{\partial N_1} \right|_{E_1, V_1} = \left. \frac{\partial S_2}{\partial N_2} \right|_{E_2, V_2} = \dots = \left. \frac{\partial S_M}{\partial N_M} \right|_{E_M, V_M} = \text{const} \equiv -\frac{\mu}{T}} \quad (5.2.10)$$

Dies ist die **Definition des chemischen Potentials** μ für Systeme im Gleichgewicht.

Für das chemische Potential gilt:

- Da die Ableitung der extensiven Größe S nach der extensiven Größe N eine intensive Größe ist (und die Temperatur T auch eine intensive Größe ist), folgt nach (5.2.10) auch, dass das chemische Potential μ eine **intensive** Größe ist, die unabhängig von der Systemgröße ist.
- Da S und V Zustandsgrößen sind, muss auch das chemische Potential μ als Ableitung einer Zustandsgröße nach einer Zustandsgröße (multipliziert mit der Zustandsgröße T) eine **Zustandsgröße** sein nach Definition. (5.2.10).
- Das chemische Potential hat die Einheit einer Energie. In Kapitel 5.3.1 zeigen wir, dass μ die Energie ist, die benötigt wird, um ein zusätzliches Teilchen in das System zu bringen bei festem Volumen und stationärer Entropie, d.h. im Gleichgewicht (siehe Gl. (5.3.3)). Wenn $\mu > 0$, erfordert dies Energie (Arbeit); wenn $\mu < 0$, wird dabei Energie freigesetzt.

Um die Richtung des Teilchenaustausches zu erhalten, können wir wieder analog zu (5.2.5) vorgehen:

$$\frac{dS}{dt} = \left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1} - \frac{\partial S_2}{\partial N_2} \right) \frac{dN_1}{dt} = \left(-\frac{\mu_1}{T_1} + \frac{\mu_2}{T_2} \right) \frac{dN_1}{dt} \stackrel{2. \text{ Hauptsatz}}{\geq} 0$$

Also folgt aus $\mu_1 > \mu_2$ bei gleicher Temperatur $T_1 = T_2$ jetzt $dN_1/dt \leq 0$, d.h.

$$\boxed{\text{Teilchen bewegen sich vom System mit höherem chemischen Potential zum System mit niedrigerem chemischen Potential, wenn } \mu_1 \neq \mu_2 \text{ (bei gleicher Temperatur } T_1 = T_2\text{).}} \quad (5.2.11)$$

Die Differenz $\Delta\mu = \mu_1 - \mu_2$ gibt die Energie an, die nötig ist, um ein Teilchen vom Subsystem 2 in das Subsystem 1 zu bringen, wenn $\Delta\mu > 0$, bzw. die Energie, die dabei frei wird, wenn $\Delta\mu < 0$ (dabei sollen Entropie und Volumen der Subsysteme nicht geändert werden).

5.2.4 Beispiel: Ideales Gas

Wir wollen nun Temperatur, Druck und chemisches Potential für das ideale Gas berechnen ausgehend von der Sackur-Tetrode Formel (5.1.12) für die Entropie $S(E, N, V)$.

Für die Temperatur erhalten wir

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{N,V} = \frac{3}{2} k_B N \frac{1}{E}$$

also

$$E = \frac{3}{2} N k_B T \quad (5.2.12)$$

Dies ist die sogenannte **kalorische Zustandsgleichung** des idealen Gases.

Für den Druck ergibt sich

$$\frac{p}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{E,N} = k_B N \frac{1}{V}$$

also

$$pV = N k_B T \quad (5.2.13)$$

Dies ist die sogenannte **thermische Zustandsgleichung** des idealen Gases. Sie enthält die folgenden historisch wichtigen Gesetze für ideale Gase:

Boyle-Mariotte: $p \propto 1/V$ bei $T = \text{const}$

Amontons: $p \propto T$ bei $V = \text{const}$

Gay-Lussac: $V \propto T$ bei $p = \text{const}$

Avogadro: $V \propto N$ bei $p, T = \text{const}$



Abbildung 5.4: Von links nach recht: Robert Boyle (1627-1691), englischer Physiker und Chemiker, einer der Begründer der modernen Chemie. Edme Mariotte (1620-1684), französischer Physiker und Priester. Guillaume Amontons (1663-1705), französischer Physiker. Joseph Louis Gay-Lussac (1778-1850), französischer Chemiker und Physiker. Amadeo Avogadro (1776-1856), italienischer Physiker und Chemiker. (Quelle: Wikipedia).

Für das chemische Potential erhalten wir eine dritte Zustandsgleichung:

$$-\frac{\mu}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{E,V} = \frac{S(E, N, V)}{N} - \frac{5}{2} k_B = k_B \left[\ln \left(\frac{V E^{3/2}}{N^{5/2}} \right) + \frac{3}{2} \ln \frac{4\pi m}{3h^2} \right] \quad (5.2.14)$$

Mit Hilfe der thermischen und kalorischen Zustandsgleichungen lässt sich dies auch als

$$-\mu N = TS - E - pV \quad (5.2.15)$$

schreiben. Dies ist die sogenannte **Gibbs-Duhem Gleichung** für das ideale Gas, die wir in Kapitel 5.11 noch allgemein herleiten werden.

Allgemein geben **Zustandsgleichungen** wie (5.2.13), (5.2.12) oder (5.2.14) funktionale Beziehungen zwischen Zustandsgrößen an, die jeweils für einen homogenen Zustand (später Phase) einer Substanz gelten. Die Entropie eines idealen Gases ist nach Sackur und Tetrode vollständig durch Angabe von E , N und V bestimmt. Daher lassen sich alle anderen Zustandsgrößen, wie p , T und μ durch E , N und V ausdrücken in Form von Zustandsgleichungen. Um die gesamte Funktion $S = S(E, N, V)$ des idealen Gases wieder aus Zustandsgleichungen zu rekonstruieren, benötigen wir alle 3 Zustandsgleichungen (5.2.13), (5.2.12) und (5.2.14).

5.3 1. Hauptsatz

Wir leiten den 1. Hauptsatz (Energiesatz) im Gleichgewicht aus der Entropie ab und identifizieren Wärme δQ und Arbeit δW in Gleichgewichtsänderungen; δQ und δW sind keine vollständigen Differentiale. Wir verallgemeinern den 1. Hauptsatz dann auf beliebige Zustandsänderungen. Dies führt auch auf den 2. Hauptsatz in Form der Clausius-Ungleichung. Als Beispiel betrachten wir die freie Expansion eines idealen Gases. Abschließend werden allgemein verschiedene Formen von Arbeit diskutiert.

5.3.1 Gleichgewicht

Mit den partiellen Ableitungen der Entropiefunktion $S(E, N, V)$ können wir auch ihr **Differential** angeben:

$$dS = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{N,V} dE + \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{E,V} dN + \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{E,N} dV = \frac{1}{T} dE - \frac{\mu}{T} dN + \frac{p}{T} dV$$

oder

$$\boxed{TdS = dE - \mu dN + pdV} \quad (5.3.1)$$

Da $S = S(E, N, V)$ nur für **Gleichgewichtszustände** gilt, gilt auch (5.3.1) nur für Änderungen zwischen Gleichgewichtszuständen, sogenannten **Gleichgewichtsprozessen**. Nur bei "unendlich langsamen" **quasistatischen Zustandsänderungen**, die langsamer verlaufen als *alle* inneren Relaxationsprozesse bei der thermischen Äquilibration des Systems, kann das System permanent im Gleichgewicht gehalten werden:

$$\boxed{\text{Gleichgewichtsprozesse sind quasistatische Zustandsänderungen.}} \quad (5.3.2)$$

Solche quasistatischen Zustandsänderungen sind eine theoretische Idealisierung und praktisch nicht wirklich realisierbar.

Wir können $S = S(E, N, V)$ auch nach $E = E(S, N, V)$ umstellen. Das heißt, wir können entweder E , N und V als natürliche Variablen im mikrokanonischen Ensemble ansehen oder auch S , N und V . Durch entsprechendes Umstellen des Differentials (5.3.1) finden wir das Differential dE der gesamten (inneren) Energie $E = E(S, N, V)$ des Systems bei quasistatischen Zustandsänderungen,

$$\begin{aligned} dE &= \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_{N,V} dS + \left. \frac{\partial E}{\partial N} \right|_{S,V} dN + \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_{S,N} dV \\ &= TdS + \underbrace{\mu dN - pdV}_{= \delta W}. \end{aligned} \quad (5.3.3)$$

Hier ist δW die am System geleistete **Arbeit**, die in Form mechanischer Arbeit verrichtet werden kann als $-pdV$ oder durch Änderung der Teilchenzahl als μdN .

- Wenn $dV < 0$ und $p > 0$ wird gegen den Druck im System komprimiert und am System mechanische Arbeit geleistet mit $\delta W = -pdV > 0$ (bei fester Teilchenzahl und fester Entropie, d.h. im Gleichgewicht). Das heißt, der nach (5.2.7) definierte Druck, stimmt mit unserer mechanischen Definition von Druckkraft überein.
- Dann sollte sich auch $\delta W = +\mu dN$ in (5.3.3) als die am System geleistete Arbeit durch Teilchenzahlerhöhung (bei festem Volumen und stationärer Entropie, d.h. im Gleichgewicht) interpretieren lassen. Um die Teilchenzahl im Gleichgewicht um $dN > 0$ zu erhöhen, muss also am System Arbeit geleistet werden, wenn $\mu > 0$, während das System Arbeit leistet, also Energie freigesetzt wird, wenn $\mu < 0$.

Auch der verbleibende Term $\delta Q \equiv TdS$ in (5.3.3) muss eine Energieform darstellen, die wir die **(zugeführte) Wärmemenge** nennen. **Wärme** ist also Energie, die in das System fließt **ohne** Arbeit zu verrichten, indem N oder V verändert werden, also keinen “Nutzen” hat, sondern “nur” die Entropie (Unordnung) erhöht.

Wir können also (5.3.3) in folgender Form schreiben

$$\begin{array}{l} dE = \delta Q + \delta W \quad \text{mit} \\ \delta Q = TdS \quad \text{und} \quad \delta W = -pdV + \mu dN \end{array} \quad (5.3.4)$$

Dies ist der **1. Hauptsatz der Thermodynamik** oder **Energiesatz im Gleichgewicht** für ein mikrokanonisches Ensemble.

Er zeigt also erst einmal, dass die **Energie** $E = E(S, N, V)$ eine **Zustandsgröße** ist und sich als eindeutige Funktion der natürlichen Zustandsvariablen S , N und V des mikrokanonischen Ensembles schreiben lässt, so dass das **vollständige Differential** die Form (5.3.3) oder (5.3.4) hat. Dies ist auf Grund unserer Herleitung des mikrokanonischen Ensembles im Rahmen der statistischen Physik völlig klar, da jeder Zustand gerade durch einen eindeutigen Wert E der Gesamtenergie charakterisiert war.

Allgemein sind **Zustandsgrößen** $f = f(S, N, V)$ oder $f = f(E, N, V)$ im Gleichgewicht immer eindeutige Funktionen der natürlichen Zustandsvariablen des mikrokanonischen Ensembles. Ihre Änderungen lassen sich daher als **vollständige Differentiale** in diesen Variablen schreiben, also

$$\begin{array}{l} df = f_1(S, N, V)dS + f_2(S, N, V)dN + f_3(S, N, V)dV \\ \text{mit} \quad f_1 = \left. \frac{\partial f}{\partial S} \right|_{N,V}, \quad f_2 = \left. \frac{\partial f}{\partial N} \right|_{S,V}, \quad f_3 = \left. \frac{\partial f}{\partial V} \right|_{S,N} \end{array} \quad (5.3.5)$$

Physikalisch beschreibt der 1. Hauptsatz (5.3.4) die **Energieerhaltung**: Die innere Energie E des Systems ändert sich nur, wenn von außen Arbeit δW am System verrichtet wird oder Wärme δQ in das System fließt. Er beschreibt also die Umwandlung verschiedener Energieformen (Wärme, mechanische Arbeit, Arbeit durch Teilchenzahlveränderung) in innere Energie des Systems. Wir werden unten noch weitere Formen von Energie betrachten, die in den 1. Hauptsatz einbezogen werden können.

Im **Gleichgewicht** können wir die differentiellen Änderungen von Wärme und Arbeit als $\delta Q = TdS$ bzw. $\delta W = -pdV + \mu dN$ schreiben (im mikrokanonischen Ensemble). Im Gleichgewicht ergibt sich δQ aus der Änderung der Zustandsvariablen S und δW aus der Änderung der Zustandsvariablen V und N des mikrokanonischen Ensembles. Wir haben in (5.3.4) bewusst δW und δQ und nicht dW bzw. dQ geschrieben, da diese sich i.Allg. *nicht* als vollständiges Differential einer Zustandsgröße schreiben lassen und sogenannte **unvollständige Differentiale** sind. Es gibt **keine Zustandsgrößen Arbeit W oder Wärme Q** . Man kann auch sagen, dass ein System nur einen Energieinhalt, aber keinen “Wärme-” oder “Arbeitsinhalt” hat.

Wir müssen hier also streng unterscheiden zwischen **vollständigen** und **unvollständigen Differentialen** in den Zustandsvariablen S , N und V des mikrokanonischen Ensembles. Siehe hierzu auch die Mathematische Ergänzung 5.3.2 unten. Ein vollständiges Differential df wie in (5.3.5 lässt sich als Differential einer Zustandsfunktion $f = f(S, N, V)$ schreiben. Es erfüllt dann auf Grund der Vertauschbarkeit der 2. Ableitungen der Zustandsfunktion gewisse **Integrabilitätsbedingungen** in Form eines **Rotationskriteriums**

$$\frac{\partial f_1}{\partial N} = \frac{\partial f_2}{\partial S}, \quad \frac{\partial f_1}{\partial V} = \frac{\partial f_3}{\partial S}, \quad \frac{\partial f_2}{\partial V} = \frac{\partial f_3}{\partial N}$$

also $\text{rot}_{S,N,V}(f_1, f_2, f_3) = 0$, dass auch schon aus der Mechanik als Kriterium für konservative Kraftfelder bzw. die Existenz eines Potentials bekannt ist.

Für die Arbeit W hieße das beispielsweise, dass δW nur dann ein vollständiges Differential $\delta W = dW = -pdV + \mu dN$ ist, wenn eine Funktion $W = W(N, V)$ existiert, die unabhängig von der dritten Zustandsvariable S ist und für die $p = -\partial W/\partial V$ und $\mu = \partial W/\partial N$ gilt (auf Grund der Vertauschbarkeit 2. Ableitungen sollte zusätzlich noch das Integrabilitätskriterium $\partial^2 W/\partial N \partial V = -\partial p/\partial N = \partial \mu/\partial V$ erfüllt sein). Die Wärme Q wäre nur dann ein vollständiges Differential mit $\delta Q = dQ = TdS$, wenn eine Funktion $Q = Q(S)$ existiert, die unabhängig von den Zustandsvariablen V und N ist und für die $T = \partial Q/\partial S$ gilt. Insgesamt müsste sich die Energie als $E(S, N, V) = Q(S) + W(N, V)$ schreiben lassen. Man kann sich ausgehend von der Sackur-Tetrode Formel (5.1.12) leicht überzeugen, dass selbst für die einfachste Substanz, das ideale Gas, weder δW noch δQ vollständige Differentiale sein können. Nach Sackur-Tetrode gilt

$$E = E(S, N, V) = \frac{N^{5/3}}{V^{2/3}} \exp(S/k_B N - S_0)$$

(mit einer Konstanten S_0), was nicht die Form $Q(S) + W(N, V)$ hat und darauf führt, dass $p = p(S, V, N)$ und $\mu = \mu(S, V, N)$ auch von der Entropie S abhängen bzw. $T = T(S, V, N)$ auch von N und V .

5.3.2 Mathematische Ergänzung: Vollständige Differentiale

Eine differenzierbare Funktion $F(x, y)$, die von mehreren Variablen abhängt, wie z.B. $S = S(E, N, V)$, besitzt partielle Ableitungen, aus denen sich das **vollständige (exakte) Differential** bilden lässt

$$dF = \frac{\partial F}{\partial x} dx + \frac{\partial F}{\partial y} dy$$

Es lassen sich aber ganz allgemein **Differentiale**

$$\delta G = g_1(x, y)dx + g_2(x, y)dy \quad (5.3.6)$$

formulieren für die Änderung einer Größe G auf Grund einer Änderung in x und y .

Physikalisch wichtig ist z.B. die **Arbeit** eines Kraftfeldes $\vec{F}(x, y, z)$ entlang eines Wegstückes von $\vec{r} = (x, y, z)$ nach $\vec{r} + d\vec{r} = (x + dx, y + dy, z + dz)$, die durch ein infinitesimales Linienintegral

$$\delta W = F_1(x, y, z)dx + F_2(x, y, z)dy + F_3(x, y, z)dz$$

bestimmt wird. Wir wissen, dass nur bei *konservativen* Kraftfeldern mit $\vec{\nabla} \times \vec{F} = \text{rot} \vec{F} = 0$ diese Arbeit vom Weg unabhängig ist und dann als *vollständiges* Differential einer potentiellen Energie $V(x, y, z)$ mit $\vec{F} = -\vec{\nabla} V$ geschrieben werden kann:

$$\delta W = -dV = -\vec{\nabla} V \cdot d\vec{r} = -\frac{\partial V}{\partial x} dx - \frac{\partial V}{\partial y} dy - \frac{\partial V}{\partial z} dz.$$

Ein allgemeines Differential (5.3.6) heißt **exakt** oder **vollständig**, wenn es eine Potentialfunktion $G(x, y)$ gibt, so dass $g_1(x, y) = \partial G/\partial x$ und $g_2(x, y) = \partial G/\partial y$, also $\delta G = dG$ gilt.

Nach dem Satz von Schwarz über die Vertauschbarkeit von 2. Ableitungen folgt dann sofort ein **Rotationskriterium** (oder eine **Integrabilitätsbedingung**) für die Exaktheit oder Vollständigkeit:

$$\frac{\partial g_1}{\partial y} = \frac{\partial g_2}{\partial x} \quad (5.3.7)$$

Dies ist ein **notwendiges** (und i.Allg. nur in einer kleinen Umgebung hinreichendes) Kriterium, dass ein exaktes oder vollständiges Differential vorliegt. Ist diese Kriterium nicht erfüllt, ist das Differential **unexakt** oder **unvollständig**.

Wir wissen auch aus der Mechanik, dass die Vollständigkeit eines Differentials $\delta G = dG$ damit äquivalent ist, dass ein **Wegintegral** $\int_A^B \delta G = G(B) - G(A)$ von einem Punkt A zu einem Punkt B in der x - y -Ebene **wegunabhängig** ist und nur von den **Endpunkten** A und B des Weges abhängt.

5.3.3 Allgemeiner 1. Hauptsatz

Bis jetzt haben wir nur Gleichgewichtszustände und quasistatische Zustandsänderungen, die immer im Gleichgewicht verlaufen, betrachtet. Die erste Zeile in (5.3.4) gilt allerdings *immer*, auch für Zustandsänderungen im Nichtgleichgewicht. Wir können also den **allgemeinen 1. Hauptsatz der Thermodynamik** oder **Energiesatz** in folgender Form schreiben

$$\boxed{dE = \delta Q + \delta W} \quad (5.3.8)$$

In dieser Form gilt der 1. Hauptsatz *immer* und stellt eine verallgemeinerte Form der **Energieerhaltung** dar, die verschiedene Energieformen (Wärme, mechanische Arbeit, Arbeit durch Teilchenzahlveränderung) und deren Umwandlung beinhaltet. Insbesondere gilt die Form (5.3.8) auch für **Nichtgleichgewichtsänderungen**. Die Vorzeichen von δW und δQ sind durch (5.3.8) so festgelegt, dass $\delta W > 0$, wenn Arbeit *am System* verrichtet wird oder Wärme δQ *in das System* fließt, so dass sich dessen Energie erhöht.

Wir können auf Grund des 2. Hauptsatzes noch eine weitere Aussage über die Wärme δQ treffen, die bei beliebiger Prozessführung zwischen zwei Gleichgewichtszuständen fließt. Wir wissen, dass die Entropie eine Zustandsfunktion ist und daher können wir δQ mit TdS vergleichen bei einer beliebigen Zustandsänderung. Bei einer quasistatischen Gleichgewichtsänderung gilt $\delta Q = TdS$. Wenn ein Prozess nicht im Gleichgewicht geführt wird und das System am Ende der Zustandsänderung dann aber wieder in das Gleichgewicht relaxiert, muss S bei dieser Relaxation spontan **zunehmen** nach dem 2. Hauptsatz, also $dS_R \geq 0$. Auf der anderen Seite kann die Relaxation im isolierten System erfolgen, so dass kein weiterer Energie- oder Wärmeaustausch stattfindet, also $\delta Q_R = 0$ bleibt. Solche Zustandsänderungen mit $\delta Q = 0$ bezeichnet man allgemein als **adiabatisch**. Wegen $0 = \delta Q_R \leq TdS_R$ bei der Relaxationsphase, ergibt sich auch für den Gesamtprozess immer ³

$$\boxed{\delta Q \leq TdS} \quad (5.3.9)$$

Dies ist eine alternative und äquivalente Form des **2. Hauptsatzes der Thermodynamik** (3.6.7), die auch als **Clausius-Ungleichung** bezeichnet wird. Für quasistatische Gleichgewichtsprozesse gilt die Gleichheit, für spontan ablaufende Nichtgleichgewichtsprozesse gilt die Ungleichheit. Nichtgleichgewichtsprozesse sind daher auch immer **irreversibel**, siehe auch (3.6.8).

³Dieses Argument ist hier nur für einen Nichtgleichgewichtsprozess mit einer einzigen Relaxationsphase ausgeführt. Die Clausius-Ungleichung (5.3.9) bleibt dann auch für beliebige Nichtgleichgewichtsprozesse mit mehreren Relaxationsphasen gültig. Vergleiche dazu auch die Argumentation in der Thermodynamik, siehe Gl. (6.6.7).

Die bei Ungleichheit auf der linken Seite fehlende Energie ist die **dissipierte Energie**, die nach $TdS = \delta Q + \delta E_{\text{diss}}$ die Entropie erhöht, ohne andere Zustandsvariablen zu ändern. Dissipationsenergien treten z.B. durch **Reibungskräfte** auf. Durch Reibungskräfte wird eine Energie aus einer makroskopischen Bewegung in Energie, die in ungeordneter mikroskopischer Bewegung steckt, umgewandelt. Man kann Dissipationsenergie auch als Arbeit am System interpretieren, die vollständig in Wärme gewandelt wird und dem System zufließt. In der statistischen Physik *des Gleichgewichts* gehen wir immer von einer mikroskopischen Hamiltonfunktion \mathcal{H} und Energieerhaltung aus. Dies impliziert, dass wir in der statistischen Physik des Gleichgewichts Dissipation und Reibungskräfte nicht diskutieren können, weil keine Energieerhaltung mehr gilt. Man kann im Rahmen einer statistischen Physik *des Nichtgleichgewichts* aber auch kleine Abweichungen vom Gleichgewicht behandeln, was z.B. auf die **Onsagersche Reziprozitätsbeziehungen** oder das sogenannte **Fluktuations-Dissipations-Theorem** führt. Dies geht aber über diese Vorlesung hinaus.

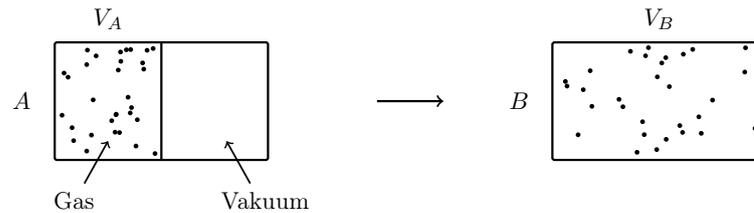


Abbildung 5.5: Freie Expansion eines Gases in einem isolierten System. (Bild: Marco Doemeland)

Als **Beispiel** betrachten wir die **freie Expansion eines idealen Gases** in einem isolierten System, z.B. durch Entfernen einer Trennwand, siehe Abb. 5.5. Auf Grund der Isolation erfolgt der Prozess adiabatisch mit $\delta Q = 0$. Offensichtlich wird auch keine Arbeit geleistet, $\delta W = 0$, da die Expansion *frei* erfolgt ohne einen Kolben oder Ähnliches der weggedrückt wird, so dass Arbeit gegen eine Kraft auf dem Kolben geleistet werden könnte. Also gilt nach dem ersten Hauptsatz $dE = \delta Q + \delta W = 0$ während des Prozesses. Andererseits ist offensichtlich $dS > 0$: Die Entropie des Gases nimmt während des Prozesses ständig zu, da sich das für jedes Molekül zur Verfügung stehende Volumen und damit die Zahl der Mikrozustände des Gesamtsystems ständig vergrößern. Wir können ΔS_{AB} für den gesamten Prozess mit Anfangsvolumen V_A und Endvolumen $V_B > V_A$ nach der Sackur-Tetrode Formel (5.1.12) natürlich auch beziffern: $\Delta S_{AB} = S_B - S_A = k_B N \ln(V_B/V_A) > 0$ (wegen $N_A = N_B$ und $E_A = E_B$). Also gilt für diesen offensichtlich irreversiblen Prozess die Ungleichheit in (5.3.9), $0 = \delta Q < TdS$. Ein entsprechender reversibler quasistatischer Expansionsprozess wird in Aufgabe 1 betrachtet. Da sich der Schwerpunkt des Gases nach rechts bewegt bei der freien Expansion dann aber wieder zur Ruhe kommt, kann man auch davon sprechen, dass zuerst der Druck gegen die linke Wand in Bewegungsenergie umgewandelt wird, die dann wiederum dissipiert und in Entropie umgewandelt wird.

5.3.4 Andere Formen der Arbeit

Systeme der statistischen Physik sind vielfältig und neben der mechanischen Arbeit $\delta W = -pdV$ oder der Arbeit $\delta W = \mu dN$ bei Veränderung der Teilchenzahl gibt es natürlich noch viele andere Formen der Arbeit, je nach betrachtetem System. Die verschiedenen Ausdrücke für δW werden auch im Rahmen der Thermodynamik eine wichtige Rolle spielen, siehe Kapitel 6.3.1. Wir geben zwei Beispiele.

Wenn wir eine Grenzfläche zwischen zwei Phasen (z.B. zwischen einer Öl- und einer Wasserphase) oder einen flüssigen Film betrachten, hat die Fläche eine **Oberflächenspannung** σ , die die Arbeit

angibt, die verrichtet werden muss, um die **Fläche** A zu vergrößern

$$\delta W = \sigma dA$$

σ kann auch als Kraft pro Länge gedeutet werden, die entlang des Randes ∂A wirkt und die Fläche A zusammenziehen möchte (daher das andere Vorzeichen im Vergleich zu $\delta W = -pdV$, wo der Druck eine Kraft ausübt, die V vergrößern möchte).

In einem magnetischen System wird Arbeit

$$\delta W = \vec{B} \cdot d\vec{M}$$

verrichtet, wenn die **Magnetisierung** \vec{M} in einem äußeren **Magnetfeld** \vec{B} geändert wird (für weitere Erläuterungen, siehe Kapitel 6.3.1).

Allgemein lassen sich Formen makroskopischer Arbeit als

$$\boxed{\delta W = \vec{y} \cdot d\vec{x}} \tag{5.3.10}$$

schreiben mit **zwei Arten von Zustandsgrößen**: **intensiven** ‘‘Kontrollfeldern’’ y_i (zum Vektor \vec{y} zusammengefasst, z.B. Oberflächenspannung σ , Magnetfeld \vec{H} , Druck $-p$, chemisches Potential μ) und **extensiven** ‘‘Materialgrößen’’ x_i (zum Vektor \vec{x} zusammengefasst, z.B. Fläche A , Magnetisierung \vec{M} , Volumen V , Teilchenzahl N).

Die Entropiefunktion $S = S(E, \vec{x})$ ist dann eine Funktion der Energie und der *extensiven* Zustandsgrößen \vec{x} . Nun betrachten wir wieder die Entropieänderung dS bei einem Austausch $d\vec{x}$ der extensiven Größe mit einem anderen System. Durch den Austausch $d\vec{x}$ ändert sich auch die Energie um δW und wir erhalten:

$$dS = S(E + \delta W, \vec{x} + d\vec{x}) - S(E, \vec{x}) = \underbrace{\frac{\partial S}{\partial E}}_{= 1/T} \Big|_{\vec{x}} \vec{y} \cdot d\vec{x} + \sum_i \frac{\partial S}{\partial x_i} \Big|_{E, x_j (\neq i)} dx_i$$

(i indiziert die Komponenten von \vec{y} bzw. \vec{x}). Im Gleichgewicht ist die Entropie S maximal, also $dS = 0$, und es folgt die **Gleichgewichtsbedingung** für den intensiven Parameter \vec{y} :

$$\boxed{\frac{\partial S}{\partial x_i} \Big|_{E, x_j (\neq i)} = -y_i \frac{1}{T}} \tag{5.3.11}$$

Wir überzeugen uns, dass diese Gleichgewichtsbedingung genau unseren Definitionen der intensiven Parameter wie p und μ entspricht:

- Mit $x = V$ und $y = -p$ gibt (5.3.11) $\frac{\partial S}{\partial V} \Big|_E = p/T$ wie in der Druckdefinition (5.2.7). Dies zeigt auch nochmal, dass der uns bekannte mechanische Druck, der ja in (5.3.10) eingeht, auch wirklich der durch die Entropie in (5.2.7) definierte Druck ist.
- Wenn $\vec{x} = \vec{M}$ und $\vec{y} = \vec{H}$, ergibt (5.3.11) $\frac{\partial S}{\partial M_i} \Big|_E = -H_i/T$.

5.4 Kanonisches Ensemble

Im kanonischen Ensemble ist das System offen gegenüber Energieaustausch mit einem Reservoir (Wärmebad), aber isoliert gegenüber Austausch von Teilchen oder Volumen V . Aus der Zustandssumme ergibt sich die Entropie und freie Energie als Funktion der natürlichen Variablen Temperatur T , Teilchenzahl N und V . Als Beispiele betrachten wir das ideale Gas im kanonischen Ensemble und ein 2-Niveau System.

Im **kanonischen Ensemble** ist das System S **offen bezgl. Energieaustausch** mit einem **Reservoir** (“**Wärmebad**”) R. Dabei ist das Reservoir makroskopisch und sehr viel größer als das System S, dass selbst kein makroskopisches System sein muss und im Extremfall aus einem einzelnen Teilchen bestehen darf.

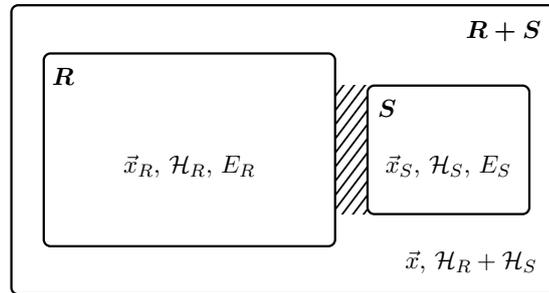


Abbildung 5.6: Im kanonischen Ensemble ist das System S offen bezüglich Energieaustausch mit einem makroskopischen Reservoir R. (Bild: Marco Doemeland)

- Das Reservoir R ist **makroskopisch** und hat daher eine wohldefinierte Temperatur $T \equiv T_R$ gemäß (5.2.2) im mikrokanonischen Ensemble. Falls das System S auch makroskopisch ist, gilt nach (5.2.2) auch $T = T_S$.
- Das Gesamtsystem R+S ist wieder **abgeschlossen (isoliert)** und kann daher als **mikrokanonisches Ensemble** betrachtet werden.
- Teilchenzahlen $N = N_S$ und N_R und Volumina $V = V_S$ und V_R von System S und Reservoir R sind fest.

Es stellt sich heraus, dass T , N und V die **natürlichen Variablen** des kanonischen Ensembles sind, die einen Makrozustand von S spezifizieren.

5.4.1 Kanonische Dichten

Klassisches N -Teilchensystem

Wir betrachten Mikrozustände \vec{X}_S in System S und \vec{X}_R im Reservoir R. Im klassischen N -Teilchensystem ist der Gesamtzustand dann $\vec{X} = (\vec{X}_S, \vec{X}_R)$. Wir vernachlässigen Wechselwirkungen durch den Kontakt zwischen S und R. dann ist die Gesamtenergie $\mathcal{H}(\vec{X}) = \mathcal{H}_S(\vec{X}_S) + \mathcal{H}_R(\vec{X}_R)$. Die Gesamtenergie ist erhalten $\mathcal{H}(\vec{X}) = E_{tot}$. Da wir für das Gesamtsystem R+S mikrokanonisch rechnen können, gilt für die Phasenraumdicke

$$\rho(\vec{X}) = \rho_{mk}(\vec{X}_S, \vec{X}_R) = \frac{1}{Z_{R+S,mk}(E_{tot})} \delta(\mathcal{H}_S(\vec{X}_S) + \mathcal{H}_R(\vec{X}_R) - E_{tot})$$

Dies ist die *gemeinsame* Wahrscheinlichkeitsverteilung für \vec{X}_S und \vec{X}_R . Wir interessieren uns aber für das System S und damit für die *unbedingte* Wahrscheinlichkeitsverteilung für \vec{X}_S , die man durch Abintegration über die Reservoir-Teilchen erhält (siehe auch (2.4.3)). Dies liefert die **klassische kanonische Dichte**

$$\begin{aligned} \rho_k(\vec{X}_S) &= \int \frac{d\Gamma_R}{h^{3N_R} N_R!} \rho_{mk}(\vec{X}_S, \vec{X}_R) \stackrel{(5.1.2)}{=} \frac{Z_{R,mk}(E_{tot} - \mathcal{H}_S(\vec{X}_S))}{Z_{R+S,mk}(E_{tot})} \\ &\stackrel{(5.1.7)}{=} \frac{1}{Z_{R+S,mk}(E_{tot})} \exp\left(\frac{1}{k_B} S_R(E_{tot} - \mathcal{H}_S(\vec{X}_S))\right) \end{aligned}$$

Da das Reservoir R sehr viel größer als das System S und die Energie extensiv ist, sollte $\mathcal{H}(\vec{X}_S) \ll E_{tot}$ sein, und wir können die Entropie S_R um E_{tot} entwickeln:

$$S_R(E_{tot} - \mathcal{H}_S(\vec{X}_S)) = S_R(E_{tot}) - \underbrace{\frac{\partial S_R}{\partial E_R}}_{= 1/T} \mathcal{H}_S(\vec{X}_S)$$

Wir lassen im Folgenden den Index S weg, da wir ausschließlich am System S interessiert sind.

Es folgt als Ergebnis für die **klassische kanonische Dichte**

$$\rho_k(\vec{X}) = \frac{1}{Z_k} e^{-\mathcal{H}(\vec{X})/k_B T} = \frac{1}{Z_k} e^{-\beta \mathcal{H}(\vec{X})} \quad \text{mit } \beta \equiv 1/k_B T \quad \text{und bei festem } N, V \quad (5.4.1)$$

mit der neuen Normierung durch die **kanonische Zustandssumme**

$$Z_k = \int \frac{d\Gamma}{h^{3N} N!} e^{-\mathcal{H}(\vec{X})/k_B T} = Z_k(T, N, V) \quad (5.4.2)$$

Die Energie \mathcal{H} des Systems S ist nun nicht mehr fest vorgegeben, sondern fluktuiert. Wir werden für die **mittlere Energie** $\langle \mathcal{H} \rangle$ das *gleiche* Symbol E verwenden wie im mikrokanonischen Ensemble,

$$E = E(T, N, V) \equiv \langle \mathcal{H} \rangle = \int \frac{d\Gamma}{h^{3N} N!} \rho_k(\vec{X}) \mathcal{H}(\vec{X}) \quad (5.4.3)$$

was wir im nächsten Kapitel 5.5.1 noch rechtfertigen werden.

Die **Entropie** ist nach Gibbs

$$\begin{aligned} S &= -k_B \langle \ln \rho_k \rangle_k = -k_B \int \frac{d\Gamma}{h^{3N} N!} \rho_k(\vec{X}) \left(-\ln Z_k - \frac{\mathcal{H}(\vec{X})}{k_B T} \right) \\ &= k_B \ln Z_k + \frac{E}{T} \end{aligned} \quad (5.4.4)$$

Wir verwenden auch für die kanonische Entropie das *gleiche* Symbol S wie im mikrokanonischen Ensemble, was wir im nächsten Kapitel 5.5.1 noch rechtfertigen werden.

Wir definieren nun die wichtige **freie Energie** über die kanonische Zustandssumme als

$$F = F(T, N, V) \equiv -k_B T \ln Z_k(T, N, V) \quad (5.4.5)$$

Damit erhalten wir für die **Entropie** folgende Beziehungen

$$S = k_B \ln Z_k + \frac{E}{T} = \frac{-F + E}{T} \quad (5.4.6)$$

und können die freie Energie auch als

$$F = E - TS \quad (5.4.7)$$

schreiben.

Nun betrachten wir die Ableitung der freien Energie nach der neuen natürlichen Variable T . Durch Ableitung des Logarithmus der Zustandssumme nach $\beta = 1/k_B T$ können wir die mittlere Energie berechnen:

$$\begin{aligned} \ln Z_k(\beta) &= \ln \left(\int \frac{d\Gamma}{h^{3N} N!} e^{-\beta \mathcal{H}(\vec{X})} \right) \\ \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_k(\beta) &= -\frac{1}{Z_k} \int \frac{d\Gamma}{h^{3N} N!} \mathcal{H}(\vec{X}) e^{-\beta \mathcal{H}(\vec{X})} = -\langle \mathcal{H} \rangle \end{aligned}$$

also

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_k(\beta) \quad (5.4.8)$$

und daher für $F = -k_B T \ln Z_k$

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{N,V} &= -k_B \ln Z_k - k_B T \frac{\partial}{\partial T} \ln Z_k = -k_B \ln Z_k - k_B T \underbrace{\frac{\partial \beta}{\partial T}}_{=-1/k_B T^2} \underbrace{\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_k}_{=-E} \\ &= -k_B \ln Z_k - \frac{E}{T} \end{aligned}$$

also nach (5.4.6)

$$\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{N,V} = -S(T, N, V) \quad (5.4.9)$$

Dies ist der wichtige Zusammenhang zwischen freier Energie und Entropie im kanonischen Ensemble. Die Ableitung der freien Energie nach den anderen natürlichen Variablen V und N wird im nächsten Kapitel in 5.5.4 untersucht.

Andere klassische Systeme

Für andere klassische Systeme, die nicht im kontinuierlichen N -Teilchen Phasenraum definiert sind, müssen wir wieder das Phasenraumintegral $\int d\Gamma/h^{3N} N! \dots$ durch eine Summation $\sum_{\vec{X}} \dots$ über alle Mikrozustände ersetzen: Die kanonische Dichte ist nach wie vor

$$\rho_k(\vec{X}) = \frac{1}{Z_k} e^{-\mathcal{H}(\vec{X})/k_B T}$$

und die kanonische Zustandssumme wird

$$Z_k(T, N, V) = \sum_{\vec{X}} e^{-\mathcal{H}(\vec{X})/k_B T}.$$

Mittelwerte werden völlig analog berechnet, z.B.

$$E = \langle \mathcal{H} \rangle = \sum_{\vec{X}} \rho_k(\vec{X}) \mathcal{H}(\vec{X})$$

Die Definition der freien Energie und alle weiteren Ergebnisse ändern sich nicht.

Quantenmechanische Systeme

Für quantenmechanische Systeme müssen wir einen entsprechenden **kanonischen Dichteoperator** verwenden

$$\hat{\rho}_k = \frac{1}{Z_k} e^{-\hat{\mathcal{H}}/k_B T} \delta(\hat{N} - N) \quad \text{bei festem } V \quad (5.4.10)$$

mit der Normierung $\text{Sp } \hat{\rho}_k = 1$ durch die **kanonische Zustandssumme**

$$Z_k = \text{Sp } e^{-\hat{\mathcal{H}}/k_B T} \delta(\hat{N} - N) = Z_k(T, N, V) \quad (5.4.11)$$

Im klassischen Limes aus Kapitel 4.3.4 geht $\hat{\rho}_k$ wieder in die kanonische Dichte (5.4.1) über. Die **mittlere Energie** ist nun

$$E = E(T, N, V) \equiv \langle \hat{\mathcal{H}} \rangle = \text{Sp}(\hat{\rho}_k \hat{\mathcal{H}}) \quad (5.4.12)$$

Mit einem vollständigen Satz von Energieeigenzuständen $|n\rangle$ mit $\hat{\mathcal{H}}|n\rangle = E_n(N)|n\rangle$ bei festem \hat{N} ($\hat{N}|n\rangle = N|n\rangle$) lassen sich kanonische Zustandssumme und mittlere Energie als

$$Z_k(T, N, V) = \sum_n e^{-E_n(N)/k_B T}$$

$$E = \langle \hat{\mathcal{H}} \rangle = \sum_n E_n(N) \frac{1}{Z_k} e^{-E_n(N)/k_B T}$$

schreiben.

Die Definition der freien Energie und alle weiteren Ergebnisse ändern sich nicht.

Bemerkungen

Wir schließen mit einigen Bemerkungen zum kanonischen Ensemble:

- Die **natürlichen Variablen** des kanonischen Ensembles sind T (oder $\beta = 1/k_B T$), N und V ; sie spezifizieren den Makrozustand. Die Energie ist also nicht mehr fest vorgegeben, sondern nur noch ihr "Lagrange-Multiplikator" T , der den Mittelwert $E = \langle \mathcal{H} \rangle$ festlegt.

Zustandssumme bzw. freie Energie müssen als Funktion dieser natürlichen Variablen berechnet werden, um alle thermodynamischen Größen berechnen zu können, d.h. wir benötigen die **Funktionen** $Z_k = Z_k(T, N, V)$ oder $F = F(T, N, V) = k_B \ln Z_k(T, N, V)$.

- $e^{-\beta \mathcal{H}}$ ist der **Boltzmann-Faktor**, den wir auch schon für nicht-wechselwirkende klassische Teilchen in Kapitel 3.4.4 (siehe Gln. (3.4.12) oder (3.5.1)) hergeleitet haben.
- Das kanonische Ensemble ist das Standard-Ensemble für Rechnungen in der statistischen Physik.
- Wir haben bereits am Anfang des Kapitels erwähnt, dass das System S nicht makroskopisch sein muss. Das kanonische Ensemble ist in der Tat sogar auf *einzelne* Teilchen (oder Spins oder ...) ($N = N_S = 1$) anwendbar, *solange* das Reservoir makroskopisch ist ($N_R \sim 10^{23} \gg 1$).
- Die Formeln für klassische und quantenmechanische Systeme sind immer ganz analog wobei wir lediglich die Summation über Mikrozustände entsprechend anpassen müssen:

$$\begin{aligned} \text{Summe über Mikrozustände} &= \sum_{\vec{x}} \quad (\text{allgemeines klassisches System}) \\ &= \int \frac{d\Gamma}{h^{3N} N!} \equiv \int d\Gamma_N \quad \text{ab jetzt} \\ &\quad (\text{klassisches } N\text{-Teilchen System im kont. Phasenraum}) \\ &= \text{Sp}(\dots) = \sum_n \langle n | \dots | n \rangle \\ &\quad (\text{QM-System mit vollständiger Orthonormalbasis } |n\rangle) \end{aligned}$$

Diese Analogie ergibt sich auch aus den Erfordernissen des in Kapitel 4.3.4 diskutierten klassischen Limes, nach dem Quantenformeln in klassische übergehen müssen bei $\hbar \rightarrow 0$.

5.4.2 Beispiele: Konfigurationsintegral, ideales Gas, 2-Niveau System

Konfigurationsintegral und de-Broglie-Wellenlänge

Wir betrachten zunächst ganz allgemein eine N -Teilchen Hamiltonfunktion der Form

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m_i} + V(\{\vec{q}_i\}) \tag{5.4.13}$$

mit einem *beliebigen* Vielteilchenpotential $V(\{\vec{q}_i\})$, z.B. einem beliebigen Paarpotential wie in (3.1.6). In der kanonischen Zustandssumme können wir dann immer die Impulsintegrale als N -fache Gaußintegrale ausführen

$$\begin{aligned} Z_k(T, N, V) &= \frac{1}{h^{3N} N!} \underbrace{\int d^3 \vec{q}_1 \dots d^3 \vec{q}_N e^{-\beta V(\{\vec{q}_i\})}}_{\equiv Q(T, N, V)} \int d^3 \vec{p}_1 \dots d^3 \vec{p}_N e^{-\beta \sum_{i=1}^N \vec{p}_i^2 / 2m} \\ &= \frac{1}{h^{3N} N!} Q(T, N, V) \left(\int d^3 \vec{p} e^{-\beta \vec{p}^2 / 2m} \right)^N \end{aligned} \quad (5.4.14)$$

Die Größe $Q(T, N, V)$ ist das sogenannte **Konfigurationsintegral**, in dem nur noch über Teilchenpositionen integriert wird. Die Impulsintegrale kennen wir bereits aus Gl. (3.5.4),

$$\frac{1}{h^3} \int d^3 \vec{p} e^{-\beta \vec{p}^2 / 2m} = \frac{1}{\lambda_\beta^3}$$

mit der **thermischen de-Broglie-Wellenlänge**

$$\lambda_\beta \equiv \sqrt{\frac{\beta}{2\pi m}} h = \sqrt{\frac{1}{2\pi k_B T m}} h \quad (5.4.15)$$

Also gilt insgesamt für die kanonische Zustandssumme

$$Z_k(T, N, V) = \frac{1}{N! \lambda_\beta^{3N}} Q(T, N, V). \quad (5.4.16)$$



Abbildung 5.7: Louis de Broglie (1892-1987), französischer Physiker, Nobelpreis 1929 “für die Entdeckung der Wellennatur der Elektronen”. (Quelle: Wikipedia).

1-Teilchen Potentiale und ideales Gas

Wir betrachten das ideale Gas, oder etwas allgemeiner nicht-wechselwirkende Teilchen in beliebigen externen **1-Teilchen Potentialen** $V(\{\vec{q}_i\}) = \sum_i V_{\text{ext}}(\vec{q}_i)$ im kanonischen Ensemble. Für die kanonische Zustandssumme gilt dann

$$\begin{aligned} Z_k(T, N, V) &= \frac{1}{h^{3N} N!} \int d^3 \vec{q}_1 \dots d^3 \vec{q}_N e^{-\beta \sum_{i=1}^N V_{\text{ext}}(\vec{q}_i)} \int d^3 \vec{p}_1 \dots d^3 \vec{p}_N e^{-\beta \sum_{i=1}^N \vec{p}_i^2 / 2m} \\ &= \frac{1}{N!} \left(\frac{1}{h^3} \int d^3 \vec{q} e^{-\beta V_{\text{ext}}(\vec{q})} \int d^3 \vec{p} e^{-\beta \vec{p}^2 / 2m} \right)^N \\ &= \frac{1}{N!} (Z_k(T, 1, V))^N \end{aligned} \quad (5.4.17)$$

Das heißt, wir müssen lediglich die **1-Teilchen-Zustandssumme** $Z_k(T, 1, V)$ berechnen, die wir auch schon aus Kapitel 3.5 kennen, siehe Gl. (3.5.2).

Für das **ideale Gas** ($V_{\text{ext}} = 0$) haben wir die 1-Teilchen-Zustandssumme in Gl. (3.5.4) schon einmal berechnet:

$$Z_k(T, 1, V) = \frac{V}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} = \frac{V}{\lambda_\beta^3} \quad (5.4.18)$$

Das Konfigurationsintegral in (5.4.16) ist für das ideale Gas einfach $Q(T, N, V) = V^N$.

Damit erhalten wir nach (5.4.5) die **freie Energie des idealen Gases**

$$\begin{aligned} F(T, N, V) &= -k_B T \ln Z_k = k_B T \left(N \ln \frac{N}{e} - N \ln \frac{V}{\lambda_\beta^3} \right) \\ &= -k_B T N \left(\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right) + 1 \right) \end{aligned}$$

Daraus können wir dann nach (5.4.9) die Entropie bestimmen als Funktion der Temperatur

$$\begin{aligned} S(T, N, V) &= - \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{N, V} = N k_B \left(\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right) + 1 \right) + k_B T N \frac{3}{2T} \\ &= - \frac{F}{T} + \frac{3}{2} N k_B \end{aligned}$$

Also gilt wegen $S = (E - F)/T$, siehe (5.4.7),

$$E = \frac{3}{2} N k_B T$$

also wieder die **kalorische Zustandsgleichung**. Setzen wir dies wieder in den obigen Ausdruck für die Entropie ein, um T durch E auszudrücken, erhalten wir

$$\begin{aligned} S &= N k_B \left(\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{4\pi m E}{3N h^2} \right) + 1 \right) + \frac{3}{2} k_B N \\ &= N k_B \left(\ln \frac{V E^{3/2}}{N^{5/2}} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{4\pi m}{3h^2} \right) + \frac{5}{2} \right) \end{aligned}$$

was wieder genau die **Sackur-Tetrode-Formel** (5.1.12) aus dem mikrokanonischen Ensemble ist. Das heißt, beide Ensembles führen auf völlig äquivalente Ergebnisse. Diesen Aspekt werden wir noch im nächsten Kapitel 5.5.1 beleuchten.

Wenn wir die freie Energie nach V ableiten, erhalten wir

$$\left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T, N} = -k_B T N \frac{1}{V} \stackrel{\text{therm. Zust.gl.}}{=} -p$$

Wir werden im nächsten Kapitel in Abschnitt 5.5.4 sehen, dass dies ganz allgemein gilt.

2-Niveau System

Hier betrachten wir tatsächlich ein System aus nur *einem* quantenmechanischem Freiheitsgrad, der zudem nur zwei Zustände annehmen kann (z.B. die z-Komponente eines Spin- $\frac{1}{2}$) mit Energien ε_1 und ε_2 , aber an ein Wärmebad gekoppelt ist. Dann ist die kanonische Zustandssumme

$$Z_k(T) = \sum_{i=1}^2 e^{-\beta \varepsilon_i} = e^{-\beta \varepsilon_1} + e^{-\beta \varepsilon_2}$$

und die mittlere Energie (mit $\Delta\varepsilon \equiv \varepsilon_2 - \varepsilon_1$)

$$\begin{aligned} E = \langle \varepsilon_i \rangle &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_k = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln (e^{-\beta\varepsilon_1} + e^{-\beta\varepsilon_2}) \\ &= \frac{\varepsilon_1 e^{-\beta\varepsilon_1} + \varepsilon_2 e^{-\beta\varepsilon_2}}{e^{-\beta\varepsilon_1} + e^{-\beta\varepsilon_2}} = \varepsilon_1 + \Delta\varepsilon \frac{e^{-\beta\varepsilon_2}}{e^{-\beta\varepsilon_1} + e^{-\beta\varepsilon_2}} \\ &= \varepsilon_1 + \Delta\varepsilon \frac{1}{1 + e^{\beta\Delta\varepsilon}} \\ &= \begin{cases} T = 0, \beta \rightarrow \infty : \min(\varepsilon_1, \varepsilon_2) \\ T \rightarrow \infty, \beta = 0 : \frac{1}{2}(\varepsilon_1 + \varepsilon_2) \end{cases} \end{aligned}$$

Die Besetzungswahrscheinlichkeit des Levels i ist im Wesentlichen durch den Boltzmann-Faktor gegeben

$$p_i = \frac{1}{Z_k} e^{-\beta\varepsilon_i}$$

Bei $T = 0$ bzw. $\beta \rightarrow \infty$ ist der Boltzmann-Faktor für höhere Energien vernachlässigbar klein und *nur* der **Grundzustand** mit Energie $\min(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$ ist besetzt. Bei $T \rightarrow \infty$ bzw. $\beta = 0$ ist der Boltzmann-Faktor dagegen für alle Zustände *gleich* und wir haben eine **Gleichverteilung** *unabhängig* von der Energie der Zustände. Dann ist die mittlere Energie durch den Mittelwert $(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)/2$ gegeben. Dieses Verhalten in den beiden Grenzfällen gilt nicht nur beim 2-Niveau-System, sondern ganz allgemein.

5.5 Äquivalenz der Ensembles, thermodynamische Potentiale

Wir zeigen die Äquivalenz von mikrokanonischem und kanonischem Ensemble für makroskopische Systeme. Dies führt darauf, dass wir die Energie $E(S, N, V)$ im mikrokanonischen Ensemble als Legendre-Transformation der freien Energie $F(T, N, V)$ im kanonischen Ensemble erhalten werden. E, S sind thermodynamische Potentiale im mikrokanonischen Ensemble, F ist das thermodynamische Potential des kanonischen Ensembles.

5.5.1 Äquivalenz der Ensembles

Energiefluktuationen

Die Energie ist im mikrokanonischen Ensemble fest vorgegeben, während sie im kanonischen Ensemble um einen Mittelwert $\langle \mathcal{H} \rangle$ fluktuiert. Wir wollen nun zeigen, dass wir in einem *makroskopischen* System auch im kanonischen Ensemble eine Energieverteilung mit einem scharfen Maximum bei $E = \langle \mathcal{H} \rangle$ haben, weil die Fluktuationen um den Mittelwert vernachlässigbar klein sind. Damit sind beide Ensembles äquivalent und wir dürfen $E_{mk} = E_k \equiv E$ und $S_{mk} = S_k \equiv S$ identifizieren.

Wir halten zunächst fest, dass sowohl im mikrokanonischen als auch im kanonischen Ensemble die Dichten $\rho_{mk}(\vec{X})$ und $\rho_k(\vec{X})$ nur über die Energiefunktion $\mathcal{H}(\vec{X})$ von den Mikrozuständen \vec{X} abhängen. Daher charakterisiert die Verteilung $p(\mathcal{H})$ der Energien beide Dichten vollständig. Im mikrokanonischen Ensemble ist die Energieverteilung per Definition eine Deltafunktion $p_{mk}(\mathcal{H}) = \Delta E \delta_{\Delta E}(\mathcal{H} - E_{mk})$.

Wir betrachten nun die Fluktuationen der Energie im kanonischen Ensemble und wollen zeigen, dass $\ln Z_k(\beta)$ die Kumulanten von \mathcal{H} generiert, die diese Fluktuationen charakterisieren. Wir wissen bereits aus (5.4.8)

$$E = \langle \mathcal{H} \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_k(\beta)$$

Nochmaliges Ableiten nach β liefert

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial\beta}E &= \frac{\partial}{\partial\beta}\left(\frac{1}{Z_k}\int d\Gamma_N \mathcal{H}(\vec{X})e^{-\beta\mathcal{H}(\vec{X})}\right) \\ &= -\frac{1}{Z_k^2}\left(\frac{\partial}{\partial\beta}Z_k\right)\int d\Gamma_N \mathcal{H}(\vec{X})e^{-\beta\mathcal{H}(\vec{X})} - \frac{1}{Z_k}\int d\Gamma_N \mathcal{H}^2(\vec{X})e^{-\beta\mathcal{H}(\vec{X})} \\ &= \langle\mathcal{H}\rangle^2 - \langle\mathcal{H}^2\rangle = -\langle(\mathcal{H} - \langle\mathcal{H}\rangle)^2\rangle < 0\end{aligned}$$

also

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial\beta}E = -\frac{\partial^2}{\partial\beta^2}\ln Z_k = -\langle(\mathcal{H} - \langle\mathcal{H}\rangle)^2\rangle} \quad (5.5.1)$$

Allgemein kann man zeigen, dass

$$\langle\mathcal{H}^n\rangle_c = (-1)^n \frac{\partial^n}{\partial\beta^n}\ln Z_k(\beta)$$

also, dass $\ln Z_k(\beta)$ die Kumulanten von \mathcal{H} generiert.

Da E eine extensive Größe ist ($\propto N$), während β intensiv ist ($\propto N^0$), ist $\partial E/\partial\beta = -\langle\mathcal{H}^2\rangle_c$ ebenfalls extensiv ($\propto N$). Daher sind die **relativen Energiefluktuationen**

$$\boxed{\frac{\sqrt{\langle\mathcal{H}^2\rangle_c}}{\langle\mathcal{H}\rangle} = \frac{(-\partial_\beta E)^{1/2}}{E} \propto N^{-1/2}} \quad (5.5.2)$$

also **vernachlässigbar** klein für makroskopisches $N \sim 10^{23}$. Dies kann auch ausgehend von den Gleichgewichtsfuktuationen (3.4.14) der Boltzmannschen Besetzungszahlen N_i aus Kapitel 3.4.5 gezeigt werden, bei denen relative Abweichungen ebenfalls $\propto N^{-1/2}$ verschwinden.

Mit Energiefluktuationen $\sqrt{\langle\mathcal{H}^2\rangle_c} \propto N^{1/2}$ besitzt die Energieverteilung $p_k(\mathcal{H})$ auch im kanonischen Ensemble ein ausgeprägtes Maximum bei der mittleren Energie $E_k = \langle\mathcal{H}\rangle$, dessen Breite $\Delta E \approx \sqrt{\langle\mathcal{H}^2\rangle_c} \propto N^{1/2}$ klein gegenüber dem Mittelwert $E_k = \langle\mathcal{H}\rangle \propto N$ ist. Im thermodynamischen Limes $N \rightarrow \infty$ kann man die Verteilung daher durch eine Deltafunktion $p_k(\mathcal{H}) \approx \Delta E \delta_{\Delta E}(\mathcal{H} - E_k)$ approximieren wie im mikrokanonischen Ensemble, wenn wir

$$E_{mk} = \langle\mathcal{H}\rangle_k = E_k \equiv E \quad (5.5.3)$$

also die mikrokanonische Energie gleich dem kanonischen Energiemittelwert wählen. Die Annäherung an eine Deltafunktion wird noch klarer, wenn wir die Verteilung der Energien pro Teilchen betrachten, deren Maximum bei E_k/N liegt und die eine Breite $\Delta E/N \propto N^{-1/2} \rightarrow 0$ im thermodynamischen Limes hat.

Damit können wir auch die kanonische Dichte durch eine mikrokanonische Dichte mit $E_{mk} = \langle\mathcal{H}\rangle$ approximieren,

$$\rho_k(\vec{X}) \approx \frac{1}{Z_{mk}(\langle\mathcal{H}\rangle, N, V)} \Delta E \delta_{\Delta E}(\langle\mathcal{H}\rangle(\vec{X}) - \langle\mathcal{H}\rangle) \quad \text{mit} \quad \Delta E \approx \sqrt{\langle\mathcal{H}^2\rangle_c} \propto N^{1/2}.$$

Damit haben wir gezeigt:

$$\boxed{\text{Mikrokanonisches und kanonisches Ensemble sind äquivalent im thermodynamischen Limes } (N \rightarrow \infty).} \quad (5.5.4)$$

Aber: Die Äquivalenzaussage (5.5.4) gilt natürlich nicht, wenn wir das kanonische Ensemble für ein *kleines* System mit $N = \mathcal{O}(1)$ verwenden. Dann können die relativen Energiefluktuationen (5.5.2) i.Allg. nicht mehr vernachlässigt werden.

Wenn sich die kanonische Dichte $\rho_k(\vec{X})$ einer mikrokanonischen Dichte $\rho_{mk}(\vec{X})$ zur Energie $E_{mk} = E_k = \langle \mathcal{H} \rangle$ annähert, dann sollten sich auch die Gibbs-Entropien $S = -k_B \langle \ln \rho \rangle_\rho$ annähern und

$$S_k(T, N, V) = S_{mk}(E, N, V) \quad \text{mit} \quad E = E_k(T, N, V) = \langle \mathcal{H} \rangle(T, N, V) \quad (5.5.5)$$

gelten.

Bemerkung:

Es ist vielleicht auf den ersten Blick erstaunlich, dass die Energieverteilung im kanonischen Ensemble ein ausgeprägtes Maximum besitzen soll, da sie ja erstmal im Wesentlichen durch den exponentiellen Boltzmann-Faktor $e^{-\beta \mathcal{H}}$ gegeben scheint, der keinerlei Maxima besitzt. Tatsächlich spielt jedoch noch ein zweiter Faktor, nämlich eine mit der Energie exponentiell zunehmende Zustandsdichte, also Anzahl der Mikrozustände zu einer Energie, eine entscheidende Rolle. Wir können die Energieverteilung $p(E)$ allgemein als Erwartungswert einer δ -Funktion schreiben nach (2.2.4):

$$p(E) = \langle \delta(\mathcal{H} - E) \rangle = \frac{1}{Z_k} \int d\Gamma_N \delta(\mathcal{H} - E) e^{-\beta \mathcal{H}} = \frac{1}{Z_k} Z_{mk}(E) e^{-\beta E} = \frac{1}{Z_k} e^{\beta(TS(E) - E)}$$

Hier tritt die mikrokanonische Zustandssumme $Z_{mk}(E) = e^{S(E, N, V)/k_B}$ auf aus (5.1.2), die gerade die Anzahl der Mikrozustände zur Energie E misst, auf. Diese wächst aber in der Regel exponentiell mit der Energie an, da die Entropie extensiv ist und mit der Energie anwächst. Die Funktion $e^{\beta(TS(E) - E)}$ hat dann in der Tat ein ausgeprägtes Maximum als Funktion von E .

Als Beispiel können wir für das ideale Gas die Energieverteilung $p(E)$ explizit berechnet, indem wir unser Resultat (5.1.11) für $Z_{mk}(E)$ oder die Sackur-Tetrode Formel (5.1.12) für die Entropie $S(E)$ verwenden:

$$p(E) = \text{const}(N, V) \exp\left(N \ln(E^{3/2}) - E/k_B T\right)$$

Maximieren wir den Exponenten, finden wir wieder die bekannte mittlere Energie nach kalorischer Zustandsgleichung $E_{\text{max}} = \langle \mathcal{H} \rangle = (3/2)Nk_B T$.

5.5.2 Freie Energie und Legendre-Transformation

Nun wenden wir uns der Beziehung zwischen den beiden Zustandssummen $Z_{mk}(E, N, V)$ und $Z_k(T, N, V)$ zu. Es gilt nach Definition beider Größen

$$\begin{aligned} Z_k(T, N, V) &= \int d\Gamma_N e^{-\beta \mathcal{H}(\vec{X})} = \int dE \underbrace{\int d\Gamma_N \delta(\mathcal{H}(\vec{X}) - E) e^{-\beta E}}_{= Z_{mk}(E)} \\ &= \int dE Z_{mk}(E, N, V) e^{-\beta E} \end{aligned}$$

Mathematisch bedeutete dies, dass $Z_k(\beta)$ die sogenannte **Laplace-Transformierte** von $Z_{mk}(E)$ ist. Wir können dies auch mit Hilfe der (mikrokanonischen) Entropie schreiben

$$Z_k = \int dE e^{\frac{1}{k_B} S(E) - \beta E}$$

Wir sehen, dass der Exponent $\frac{1}{k_B} S(E) - \beta E$ im Integranden extensiv ist. Daher können wir eine **Sattelpunktsnäherung** machen, wo nur das Maximum des Exponenten beiträgt:

$$Z_k \approx \exp\left(\max_E \left(\frac{1}{k_B} S(E) - \beta E\right)\right)$$

oder

$$-F = k_B T \ln Z_k = \max_E (TS(E) - E)$$

bis auf subextensive Terme, die wir in der Sattelpunktsnäherung oben vernachlässigen. Benutzen wir noch, dass $S(E)$ wegen $\partial S/\partial E = 1/T$ und $T > 0$ (siehe Kapitel 5.6) eine monoton steigende Funktion ist, gilt weiter

$$\begin{aligned}
 -F(T, N, V) &= \max_E (TS(E, N, V) - E) = \max_S (TS - E(S, N, V)) \\
 \text{oder } F(T, N, V) &= \min_E (E - TS(E, N, V)) = \min_S (E(S, N, V) - TS).
 \end{aligned}$$

(5.5.6)

Dies ist aber gerade die Definition der **Legendre-Transformierten** der konvexen⁴ Funktion $E(S, N, V)$ bezgl. S , wobei wir die Legendre-Transformierte wie in Gl. (5.5.8) im folgenden Einschub 5.5.3 definieren wollen. Also:

Die freie Energie $-F(T, N, V)$ ist die **Legendre-Transformierte** der Energie $E(S, N, V)$ bezgl. S

(5.5.7)

Das heißt, wir erhalten $F(T, N, V)$ folgendermaßen aus $E(S, N, V)$:

- (i) Maximieren bezgl. S in (5.5.6) ergibt

$$T = \frac{\partial E}{\partial S} = T(S, N, V)$$

also die Definition (5.2.2) der Temperatur. Das heißt, T ist die zu S konjugierte Variable in der Legendre-Transformation. Inversion liefert $S = S(T, N, V)$.

- (ii) Die Legendre-Transformierte ist dann

$$F(T, N, V) = E(S(T, N, V), N, V) - TS(T, N, V)$$

5.5.3 Mathematische Ergänzung: Legendre-Transformation

Zur Erinnerung sei hier noch einmal an die aus der analytischen Mechanik bekannte **Legendre-Transformation** erinnert.

Wir beginnen mit einer Funktion $f(x)$, die konvex ($f''(x) > 0$) oder konkav ($f''(x) < 0$) sein soll. Die **Legendre-Transformierte** $g(y)$ bezgl. x ist dann definiert als

$$\begin{aligned}
 f(x) \text{ konvex: } & g(y) \equiv \max_x (xy - f(x)) \\
 f(x) \text{ konkav: } & g(y) \equiv \min_x (xy - f(x))
 \end{aligned}$$

(5.5.8)

In der Legendre-Transformation machen wir also (i) einen Variablenwechsel von x zur konjugierten Variablen $y \equiv f'(x)$ und (ii) gehen zu einer neuen Funktion $g = xy - f$ über:

- (i) Im Extremum der Funktion $xy - f(x)$ gilt $0 = \partial_x(xy - f(x)) = y - f'(x)$ und damit

$$y = f'(x) = y(x).$$

Wir invertieren diese Beziehung (Voraussetzung dafür ist $f''(x) \neq 0$) und erhalten

$$x = x(y) = (f')^{-1}(y).$$

Diese Vorgehensweise ist unabhängig davon, ob $f(x)$ konvex oder konkav ist.

⁴Jedes thermodynamisch stabile System hat eine *konvexe* Energie $E(S)$, wie wir noch sehen werden.

(ii) Wir bilden damit

$$g(y) = x(y)y - f(x(y))$$

Aus der Prozedur folgt, dass nochmalige Legendre-Transformation wieder auf die ursprüngliche Funktion führt, die Legendre-Transformation ist also eine **Involution**: $\partial_y g = \frac{\partial x}{\partial y} y + x - f'(x) \frac{\partial x}{\partial y} = \frac{\partial x}{\partial y} y + x - y \frac{\partial x}{\partial y} = x$ und $xy - (xy - f(x)) = f(x)$. Das heißt auch, dass die Legendre-Transformierte $g(y)$ noch die "gleiche Information" enthält wie $f(x)$.

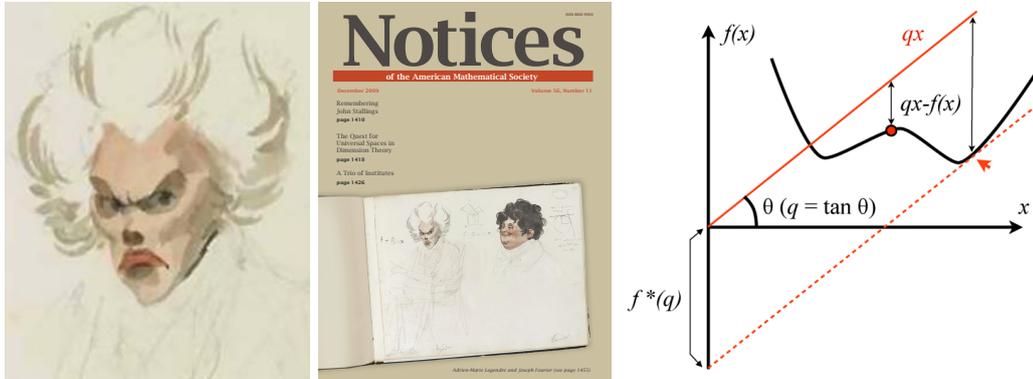


Abbildung 5.8: Links: Karrikatur Adrien-Marie Legendres (1752-1833), französischer Mathematiker. (Dies ist das einzige bekannte Portrait Legendres. Allerdings wurde seit über 100 Jahren bis zum Jahr 2005 ein falsches Portrait Legendres verbreitet, das den Politiker und Zeitgenossen Louis Legendre (1755-1797) zeigt, siehe dazu [5]; das zugehörige Cover von [5] zeigt die volle Karrikatur mit Adrien-Marie Legendre und Joseph Fourier (1768-1830), dem Erfinder der anderen wichtigen Transformation in der Physik.) Rechts: Geometrische Bedeutung der Legendre-Transformierten $f^*(q) = \max_x (qx - f(x))$ einer konvexen Funktion $f(x)$. Achtung: Das abgebildete $f(x)$ hat auch konkave Stücke.

Das wichtigste **Beispiel** findet sich in der analytischen Mechanik: Die Legendre-Transformierte der Lagrange-Funktion $L(q, \dot{q})$ bezgl. der Geschwindigkeit \dot{q} führt auf die Hamilton-Funktion $H(q, p) = \text{extr}_{\dot{q}} (p\dot{q} - L(q, \dot{q}))$ in der Impulsvariable p :

- (i) Der konjugierte Impuls ist durch $p = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}}(q, \dot{q})$ gegeben. Wir invertieren diese Beziehung, was $\dot{q} = \dot{q}(q, p)$ ergibt.
- (ii) Wir bilden die Hamiltonfunktion $H(q, p) = p\dot{q}(q, p) - L(q, \dot{q}(q, p))$, die eine Funktion von p und q ist.

5.5.4 Thermodynamische Potentiale

In Kapitel 5.2 hatten wir die intensiven Zustandsgrößen T , p und μ als partielle Ableitungen der (mikrokanonischen) Entropie $S = S(E, N, V)$ definiert. Damit hatten wir in Kapitel 5.3 das **vollständige Differential der Entropie** $S = S(E, N, V)$ erhalten, siehe Gl. (5.3.1):

$$dS = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{N,V} dE + \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{E,V} dN + \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{E,N} dV = \frac{1}{T} dE - \frac{\mu}{T} dN + \frac{p}{T} dV \quad (5.5.9)$$

das alle partiellen Ableitungen enthält.

Dies kann auch umgestellt werden nach E , und wir erhalten das **vollständige Differential der Energie** $E = E(S, N, V)$

$$dE = \frac{\partial E}{\partial S} \Big|_{N,V} dS + \frac{\partial E}{\partial N} \Big|_{S,V} dN + \frac{\partial E}{\partial V} \Big|_{S,N} dV = TdS + \mu dN - pdV \quad (5.5.10)$$

das alle partiellen Ableitungen enthält.

Es fehlt uns noch das vollständige Differential der freien Energie $F = F(T, N, V)$. Das **vollständige Differential der freien Energie** erhalten wir bequem mittels der Legendre-Transformation (5.5.7) aus

$$F(T, N, V) = E(S, N, V) - TS \quad \text{mit } S = S(T, N, V) \quad (5.5.11)$$

Mit (5.5.11) können wir alle partiellen Ableitungen der freien Energie berechnen:

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial T} \Big|_{N,V} &= \underbrace{\frac{\partial E}{\partial S} \Big|_{N,V}}_{=T} \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_{N,V} - S - T \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_{N,V} = -S \\ \frac{\partial F}{\partial N} \Big|_{T,V} &= \underbrace{\frac{\partial E}{\partial S} \Big|_{N,V}}_{=T} \frac{\partial S}{\partial N} \Big|_{T,V} + \underbrace{\frac{\partial E}{\partial N} \Big|_{S,V}}_{=\mu} - T \frac{\partial S}{\partial N} \Big|_{T,V} = \mu \\ \frac{\partial F}{\partial V} \Big|_{T,N} &= \underbrace{\frac{\partial E}{\partial S} \Big|_{N,V}}_{=T} \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_{T,N} + \underbrace{\frac{\partial E}{\partial V} \Big|_{S,N}}_{=-p} - T \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_{T,N} = -p \end{aligned}$$

wobei wir $\frac{\partial F}{\partial T} \Big|_{N,V} = -S$ auch bereits in Gl. (5.4.9) erhalten hatten. Damit haben wir auch das vollständige Differential der freien Energie $F = F(T, N, V)$

$$dF = \frac{\partial F}{\partial T} \Big|_{N,V} dT + \frac{\partial F}{\partial N} \Big|_{T,V} dN + \frac{\partial F}{\partial V} \Big|_{T,N} dV = -SdT + \mu dN - pdV \quad (5.5.12)$$

Dies können wir auch im Formalismus der vollständigen Differentiale eleganter direkt aus dem Differential von E erhalten:

$$\begin{aligned} dF &= d(E - TS) = dE - TdS - SdT = \cancel{TdS} + \mu dN - pdV - \cancel{TdS} - SdT \\ &= -SdT + \mu dN - pdV \end{aligned}$$

Die freie Energie $F = F(T, N, V)$, die Entropie $S = S(E, N, V)$ und die Energie $E = E(S, N, V)$ werden auch als **thermodynamische Potentiale** bezeichnet mit folgenden Eigenschaften:

- Sie sind Funktionen ihrer **natürlichen Zustandsvariablen**. Die freie Energie $F = F(T, N, V)$ ist das thermodynamische Potential des kanonischen Ensembles. Die (mikrokanonische) Entropie $S = S(E, N, V)$ und die Energie $E = E(S, N, V)$ sind thermodynamische Potentiale im mikrokanonischen Ensemble.
- Durch partielles Ableiten nach den natürlichen Zustandsvariablen ergeben sich die jeweils konjugierten Zustandsvariablen

$$\begin{aligned} T &\leftrightarrow S \\ p &\leftrightarrow V \\ \mu &\leftrightarrow N \end{aligned}$$

- Die aus partiellem Ableiten resultierenden Beziehungen wie $p = -(\partial F/\partial V)(T, N, V)$ sind **Zustandsgleichungen**, die eine für das betrachtete System charakteristische funktionale Beziehung zwischen Zustandsgrößen angeben.

- Thermodynamische Potentiale sind durch **Legendre-Transformationen** miteinander verknüpft. Mit (5.5.7) hatten wir gezeigt, dass $E(S, N, V)$ und $F(T, N, V)$ verknüpft sind:

$$E \xleftrightarrow{S \leftrightarrow T} F = E - TS \quad \left(T = \frac{\partial E}{\partial S}, S = -\frac{\partial F}{\partial T} \right)$$

- Im thermodynamischen Limes $N \rightarrow \infty$ sind die Ensembles äquivalent und damit enthält auch jedes der drei thermodynamischen Potentiale die äquivalente und jeweils vollständige Information über ein System. Jedes thermodynamische Potential wird beispielsweise auf den gleichen Satz von Zustandsgleichungen führen.

5.6 Positivität der Temperatur

Wir zeigen, dass die Temperatur im kanonischen Ensemble im Normalfall positiv sein sollte und diskutieren, wann negative Temperaturen möglich sind.

Die Temperatur ist die wichtige neue Zustandsvariable im kanonischen Ensemble. Sie war im kanonischen Ensemble als die Temperatur des makroskopischen Reservoirs über $1/T = \partial S_R / \partial E_R$ definiert worden. Wir erwarten, dass in makroskopischen Systemen die Entropie mit der Energie zunimmt und damit eine positive Temperatur.

Wir können aber auch diskutieren, welche Konsequenzen das Vorzeichen der Temperatur für das System S selbst hat. Dazu betrachten wir ein allgemeines quantenmechanisches System mit Energieeigenzuständen $|n\rangle$, so dass $\hat{\mathcal{H}}|n\rangle = E_n|n\rangle$. Die kanonische Zustandssumme ist dann

$$Z_k = \text{Sp} (e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}}) = \sum_n e^{-\beta E_n} \quad (5.6.1)$$

Diese Summe sollte natürlich konvergieren, damit ein kanonisches Ensemble mit einer Temperatur T Sinn macht. Die Konvergenzeigenschaften hängen nun vom **Energiespektrum** $\{E_n\}$ ab:

- Es gibt einen Grundzustand E_0 , also $E_n > E_0$ für alle $n \neq 0$.
- Normalerweise sind Energiespektren **nach oben unbeschränkt**, d.h. $\lim_{n \rightarrow \infty} E_n = \infty$ wegen der prinzipiell unbegrenzten kinetischen Energie von Teilchen (dies gilt auch klassisch).

Unter diesen Voraussetzung gilt als notwendige Konvergenzbedingung

$$\boxed{\text{Die kanonische Zustandssumme konvergiert nur für } \beta > 0 \text{ (also } T > 0\text{)}} \quad (5.6.2)$$

also die **Positivität der Temperatur**.

Diese Bedingung ist notwendig, aber nicht hinreichend für Konvergenz der Zustandssumme. Um eine hinreichende Bedingung zu formulieren, ist die **Zustandsdichte**

$$\boxed{D(\varepsilon) \equiv \sum_n \delta(\varepsilon - E_n) = Z_{mk}(\varepsilon)} \quad (5.6.3)$$

die gleich der **mikrokanonischen Zustandssumme** $Z_{mk}(\varepsilon) = \text{Sp} \delta(\hat{\mathcal{H}} - \varepsilon)$ ist und abzählt, wie viele Mikrozustände es zur Energie ε gibt. Mit ihr lässt sich die kanonische Zustandssumme als Integral

$$\boxed{Z_k = \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon Z_{mk}(\varepsilon) e^{-\beta \varepsilon}} \quad (5.6.4)$$

schreiben. Ein hinreichendes Kriterium für die Konvergenz dieses Integrals ist nun, dass $\beta > 0$ und die mikrokanonische Zustandssumme $Z_{mk}(\varepsilon)$ wie eine Potenz von ε wächst. Typischerweise

findet man in der Tat $Z_{mk}(\varepsilon) \propto \varepsilon^N$ in N -Teilchensystemen, so dass die Konvergenz normalerweise gesichert ist.

Wenn das **Energiespektrum nach oben beschränkt** ist, sind tatsächlich auch **negative Temperaturen** $\beta < 0$ möglich. Dies kann z.B. in auf Gittern definierten Spinsystemen auftreten, wo die kinetische Energie vernachlässigt werden kann, da wir von lokalisierten Spins ausgehen können. Systeme mit negativen Temperaturen $\beta < 0$ haben die charakteristische Eigenschaft, dass sich mehr Teilchen in *höheren* Energieniveaus befinden. Solche Verteilungen werden auch **Inversionsverteilungen** genannt. Sie spielen eine wichtige Rolle bei Lasern, wo durch aktives Pumpen solche Verteilungen erzeugt werden können.

Bringen wir ein System mit negativer Temperatur $\beta < 0$ in Kontakt mit einem System mit positiver Temperatur $\beta > 0$, folgt aus unseren Betrachtungen in Kapitel 5.2.1, siehe Gl. (5.2.4), dass Energie tatsächlich von negativem β zu positivem β fließt. Man sollte daher das Resultat (5.2.5) besser mit β anstatt der Temperatur T formulieren: Energie/Wärme fließt von kleinerem β zu größerem β . Dann behält es seine Gültigkeit auch für negative Temperaturen.

5.7 Gleichverteilungssatz, Virialsatz

Wir leiten für klassische Systeme im kanonischen Ensemble den Gleichverteilungssatz und den Virialsatz der statistischen Physik her.

5.7.1 Gleichverteilungssatz

Wir zeigen den Gleichverteilungssatz der statistischen Physik für **klassische** N -Teilchensysteme im kanonischen Ensemble. Sei $\mathcal{H} = \mathcal{H}(\vec{X})$ die Hamiltonfunktion und $\vec{X} = (q_1, \dots, q_{3N}, p_1, \dots, p_{3N})$ die $6N$ Phasenraumkoordinaten des Mikrozustandes für ein System in 3 Raumdimensionen. Wir betrachten im Gleichverteilungssatz **eine** dieser Koordinaten

$$y \equiv q_i \text{ oder } p_i$$

Es gilt

$$-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} e^{-\beta \mathcal{H}(\vec{X})} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial y} e^{-\beta \mathcal{H}(\vec{X})} \quad (5.7.1)$$

und damit

$$\begin{aligned} \left\langle y \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial y} \right\rangle &= \frac{\int d\Gamma y \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial y} e^{-\beta \mathcal{H}(\vec{X})}}{\int d\Gamma e^{-\beta \mathcal{H}(\vec{X})}} \\ &\stackrel{(5.7.1)}{=} \frac{1}{\beta} \frac{(\int dq_1 \int dp_1 \dots)_{q_i \neq y} \int dy y \frac{\partial}{\partial y} e^{-\beta \mathcal{H}(\vec{X})}}{(\int dq_1 \int dp_1 \dots)_{q_i \neq y} \int dy e^{-\beta \mathcal{H}(\vec{X})}} \\ &\stackrel{\text{partiell}}{=} \frac{1}{\beta} \frac{\int d\Gamma e^{-\beta \mathcal{H}(\vec{X})}}{\int d\Gamma e^{-\beta \mathcal{H}(\vec{X})}} = k_B T \end{aligned}$$

Bei der partiellen Integration verschwinden Randterme, wenn $\lim_{|y| \rightarrow \infty} \mathcal{H} = \infty$ angenommen werden kann. Damit haben wir das wichtige Ergebnis

$$\boxed{\left\langle y \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial y} \right\rangle = k_B T} \quad (5.7.2)$$

Dies ist die allgemeinste Form des **Gleichverteilungssatzes**.

Wenn $\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{3N} p_i^2/2m + V(\{q_i\})$ die übliche Form für ein N -Teilchensystem hat, gilt:

- Mit $y = p_i$

$$\left\langle \frac{p_i^2}{2m} \right\rangle = \frac{1}{2} \left\langle p_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T \quad (5.7.3)$$

also auf die kinetische Energie jedes Freiheitsgrades entfällt eine Energie $k_B T/2$.

- Mit $y = q_i$

$$\left\langle q_i \frac{\partial V}{\partial q_i} \right\rangle = k_B T \quad (5.7.4)$$

Wenn $V \propto q_i^2$ quadratisch in q_i ergäbe sich $\langle V \rangle = \frac{1}{2} k_B T$.

Dies fasst man im **Gleichverteilungssatz (Äquipartitionstheorem)** zusammen:

$$\text{Auf jeden quadratischen Freiheitsgrad entfällt eine mittlere Energie } \frac{1}{2} k_B T. \quad (5.7.5)$$

Als **Beispiel** betrachten wir wieder das **ideale Gas**. Dort ist $V = 0$ und $\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{3N} p_i^2/2m$ besteht nur aus $3N$ quadratischen Freiheitsgraden, so dass

$$E = \langle \mathcal{H} \rangle = 3N \frac{1}{2} k_B T,$$

also die bekannte kalorische Zustandsgleichung (5.2.12).

5.7.2 Virialsatz

Eine weitere wichtige Folge ist der **Virialsatz**, in dem man die Größe

$$G \equiv \sum_{i=1}^{3N} q_i p_i$$

betrachtet. Für den Mittelwert von dG/dt gilt

$$\left\langle \frac{dG}{dt} \right\rangle = \left\langle \sum_{i=1}^{3N} (\dot{q}_i p_i + q_i \dot{p}_i) \right\rangle = \left\langle \sum_{i=1}^{3N} p_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \right\rangle - \left\langle \sum_{i=1}^{3N} q_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \right\rangle = 0 \quad (5.7.6)$$

nach dem Gleichverteilungssatz in der Form (5.7.2). Die Eigenschaft $\langle dG/dt \rangle = 0$ kann man auch im Rahmen der klassischen Mechanik für einen *Zeitmittelwert* aus der Beschränktheit einer Bewegung herleiten. Auf Grund der Ergodenhypothese erwarten wir, dass so ein Zeitmittelwert gleich dem Ensemblemittel ist, was sich hier bestätigt. Die Größe $\left\langle \sum_{i=1}^{3N} q_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \right\rangle$ heißt auch **Virial** (nach Clausius, von lat. *vis* = Kraft). Aus (5.7.6) erhält man eine nützliche Beziehung zwischen Mittelwerten der kinetischen und potentiellen Energien für $\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{3N} p_i^2/2m + V(\{q_i\})$, die man so auch im Rahmen der klassischen Mechanik bekommt, und als **Virialsatz** bezeichnet:

$$\frac{1}{2} \left\langle \sum_{i=1}^{3N} q_i \frac{\partial V}{\partial q_i} \right\rangle = \left\langle \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} \right\rangle = \langle \mathcal{H}_{kin} \rangle = \frac{3N}{2} k_B T \quad (5.7.7)$$

Für eine potentielle Energie $V(\{q_i\})$, die homogen vom Grad n ist, also $V(\{\lambda q_i\}) = \lambda^n V(\{q_i\})$, finden wir beispielsweise sofort

$$\frac{n}{2} \langle V \rangle = \langle \mathcal{H}_{kin} \rangle = \frac{3}{2} N k_B T.$$

Die erste Gleichheit ist auch aus der klassischen Mechanik bekannt, die zweite gilt natürlich nur in Kontakt mit einem Wärmebad in der statistischen Mechanik.

5.8 3. Hauptsatz

Wir leiten den 3. Hauptsatz im kanonischen Ensemble im Rahmen der statistischen Physik her.

Der **3. Hauptsatz** (oder das **Nernst-Theorem**) macht eine Aussage über die Entropie im Limes $T \rightarrow 0$ verschwindender Temperatur. In der ursprünglichen von Nernst 1906 formulierten Form, macht der 3. Hauptsatz eine Aussage über **Entropieänderungen** und thermodynamische Prozesse im Limes $T \rightarrow 0$. Wir werden dies noch im Rahmen der Thermodynamik in Kapitel 6.10 diskutieren, wo wir den 3. Hauptsatz noch einmal aufgreifen werden.

Die gebräuchlichste Form des 3. Hauptsatzes, die auf einem statistischen Argument im kanonischen Ensemble eines Quantensystems basiert, geht auf Max Planck (1910) zurück und macht eine Aussage über den **Absolutwert der Entropie** im Limes $T \rightarrow 0$ [6].

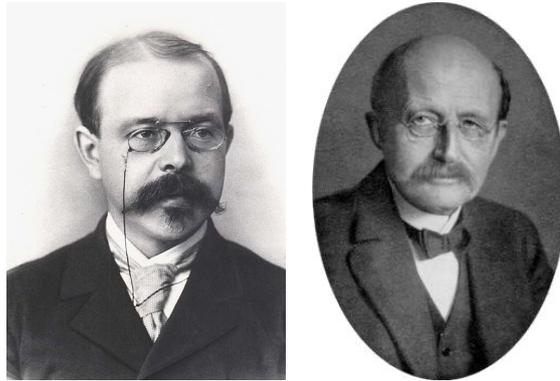


Abbildung 5.9: Links: Walther Nernst (1864-1941). Nernst erhielt 1920 den Nobelpreis in Chemie “in Anerkennung seiner thermochemischen Arbeiten”. Rechts: Max Planck (1858-1947). (Quelle: Wikipedia).

Wir starten also mit einem Quantensystem mit Energieeigenzuständen $|n\rangle$ mit $\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle$. Das heißt, der **kanonische Dichteoperator** ist

$$\hat{\rho}_k = \frac{e^{-\beta\hat{H}}}{\text{Sp } e^{-\beta\hat{H}}} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} E_n |n\rangle\langle n|}{\sum_{n=0}^{\infty} E_n}$$

Der Grundzustand ist also E_0 . Bei $T \approx 0$ ($\beta \rightarrow \infty$) sind nur noch Zustände mit $E_n \approx E_0$ besetzt: Wenn g_0 die **Entartung des Grundzustandes** ist und \hat{P}_0 ein Projektor auf den Grundzustandsraum gilt

$$\hat{\rho}_k = \frac{\hat{P}_0 + \sum_{E_n > E_0} e^{-\beta(E_n - E_0)} |n\rangle\langle n|}{g_0 + \sum_{E_n > E_0} e^{-\beta(E_n - E_0)}} \xrightarrow{\beta \rightarrow \infty} \frac{\hat{P}_0}{g_0}$$

Die kanonische Entropie im Limes $T \rightarrow 0$ ist also

$$\begin{aligned} S(T=0) &= -k_B \langle \ln \hat{\rho}_k \rangle_k = -k_B \text{Sp} \left(\frac{\hat{P}_0}{g_0} \ln \frac{\hat{P}_0}{g_0} \right) \\ &= -k_B \sum_{n=0}^{g_0-1} \frac{1}{g_0} \ln \frac{1}{g_0} = k_B \ln g_0 \end{aligned}$$

Also ist der Absolutwert der Entropie im Limes $T \rightarrow 0$

$$S(T = 0) = k_B \ln g_0 \quad (5.8.1)$$

unabhängig von thermodynamischen Variablen. Im thermodynamischen Limes gilt für die Entropie pro Teilchen

$$\frac{S(T = 0)}{N} = k_B \frac{1}{N} \ln g_0 \stackrel{N \rightarrow \infty}{\approx} 0 \quad (5.8.2)$$

Dies ist der **3. Hauptsatz** in der Formulierung von Max Planck von 1910. Er gilt, solange die Grundzustandsentartung nicht exponentiell mit N anwächst. Oft findet man $g_0 = 1$ (nicht entarteter Grundzustand) oder höchstens $g_0 \propto N$, so dass $S/N \approx 0$ gilt. Bei Substanzen mit perfekter Kristallordnung bei tiefen Temperaturen ist die Grundzustandskonfiguration der Atomrümpfe natürlich eindeutig und exakt $S = 0$. Ernsthaftige Probleme mit dem 3. Hauptsatz kann es lediglich bei speziellen Systemen wie **Gläsern** geben. Ein Glas ist eine "eingefrorene Flüssigkeit" mit einer ungeordneten Struktur, die auch bei tiefen Temperaturen erhalten bleibt und die eine sehr hohe Konfigurationsentartung aufweist.

Wir werden den 3. Hauptsatz in Kapitel 6.10 im Rahmen der Thermodynamik noch einmal aufgreifen.

5.9 Großkanonisches Ensemble

Im großkanonischen Ensemble ist das System offen gegenüber Energieaustausch und Teilchenaustausch mit einem Reservoir, aber isoliert gegenüber Austausch von Volumen V . Aus der Zustandssumme ergibt sich die Entropie und das großkanonische Potential als Funktion der natürlichen Variablen Temperatur T , chemisches Potential μ und V .

Im **großkanonischen Ensemble** ist das System S **offen bezgl. Energie- und Teilchenaustausch** mit einem **Reservoir** R . Dabei ist das Reservoir makroskopisch und sehr viel größer als das System S .

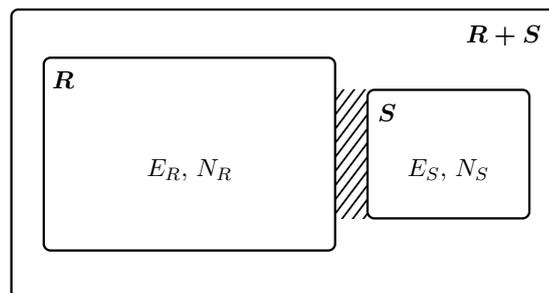


Abbildung 5.10: Im großkanonischen Ensemble ist das System S offen bezüglich Energie- und Teilchenaustausch mit einem makroskopischen Reservoir R . (Bild: Marco Doemeland)

- Das Reservoir R ist **makroskopisch** und hat daher eine wohldefinierte Temperatur $T \equiv T_R$ gemäß (5.2.2) und ein wohldefiniertes chemisches Potential $\mu \equiv \mu_R$ gemäß (5.2.10) im mikrokanonischen Ensemble. Falls das System S auch makroskopisch ist, gilt nach (5.2.2) und (5.2.10) auch $T = T_S$ und $\mu = \mu_S$.

- Das Gesamtsystem R+S ist wieder **abgeschlossen (isoliert)** und kann daher als **mikrokanonisches** Ensemble betrachtet werden.
- Die Volumina $V = V_s$ von System S und V_R von Reservoir R sind fest.

Es stellt sich heraus, dass T , μ und V die **natürlichen Variablen** des großkanonischen Ensembles sind, die einen Makrozustand von S spezifizieren.

5.9.1 Großkanonische Dichten

Klassisches N -Teilchensystem

In den weiteren Betrachtungen müssen wir die Teilchenzahl $N(\vec{X})$ jedes Mikrozustandes explizit mit angeben (d.h. \vec{X} ist nun ein Vektor aus der Vereinigung aller N -Teilchen Γ -Räume $\Gamma \equiv \bigcup_{N=0}^{\infty} \Gamma_N$ und $N(\vec{X})$ "misst" die Teilchenzahl, d.h. Dimension/6 dieses Vektors). Wir betrachten Mikrozustände \vec{X}_S in System S und \vec{X}_R im Reservoir R mit Teilchenzahlen $N_S = N_S(\vec{X}_S)$ bzw. $N_R = N_R(\vec{X}_R)$, wobei $N_S + N_R = N_{tot}$ die Gesamtteilchenzahl ist. Die Gesamtenergie $\mathcal{H}(\vec{X}) = \mathcal{H}_S(\vec{X}_S) + \mathcal{H}_R(\vec{X}_R)$ ist ebenfalls fest $\mathcal{H}(\vec{X}) = E_{tot}$. Das Gesamtsystem R+S ist abgeschlossen und kann als mikrokanonisch betrachtet werden:

$$\begin{aligned} \rho(\vec{X}) &= \rho_{mk}(\vec{X}_S, \vec{X}_R) \\ &= \frac{1}{Z_{R+S, mk}(E_{tot}, N_{tot})} \delta_{\Delta E} \left(\mathcal{H}_S(\vec{X}_S) + \mathcal{H}_R(\vec{X}_R) - E_{tot} \right) \delta(N_S(\vec{X}_S) + N_R(\vec{X}_R) - N_{tot}) \end{aligned}$$

($\delta(N)$ ist im Sinne eines diskreten Kronecker- δ zu verstehen). Dies ist die *gemeinsame* Wahrscheinlichkeitsverteilung für \vec{X}_S und \vec{X}_R . Wir interessieren uns für die *unbedingte* Wahrscheinlichkeitsverteilung für das System S, also für \vec{X}_S und müssen daher über alle möglichen N_R summieren und die \vec{X}_R über den jeweiligen $6N_R$ -dimensionalen Phasenraum abintegrieren. Dies liefert die **klassische großkanonische Dichte**:

$$\begin{aligned} \rho_{gk}(\vec{X}_S) &= \sum_{N_R=0}^{\infty} \int d\Gamma_{R, N_R} \rho_{mk}(\vec{X}_S, \vec{X}_R) \\ &= \frac{1}{Z_{R+S, mk}(E_{tot}, N_{tot})} Z_{R, mk}(E_{tot} - \mathcal{H}_S(\vec{X}_S), N_{tot} - N_S(\vec{X}_S)) \\ &\stackrel{(5.1.7)}{=} \frac{1}{Z_{R+S, mk}(E_{tot}, N_{tot})} \exp \left(\frac{1}{k_B} S_R(E_{tot} - \mathcal{H}_S(\vec{X}_S), N_{tot} - N_S(\vec{X}_S)) \right) \end{aligned}$$

Da das Reservoir R sehr viel größer als das System S ist und Energie und Teilchenzahl extensiv, gilt $N_S(\vec{X}_S) \ll N_{tot}$ und $\mathcal{H}(\vec{X}_S) \ll E_{tot}$, und wir entwickeln die Entropie S_R :

$$\begin{aligned} S_R(E_{tot} - \mathcal{H}_S(\vec{X}_S), N_{tot} - N_S(\vec{X}_S)) &= S_R(E_{tot}) - \underbrace{\frac{\partial S_R}{\partial E_R}}_{= 1/T} \mathcal{H}_S(\vec{X}_S) - \underbrace{\frac{\partial S_R}{\partial N_R}}_{= -\mu/T} N_S(\vec{X}_S) \\ &= S_R(E_{tot}) - \frac{\mathcal{H}_S(\vec{X}_S)}{T} + \frac{\mu N_S(\vec{X}_S)}{T} \end{aligned}$$

Wir lassen im Folgenden wieder den Index S weg, da wir ausschließlich am System S interessiert sind.

Es folgt als Ergebnis für die **klassische großkanonische Dichte**, also die Wahrscheinlichkeit ein System mit N Teilchen in einem Mikrozustand $\vec{X}_N \in \Gamma_N$ (der Index N spezifiziert nun die Teilchenzahl eines Mikrozustandes im System S) zu finden,

$$\rho_{gk}(\vec{X}_N, N) = \frac{1}{Z_{gk}} e^{\mu N/k_B T - \mathcal{H}(\vec{X}_N)/k_B T} \quad \text{bei festem } V \quad (5.9.1)$$

mit der neuen Normierung durch die **großkanonische Zustandssumme**

$$Z_{gk} = \sum_{N=0}^{\infty} \int d\Gamma_N e^{\mu N/k_B T - \mathcal{H}(\vec{X}_N)/k_B T} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\mu N/k_B T} Z_k(T, N, V) = Z_{gk}(T, \mu, V) \quad (5.9.2)$$

Oft benutzt man auch die sogenannte **Fugazität**

$$z \equiv e^{\mu/k_B T} = e^{\beta\mu} \quad (5.9.3)$$

als abkürzende Schreibweise im großkanonischen Ensemble.

Die Energie \mathcal{H} und die Teilchenzahl des Systems S fluktuieren. Wie bereits im kanonischen Ensemble werden wir für die **mittlere Energie** $\langle \mathcal{H} \rangle$ das *gleiche* Symbol E verwenden wie im kanonischen und mikrokanonischen Ensemble und ebenso für die **mittlere Teilchenzahl** $\langle N \rangle$ einfach N schreiben (diese Notation ist sicher nicht ganz optimal):

$$E = E(T, \mu, V) \equiv \langle \mathcal{H} \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} \int d\Gamma_N \rho_{gk}(\vec{X}_N, N) \mathcal{H}(\vec{X}_N)$$

$$N = N(T, \mu, V) \equiv \langle N \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} \int d\Gamma_N \rho_{gk}(\vec{X}_N, N) N = \frac{1}{Z_{gk}} \sum_{N=0}^{\infty} Z_k(T, N, V) e^{\mu N/k_B T} N \quad (5.9.4)$$

(5.9.5)

was wir im Abschnitt 5.9.2 noch rechtfertigen werden.

Die **Entropie** ist nach Gibbs

$$S = -k_B \langle \ln \rho_{gk} \rangle_{gk} = -k_B \sum_{N=0}^{\infty} \int d\Gamma_N \rho_{gk}(\vec{X}_N, N) \left(-\ln Z_{gk} + \beta\mu N - \beta\mathcal{H}(\vec{X}_N) \right)$$

$$= k_B \ln Z_{gk} + \frac{E}{T} - \frac{\mu N}{T} \quad (5.9.6)$$

Wir verwenden auch für die großkanonische Entropie das *gleiche* Symbol S wie im kanonischen und mikrokanonischen Ensemble.

Wir definieren nun des **großkanonische Potential** über die großkanonische Zustandssumme als

$$\Phi = \Phi(T, \mu, V) \equiv -k_B T \ln Z_{gk}(T, \mu, V) \quad (5.9.7)$$

Damit erhalten wir für die **Entropie** folgende Beziehungen

$$S = S(T, \mu, V) = k_B \ln Z_{gk}(T, \mu, V) + \frac{E(T, \mu, V)}{T} - \frac{\mu N(T, \mu, V)}{T} = \frac{-\Phi + E - \mu N}{T} \quad (5.9.8)$$

und können das großkanonische Potential auch als

$$\Phi = E - TS - \mu N \quad (5.9.9)$$

schreiben.

Nun betrachten wir die Ableitung des großkanonischen Potentials nach der neuen natürlichen Variable μ . Durch Ableitung des Logarithmus der Zustandssumme nach μ können wir die mittlere

Teilchenzahl berechnen:

$$\ln Z_{gk}(\beta, \mu) = \ln \left(\sum_{N=0}^{\infty} \int d\Gamma_N e^{\beta\mu N - \beta\mathcal{H}(\vec{X}_N)} \right)$$

$$\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z_{gk}(\beta, \mu) = \frac{1}{Z_{gk}} \sum_{N=0}^{\infty} \int d\Gamma_N N e^{\beta\mu N - \beta\mathcal{H}(\vec{X}_N)} = \langle N \rangle$$

also für $\Phi = -k_B T \ln Z_{gk}$

$$\boxed{\left. \frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \right|_{T, V} = -\langle N \rangle \equiv -N} \quad (5.9.10)$$

Für die Ableitung nach T gilt wie im kanonischen Ensemble (analoge Rechnung wie dort):

$$\boxed{E - \mu N = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{gk}(\beta, \mu)} \quad (5.9.11)$$

und

$$\left. \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right|_{\mu, V} = -k_B \ln Z_{gk} - \frac{(E - \mu N)}{T}$$

also nach (5.9.8)

$$\boxed{\left. \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right|_{\mu, V} = -S(T, \mu, V)} \quad (5.9.12)$$

Andere klassische Systeme

Für andere klassische Systeme, die nicht im kontinuierlichen N -Teilchen Phasenraum definiert sind, müssen wir N -Summation und Phasenraumintegral $\int d\Gamma_N \dots$ durch eine Summation $\sum_N \sum_{\vec{X}_N} \dots$ über alle Mikrozustände ersetzen: Die großkanonische Dichte ist nach wie vor

$$\rho_{gk}(\vec{X}, N) = \frac{1}{Z_{gk}} e^{\mu N/k_B T - \mathcal{H}(\vec{X}_N)/k_B T}$$

und die großkanonische Zustandssumme wird

$$Z_{gk}(T, \mu, V) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\vec{X}_N} e^{\mu N/k_B T - \mathcal{H}(\vec{X}_N)/k_B T}.$$

Mittelwerte werden völlig analog berechnet, z.B.

$$E = \langle \mathcal{H} \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\vec{X}_N} \rho_{gk}(\vec{X}_N, N) \mathcal{H}(\vec{X}_N)$$

Die Definition des großkanonischen Potentials und alle weiteren Ergebnisse ändern sich nicht.

Quantenmechanische Systeme

Für quantenmechanische Systeme müssen wir einen entsprechenden **großkanonischen Dichteoperator** verwenden

$$\boxed{\hat{\rho}_{gk} = \frac{1}{Z_{gk}} e^{\mu \hat{N}/k_B T - \hat{\mathcal{H}}/k_B T} \quad \text{bei festem } V} \quad (5.9.13)$$

mit der Normierung $\text{Sp } \hat{\rho}_{gk} = 1$ durch die **großkanonische Zustandssumme**

$$Z_{gk} = \text{Sp } e^{\mu \hat{N}/k_B T - \hat{\mathcal{H}}/k_B T} = Z_{gk}(T, \mu, V) \quad (5.9.14)$$

Im klassischen Limes aus Kapitel 4.3.4 geht $\hat{\rho}_{gk}$ wieder in die großkanonische Dichte (5.9.1) über. Die **mittlere Energie** und die **mittlere Teilchenzahl** sind nun

$$E = E(T, \mu, V) \equiv \langle \mathcal{H} \rangle = \text{Sp } (\hat{\rho}_{gk} \hat{\mathcal{H}}) \quad (5.9.15)$$

$$N = N(T, \mu, V) \equiv \langle N \rangle = \text{Sp } (\hat{\rho}_{gk} \hat{N}) \quad (5.9.16)$$

Mit einem vollständigen Satz von Energieeigenzuständen $|n, N\rangle$ mit $\hat{\mathcal{H}}|n, N\rangle = E_n(N)|n, N\rangle$ und $\hat{N}|n, N\rangle = N|n, N\rangle$ (wir nehmen an, dass sich *gemeinsame* Eigenzustände von $\hat{\mathcal{H}}$ und \hat{N} finden lassen) lassen sich großkanonische Zustandssumme, mittlere Energie und mittlere Teilchenzahl als

$$\begin{aligned} Z_{gk}(T, \mu, V) &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_n e^{\mu N/k_B T - E_n(N)/k_B T} \\ E = \langle \mathcal{H} \rangle &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_n E_n(N) e^{\mu N/k_B T - E_n(N)/k_B T} \\ N = \langle N \rangle &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_n N e^{\mu N/k_B T - E_n(N)/k_B T} \end{aligned}$$

schreiben.

Die Definition des großkanonischen Potentials und alle weiteren Ergebnisse ändern sich nicht.

Bemerkungen

Wir schließen mit einigen Bemerkungen zum großkanonischen Ensemble:

- Die **natürlichen Variablen** des großkanonischen Ensembles sind T , μ und V ; sie spezifizieren den Makrozustand. Sowohl Energie als auch Teilchenzahl sind also nicht fest vorgegeben, sondern nur noch ihre "Lagrange-Multiplikatoren" T und μ , die die Mittelwerte $E = \langle \mathcal{H} \rangle$ und $N = \langle N \rangle$ festlegen.
Zustandssumme bzw. großkanonisches Potential müssen als Funktion dieser natürlichen Variablen berechnet werden, um alle thermodynamischen Größen berechnen zu können, d.h. wir benötigen die **Funktionen** $Z_{gk} = Z_{gk}(T, \mu, V)$ oder $\Phi = \Phi(T, \mu, V) = k_B \ln Z_{gk}(T, \mu, V)$.
- Das großkanonische Ensemble ist das Standard-Ensemble für Probleme in der statistischen Physik, wo die Teilchenzahl nicht fest vorgegeben ist. Dies kann auch in der Natur der betrachteten Teilchen liegen, z.B. können wir bei Photonen oder bei Quasiteilchen der Festkörperphysik wie Phononen gar keine Teilchenzahl fest vorschreiben, weil Erzeugung und Vernichtung dieser Teilchen immer vorkommen.
- Die Formeln für klassische und quantenmechanische Systeme sind immer ganz analog wobei

wir lediglich die Summation über Mikrozustände entsprechend anpassen müssen:

$$\begin{aligned}
 \text{Summe über Mikrozustände} &= \sum_N \sum_{\vec{x}_N} \quad (\text{allgemeines klassisches System}) \\
 &= \sum_N \int d\Gamma_N \\
 &\quad (\text{klassisches } N\text{-Teilchen System im kont. Phasenraum}) \\
 &= \text{Sp}(\dots) = \sum_N \sum_n \langle n, N | \dots | n, N \rangle \\
 &\quad (\text{QM-System mit vollständiger Orthonormalbasis } |n, N\rangle)
 \end{aligned}$$

Diese Analogie ergibt sich auch aus den Erfordernissen des in Kapitel 4.3.4 diskutierten klassischen Limes, nach dem Quantenformeln in klassische übergehen müssen bei $\hbar \rightarrow 0$.

5.9.2 Äquivalenz der Ensembles

Teilchenzahlfuktuationen

Im großkanonischen Ensemble hängt die Dichte $\rho_{gk}(\vec{X}_N, N)$ auch von der Teilchenzahl N der Mikrozustände ab. Im großkanonischen Ensemble fluktuiert also neben der Energie auch die Teilchenzahl. Man kann zeigen, dass **relative Teilchenzahlfuktuationen** $\propto \langle N \rangle^{-1/2}$ sind und damit im thermodynamischen Limes verschwinden. Daher hat die Teilchenzahl ein scharfes Maximum bei ihrem Mittelwert und Fluktuationen um den Mittelwert sind vernachlässigbar.

Dazu wollen wir zeigen, dass $\ln Z_{gk}(\mu)$ die Kumulanten von N generiert. Wir wissen bereits aus (5.9.10), dass

$$\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z_{gk} = \langle N \rangle$$

Nochmaliges Ableiten nach μ liefert

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \ln Z_{gk} &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \left(\frac{1}{Z_{gk}} \sum_N \int d\Gamma_N N e^{\beta \mu N - \beta \mathcal{H}} \right) \\
 &= -\frac{1}{Z_{gk}^2} \left(\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} Z_{gk} \right) \left(\sum_N \int d\Gamma_N N e^{\beta \mu N - \beta \mathcal{H}} \right) + \frac{1}{Z_{gk}} \sum_N \int d\Gamma_N N^2 e^{\beta \mu N - \beta \mathcal{H}} \\
 &= \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle > 0
 \end{aligned}$$

also

$$\boxed{\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \langle N \rangle = \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \ln Z_{gk} = \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle} \quad (5.9.17)$$

Allgemein kann man zeigen, dass

$$\langle N^n \rangle_c = \frac{1}{\beta^n} \frac{\partial^n}{\partial \mu^n} \ln Z_{gk}(\mu)$$

also, dass $\ln Z_{gk}(\mu)$ die Kumulanten von N generiert.

Da $N = \langle N \rangle$ extensiv ist, während β und μ intensiv sind ($\propto N^0$), ist $\partial N / \partial \mu = \beta \langle N^2 \rangle_c$ ebenfalls extensiv ($\propto N$). Daher sind die **relativen Teilchenzahlfuktuationen**

$$\boxed{\frac{\sqrt{\langle N^2 \rangle_c}}{\langle N \rangle} = \frac{(-\partial_\mu N)^{1/2}}{\beta^{1/2} N} \propto N^{-1/2}} \quad (5.9.18)$$

vernachlässigbar klein für makroskopisches $N \sim 10^{23}$.

Wie für das kanonische Ensemble kann man auch für das großkanonische Ensemble zeigen, dass **relative Energiefuktuationen** $\propto N^{-1/2}$ sind und damit ebenfalls verschwinden im thermodynamischen Limes $N \rightarrow \infty$.

Dann besitzt die gemeinsame Verteilung von Energien und Teilchenzahlen im großkanonischen Ensemble ein ausgeprägtes Maximum bei der mittleren Energie $E_{gk} = \langle \mathcal{H} \rangle$ und der mittleren Teilchenzahl $N_{gk} = \langle N \rangle = N$, dass in beiden Variablen sehr ausgeprägt ist mit Breiten $\Delta E \propto N^{1/2}$ und $\Delta N \propto N^{1/2}$. Im thermodynamischen Limes $N \rightarrow \infty$ kann man die Verteilung daher durch Deltafunktionen wie im mikrokanonischen Ensemble approximieren, wenn wir

$$N_{mk} = \langle N \rangle_{gk} = N_{gk} \equiv N \quad \text{und} \quad E_{mk} = \langle E \rangle_{gk} = E_{gk} \equiv E \quad (5.9.19)$$

wählen für das entsprechende mikrokanonische Ensemble. Da sich dann auch die entsprechenden Dichten $\rho(\vec{X})$ annähern, stimmen auch die Entropien überein:

$$S_{gk}(T, \mu, V) = S_k(T, N(T, \mu, V), V) = S_{mk}(E(T, \mu, V), N(T, \mu, V), V) \quad (5.9.20)$$

Insgesamt haben wir damit gezeigt:

Auch das großkanonische Ensemble ist äquivalent zu kanonischem und mikrokanonischem Ensemble im thermodynamischen Limes ($N \rightarrow \infty$).

(5.9.21)

Großkanonisches Potential und Legendre-Transformation

Nun wenden wir uns der Beziehung zwischen den beiden Zustandssummen $Z_k(T, N, V)$ und $Z_{gk}(T, \mu, V)$ zu. Es gilt nach Definition beider Größen

$$\begin{aligned} Z_{gk}(T, \mu, V) &= \sum_{N=0}^{\infty} \int d\Gamma_N e^{\beta\mu N - \beta\mathcal{H}(\vec{X}_N)} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z_k(T, N, V) \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N - \beta F(T, N, V)} \end{aligned}$$

Der Exponent $\beta\mu N - \beta F(T, N, V)$ im Integranden ist extensiv; daher können wir eine **Sattelpunktsnäherung** machen, wo nur das Maximum des Exponenten beiträgt:

$$Z_{gk}(\mu) \approx \exp\left(\beta \max_N (\mu N - F(T, N, V))\right)$$

oder

$$\begin{aligned} -\Phi(T, \mu, V) &= \frac{1}{\beta} \ln Z_{gk} = \max_N (\mu N - F(T, N, V)) \\ \text{oder } \Phi(T, \mu, V) &= \min_N (F(T, N, V) - \mu N) \end{aligned}$$

(5.9.22)

Dies ist aber gerade die Definition der **Legendre-Transformation** für die konvexe⁵ Funktion $F(T, N, V)$, wobei wir die Legendre-Transformierte wie in Gl. (5.5.8) im Einschub 5.5.3 definiert ist:

$$-\Phi(T, \mu, V) \text{ ist die } \mathbf{Legendre-Transformierte} \text{ von } F(T, N, V) \text{ bezgl. } N$$

(5.9.23)

Das heißt, wir erhalten $\Phi(T, \mu, V)$ folgendermaßen aus $F(T, N, V)$:

⁵Jedes thermodynamisch stabile System hat eine *konvexe* freie Energie $F(N)$, wie wir noch sehen werden.

(i) Maximieren bezgl. N in (5.9.22) ergibt

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial N} = \mu(T, N, V)$$

im Einklang mit (5.5.12). Das heißt, μ ist die zu N konjugierte Variable. Inversion liefert die Funktion $N = N(T, \mu, V)$.

(ii) Die Legendre-Transformierte ist dann

$$\Phi(T, \mu, V) = F(T, N(T, \mu, V), V) - \mu N(T, \mu, V)$$

5.9.3 Differential des großkanonischen Potentials

Wir hatten bereits $\frac{\partial \Phi}{\partial T} \Big|_{\mu, V} = -S$ in Gl. (5.9.12) und $\frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \Big|_{T, V} = -N$ in Gl. (5.9.10) erhalten. Außerdem gilt wegen der Legendre-Transformation (5.9.23)

$$\Phi(T, \mu, V) = F(T, N, V) - \mu N \quad \text{mit } N = N(T, \mu, V)$$

auch

$$\frac{\partial \Phi}{\partial V} \Big|_{\mu, V} = \underbrace{\frac{\partial F}{\partial N} \Big|_{T, V}}_{=\mu} \frac{\partial N}{\partial V} \Big|_{T, \mu} + \underbrace{\frac{\partial F}{\partial V} \Big|_{S, V}}_{=-p} - \mu \frac{\partial N}{\partial V} \Big|_{T, \mu} = -p$$

Wir haben damit alle 3 partiellen Ableitungen des großkanonischen Potentials und damit sein vollständiges Differential.

$$\boxed{d\Phi = \frac{\partial \Phi}{\partial T} \Big|_{\mu, V} dT + \frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \Big|_{T, V} d\mu + \frac{\partial \Phi}{\partial V} \Big|_{T, \mu} dV = -SdT - Nd\mu - pdV} \quad (5.9.24)$$

Dies können auch im Formalismus der vollständigen Differentiale eleganter direkt aus dem Differential von F erhalten:

$$\begin{aligned} d\Phi &= d(F - \mu N) = dF - \mu dN - Nd\mu = -SdT + \mu d\mathcal{N} - pdV - \mu d\mathcal{N} - Nd\mu \\ &= -SdT - Nd\mu - pdV \end{aligned}$$

5.10 Weitere Ensembles und thermodynamische Potentiale

Wir führen verallgemeinerte mikrokanonische und kanonische Ensembles ein für beliebige Formen von Arbeit. Zu jedem Ensemble existiert ein thermodynamisches Potential. Insbesondere führen wir so Druckensembles und Enthalpien ein.

Bisher hatten wir 3 Ensembles eingeführt: mikrokanonisches, kanonisches und großkanonisches Ensemble.

Mikrokanonisch

Mit natürlichen Variablen E, N, V und dem thermodynamischem Potential $S = S(E, N, V)$ **Entropie** mit Differential

$$TdS = dE - \mu dN + pdV$$

oder nach Umstellen thermodynamischem Potential $E = E(S, N, V)$ **Energie** mit Differential

$$dE = TdS + \mu dN - pdV$$

(der **1. Hauptsatz im Gleichgewicht**)

Kanonisch

Die Energie \mathcal{H} fluktuiert mit Mittelwert $E = \langle \mathcal{H} \rangle$. Mit natürlichen Variablen T, N, V und dem thermodynamischem Potential $F = F(T, N, V)$ **freie Energie** mit Differential

$$dF = -SdT + \mu dN - pdV$$

F geht durch **Legendre-Transformation** $F = E - TS$ bezgl. Variable S aus E hervor (und umgekehrt).

Großkanonisch

Energie \mathcal{H} und Teilchenzahl N fluktuieren mit Mittelwerten $E = \langle \mathcal{H} \rangle$ und $N = \langle N \rangle$. Mit natürlichen Variablen T, μ, V und dem thermodynamischem Potential $\Phi = \Phi(T, \mu, V)$ **großkanonisches Potential** mit Differential

$$d\Phi = -SdT - Nd\mu - pdV$$

Φ geht durch **Legendre-Transformation** $\Phi = F - \mu N$ bezgl. Variable N aus F hervor (und umgekehrt).

Diese 3 Ensembles sind **äquivalent** im thermodynamischem Limes $N \rightarrow \infty$ (sonst ist Vorsicht geboten), d.h. es gilt $S = S_{mk} = S_k = S_{gk}$ und $E = E_{mk} = E_k = E_{gk}$ und $N = N_{mk} = N_k = N_{gk}$.

Alle 3 thermodynamischen Potentiale enthalten die äquivalente Information: Durch Ableiten nach den natürlichen Variablen ergeben sich äquivalente **Zustandsgleichungen**.

5.10.1 Verallgemeinertes mikrokanonisches Ensemble

In Kapitel 5.3.4 hatten wir noch weitere Formen der Arbeit kennengelernt, die wir in (5.3.10) ganz allgemein als $\delta W = \vec{y} \cdot d\vec{x}$ geschrieben hatten. Wir können ein entsprechendes **verallgemeinertes mikrokanonisches Ensemble** definieren, in dem alle extensiven Variablen E und \vec{x} fest sind. Die zu x_i konjugierte intensive Variable ist jeweils y_i .

Im allgemeinen mikrokanonischen Ensemble ist das thermodynamische Potential durch die **Entropie**

$$S = S(E, \vec{x}) \quad (5.10.1)$$

gegeben mit einem Differential

$$TdS = dE - \sum_i y_i dx_i$$

(siehe auch Gl. (5.3.11)) oder einer entsprechenden **Energie**

$$E = E(S, \vec{x}) \quad (5.10.2)$$

mit Differential

$$TdS = dE + \delta W = dE + \sum_i y_i dx_i$$

Dies ist wieder der allgemeine **1. Hauptsatz im Gleichgewicht** in diesem Ensemble.

5.10.2 Verallgemeinertes kanonisches Ensemble

Daneben können wir **verallgemeinerte kanonische Ensembles** definieren, in denen wir Energie- und/oder \vec{x} -Austausch mit einem Reservoir erlauben.

Bei \vec{x} - und Energieaustausch mit einem Reservoir erhalten wir nach völlig analogen Überlegungen wie beim kanonischen oder großkanonischen Potential eine **klassische Dichte**

$$\rho_k(\vec{X}) = \frac{1}{Z_k} \exp\left(\beta \vec{y} \cdot \vec{x}(\vec{X}) - \beta \mathcal{H}(\vec{X})\right) \quad (5.10.3)$$

Die entsprechende verallgemeinerte Zustandssumme $Z_k = Z_k(T, \vec{y})$ definiert dann ein thermodynamisches Potential, die **verallgemeinerte freie Energie oder Enthalpie**

$$G = G(T, \vec{y}) \equiv -k_B T \ln Z_k(T, \vec{y}) \quad (5.10.4)$$

mit einem **Differential**

$$dG = -SdT - \sum_i x_i dy_i \quad (5.10.5)$$

wobei wir wieder die Konvention benutzen, dass $x_i \equiv \langle x_i \rangle$ und $E \equiv \langle \mathcal{H} \rangle$ die Mittelwerte bezeichnen. Wir können zeigen, dass $-G(T, \vec{y})$ durch **Legendre-Transformation** bezgl. S und \vec{x} aus der konvexen Energiefunktion $E(S, \vec{x})$ hervorgeht:

$$-G(T, \vec{y}) = \max_{\vec{x}, S} \left(TS + \sum_i y_i x_i - E(S, \vec{x}) \right) \quad (5.10.6)$$

Wenn wir nur \vec{x} -Austausch zulassen, erhalten wir ein weiteres Ensemble. Das entsprechende thermodynamische Potential ist die **Enthalpie** (ohne den Zusatz "frei" im Vergleich zu G)

$$H = H(S, \vec{y}) \quad (5.10.7)$$

mit einem **Differential**

$$dH = TdS - \sum_i x_i dy_i \quad (5.10.8)$$

$-H(S, \vec{y})$ geht durch **Legendre-Transformation** bezgl. \vec{x} aus der konvexen Energiefunktion $E(S, \vec{x})$ hervor:

$$-H(S, \vec{y}) = \max_{\vec{x}} \left(\sum_i y_i x_i - E(S, \vec{x}) \right) \quad (5.10.9)$$

5.10.3 Druckensembles

Ein wichtiges Beispiel für solche verallgemeinerten Ensembles sind die **Druckensembles**. Dort haben wir Volumenaustausch mit einem Reservoir zugelassen und man arbeitet bei vorgegebenem Druck, also

$$x = V, \quad y = -p$$

Dies ist der Normalfall in der gesamten Chemie, wo bei chemische Reaktionen normalerweise einfach bei Luftdruck ohne Volumenkontrolle ablaufen. Daher sind die Druckensembles und zugehörige Enthalpien von großer praktischer Wichtigkeit.

Wir arbeiten dann mit der **freien Enthalpie** $G = G(T, N, p)$ mit dem Differential

$$dG = -SdT + \mu dN + Vdp \quad (5.10.10)$$

oder mit der **Enthalpie** $H = H(S, N, p)$ mit dem Differential

$$dH = TdS + \mu dN + Vdp \quad (5.10.11)$$

5.10.4 Merkhilfe

In der Thermodynamik spielen die thermodynamischen Potentiale, ihre natürlichen Variablen und ihr Differentiale eine wichtige Rolle, z.B. um thermodynamische Prozesse zu beschreiben.

| | | | | | |
|---|---|---|-------|----------|-------|
| T | F | V | Tote | Flutter- | Vögel |
| G | | E | Geben | | Eine |
| p | H | S | prima | Hühner- | Suppe |

Tabelle 5.1: Schema der wichtigsten thermodynamischen Potentiale und ihrer natürlichen Variablen: $F = F(T, V)$, $G = G(T, p)$, $E = E(S, V)$, $H = H(S, p)$.

Es gibt mehr oder weniger sinnfreie “Merksprüche” um sich z.B. das sogenannte “Guggenheim-Schema” in Tabelle 5.1 zu merken.

Kennt man die jeweiligen natürlichen Variablen der thermodynamischen Potentiale, lassen sich alle Vorzeichen in Differentialen und Legendre-Transformationen aus dem 1. Hauptsatz im Gleichgewicht (5.3.4),

$$dE = TdS + \mu dN - pdV, \quad (5.10.12)$$

also dem Differential dE der Energie $E = E(S, N, V)$, schnell konstruieren.

Als Beispiel betrachten wir einen Variablenwechsel von S nach T zur freien Energie $F = F(T, N, V)$. Damit im Differential von F die S -Abhängigkeit herausfällt, muss die Legendre-Transformation $F = E - TS$ lauten mit einem negativen Vorzeichen, weil $+TdS$ in (5.10.12) ein positives Vorzeichen hatte. Denn nur mit dieser Wahl fallen alle Differentiale dS in dF genau heraus:

$$\begin{aligned} dF &= d(E - TS) = dE - TdS - SdT = \cancel{TdS} + \mu dN - pdV - \cancel{TdS} - SdT \\ &= -SdT + \mu dN - pdV \end{aligned}$$

Damit hat man dann auch das Differential von F .

5.11 Gibbs-Duhem Gleichung

Wir leiten die Gibbs-Duhem Gleichung aus der Homogenitätsannahme her.

Wir betrachten ein thermodynamisches Potential, das nur von *intensiven* Parametern abhängt, also eine “großkanonische Enthalpie” $K = K(T, \mu, p)$ für unseren Standardsatz von extensiven Variablen S , N und V . Ein solches thermodynamisches Potential sollte sich durch eine Legendre-Transformation bezgl. V aus dem großkanonischen Potential $\Phi = \Phi(T, \mu, V)$ ergeben:

$$K = \Phi + pV \quad \text{mit Differential} \quad dK = -SdT - Nd\mu + Vdp \quad (5.11.1)$$

K selbst sollte wie alle thermodynamischen Potentiale **extensiv** sein.

Nun betrachten wir ein **homogenes** System, d.h. ein System, das “im Mittel” translationsinvariant ist (z.B. das ideale Gas, das im Mittel überall die gleiche Dichte besitzt); dies ist der Normalfall. Bei Vergrößerung des Systems um einen Faktor λ gilt für alle **extensiven** Größen

$$\begin{aligned} V &\rightarrow \lambda V, & N &\rightarrow \lambda N, & E &\rightarrow \lambda E, \\ \text{und auch} & & K &\rightarrow \lambda K \end{aligned} \quad (5.11.2)$$

Dagegen bleiben **intensive** Größen unverändert, also auch

$$K(T, \mu, p) \rightarrow K(T, \mu, p) \quad (5.11.3)$$

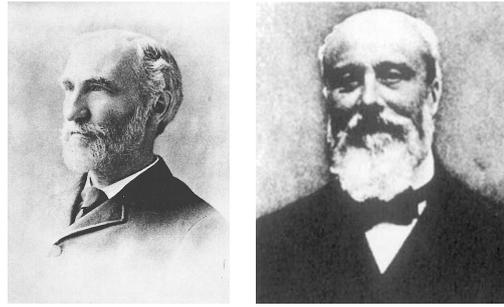


Abbildung 5.11: Links: Josiah Willard Gibbs (1839-1903), amerikanischer Physiker, führte die Ensembletheorie der statistischen Physik ein. Rechts: Pierre Duhem (1861-1916), französischer Physiker. (Quelle: Wikipedia).

da ja alle intensiven Argument von K unverändert bleiben. Aus (5.11.2) und (5.11.3) folgt, dass $K = 0$ gelten muss. Daraus folgt mit (5.11.1) und mit $\Phi = E - TS - \mu N$, siehe (5.9.9),

$$E - TS - \mu N + pV = 0 \quad (5.11.4)$$

Dies ist die **Gibbs-Duhem Gleichung**, die also aus der Homogenität folgt. Diese Voraussetzung kann verletzt sein in Systemen mit langreichweitigen Wechselwirkungen (z.B. Gravitationskräfte), wo dann die Energie E nicht mehr die Homogenität erfüllt. Für das einfache Beispiel des idealen Gases hatten wir die Gibbs-Duhem Gleichung bereits in Gl. (5.2.15) verifiziert.

Folgerungen:

- Eine wichtige Folge der Gibbs-Duhem Gleichung $K = 0$ ist $\Phi(T, \mu, V) = -pV$ und damit

$$G(T, N, p) = E - TS + pV = \mu N \quad (5.11.5)$$

Weil gleichzeitig $\left. \frac{\partial G}{\partial N} \right|_{T,p} = \mu$ gilt, folgt

$$G(T, N, p) = \mu(T, p)N \quad (5.11.6)$$

Das heißt in einem homogenen System mit nur einer Teilchensorte spielt das chemische Potential $\mu = \mu(T, p) = G(T, p)/N$ auch die Rolle einer freien Enthalpie pro Teilchen und damit die eines thermodynamischen Potentials.

- Nicht alle intensiven Variablen eines Systems sind frei wählbar. In einer homogenen Phase einer Teilchensorte können 2 intensive Variablen frei gewählt werden, die dritte ist dann durch die Gibbs-Duhem Gleichung festgelegt. Kennt man beispielsweise T und p , ist $\mu = \mu(T, p)$ über die Gibbs-Duhem Gleichung, siehe (5.11.6), bereits festgelegt.
- Dies kann man auch an Hand einer **differentiellen Form** von (5.11.4) klarmachen. Das totale Differential von (5.11.4) ergibt

$$0 = dE - SdT - TdS - Nd\mu - \mu dN + Vdp + pdV$$

Zusammen mit dem 1. Hauptsatz $dE = TdS + \mu dN + pdV$ ergibt sich die **differentielle Gibbs-Duhem Beziehung**

$$d\mu = -\frac{S}{N}dT + \frac{V}{N}dp \quad (5.11.7)$$

die auch zeigt, dass $\mu = \mu(T, p)$ eine Funktion von T und p ist.

5.12 Literaturverzeichnis Kapitel 5

- [1] M. Kardar. *Statistical Physics of Particles*. Cambridge University Press, 2007.
- [2] T. Nattermann. *Statistische Physik (Skript)*. Köln: Universität zu Köln, 1999.
- [3] W. Grimus. *On the 100th anniversary of the Sackur-Tetrode equation*. arXiv (2011), 1112.3748.
- [4] O. Sackur. *Die universelle Bedeutung des sog. elementaren Wirkungsquantums*. Ann. Phys. **40** (1913), 67–86.
- [5] P. Duren. *Changing faces: The mistaken portrait of Legendre*. Not. Am. Math. Soc. **56** (2009), 1440–1443.
- [6] M. Planck. *Vorlesungen über Thermodynamik*. 5. Aufl. Leipzig: Verlag von Veit & Comp., 1917, 1–293.

5.13 Übungen Kapitel 5

1. Reversible adiabatische Expansion eines idealen Gases (mikrokanonisch)

Wir lassen ein ideales Gas isoliert und reversibel von einem Ausgangsvolumen V_A zu einem Endvolumen V_B expandieren, indem wir das Volumen mittels eines Kolbens quasistatisch vergrößern, wobei die Kraft auf den Kolben immer gleich der Gleichgewichtsdruckkraft $p = Nk_B T/V$ ist.

- Berechnen Sie mit Hilfe der Sackur-Tetrode-Formel im mikrokanonischen Ensemble die Energie- und Temperaturänderung des Gases.
- Berechnen Sie die vom Gas geleistete Arbeit ΔW über den 1. Hauptsatz.
- Berechnen Sie die vom Gas geleistete Arbeit über $\Delta W = \int_{V_A}^{V_B} p dV$ und der thermischen Zustandsgleichung. Beachten Sie dabei, dass p auch über eine volumenabhängige Temperatur $T = T(V)$ von V abhängt.
- Zeigen Sie ausgehend von der Sackur-Tetrode-Formel die Gibbs-Duhem Gleichung $0 = E - TS - \mu N + pV$.

2. Ideales Gas im kanonischen Ensemble

- Zeigen Sie, dass für ein System N wechselwirkungsfreier unterscheidbarer Teilchen, die kanonische N -Teilchenzustandssumme $\tilde{Z}_k(N) = \int d\Gamma e^{-\beta H}$ faktorisiert, d.h., $\tilde{Z}_k(N) = (\tilde{Z}_k(1))^N$.
- Korrigieren Sie die kanonische N -Teilchenzustandssumme unterscheidbarer Teilchen, so dass Sie die korrekte Zustandssumme für ununterscheidbare Teilchen erhalten: $Z_k(N) = c_N \tilde{Z}_k(N)$
- Leiten Sie für das ideale Gas aus der kanonischen Zustandssumme $Z_k(N)$ die freie Energie F ab. Nähern Sie diese mit der Stirling-Formel in führender Ordnung.
- Bestimmen Sie nun die Entropie S und die Energie E als Funktionen von T , N und V aus der freien Energie.
- Berechnen Sie den Druck p als Funktion von T , N und V aus der freien Energie, d.h. verifizieren Sie die Zustandsgleichung idealer Gase.
- Berechnen Sie das chemische Potential μ als Funktion von T , N und V .
- Verifizieren Sie die Gibbs-Duhem Gleichung $0 = E - TS - \mu N + pV$.

3. DNS-Denaturierung

Ein Modell für die Auftrennung ("Schmelzen") eines DNS-Doppelstranges in seine beiden Einzelstränge ist das sogenannte "Zipper"-Modell. Es wird angenommen, dass sich der Doppelstrang nur von einer Seite wie ein Reißverschluss öffnen kann. Dieser Reißverschluss habe N Glieder, wobei jedes Glied entweder offen oder geschlossen ist. Ein offener Zustand habe die Energie $\varepsilon > 0$, ein geschlossener Zustand die Energie 0. Pro offenem Glied nimmt der Entartungsgrad um einen Faktor g zu (g zählt die zusätzlichen Konfigurationen, die ein freies Stück Einzelstrang im Vergleich zu einem gebundenen Stück Einzelstrang hat). Nehmen Sie an, dass sich der Reißverschluss nur vom linken Ende her öffnen kann und dass sich ein Glied erst dann öffnen kann, wenn alle Glieder links von ihm bereits geöffnet sind. Das letzte Glied ist immer geschlossen.

- Berechnen Sie die kanonische Zustandssumme des Systems.
- Ermitteln Sie die mittlere Anzahl der offenen Glieder im Grenzfall $\varepsilon/k_B T \ll 1$ für gegebene Temperatur T .
- In realer DNS ist $g \approx 10^4$ und $\varepsilon \approx 10k_B T_R$, wobei $T_R = 298$ K die Raumtemperatur ist. Beachten Sie, dass es eine kritische Temperatur $T_c \approx 390$ K gibt. Diese ist definiert durch $g \exp(-\varepsilon/k_B T_c) = 1$. Was passiert für $T > T_c$?

d) Betrachten Sie nun den thermodynamischen Limes $N \rightarrow \infty$. Was passiert nun für $T > T_c$?

4. Zustandsgleichungen, vollständige Differentiale, Legendre-Trafo

Wir betrachten eine Substanz, die durch zwei Zustandsgleichungen $p = -\alpha E/V$ und $T = 3(E/V)^{2/3}$ charakterisiert ist.

a) Für welche Wahl von α sind die Zustandsgleichungen sinnvoll, weil sie sich aus dem vollständigen Differential einer Entropie $S = S(E, V)$ ergeben?

b) Rekonstruieren Sie für diese Wahl von α die Entropiefunktion $S(E, V)$ aus den Zustandsgleichungen.

c) Berechnen Sie durch Legendre-Transformation die freie Energie $F(T, V)$ aus der Entropiefunktion $S(E, V)$.

5a. Klassischer harmonischer Oszillator

Gegeben sei ein System aus N ununterscheidbaren klassischen eindimensionalen harmonischen Oszillatoren mit der Gesamtenergie

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \left[\frac{p_i^2}{2m} + m\omega^2 \frac{q_i^2}{2} \right]$$

a) Berechnen Sie ohne Näherung die kanonische Einteilchenzustandssumme $Z_k(1)$.

b) Verwenden Sie $Z_k(N) = c_N (Z_k(1))^N = (Z_k(1))^N / N!$, um die freie Energie F zu berechnen und nähern Sie diese mit der Stirling-Formel.

c) Berechnen Sie die Entropie S , die Energie E sowie die Wärmekapazität $C = \partial E / \partial T$.

d) Vergleichen Sie Ihr Ergebnis für S mit dem Ergebnis einer mikrokanonischen Rechnung.

5b. Quantenmechanischer harmonischer Oszillator

Gegeben sei ein System aus N ununterscheidbaren quantenmechanischen harmonischen Oszillatoren, deren nichtentartete Energieniveaus jeweils $E_n = \hbar\omega(n + 1/2)$ seien.

a) Berechnen Sie die Anzahl der Zustände mit vorgegebener Gesamtenergie E , und bestimmen Sie daraus die (mikrokanonische) Entropie.

b) Bestimmen Sie aus der Entropie die Zustandsgleichung für die Temperatur.

c) Berechnen Sie ohne Näherung die kanonische Einteilchenzustandssumme $Z_k(1)$. Diskutieren Sie im Hinblick auf Aufgabe 5a, Teil a).

Kontrollergebnis: $Z_k(1) = \frac{1}{2 \sinh x}$ mit $x \equiv \beta \hbar \omega / 2$

d) Verwenden Sie $Z_k(N) = c_N (Z_k(1))^N = (Z_k(1))^N / N!$, um die freie Energie F zu berechnen und nähern Sie diese mit der Stirling-Formel.

e) Berechnen Sie die (kanonische) Entropie S aus F und vergleichen Sie Ihr Ergebnis mit Teil a).

f) Berechnen Sie die Energie E sowie die Wärmekapazität $C = \partial E / \partial T$. Wie verhält sich C für tiefe Temperaturen $\hbar\omega / k_B T \gg 1$ und hohe Temperaturen $\hbar\omega / k_B T \ll 1$?

6. Ideale Kette unter Kraft im kanonischen Ensemble

Wir betrachten eine ideale Kette unter einer Zugkraft F (in z -Richtung) in einem Wärmebad der Temperatur T . Die Kette besteht aus N Bonds oder Monomeren der Länge b . Ein Ende des Polymers sei im Ursprung befestigt, auf das andere Ende wirke die Kraft $\vec{F} = F \vec{e}_z$.

Wir parametrisieren die Bondvektoren \vec{b}_n der Kette mit Winkeln (θ_n, ϕ_n) in Kugelkoordinaten:

$$\vec{b}_n = b \begin{pmatrix} \sin \theta_n \cos \phi_n \\ \sin \theta_n \sin \phi_n \\ \cos \theta_n \end{pmatrix}$$

Dann ist $\vec{R}_N = b \sum_{n=1}^N \vec{b}_n$ der End-zu-End-Vektor.

a) Zeigen Sie, dass die Dehnungsenergie

$$\mathcal{H}_F = - \sum_{n=1}^N F b \cos \theta_n$$

ist und damit nicht von den ϕ_n abhängt.

b) Berechnen Sie die kanonische Zustandssumme $Z_k(F, N)$ durch Integration der entsprechenden Boltzmann-Gewichte über alle Winkel θ_n und ϕ_n (in Kugelkoordinaten):

$$Z_k(F, N) = \left(\prod_{n=1}^N \int_0^{2\pi} d\phi_n \int_0^\pi d\theta_n \sin \theta_n \right) e^{-\mathcal{H}_F/k_B T}$$

c) Zeigen Sie folgende Formel und berechnen Sie damit die mittlere Ausdehnung in z -Richtung, $z_N = \vec{R}_N \cdot \vec{e}_z$:

$$\langle z_N \rangle = k_B T \frac{\partial \ln Z(F, N)}{\partial F}$$

Tip: Das Ergebnis lässt sich einfach mit der sogenannten **Langevin-Funktion**

$$B(x) \equiv \frac{1}{\tanh x} - \frac{1}{x}$$

aufschreiben.

d) Betrachten Sie die Grenzfälle kleiner und großer Kraft $F \ll k_B T/b$ bzw. $F \gg k_B T/b$. Wie groß ist die charakteristische Kraft $k_B T/b$ für eine Bondlänge $b = 0.15 \text{ nm}$ bei Raumtemperatur?

7. Einzelner Magnet im magnetischen Feld und im Wärmebad

Wir betrachten einen einzelnen Magneten (oder Spin) mit magnetischem Moment \vec{m} in einem magnetischen Feld $\vec{B} = B\vec{e}_z$. Der Betrag $m = |\vec{m}|$ sei fest, der Spin kann sich aber frei drehen

$$\vec{m} = m \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \phi \\ \sin \theta \sin \phi \\ \cos \theta \end{pmatrix}$$

Die Wechselwirkungsenergie mit dem Magnetfeld ist $\mathcal{H} = -\vec{m} \cdot \vec{B}$. Der Spin befinde sich in einem Wärmebad der Temperatur T .

a) Berechnen Sie die kanonische Zustandssumme $Z_k = Z_k(T, B)$, indem Sie über alle möglichen durch θ und ϕ gegebenen Orientierungen (Mikrozustände) des Spins integrieren.

b) Die freie magnetische Enthalpie ist $G = G(T, B) = -k_B T \ln Z_k$. Leiten Sie folgende Beziehung für die mittlere Magnetisierung $\langle m_z \rangle$ in z -Richtung her:

$$\langle m_z \rangle = \frac{\partial G}{\partial B}$$

c) Berechnen Sie die mittlere Magnetisierung $\langle m_z \rangle$ des Spins. Die Langevin-Funktion $B(x)$ aus Aufgabe 6c sollte auch hier hilfreich sein. Warum verschwinden die anderen Komponenten $\langle m_x \rangle = \langle m_y \rangle = 0$?

8. Langmuir Adsorptionsisotherme

Ein ideales Gas befinde sich in Kontakt mit einer Oberfläche, an der Gasmoleküle adsorbieren können. Dies ist ein wichtiges Beispiel für zwei Systeme (1: Ideales Gas, 2: Gasmoleküle auf Oberfläche), die miteinander im Gleichgewicht bezgl. Teilchenaustausch stehen.

a) Zeigen Sie, dass das chemische Potential μ des idealen Gases über

$$\mu = k_B T \left[\ln \left(\frac{p}{T^{5/2}} \right) + A_0 \right]$$

mit der Temperatur T und dem Druck p verknüpft ist. Hierbei ist A_0 eine Konstante. (Siehe auch Aufgabe 2f)

b) Auf der Oberfläche befinden sich M Adsorptionsstellen und auf jedem Platz kann maximal ein Teilchen adsorbieren. Das Teilchen gewinnt bei der Adsorption eine Energie $-\varepsilon$. Bestimmen Sie für dieses System mit dem chemischen Potential μ die großkanonische Zustandssumme $Z_{gk} = Z_{gk}(T, \mu, M)$. Machen Sie sich klar, dass die gesamte großkanonische Zustandssumme in M Einplatzzustandssummen faktorisiert. Ein einzelner Platz kann als Zwei-Zustandssystem (besetzt bzw. nicht besetzt) aufgefasst werden.

c) Im Gleichgewicht besitzen die Oberfläche und das Gas die gleiche Temperatur T und das gleiche chemische Potential μ . Zeigen Sie, dass der Anteil an besetzten Adsorptionsstellen gegeben ist durch

$$\frac{\langle N \rangle}{M} = \frac{p}{p + p_0(T)}$$

Dies ist die sogenannte **Langmuir Adsorptionsisotherme** mit einer charakteristischen Sättigung der Adsorption für großen Gasdruck $p \gg p_0(T)$. Bestimmen Sie den charakteristischen Druck $p_0(T)$.

6 Thermodynamik

Literatur zu diesem Teil: Callen [1], Kardar [2], Nolting [3]

In diesem Kapitel werden wir “noch einmal von vorne beginnen” und den phänomenologischen Zugang zur Thermodynamik diskutieren. Dieser basiert auf den 4 Hauptsätzen der Thermodynamik als Axiomen oder phänomenologischen Tatsachen, die bisher experimentell nicht widerlegt wurden. Im Gegensatz zur statistischen Physik, wo wir diese Hauptsätze *gezeigt* haben basierend auf dem Konzept der Mikro- und Makrozustände und der Ergodenhypothese, gehen wir in der Thermodynamik deduktiv vor und folgern aus den Hauptsätzen, die als gegeben angesehen werden. Ein wichtiges Werkzeug dabei ist die Betrachtung von Kreisprozessen.

Wir werden sehen, dass wir auch auf diese Art einen Entropiebegriff erhalten, für den wir allerdings keine Anschauung gewinnen können wie für den Boltzmannschen Entropiebegriff: In der Thermodynamik kann die *Existenz* einer Zustandsgröße Entropie gezeigt werden und wie sie mit den anderen Zustandsgrößen funktional zusammenhängt, allerdings liefert sie *keine* anschauliche mikroskopische Interpretation der Entropie. Wir werden auch sehen, dass wir auch mit diesem thermodynamischen Entropiebegriff völlig äquivalente Relationen zwischen allen thermodynamischen Größen erhalten werden. Insbesondere erhalten wir auch wieder alle thermodynamischen Potentiale und ihre Differentiale in der bereits bekannten Form.

Alle Resultate ab Kapitel 6.8 könnten dann prinzipiell sowohl ausgehend von der statistischen Physik als auch von der Thermodynamik (so wie es hier präsentiert wird) gewonnen werden.

In der Thermodynamik bedarf es keinerlei Kenntnissen oder Vorstellung über die mikroskopische Struktur eines Systems, sie kann aber auch keine Erkenntnisse liefern ausgehend von einer mikroskopischen Theorie. Damit ist die Thermodynamik im Gegensatz zur statistischen Physik auch unabhängig von einem atomistischen Weltbild. Daher war die Thermodynamik als allgemeine Lehre über Energieumwandlungen in makroskopischen Systemen auch historisch bereits weit vor der statistischen Physik etabliert.

Die Thermodynamik muss dabei von gemessenen oder anderweitig bekannten Zustandsgleichungen ausgehen, die systemspezifisch sind. In der Thermodynamik können wir diese systemspezifischen Zustandsgleichungen *nicht* herleiten aus einem mikroskopischen Bild, wie wir dies in der statistischen Physik ausgehend von einer Hamiltonfunktion \mathcal{H} oder einem Hamiltonoperator $\hat{\mathcal{H}}$ durch Berechnung von Zustandssummen erreichen konnten und für das ideale Gas auch bereits durchgeführt haben.

Die Thermodynamik ist die historisch ältere Theorie und ist zu Beginn des 19. Jahrhunderts von Wissenschaftlern wie Joule, Carnot, Clausius und Kelvin formuliert worden. Die statistische Physik ist die modernere Theorie und wurde erst in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts ausgehend von den Arbeiten von Boltzmann und Gibbs entwickelt.

6.1 Gleichgewicht, Zustandsgrößen

Wir definieren thermodynamisches Gleichgewicht und Zustandsgrößen.

Wir beginnen mit einer Definition des **thermodynamischen Gleichgewichts**:

| | |
|---|---------|
| Ein System ist im Gleichgewicht, wenn 1) Zustandsgrößen sich nicht mehr ändern und 2) keine makroskopischen Ströme fließen. | (6.1.1) |
|---|---------|

Während Teil 1 der Definition offensichtlich ist, wird Teil 2 oft vergessen. Ein stationärer Zustand, in dem sich die Zustandsvariablen nicht mehr ändern, kann trotzdem noch Kreisströme aufweisen, wenn das System offen z.B. gegenüber Energieaustausch ist. Ein Beispiel sind die hydrodynamischen Strömungen (Konvektionszellen) in einem Topf kochenden Wassers auf der Herdplatte: Die Temperatur ist stationär, aber nicht räumlich konstant. Da es unten heißer als oben ist, strömt Wasser in sogenannten Konvektionszellen. Obwohl die Temperaturverteilung sich nicht mehr ändert, liegt mit Sicherheit keine Gleichgewichtssituation vor, da permanent von unten geheizt wird, also Energie in das System fließt. Dies führt zu den Materieströmen.

Wenn ein makroskopisches System im Gleichgewicht ist, lässt es sich durch eine Reihe von **Zustandsgrößen** beschreiben wie Volumen V , Teilchenzahl N oder Druck p . Eine Zustandsgröße ist in einem Gleichgewichtszustand eindeutig festgelegt, unabhängig davon, wie dieser Gleichgewichtszustand erreicht wird. Dabei unterscheiden wir wieder zwischen **extensiven** Größen wie N und V , die proportional zur Systemgröße sind und **intensiven** Größen wie dem Druck p , die von der Systemgröße unabhängig sind. Neben mechanischen Zustandsgrößen wird es in der Thermodynamik die Temperatur T , die Gesamtenergie E und die Entropie S als Zustandsgrößen geben. Um die Temperatur T zu definieren, benötigen wir den 0. Hauptsatz, die Zustandsgröße Energie folgt aus dem 1. Hauptsatz und die Zustandsgröße Entropie aus dem 2. Hauptsatz.

Vergleich zur statistischen Physik:

In der statistischen Physik beruhte die Definition des Gleichgewichts auf dem Konzept der Mikro- und Makrozustände, siehe (3.4.4). Wenn das System den Makrozustand mit dem größten Phasenraumvolumen erreicht hat, sollten die makroskopischen Zustandsgrößen (die den Makrozustand definieren) sich nicht mehr ändern. Da wir dort zunächst von abgeschlossenen Systemen ausgegangen sind, sollten auch keine makroskopischen Ströme auftreten im Gleichgewicht.

6.2 0. Hauptsatz

Der 0. Hauptsatz erlaubt eine Definition der Zustandsgröße Temperatur.

Der **0. Hauptsatz der Thermodynamik** ermöglicht die Festlegung einer Temperatur, indem er eine Aussage über die "Transitivität" des thermodynamischen Gleichgewichts macht:

| | |
|--|---------|
| Wenn System A im thermodyn. Gleichgewicht mit System B ist und System B im thermodyn. Gleichgewicht mit System C ist, dann ist auch A im thermodyn. Gleichgewicht mit C. | (6.2.1) |
|--|---------|

Dieser Hauptsatz erlaubt die Definition einer **Temperatur** durch Vergleich mit einem Referenzsystem. Wählt man ein ideales Gas als Referenz erhält man ein **Gasthermometer**, wo die Temperaturmessung nach der thermischen Zustandsgleichung $pV = Nk_B T$ entweder über eine Volumenmessung (bei einem Normaldruck) oder eine Druckmessung (bei einem Normalvolumen) erfolgt. Bei Druckmessung können wir dann nach dem 0. Hauptsatz feststellen: Alle Systeme im Gleichgewicht mit dem idealen Referenzgas mit gleichem Druck p sind miteinander im Gleichgewicht und haben die gleiche Temperatur $T \propto p$.

Aus dem 0. Hauptsatz folgt auch die Existenz einer **Zustandsgleichung** zwischen **Zustandsgrößen** im Gleichgewicht. Wenn A_1, A_2, \dots die Zustandsgrößen für System A und B_1, B_2, \dots die Zustandsgrößen für System B sind, stellt Gleichgewicht mit einem festen Referenzsystem eine zusätzliche Bedingung an diese Variablen und es gibt Funktionen f_A bzw. f_B , so dass

$$T = f_A(A_1, A_2, \dots) = f_B(B_1, B_2, \dots)$$

im Gleichgewicht. Das heißt, für jedes der Systeme folgt eine **Zustandsgleichung** der Form $T = f_A(A_1, A_2, \dots)$, die für alle A_1, A_2, \dots im Gleichgewicht erfüllt sein muss. Aus Gleichgewicht gegenüber Volumen- und Teilchenaustausch folgt analog die Existenz weiterer Zustandsgleichungen.

Die Existenz von Zustandsgleichungen lässt sich zwar aus thermodynamischer Sicht folgern, sie lassen sich aber im Rahmen der Thermodynamik **nicht** berechnen aus mikroskopischen Überlegungen. Dies geht nur mit Hilfe der statistischen Physik, wie wir es schon am Beispiel des idealen Gases dort demonstriert hatten.

Vergleich zur statistischen Physik:

In der statistischen Physik sind wir von den Zustandsgrößen Entropie S und Energie E ausgegangen. Die Existenz einer Zustandsgröße Temperatur folgte aus $1/T \equiv \partial S / \partial E$, siehe (5.2.2). Die Temperatur charakterisierte das Gleichgewicht zwischen zwei Systemen bezgl. Energieaustausch. Diese Temperatur erfüllt dann auch den 0. Hauptsatz.

In der statistischen Physik können wir Zustandsgleichungen wie die des idealen Gases tatsächlich aus dem mikroskopischen Hamiltonian des Systems berechnen. In der Thermodynamik folgt lediglich die Existenz solcher Beziehungen. Die Thermodynamik wird eine Theorie für Zustandsänderungen bei **gegebenen** systemspezifischen Zustandsgleichungen liefern, erlaubt aber nicht die Zustandsgleichungen herzuleiten.

6.3 1. Hauptsatz: Arbeit, Energie, Wärme

Systemspezifisch gibt es verschiedene Formen von Arbeit. Der 1. Hauptsatz macht eine Aussage zur verallgemeinerten Energieerhaltung und erlaubt die Definition der inneren Energie E als Zustandsgröße und der Wärme. Als Beispiel betrachten wir die adiabatische freie Expansion und isotherme Expansion eines idealen Gases.

6.3.1 Arbeit

In der Thermodynamik ist der systemspezifische Teil der Theorie die Arbeit. Verschiedene physikalische Systeme (Gummi, Grenzflächen, Gas) werden durch verschiedene Formen von Arbeit charakterisiert. Für die verschiedenen Arten von Arbeit kann man jeweils ein i.Allg. unvollständiges Differential δW angeben. Wir wählen das Vorzeichen von δW dabei positiv, wenn Arbeit *am System* verrichtet wird.

Beispiele mechanischer Arbeit sind:

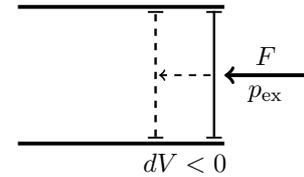
1) Die Arbeit einer **externen Druckkraft** p_{ex} am System bei Volumenverkleinerung

$$\boxed{\delta W = -p_{ex} dV} \quad (6.3.1)$$

Dabei ist p_{ex} die Normalkraft pro Fläche, die in Richtung des Systeminneren zeigt; wenn $p_{ex} > 0$ und $dV < 0$ wird Arbeit am System verrichtet. Bei einer Volumenänderung im *Gleichgewicht* ist

$p_{ex} = p$, wobei p der Gleichgewichtsdruck des Systems (von innen auf die Wände) ist. Bei einer *freien Expansion* ist dagegen $p_{ex} = 0$, da keine Kraft von außen ausgeübt wird.

In die Abhängigkeit des Druckes p_{ex} von den anderen Zustandsvariablen wie V oder T (z.B. $p = Nk_B T/V$, wenn wir ein ideales Gas im Gleichgewicht komprimieren) geht dann die Information über die spezifischen Materialeigenschaften der komprimierten Substanz ein. Diese Information muss im Rahmen der Thermodynamik gegeben sein. Sie könnte nur mit Hilfe der statistischen Physik aus einem mikroskopischen Hamiltonian hergeleitet werden.



2) Die Arbeit

$$\delta W = \sigma dA \quad (6.3.2)$$

die bei der Vergrößerung einer Grenzfläche um dA verrichtet wird. Dies kann z.B. die Grenzfläche zwischen zwei Phasen (z.B. einer Öl- und einer wässrigen Phase) oder ein flüssiger (evtl. mit Surfactant wie Seife stabilisierter) dünner Film sein. Dabei wirkt eine **Oberflächenspannung** $\sigma > 0$ einer Flächenvergrößerung entgegen.

Die Oberflächenspannung und ihre Abhängigkeit von den anderen Zustandsvariablen wie A oder T enthält dann die materialspezifische Information über die Grenzfläche, die im Rahmen der Thermodynamik gegeben sein muss.

3) Die Arbeit

$$\delta W = \tau dL \quad (6.3.3)$$

die bei der Dehnung eines Stabes oder Polymers mit einer **Spannung oder Kraft** τ verrichtet wird, um eine Längenänderung dL zu bewirken.

Auch hier enthält τ und seine Abhängigkeit von anderen Zustandsvariablen die materialspezifische Information über das Stabmaterial oder die Polymereigenschaften, die gegeben sein muss und in der Thermodynamik nicht hergeleitet werden kann.

Ein **nicht-mechanisches Beispiel** ist

4) Die magnetische Arbeit

$$\delta W = \vec{B} \cdot d\vec{M} \quad (6.3.4)$$

die an einem magnetischen System verrichtet wird, wenn die **Magnetisierung** \vec{M} in einem äußeren **Magnetfeld** $\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$ geändert wird. Das Vorzeichen scheint zunächst dem bekannten Ausdruck für die potentielle Energie $V = -\vec{m} \cdot \vec{B}$ eines magnetischen Dipols \vec{m} in einem äußeren Feld \vec{B} zu widersprechen. Dies liegt daran, dass dieser Ausdruck die potentielle Energie eines *festen Dipols* \vec{m} in einem räumlich veränderlichen Magnetfeld $\vec{B}(\vec{r})$ angibt. Wenn der Dipol seine Position ändert, ändert sich also das Magnetfeld $\vec{B}(\vec{r})$, während \vec{m} konstant bleibt. In (6.3.4) betrachten wir aber die umgekehrte Situation, dass sich das Moment \vec{m} ändert bei *festem magnetischen Feld* \vec{B} . Eine ausführliche korrekte Herleitung von (6.3.4) unter diesen Bedingungen findet sich in Nolting [3] (Kapitel 1.5).

Die materialspezifische Information geht hier in die Beziehung $\vec{B} = \vec{B}(\vec{M}, T)$ ein, die das magnetische Material kennzeichnet und die im Rahmen der Thermodynamik nicht hergeleitet werden kann. Für einen Paramagneten unterhalb der Curie-Temperatur ist diese Beziehung beispielsweise durch die bekannte magnetische Remanenzkurve gegeben. Wir werden später bei der Diskussion von Phasenübergängen im Rahmen der statistischen Physik noch diskutieren, wie eine solche Beziehung $\vec{B} = \vec{B}(\vec{M})$ berechnet werden kann.

6.3.2 1. Hauptsatz, Energie, Wärme

Der **1. Hauptsatz der Thermodynamik** macht eine Aussage über die verallgemeinerte **Energieerhaltung**, die alle Energieformen mit einbezieht:

| | |
|---|---------|
| Die benötigte Arbeit, um ein thermisch isoliertes System von einem Anfangs- in einen Endzustand zu bringen, ist immer gleich und unabhängig davon, wie die Arbeit verrichtet wird. | (6.3.5) |
|---|---------|

Der 1. Hauptsatz erlaubt insbesondere die Definition der **inneren Energie** E als **Zustandsgröße**: Ausgehend von einem Referenzzustand R mit einer beliebig definierten Energie E_R ist dann $\Delta E_{AR} = \Delta W_{AR}$ die Arbeit, um ein *thermisch isoliertes* System aus Zustand R in einen beliebigen anderen Zustand A zu bringen.

$$\Delta E_{AR} = \Delta W_{AR} \quad (6.3.6)$$

$$E_A \equiv E_R + \Delta W_{AR} \quad (6.3.7)$$

definiert dann die Energie E_A des Zustands A. Diese ist nach dem 1. Hauptsatz dann *unabhängig* von der Prozessführung oder dem Weg im Raum der Zustandsvariablen, also tatsächlich nur vom Referenzzustand R und Endzustand A abhängig.

Wenn das System **nicht thermisch isoliert** ist, gilt (6.3.6) nicht mehr, sondern $\Delta E \neq \Delta W$. Die fehlende Energie in dieser Ungleichung ist die **Wärme** ΔQ , die in das System fließt:

| | |
|----------------------------------|---------|
| $\Delta E = \Delta Q + \Delta W$ | (6.3.8) |
|----------------------------------|---------|

Wenn $\Delta Q > 0$, fließt System Wärme *in* das System. Wir nennen einen Prozess, bei dem $\Delta Q = 0$, also das System **thermisch isoliert** ist und keine Wärme austauschen kann, **adiabatisch**. Wir haben den 1. Hauptsatz in der Formulierung (6.3.5) also genutzt, um die Wärme als "fehlende" Energie bei einer Zustandsänderung durch Arbeit zu definieren.

Für eine Zustandsänderung von einem Zustand A zu einem Zustand B ist die Energieänderung ΔE_{AB} immer **unabhängig vom Weg**. Das heißt auch, dass die Energie E im Gleichgewicht eine eindeutige Funktion der Zustandsvariablen ist. Dagegen ist sowohl ΔQ_{AB} als auch ΔW_{AB} **abhängig vom Weg**. Dies folgt schon aus der Tatsache, dass es nicht-konservative Kräfte gibt, bei denen die mechanische Arbeit vom Weg abhängt, wie bereits in Kapitel 5.3 diskutiert. Eine wichtige Klasse solcher nicht-konservativer Kräfte sind Reibungskräfte.

Eine wichtige Klasse von thermodynamischen Zustandsänderungen sind **Gleichgewichtsprozesse**, die während der gesamten Zustandsänderung nur Gleichgewichtszustände durchlaufen. Gleichgewichtsprozesse sind äquivalent zu "unendlich langsamen" **quasistatischen Zustandsänderungen**, die langsamer verlaufen als *alle* inneren Relaxationsprozesse bei der thermischen Äquilibrierung des Systems, siehe (5.3.2). Eine andere wichtige Eigenschaft von **Gleichgewichtsprozessen** ist, dass sie sich immer in Diagrammen in den Zustandsvariablen des Systems darstellen lassen, da alle während des Prozesses durchlaufenen Zustände sich als Gleichgewichtszustände eindeutig durch die Zustandsvariablen beschreiben lassen. **Nichtgleichgewichtsprozesse** können aus solchen Diagrammen "herauslaufen", da es zu gleichen Zustandsvariablen verschiedene Nichtgleichgewichtszustände geben kann.

Als **Beispiel** betrachten wir die **Expansion eines idealen Gases**, siehe Abb. 6.1. Wir vergleichen 2 Prozessführungen zwischen den gleichen Anfangs- und Endzuständen A bzw. B:

- 1) Die **freie Expansion**, d.h. eine Trennwand wird entfernt und das Gas expandiert *ohne* Gegendruck ($p_{ex} = 0$), und zwar in einem isolierten System, also **adiabatisch**.

Dann ist $\Delta Q_{AB} = 0$, da keine Wärme in das System fließen kann. Wegen $p_{ex} = 0$ verrichtet das Gas auch keine Arbeit: $\Delta W_{AB} = - \int_{V_A}^{V_B} p_{ex} dV = 0$. Also gilt nach 1. Hauptsatz auch

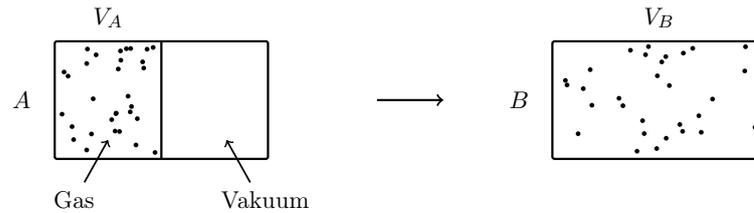


Abbildung 6.1: Expansion eines idealen Gases. (Bild: Marco Doemeland)

$\Delta E_{AB} = \Delta Q + \Delta W = 0$ bei diesem Prozess. Nach der kalorischen Zustandsgleichung $E = (3/2)Nk_B T$ des idealen Gases bleibt dann auch dessen Temperatur konstant.

Dieser Prozess ist *irreversibel*: Bei der Umkehrung mit $\Delta V < 0$ müsste man gegen den Gasdruck Arbeit leisten, also wäre $\Delta W > 0$.

- 2) Wir wollen das Gas *reversibel* in den gleichen Endzustand bringen. Dazu nehmen wir eine **quasistatische isotherme Expansion** vor: Wir bewegen einen Kolben langsam, zu jedem Zeitpunkt sei der Gegendruck p_{ex} gleich dem Gasdruck, $p_{ex} = p$, und die Temperatur T wird konstant gehalten durch Kontakt mit einem Wärmebad.

Dann leistet das Gas Arbeit. Wegen der thermischen Zustandsgleichung $p(V) = Nk_B T/V$ gilt $\Delta W_{AB} = -\int_{V_A}^{V_B} p(V)dV = -Nk_B T \ln(V_B/V_A)$. Da der Prozess isotherm abläuft, d.h. bei konstanter Temperatur, gilt wegen der kalorischen Zustandsgleichung $E = (3/2)Nk_B T = \text{const}$, also $\Delta E_{AB} = 0$ und damit nach 1. Hauptsatz $\Delta Q_{AB} = -\Delta W_{AB} = Nk_B T \ln(V_B/V_A)$.

Das bedeutet, die Wärme $\Delta Q_{AB} = Nk_B T \ln(V_B/V_A) > 0$, die aus dem Wärmebad in das System fließt, wird vollständig in Arbeit umgewandelt, die das System leistet. Dieser Prozess ist tatsächlich *reversibel*: Bei der entsprechenden quasistatischen isothermen Kompression wird die betragsmäßig gleiche Arbeit $\Delta W_{AB} = Nk_B T \ln(V_B/V_A) > 0$ am System geleistet und vollständig als Wärme an das Bad abgegeben.

Anfangs- und Endzustand sind gleich bei beiden Prozessen, demnach gilt auch für beide Prozesse $\Delta E_{AB} = 0$. Allerdings sind ΔW_{AB} und ΔQ_{AB} von der Prozessführung, also vom Weg im Raum der Zustandsvariablen, abhängig.

Wir können den 1. Hauptsatz (6.3.8) auch differentiell schreiben in der bekannten Form (5.3.8),

$$\boxed{dE = \delta Q + \delta W} \quad (6.3.9)$$

wobei dE das **vollständige Differential** der **Zustandsfunktion Energie** ist, während Arbeit und Wärme keine Zustandsfunktionen sind und daher δW und δQ nur **unvollständige Differentiale** sind.

Der 1. Hauptsatz stellt eine verallgemeinerte Form der **Energieerhaltung** dar, die ein sogenanntes **Perpetuum mobile 1. Art** ausschließt: Dies ist eine Maschine, die *mehr* Arbeit verrichtet als Arbeit und Wärme in sie hineingesteckt wird: $\Delta W_{aus} > \Delta W_{in} + \Delta Q_{in} - \Delta Q_{aus}$, siehe Abb. 6.2. **Maschinen** sind in der Thermodynamik **Kreisprozesse**, die wieder an einen Ausgangszustand zurückkehren und von dort erneut starten können. Nach einem Zyklus gilt dann $\Delta E = 0$ für die Zustandsgröße Energie. Nach dem 1. Hauptsatz gilt also

$$0 = \Delta E = \Delta Q_{in} - \Delta Q_{aus} + \Delta W_{in} - \Delta W_{aus}$$

Dies schließt aber gerade ein Perpetuum mobile 1. Art aus, wo die rechte Seite > 0 sein müsste.

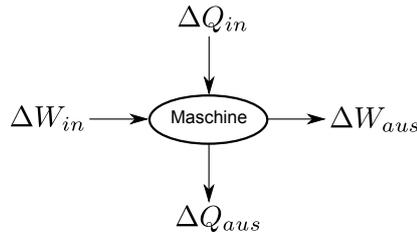


Abbildung 6.2: Schematische Darstellung einer thermodynamischen Maschine bzw. eines Kreisprozesses.

Vergleich zur statistischen Physik:

In der statistischen Physik sind wir immer von einem mikroskopischem Hamiltonian \mathcal{H} ausgegangen (klassisch und quantenmechanisch). Da dieser erhalten war, definierte er im mikrokanonischen Ensemble unmittelbar die Zustandsgröße Energie. Der 1. Hauptsatz machte dann in der differentiellen Form (5.3.8) nur eine Aussage über die Interpretation des vollständigen Differentials dieser Zustandsfunktion.

6.4 2. Hauptsatz

Nach dem 2. Hauptsatz nach Kelvin ist ein Perpetuum mobile 2. Art verboten. In der äquivalenten Formulierung nach Clausius fließt Wärme immer von heiß nach kalt.

Nach dem 1. Hauptsatz ist das Perpetuum mobile 1. Art verboten, das Energie “aus dem Nichts” erzeugt. Der 2. Hauptsatz wird auch ein Perpetuum mobile 2. Art verbieten, was eine Maschine ist, die Wärme vollständig in Arbeit *umwandelt*.

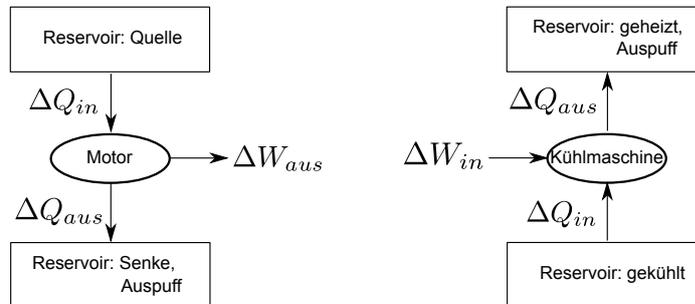


Abbildung 6.3: Motoren/Arbeitsmaschinen und Kühlmaschinen/Wärmepumpen.

Zunächst benötigen wir als Hilfsmittel zwei Arten von Kreisprozessen oder Maschinen, deren Existenz wir voraussetzen wollen, siehe Abb. 6.3:

- **Motoren** oder **Arbeitsmaschinen**, die Wärme ΔQ_{in} aus einem warmen Quell-Reservoir aufnehmen, um nutzbare Arbeit ΔW_{aus} zu produzieren, wobei sie eine Abwärme ΔQ_{aus} produzieren und an ein kühleres Senken-Reservoir abgeben. Nach dem 1. Hauptsatz gilt $0 = \Delta E = \Delta Q_{in} - \Delta Q_{aus} - \Delta W_{aus}$.

- **Kühlmaschinen** oder **Wärmepumpen**, die Arbeit ΔW_{in} aufnehmen, um Wärme ΔQ_{in} einem gekühlten Reservoir zu entziehen und Wärme ΔQ_{aus} an ein geheiztes Reservoir abzugeben. Bei der Kühlmaschine steht die Kühlung des einen Reservoirs im Vordergrund, bei der Wärmepumpe die Heizung des anderen Reservoirs. Nach dem 1. Hauptsatz gilt $0 = \Delta E = \Delta Q_{in} - \Delta Q_{aus} + \Delta W_{in}$.

Wir werden im nächsten Kapitel auch Beispiele solcher Maschinen diskutieren, wollen ihre Existenz hier aber einfach voraussetzen (beide Maschinen lassen sich z.B. durch einen Carnot-Prozess mit jeweils verschiedenem Umlaufsinn realisieren). Ein Perpetuum mobile 2. Art ist damit eine perfekte Arbeitmaschine mit $\Delta Q_{aus} = 0$.

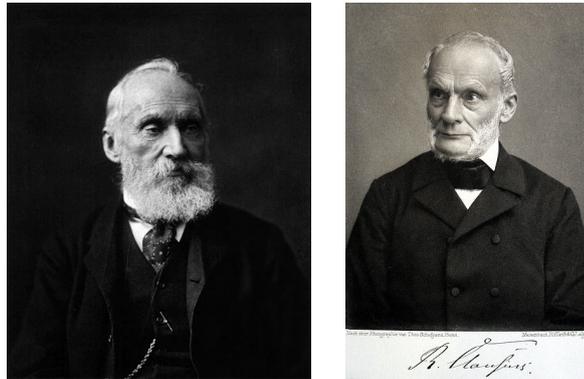


Abbildung 6.4: Links: Lord Kelvin (oder vorher William Thomson) (1824-1907), britischer Physiker. Rechts: Rudolf Clausius (1822-1888), deutscher Physiker. (Quelle: Wikipedia).

Es gibt 2 wichtige Formulierungen des **2. Hauptsatz der Thermodynamik**. Die Formulierung nach Lord **Kelvin** ist im Wesentlichen das **Verbot eines Perpetuum mobiles 2. Art**:

Kein Prozess ist möglich, dessen einziges Ergebnis die Aufnahme von Wärme aus einem Reservoir und deren vollständige Umwandlung in Arbeit ist (Kelvin). (6.4.1)

Die Formulierung “einziges Ergebnis” bezieht sich auf **Kreisprozesse**, die zum Ausgangszustand zurückkehren. Die quasistatische isotherme Expansion aus dem letzten Abschnitt 6.3.2 war gerade ein Beispiel für einen Nicht-Kreisprozess, wo Wärme vollständig in Arbeit gewandelt wurde.

Eine äquivalente Formulierung des 2. Hauptsatzes geht auf Rudolf **Clausius** zurück:

Kein Prozess ist möglich, dessen einziges Ergebnis der Transport von Wärme von einem Körper gegebener Temperatur zu einem Körper höherer Temperatur ist (Clausius). (6.4.2)

Vereinfacht besagt der 2. Hauptsatz in dieser Form, dass Wärme spontan nur von warm nach kalt fließt.

Wir wollen zunächst die nicht sofort offensichtliche Äquivalenz beider Versionen durch indirekten Beweis zeigen: Wir zeigen, dass 1) ein nach Kelvin verbotener Prozess zu einem nach Clausius verbotenen Prozess führt und umgekehrt 2) ein nach Clausius verbotener Prozess auch zu einem nach Kelvin verbotenen Prozess, siehe Abb. 6.5.

1) Ein nach Kelvin verbotener Kreisprozess wandelt Wärme ΔQ aus einem warmen Reservoir vollständig in Arbeit $\Delta W = \Delta Q$. Diese Arbeit können wir dann mittels einer Kühlmaschine nutzen, um eine Wärme Q_{in} aus einem kälteren Reservoir zu entziehen und eine Wärme $\Delta Q_{aus} =$

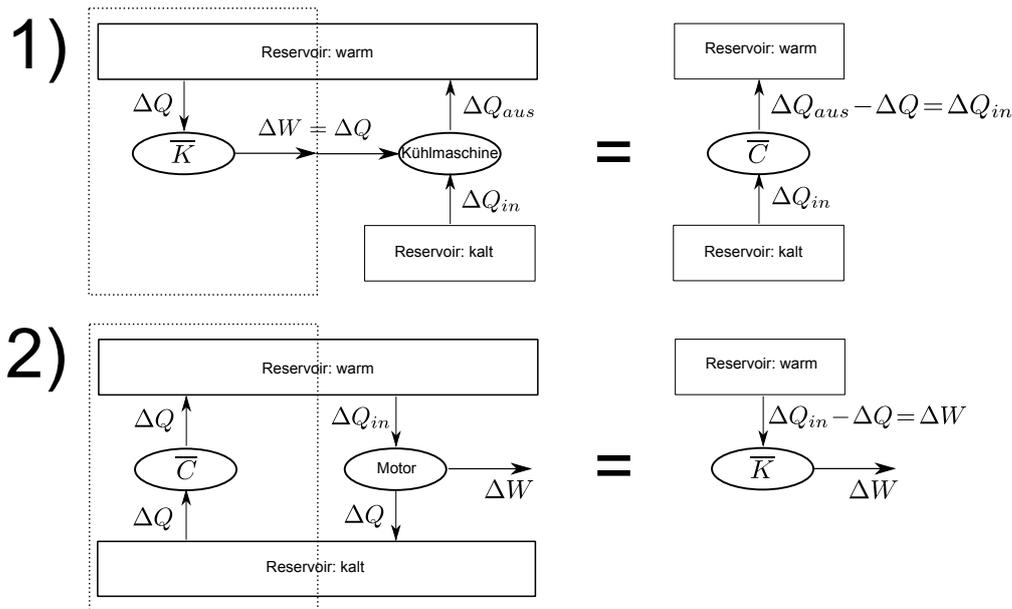


Abbildung 6.5: Zum Beweis der Äquivalenz der Formulierungen (6.4.1) und (6.4.2) des 2. Hauptsatzes: 1) Ein nach Kelvin verbotener Prozess (Box) gekoppelt mit einer Kühlmaschine ergibt einen nach Clausius verbotenen Prozess. 2) Ein nach Clausius verbotener Prozess (Box) gekoppelt mit einem Motor ergibt einen nach Kelvin verbotenen Prozess.

$\Delta Q_{in} + \Delta W$ (nach 1. Hauptsatz angewandt auf die Kühlmaschine) an das warme Reservoir wieder abzugeben. In der Summe haben wir einen Prozess, der Wärme ΔQ_{in} aus dem kalten Reservoir aufnimmt und der netto auch wieder Wärme $\Delta Q_{aus} - \Delta Q = \Delta Q_{in}$ an das wärmere Reservoir abgibt. So ein Prozess ist gerade ein nach Clausius verbotener.

2) Ein nach Clausius verbotener Prozess transportiert Wärme ΔQ von einem kalten Reservoir zu einem wärmeren Reservoir. Nun können wir die *gleichen* Reservoirs nutzen, um einen Motor anzutreiben, der genau eine Abwärme ΔQ wieder an das kältere Reservoir abgegeben soll, das damit in der Summe unverändert bleibt. Der Motor verrichtet eine Arbeit ΔW und nimmt dafür Wärme $\Delta Q_{in} = \Delta Q + \Delta W$ (nach 1. Hauptsatz angewandt auf den Motor) aus dem wärmeren Reservoir auf. In der Summe bleibt das kalte Reservoir unverändert, es wird netto eine Wärme $\Delta Q_{in} - \Delta Q = \Delta W$ aus dem warmen Reservoir aufgenommen und vollständig in Arbeit ΔW gewandelt. Solch ein Prozess ist aber gerade nach Kelvin verboten.

Es ist nach Kelvin also kein Perpetuum mobile 2. Art möglich. Es bleibt die für die weitere Argumentation wichtige Frage, was die "optimale Maschine" ist, die nach dem 2. Hauptsatz noch erlaubt ist. Die Antwort ist der **Carnot-Kreisprozess**, wie wir sehen werden.

Vergleich zur statistischen Physik:

In der statistischen Physik sind wir von der Zustandsgröße Entropie ausgegangen und hatten auf den ersten Blick völlig andere Formen (3.6.7) und (5.3.9) des 2. Hauptsatzes formuliert, die im Wesentlichen besagen, dass die Entropie spontan nur zunehmen kann. Wir müssen in der Thermodynamik erst einmal die Existenz einer Zustandsgröße Entropie zeigen und werden dann sehen, dass diese auch immer zunehmen muss nach Kelvin oder Clausius. Dazu werden wir im Verlauf der nächsten Kapitel einsehen, dass der Carnot-Prozess unter den Restriktionen des 2. Hauptsatzes optimal ist, was dann auf eine Zustandsgröße Entropie führen wird.

6.5 Thermodynamische Prozesse

Wir klassifizieren thermodynamische Prozesse und diskutieren den Zusammenhang zwischen Reversibilität und Gleichgewicht. Der Carnot-Prozess ist ein reversibler quasistatischer Kreisprozess bestehend aus Isothermen und Adiabaten. Wir definieren den Wirkungsgrad und berechnen ihn für einen Carnot-Prozess mit idealem Gas. Der Carnot-Wirkungsgrad ist maximal und ein universeller Wirkungsgrad reversibler Maschinen, die zwischen zwei festen Temperaturen arbeiten. Dies erlaubt die Definition der Kelvin-Temperaturskala.

6.5.1 Klassifikationen

Die Beschreibung thermodynamischer **Prozesse zwischen zwei Gleichgewichtszuständen** ist das zentrale Thema der Thermodynamik. Dazu müssen die systemspezifischen Ausdrücke für die Arbeit allerdings bekannt sein aus Experimenten oder mikroskopischen Überlegungen der statistischen Physik. In der Thermodynamik gibt es entsprechend eine ganze Reihe von Klassifikationen thermodynamischer Prozesse:

- **reversibel:** Prozess kann umgekehrt ablaufen (an jeder Stelle)
- **irreversibel:** Prozess kann nicht umgekehrt ablaufen
- **quasistatisch:** Prozess durchläuft nur Gleichgewichtszustände (unendlich langsam).
- **adiabatisch:** Prozess ist thermisch isoliert, es fließt keine Wärme, $\Delta Q = 0$.¹
- **isotherm:** $T = \text{const}$ während des Prozesses.
- **isochor:** $V = \text{const}$ während des Prozesses.
- **isobar:** $p = \text{const}$ während des Prozesses.
- **isentrop:** $S = \text{const}$ während des Prozesses.²

Diese Klassifikationen sind nicht unabhängig voneinander. Die wichtige Beziehung zwischen Reversibilität und Gleichgewicht wollen wir nun ausführlicher diskutieren. Die stärkere Aussage ist dabei die Reversibilität; in Bezug auf das Gleichgewicht gilt:

| | |
|--|---------|
| Prozess nicht im Gleichgewicht \Rightarrow irreversibel ($\Delta S > 0$) Prozess reversibel \Rightarrow Prozess quasistatisch | (6.5.1) |
|--|---------|

Ein System fällt nicht spontan aus dem Gleichgewicht. Daher ist ein Relaxationsprozess ins Gleichgewicht am Ende irgendeines Nicht-Gleichgewichtsprozesses immer irreversibel.

Reversibilität ist also eine stärkere Forderung als Gleichgewicht, die Umkehrung von (6.5.1) gilt i.Allg. nicht. Es gibt viele Prozesse, die im Gleichgewicht verlaufen aber irreversibel sind. Ein wichtiges Beispiel ist ein unendlich langsamer quasistatischer Temperatureausgleich. Für alle Formen von **Temperatureausgleich** gilt nämlich:

| | |
|---|---------|
| Wärme fließt zwischen unterschiedlichen Temperaturen $\xRightarrow{\text{Clausius}}$ Prozess irreversibel | (6.5.2) |
|---|---------|

¹Teilweise gibt es Konfusion bei dem Begriff "adiabatisch". Manchmal wird zusätzlich zum fehlenden Wärmeaustausch in die Definition von "adiabatisch" aufgenommen, dass der Prozess *quasistatisch*, also langsam, verlaufen soll (was wir hier nicht tun wollen). Die freie Expansion eines isolierten Gases wäre in diesem strengeren Sinne nicht mehr adiabatisch, weil nicht mehr quasistatisch. Tatsächlich wird Wärmeaustausch mit der Umgebung oft bei *schnellen* Prozessen unterdrückt, die "keine Zeit" zum Wärmeaustausch haben, was dann zur Konfusion führt.

²Die Entropie wird im Rahmen der Thermodynamik erst in Kapitel 6.6 eingeführt.

Wäre der Wärmefluss nämlich reversibel, würde er den 2. Hauptsatz nach Clausius verletzen. Quasistatischer Wärmefluss zwischen gleichen Temperaturen ist dagegen prinzipiell reversibel.

Zusätzliche Bedingungen werden benötigt, um Reversibilität eines quasistatischen Prozesses zu sichern. Eine Möglichkeit ist:

$$\begin{array}{l} \text{Prozess quasistatisch in einem } \mathbf{adiabatisch\ isolierten} \text{ System } (\Delta Q = 0) \\ \Rightarrow \Delta E = \Delta W \text{ und Prozess reversibel, wenn Arbeit reversibel (keine Reibung)} \end{array} \quad (6.5.3)$$

Arbeit ist dann die einzig relevante Energieform und reversible Arbeit bedeutet Reversibilität. Arbeit wird irreversibel verrichtet, wenn **Reibung** oder **Dissipation** auftreten. Dies ist in der Tat der in der Praxis wichtigste Grund für Irreversibilität:

$$\begin{array}{l} \text{Reibung/Dissipation wandeln Arbeit (teilweise) in Wärme} \\ \xRightarrow{\text{Kelvin}} \text{Prozess irreversibel} \end{array} \quad (6.5.4)$$

Der umgekehrte Prozess würde nämlich Wärme in Arbeit wandeln, was den 2. Hauptsatz nach Kelvin verletzt. Bei Reibung wird makroskopische Bewegung, die Arbeit verrichtet, irreversibel in ungeordnete Wärmebewegung mikroskopischer Teilchen umgewandelt.

Man kann (6.5.3) auch so formulieren:

$$\begin{array}{l} \text{Prozess quasistatisch für System } \mathbf{und} \text{ Umgebung (Wärmebad)} \\ \Rightarrow \text{Prozess reversibel, wenn Arbeit reversibel (keine Reibung)} \end{array} \quad (6.5.5)$$

Gleichgewicht zwischen System und Umgebung impliziert gleiche Temperatur und es fließt damit nur quasistatisch Wärme zwischen gleichen Temperaturen.

Besonders für den Carnot-Prozess ist auch folgende mögliche Zusatzbedingung für Reversibilität quasistatischer Prozesse wichtig:

$$\begin{array}{l} \text{Prozess quasistatisch } \mathbf{und} \text{ isotherm (mit Wärmebad auf gleicher Temperatur)} \\ \Rightarrow \text{Prozess reversibel, wenn Arbeit reversibel (keine Reibung)} \end{array} \quad (6.5.6)$$

Auch dann fließt Wärme nur quasistatisch bei gleicher Temperatur, und der Prozess ist reversibel.

Wir sammeln noch einmal einige einfache **Beispiele** zur Illustration:

- Die adiabatische freie Expansion aus Kapitel 6.3.2 ist irreversibel wegen (6.5.1).
- Die quasistatische isotherme Expansion aus dem gleichem Kapitel ist reversibel nach (6.5.6).
- Temperatenausgleich ist irreversibel nach (6.5.2).
- Die Ausdehnung eines idealen Gases durch quasistatische Temperaturerhöhung ist reversibel; wegen (6.5.2) muss aber die Temperatur "unendlich langsam" erhöht werden.
- Jegliche Form von Reibung ist irreversibel nach (6.5.4).

Vergleich zur statistischen Physik:

In der statistischen Physik des Gleichgewichts sind wir immer von einem mikroskopischen Hamiltonian \mathcal{H} und Energieerhaltung ausgegangen. Daher konnten wir dort keine Reibungskräfte diskutieren. Ansonsten gelten alle Aussagen natürlich auch in der statistischen Physik.

6.5.2 Carnot-Kreisprozess

Wir wollen nun zeigen, dass unter den Restriktionen des 2. Hauptsatzes der **Carnot-Kreisprozess** der **optimale Kreisprozess** ist.



Abbildung 6.6: Nicolas Léonard Sadi Carnot (1796-1832), französischer Physiker und Ingenieur, einer der Begründer der Thermodynamik, systematische Theorie der Arbeitsfähigkeit von Wärme (1824). (Quelle: Wikipedia).

Die wichtigste Eigenschaft des Carnot-Prozesses ist, dass er **reversibel** ist. Dadurch ist das “Design-Prinzip” des Carnot-Prozesses vorgegeben:

- Der Prozess muss quasistatisch sein nach (6.5.1).
- Wärmefluss zwischen verschiedenen Temperaturen muss vermieden werden (dies würde den Prozess nach (6.5.2) irreversibel machen).
- Wärme soll nur bei festen Temperaturen T_2 (Temperatur des warmen Quell-Reservoirs) und $T_1 (< T_2)$ (Temperatur des kühleren Senken-Reservoirs) fließen.

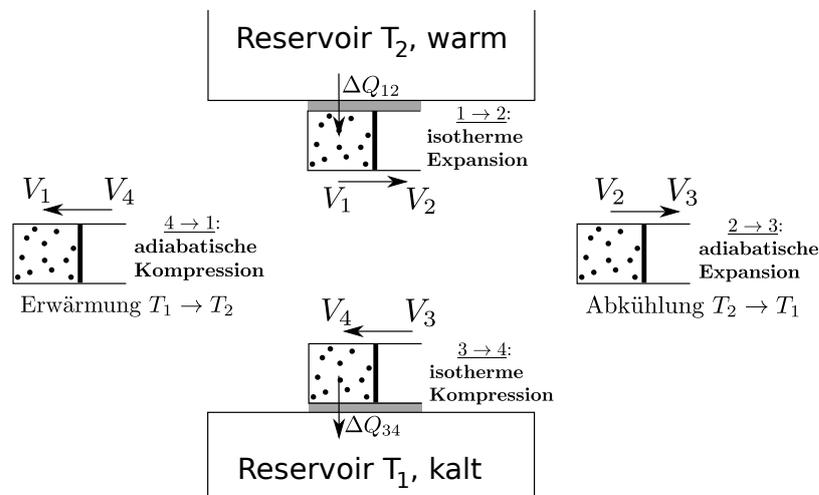


Abbildung 6.7: Der Carnot-Kreisprozess.

Dies führt auf die Definition des **reversiblen Carnot-Kreisprozess**, der sich aus 4 Teilprozessen zusammensetzt:

- **2 quasistatischen Isothermen** (Wärmefluss zwischen Carnot-Maschine und Wärmebädern bei gleicher Temperatur): Wärme wird aus Wärmebad zugeführt bei $T = \text{const} = T_2$ und abgeführt in ein anderes Wärmebad bei $T = \text{const} = T_1 < T_2$. Diese Teilprozesse sind **reversibel** nach (6.5.6).

- **2 quasistatischen Adiabaten** (kein Wärmefluss, $\Delta Q = 0$). Diese Teilprozesse sind **reversibel** nach (6.5.3).

Als Arbeitssubstanz werden wir das ideale Gas verwenden, der Carnot-Prozess kann aber genauso mit anderen Substanzen realisiert werden. Da wir auf allen 4 Teilprozessen **quasistatisch** arbeiten wollen, muss $p_{ex} = p(V) = Nk_B T/V$ gelten, so dass der externe Druck immer gleich dem Gleichgewichtsgasdruck nach thermischer Zustandsgleichung ist.

Wir berechnen ΔQ und ΔW für jeden Teilschritt, siehe Abb. 6.7.

- 1 → 2: Quasistatische isotherme Expansion** bei T_2 . Also $\Delta E_{12} = \frac{3}{2} Nk_B \Delta T = 0$ nach kalorischer Zustandsgleichung und damit $\Delta Q_{12} = -\Delta W_{12} = \int_{V_1}^{V_2} dV p(V) = Nk_B T_2 \ln(V_2/V_1) > 0$ mit thermischer Zustandsgleichung. D.h. Wärme fließt aus dem Bad in das System, und das ideale Gas verrichtet Arbeit.
- 2 → 3: Quasistatische adiabatische Expansion** mit Abkühlung von T_2 auf T_1 . Dann gilt $\Delta Q_{23} = 0$ und damit $\Delta W_{23} = \Delta E_{23} = \frac{3}{2} Nk_B (T_1 - T_2) < 0$ nach kalorischer Zustandsgleichung. D.h. das ideale Gas verrichtet Arbeit.

Außerdem gilt auf einer quasistatischen Adiabaten nach thermischer Zustandsgleichung

$$-Nk_B T \frac{dV}{V} = -pdV = dW = dE = \frac{3}{2} Nk_B dT \Rightarrow \frac{dV}{V} = -\frac{3}{2} \frac{dT}{T}$$

Integration ergibt die **Adiabatengleichung des idealen Gases**

$$V(T) = \text{const } T^{-3/2} \quad (6.5.7)$$

Also gilt $V_3/V_2 = (T_2/T_1)^{3/2}$ bei der adiabatischen Expansion.

- 3 → 4: Quasistatische isotherme Kompression** bei T_1 . Analog zu oben gilt $\Delta Q_{34} = -\Delta W_{34} = -Nk_B T_1 \ln(V_3/V_4) < 0$. D.h. Wärme fließt aus dem System in das Bad, und es wird Arbeit verrichtet am idealen Gas.
- 4 → 1: Quasistatische adiabatische Kompression** mit Erwärmung von T_1 auf T_2 . Analog zu oben gilt $\Delta Q_{41} = 0$ und $\Delta W_{41} = \Delta E_{41} = \frac{3}{2} Nk_B (T_2 - T_1) > 0$. D.h. es wird Arbeit verrichtet am idealen Gas.

Außerdem gilt nach der Adiabatengleichung $V_1/V_4 = (T_1/T_2)^{3/2}$.

Bei gegebenen Arbeitstemperaturen T_1 und $T_2 > T_1$ und bei gegebenem Anfangsvolumen V_1 und gegebenem Volumen V_2 nach erster isothermer Expansion schließt der Carnot-Zyklus, wenn

$$V_3 = V_2 \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{3/2} \quad \text{und} \quad V_4 = V_1 \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{3/2} \quad (6.5.8)$$

gewählt wird.

6.5.3 Kreisprozesse und Wirkungsgrade

Der Carnot-Kreisprozess ist ein Gleichgewichtsprozess. Alle Gleichgewichtsprozesse können als Funktion von Zustandsvariablen in Diagrammen eindeutig dargestellt werden. Für Kreisprozesse werden aus praktischen Gründen, die wir noch einsehen werden, **p-V-Diagramme** oder **T-S-Diagramme** bevorzugt. Kreisprozesse im Gleichgewicht verlaufen dann entlang einer *geschlossenen* Kurve in solchen Diagrammen. Man beachte, dass Nicht-Gleichgewichtsprozesse aus der Diagramm-Ebene "herauslaufen" können, da es zu gleichen Zustandsvariablen verschiedene Nichtgleichgewichtszustände geben kann.

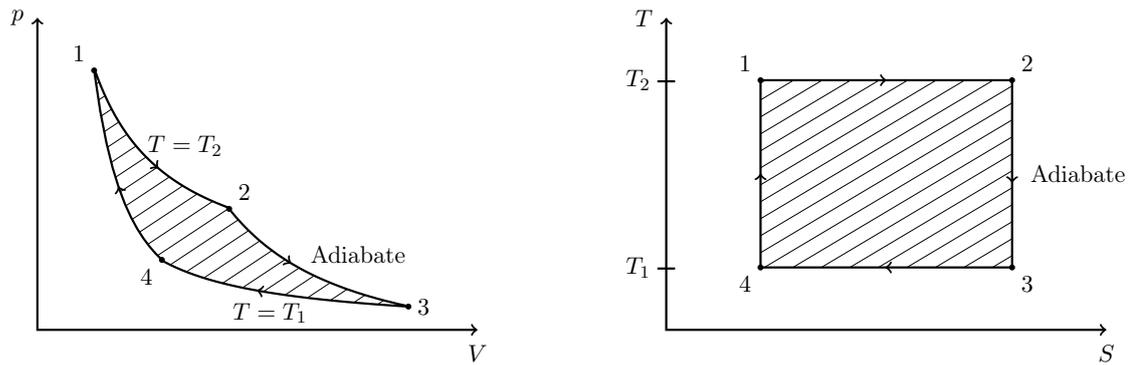


Abbildung 6.8: Der Carnot-Kreisprozess im p - V -Diagramm (links) und im T - S -Diagramm (rechts).
(Bild: Marco Doemeland)

Beim Carnot-Prozess mit einem idealen Gas gilt im p - V -Diagramm nach der thermischen Zustandsgleichung

$$p(V) \propto \frac{T}{V} \quad \text{auf Isothermen}$$

$$p(V) \propto \frac{T}{V} \stackrel{(6.5.7)}{\propto} V^{-5/3} \quad \text{auf Adiabaten}$$

Dies ergibt das Bild 6.8 links.

Die von einem beliebigen Gleichgewichts-Kreisprozess eingeschlossene Fläche im p - V -Diagramm hat eine wichtige Bedeutung. Mit $\delta W = -pdV$ gilt:

$$A_{pV} = \oint pdV = - \oint \delta W = -\Delta W$$

= vom Kreisprozess geleistete Arbeit

$$\Delta E^{\text{Kreisprozess}} = 0 = \Delta Q + \Delta W$$

$$A_{pV} = \Delta Q = \text{vom Kreisprozess aufgenommene Wärme}$$

Wir nehmen auch schon einmal vorweg (die Entropie wird im Rahmen der Thermodynamik erst in Kapitel 6.6 eingeführt), dass die eingeschlossene Fläche im T - S -Diagramm mit $\delta Q = TdS$ für Gleichgewichts-Prozesse ebenso als

$$A_{TS} = \oint TdS = \oint \delta Q = \Delta Q$$

= vom Kreisprozess aufgenommene Wärme

deuten lässt, d.h. in beiden Diagrammen wird die gleiche Fläche $A_{pV} = A_{TS}$ eingeschlossen.

Es gibt 2 Arten von Kreisprozessen, siehe Abb. 6.3:

- Bei einem **Rechtsprozess** gilt $\oint pdV > 0$ und damit $\Delta W < 0$ und $\Delta Q > 0$. Der Prozess leistet Arbeit und nimmt dazu Wärme auf. Es handelt sich also um eine **Arbeitsmaschine** oder **Motor**.
- Bei einem **Linksprozess** gilt $\oint pdV < 0$ und damit $\Delta W > 0$ und $\Delta Q < 0$. Der Prozess nimmt Arbeit auf und gibt dafür Wärme ab. Es handelt sich also um eine **Wärmepumpe**. Wenn dazu gleichzeitig Wärme aus einem anderen Reservoir aufgenommen wird, wird dieses gekühlt und es liegt eine **Kühlmaschine** vor.

Wir können für Arbeitsmaschinen oder Motoren und Kühlmaschinen oder Wärmepumpen einen **Wirkungsgrad** definieren, der ihre Effektivität misst.

- **Arbeitsmaschine/Motor:** Mit den Bezeichnungen aus Abb. 6.3 links ist $\Delta Q = \Delta Q_{in} - \Delta Q_{aus} \geq 0$ die netto aufgenommene Wärmeenergie, wobei ΔQ_{in} die zugeführte Wärme ist und ΔQ_{aus} die "Abwärme". Die damit geleistete Arbeit ist $-\Delta W = \Delta W_{aus} = \Delta Q \geq 0$ (nach 1. Hauptsatz mit $0 = \Delta E = \Delta Q + \Delta W$ bei einem Kreisprozess). Da die Abwärme verloren ist, wird der **Wirkungsgrad** η dann definiert als

$$\eta \equiv \frac{\text{geleistete Arbeit } \Delta W_{aus}}{\text{zugeführte Wärme } \Delta Q_{in}} = \frac{-\Delta W}{\Delta Q_{in}} = \frac{\Delta Q_{in} - \Delta Q_{aus}}{\Delta Q_{in}} = 1 - \frac{\Delta Q_{aus}}{\Delta Q_{in}} \quad (6.5.9)$$

Da $\Delta Q_{aus} \leq \Delta Q_{in}$ nach 1. Hauptsatz, gilt $0 \leq \eta \leq 1$.

- **Wärmepumpe:** Mit den Bezeichnungen aus Abb. 6.3 rechts ist $-\Delta Q = \Delta Q_{aus} - \Delta Q_{in} \geq 0$ die netto abgegebene Wärmeenergie, wobei ΔQ_{in} die zugeführte Wärme ist und ΔQ_{aus} die abgegebene Wärme, mit der geheizt werden soll. Die dazu investierte Arbeit ist $\Delta W = \Delta W_{in} = -\Delta Q \geq 0$ (nach 1. Hauptsatz mit $0 = \Delta E = \Delta Q + \Delta W$ bei einem Kreisprozess). Für die **Heizeffektivität** η_H ist dann ΔQ_{aus} maßgeblich:

$$\eta_H \equiv \frac{\text{abgegebene Wärme } \Delta Q_{aus}}{\text{aufgenommene Arbeit } \Delta W_{in}} = \frac{\Delta Q_{aus}}{\Delta Q_{aus} - \Delta Q_{in}} = \left(1 - \frac{\Delta Q_{in}}{\Delta Q_{aus}}\right)^{-1} \quad (6.5.10)$$

Da $\Delta Q_{aus} \geq \Delta Q_{in}$ nach 1. Hauptsatz, gilt $\eta_H \geq 1$.

- **Kühlmaschine:** Für die **Kühleffektivität** η_K ist dagegen die zugeführte Wärme ΔQ_{in} , die zur Kühlung des Reservoirs dient, maßgeblich:

$$\eta_K \equiv \frac{\text{aufgenommene Wärme } \Delta Q_{in}}{\text{aufgenommene Arbeit } \Delta W_{in}} = \frac{\Delta Q_{in}}{\Delta Q_{aus} - \Delta Q_{in}} = \left(\frac{\Delta Q_{aus}}{\Delta Q_{in}} - 1\right)^{-1} \quad (6.5.11)$$

Da $\Delta Q_{aus} \geq \Delta Q_{in}$, gilt $\eta_K \geq 0$.

Mit diesen Definitionen für Kreisprozesse ausgestattet, wollen wir den **Wirkungsgrad des Carnot-Kreisprozesses** mit einem idealen Gas berechnen, der im p - V -Diagramm Abb. 6.8 links ein **Rechtsprozess** ist und damit eine Arbeitsmaschine. Um ΔW_{aus} zu berechnen, muss die *Gesamtarbeit* berechnet werden, die das Gas leistet, also $\Delta W_{aus} = -\Delta W$ mit

$$\begin{aligned} \Delta W &= \Delta W_{12} + \Delta W_{23} + \Delta W_{34} + \Delta W_{41} \\ &= -Nk_B T_2 \ln(V_2/V_1) + \frac{3}{2} Nk_B (T_1 - T_2) + Nk_B T_1 \ln(V_3/V_4) + \frac{3}{2} Nk_B (T_2 - T_1) \\ &\quad \text{mit } \frac{V_2}{V_1} \stackrel{(6.5.8)}{=} \frac{V_3}{V_4} \text{ folgt} \\ &= -Nk_B (T_2 - T_1) \ln(V_2/V_1) < 0 \end{aligned}$$

Um ΔQ_{in} zu berechnen, müssen wir die Prozessschritte identifizieren, wo $\Delta Q_{i,i+1} > 0$, wo also Wärme vom Gas *aufgenommen* wird. Dies ist beim Carnot-Kreisprozesses der Schritt $1 \rightarrow 2$:

$$\begin{aligned} \Delta Q_{in} &= \sum_{\Delta Q_{i,i+1} > 0} \Delta Q_{i,i+1} \\ &= \Delta Q_{12} = Nk_B T_2 \ln(V_2/V_1) > 0 \end{aligned}$$

Um ΔQ_{aus} zu berechnen, müssen wir umgekehrt die Prozessschritte identifizieren, wo $\Delta Q_{i,i+1} < 0$, wo also Wärme vom Gas *abgegeben* wird und deren *Beträge* addieren. Dies ist beim Carnot-Kreisprozesses der Schritt $3 \rightarrow 4$:

$$\begin{aligned}\Delta Q_{aus} &= \sum_{\Delta Q_{i,i+1} < 0} |\Delta Q_{i,i+1}| \\ &= -\Delta Q_{34} = Nk_B T_1 \ln(V_3/V_4) > 0\end{aligned}$$

Damit erhalten wir nach (6.5.9) für den Carnot-Kreisprozess das wichtige Ergebnis

$$\eta_{\text{Carnot}} = \frac{-\Delta W}{\Delta Q_{in}} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad (6.5.12)$$

Wegen $T_1 \leq T_2$ gilt wie für alle Wirkungsgrade $0 \leq \eta_{\text{Carnot}} \leq 1$. Der schlechteste Wirkungsgrad $\eta_{\text{Carnot}} = 0$ wird erreicht für $T_1 = T_2$, da die Temperaturdifferenz der Reservoirs ja der Antrieb des Prozesses ist. Ein Wirkungsgrad $\eta_{\text{Carnot}} = 1$ kann nur bei $T_1 = 0$ erreicht werden. Dieser ist also nach dem 3. Hauptsatz (den wir im Rahmen der Thermodynamik noch diskutieren werden) **nicht** erreichbar.

6.5.4 Optimalität und Universalität des Carnot-Prozesses

Die zentrale allgemeine Feststellung, die aus der Reversibilität des Carnot-Prozesses und dem 2. Hauptsatz folgt und für **alle** Carnot-Prozesse gilt (nicht nur mit idealem Gas betriebene), ist der folgende erste Teil des **Carnot-Theorems** (1824):

Der Carnot-Kreisprozess ist **optimal**:
Kein Kreisprozess, der zwischen Wärmereservoirs mit Temperaturen T_2 und $T_1 < T_2$ operiert, hat einen größeren Wirkungsgrad.

(6.5.13)

Beweis:

Wir nehmen an, es gäbe einen Nicht-Carnot-Kreisprozess NC mit höherem Wirkungsgrad. Da der Carnot-Prozess **reversibel** ist, können wir ihn auch als Carnot-Wärmepumpe in umgekehrter Richtung betreiben. Diese Carnot-Wärmepumpe CP koppeln wir mit dem Kreisprozess NC

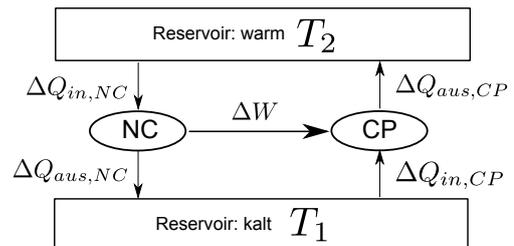
Dann gilt nach dem 1. Hauptsatz:

$$\begin{aligned}\Delta Q_{in,NC} &= \Delta W + \Delta Q_{aus,NC} \\ \Delta Q_{in,CP} + \Delta W &= \Delta Q_{aus,CP} \\ \Rightarrow \Delta W &= \Delta Q_{in,NC} - \Delta Q_{aus,NC} \\ &= \Delta Q_{aus,CP} - \Delta Q_{in,CP}\end{aligned}$$

Netto wird Wärme $\Delta Q_{in,NC} - \Delta Q_{aus,CP} = \Delta Q_{aus,NC} - \Delta Q_{in,CP}$ vom Reservoir mit Temperatur T_2 zum Reservoir mit T_1 transportiert. Nach dem 2. Hauptsatz nach Clausius muss diese Wärme ≥ 0 sein und daher $\Delta Q_{in,NC} \geq \Delta Q_{aus,CP}$ gelten. Damit ergibt sich aber für den Wirkungsgrad des Nicht-Carnot-Prozesses

$$\eta_{NC} = \frac{\Delta W}{\Delta Q_{in,NC}} \leq \frac{\Delta W}{\Delta Q_{aus,CP}} = \eta_{\text{Carnot}}$$

wobei $\eta_{\text{Carnot}} = \Delta W / \Delta Q_{aus,CP}$ der Wirkungsgrad des Carnot-Prozesses ist, wenn wir die Wärmepumpe wieder reversieren und als Arbeitsmaschine betreiben. Damit ist die Behauptung gezeigt.



Man kann analog auch den zweiten Teil des **Carnot-Theorems** (1824) zeigen:

Alle **reversiblen** Arbeitsmaschinen, die mit Reservoirs auf Temperaturen T_2 und $T_1 < T_2$ operieren, haben den gleichen **universellen** Wirkungsgrad

$$\eta_{\text{rev}, T_2 - T_1} = \eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \tag{6.5.14}$$

der vom idealen Gas bekannt ist.

Beweis:

Man koppelt die reversible Arbeitsmaschine A mit dem zur Carnot-Wärmepumpe reversierten Carnot-Prozess und es folgt nach Clausius $\eta_{\text{rev}} \leq \eta_{\text{Carnot}}$. Ebenso koppelt man auch den Carnot-Prozess mit der zur Wärmepumpe reversierten Arbeitsmaschine und es folgt $\eta_{\text{Carnot}} \leq \eta_{\text{rev}}$, also insgesamt Gleichheit.

Insbesondere haben alle Carnot-Prozesse den **gleichen** Wirkungsgrad unabhängig davon, mit welcher Substanz sie betrieben werden.

Die Universalität des Carnot-Wirkungsgrades erlaubt auch, ihn zur Definition der Temperatur heranzuziehen. Dies führt auf die **Definition der thermodynamischen Temperaturskala nach Kelvin**. Lässt man einen Carnot-Prozess zwischen zwei Reservoirs unbekannter Temperatur $T_1 < T_2$ ablaufen, kann man wegen (6.5.9) und (6.5.12) das Temperaturverhältnis nach $1 - \eta_{\text{Carnot}} = T_1/T_2 = \Delta Q_{\text{aus}}/\Delta Q_{\text{in}}$ durch Messung der aufgenommenen und abgegebenen Wärmen, und damit des Wirkungsgrades, messen. Man benötigt dann noch einen Referenzreservoir, für das man eine Referenztemperatur T_R festlegt, z.B. ein Reservoir aus sehr viel Wasser am Tripelpunkt, für das wir $T_R = 273,16 \text{ K}$ festlegen.

6.6 Entropie

Wir zeigen das Clausius-Theorem $\oint \delta Q/T \leq 0$ für beliebige Kreisprozesse und $\oint \delta Q_{\text{rev}}/T = 0$ für reversible Kreisprozesse. Daraus folgt die Existenz einer Zustandsgröße Entropie, die spontan nur zunehmen kann (2. Hauptsatz).

6.6.1 Clausius-Theorem

Der Wirkungsgrad des reversiblen Carnot-Prozesses (als Arbeitsmaschine) war

$$\eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{\Delta Q_{\text{aus}}}{\Delta Q_{\text{in}}} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \Rightarrow \frac{\Delta Q_{\text{aus}}}{T_1} - \frac{\Delta Q_{\text{in}}}{T_2} = 0$$

Damit lässt sich folgendes geschlossene Linienintegral entlang eines beliebigen Carnot-Prozesses (mit beliebiger Arbeitssubstanz) berechnen

$$\begin{aligned} \oint_{\text{Carnot}} \frac{\delta Q}{T} &= \underbrace{\frac{\Delta Q_{12}}{T_2}}_{\text{isotherm}} + \underbrace{\int_2^3 \frac{\Delta Q}{T}}_{\text{adiabatisch}} + \underbrace{\frac{\Delta Q_{34}}{T_1}}_{\text{isotherm}} + \underbrace{\int_4^1 \frac{\Delta Q}{T}}_{\text{adiabatisch}} \\ &= \frac{\Delta Q_{\text{in}}}{T_2} + 0 - \frac{\Delta Q_{\text{aus}}}{T_1} + 0 = 0 \end{aligned} \tag{6.6.1}$$

wobei $\delta Q = 0$ für Adiabaten nach Definition. Also gilt für einen Carnot-Kreisprozess

$$\oint_{\text{Carnot}} \frac{\delta Q}{T} = 0 \tag{6.6.2}$$

Tatsächlich gilt dies dann aber auch für einen **beliebigen reversiblen** Kreisprozess.

Um dies zu zeigen, betrachten wir noch allgemeiner einen beliebigen (reversiblen oder irreversiblen) Kreisprozess KP.

Im Laufe dieses Kreisprozesses kann sich die Temperatur ändern. Daher unterteilen wir den Kreisprozess in infinitesimale Subprozesse KP_i , die jeweils bei konstanter Temperatur T_i ablaufen (und i.Allg. selbst *keine* Kreisprozesse sind). Jeder Subprozess nehme eine Wärme δQ_i auf bei Temperatur T_i und gebe Arbeit δW_i ab. Im gesamten Zyklus KP wird es Subprozesse KP_i mit $\delta Q_i > 0$ (Wärme wird aufgenommen) und $\delta Q_i < 0$ (Wärme wird abgegeben) geben.

Wir koppeln jeden KP_i an jeweils eine Carnot-Maschine, die ihr warmes Reservoir auf Temperatur T_0 hat, und für jeden Subprozess KP_i einen gesamten Umlauf durchführen soll. Die Kopplung ist derart, dass die Abwärme der Carnot-Maschine genau die Wärme δQ_i zur Verfügung stellt, die von KP_i aufgenommen und zwar bei der kälteren Temperatur T_i . Da δQ_i für Subprozesse sowohl positiv wie negativ sein kann, arbeitet die Carnot-Maschine für $\delta Q_i > 0$ als Carnot-Arbeitsmaschine, für $\delta Q_i < 0$ als Carnot-Kühlmaschine, was möglich ist, da der Carnot-Prozess *reversibel* ist. Für den jeden Carnot-Kreis i gilt nach (6.6.1)

$$\frac{\delta Q_{in,i}}{T_0} = \frac{\delta Q_i}{T_i} \quad (6.6.3)$$

Insgesamt wird vom gesamten Kreisprozess KP eine Wärme $\Delta Q_{in} = \sum_i \delta Q_{in,i}$ aus dem Reservoir aufgenommen. Auf der anderen Seite wird von KP und Carnot-Maschine insgesamt eine Arbeit $\Delta W = \sum_i (\delta W_{aus,i} + \delta W_i)$ geleistet. Nach dem 1. Hauptsatz ist $\Delta Q_{in} = \Delta W$. Nach dem 2. Hauptsatz nach Kelvin muss $\Delta W \leq 0$ gelten, sonst würde die Gesamtmaschine nichts anderes tun als Wärme aus dem Reservoir mit T_0 entnehmen und vollständig in Arbeit verwandeln. Daher gilt

$$\begin{aligned} 0 &\geq \Delta W = \Delta Q_{in} = \sum_i \delta Q_{in,i} \stackrel{(6.6.3)}{=} T_0 \sum_i \frac{\delta Q_i}{T_i} \\ &= T_0 \oint \frac{\delta Q}{T} \end{aligned}$$

Dies ist das **Clausius-Theorem** (1854):

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad \text{für beliebige Kreisprozesse} \quad (6.6.4)$$

Da reversible Kreisprozesse auch rückwärts ablaufen können mit $\delta Q \rightarrow -\delta Q$, folgt dann auch $\oint (\delta Q/T) \geq 0$ und damit Gleichheit:

$$\oint \frac{\delta Q_{rev}}{T} = 0 \quad \text{für reversible Kreisprozesse} \quad (6.6.5)$$

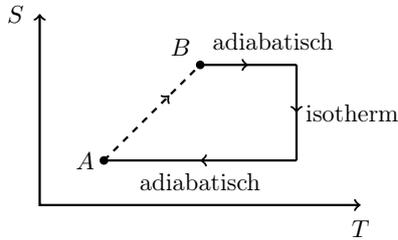
6.6.2 Entropie als Zustandsgröße und 2. Hauptsatz

Aus dem letzten Resultat (6.6.5) für beliebige reversible Kreisprozesse folgt, dass Integrale $\int_A^B \delta Q_{rev}/T$ von einem Gleichgewichtszustand A zu einem anderen Gleichgewichtszustand B **wegunabhängig** sind. Das heißt wiederum, dass $\delta Q_{rev}/T$ ein **vollständiges Differential** ist (siehe auch Kapitel 5.3.2) und damit die Existenz einer **Zustandsgröße Entropie**:

Es gibt eine **Zustandsgröße Entropie** S mit $S_B - S_A = \int_A^B \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$

oder $dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$

(6.6.6)



Wir wollen nun betrachten, wie sich diese Zustandsgröße bei beliebigen, auch irreversiblen, Zustandsänderungen von einem Gleichgewichtszustand A in einen anderen Gleichgewichtszustand B verhält.

Dazu schließen wir diese beliebige Zustandsänderung reversibel durch quasistatische adiabatische Prozesse mit $dS = \delta Q/T = 0$ und quasistatische isotherme Prozesse mit $dT = 0$ zu einem Kreisprozess.³

Nach dem Clausius-Theorem (6.6.4) gilt dann

$$0 \geq \oint \frac{\delta Q}{T} = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} + \int_B^A \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} - (S_B - S_A)$$

Also gilt für jede infinitesimale Änderung die **Clausius-Ungleichung**

$\delta Q \leq TdS$

(6.6.7)

die wir auch schon in (5.3.9) im Rahmen der statistischen Physik hergeleitet hatten.

Für **irreversible** adiabatische Prozesse ($\delta Q = 0$) folgt

$dS|_{\text{irr., adiabatisch}} > 0$

(6.6.8)

Das heißt, wenn wir ein isoliertes System ($\delta Q = 0$) spontan relaxieren lassen, gilt der **2. Hauptsatz der Thermodynamik**:

Die Entropie eines thermisch isolierten Systems **steigt** bei spontanen Änderungen und ist **maximal** im Gleichgewicht.

(6.6.9)

In dieser Form hatten wir den 2. Hauptsatz auch ursprünglich in (3.6.7) im statistischen Zugang nach Boltzmann formuliert.

Bemerkungen:

- Bei reversiblen oder allgemeiner Gleichgewichtsprozessen findet keine spontane Entropiezunahme statt und $\delta Q_{qs} = TdS$, im Einklang mit unserer Definition von Wärme in der statistischen Physik des Gleichgewichts, siehe (5.3.4). Wir beachten hier, dass die *reversibel* zugeführte Wärme $\delta Q_{\text{rev}} = TdS$ sehr wohl ein *vollständiges* Differential darstellt (so haben wir gerade den Entropiebegriff gefunden), aber *quasistatisch* (also im Gleichgewicht) zugeführte Wärme $\delta Q_{qs} = TdS$ i.Allg. nur ein *unvollständiges* Differential ist. Unabhängig davon gilt $\delta Q = TdS$ für alle quasistatischen Gleichgewichtsprozesse.
- Für *Teilsysteme* ist immer noch $\Delta S < 0$ möglich, wenn das System in Kontakt mit einem anderen System (Bad) steht, so dass $\Delta S + \Delta S_B \geq 0$ gilt im abgeschlossenen Gesamtsystem. Das beste Beispiel dazu sind lebendige Organismen, die permanent gegen den Entropiegewinn durch diverse ATP-verbrauchende Prozesse, die im Metabolismus ablaufen, angehen.

³Um der Argumentation genau folgen zu können, sind die genauen Definitionen der in Kapitel 6.5.1 eingeführten Begriffe für verschiedene Prozesse entscheidend. Dort sollte man bei Bedarf nochmal nachschlagen.

Vergleich zur statistischen Physik:

In der Thermodynamik können wir also auch die *Existenz* einer Zustandsgröße Entropie zeigen, allerdings liefert die Thermodynamik *keine* anschauliche mikroskopische Interpretation der Entropie. Wir können die Entropie *nicht* wie in der statistischen Physik ausgehend von einer mikroskopischen Hamiltonfunktion \mathcal{H} oder einem Hamiltonoperator $\hat{\mathcal{H}}$ berechnen; in der statistischen Physik konnten wir für das ideale Gas beispielsweise explizit die Sackur-Tetrode-Formel für die Entropie aus der Hamiltonfunktion \mathcal{H} herleiten.

Das Ansteigen der Entropie folgt in der Thermodynamik letztlich *deduktiv* aus dem 2. Hauptsatz (Verbot eines Perpetuum mobiles 2. Art) über das Clausius-Theorem. Im Rahmen der statistischen Physik können wir das Ansteigen der Entropie mit Hilfe des Konzeptes von Mikro- und Makrozuständen und dem darauf basierenden Gleichgewichtsbegriff mikroskopisch begründen und in diesem Sinne den 2. Hauptsatz *induktiv* herleiten.

6.7 Thermodynamische Potentiale

Ausgehend vom totalen Differential von Energie E und Entropie S im Gleichgewicht erhalten wir die thermodynamischen Potentiale freie Energie F , Enthalpie H und freie Enthalpie G durch Legendre-Transformationen. Die Entropie nimmt spontan nur zu, die thermodynamischen Potentiale E , F , H und G nehmen spontan nur ab.

Wie in Kapitel 5.3.4 betrachten wir ein System mit **zwei Arten von Zustandsgrößen**: **intensiven** "Kontrollfeldern" y_i (zum Vektor \vec{y} zusammengefasst, z.B. Oberflächenspannung σ , Magnetfeld \vec{H} , Druck $-p$, chemisches Potential μ) und **extensiven** "Materialgrößen" x_i (zum Vektor \vec{x} zusammengefasst, z.B. Fläche A , Magnetisierung \vec{M} , Volumen V , Teilchenzahl N).

Die Größen seien so gewählt, dass sich die **Arbeit** als

$$\delta W = \vec{y} \cdot d\vec{x} = \sum_i y_i dx_i \quad (6.7.1)$$

schreiben lässt. Das übliche Beispiel ist $\delta W = -pdV + \mu dN$

6.7.1 Energie E und Entropie S

Bei *quasistatischen* Änderungen (also Gleichgewichtsprozessen) gilt dann nach 1. Hauptsatz (6.3.8) für das vollständige Differential der Zustandsgröße Energie

$$dE = \delta Q + \delta W = TdS + \vec{y} \cdot \vec{x} \quad (6.7.2)$$

also $E = E(S, \vec{x})$. Durch Umkehrung folgt für die Zustandsgröße $S = S(E, \vec{x})$ das vollständige Differential

$$dS = \frac{1}{T}dE - \frac{\vec{y}}{T} \cdot \vec{x} \quad (6.7.3)$$

Außerdem gilt

$$dS|_{E, \vec{x}} \geq 0 \quad (6.7.4)$$

für *spontan* ablaufende Relaxation bei festem E und \vec{x} , weil S **maximal** im Gleichgewicht nach dem 2. Hauptsatz.⁴

Für eine *spontane* Änderung bei festem S und \vec{x} folgt daher

$$\begin{aligned} \delta Q &\stackrel{\text{Clausius}}{\leq} T dS = 0 \\ \delta W &= \vec{y} \cdot d\vec{x} = 0 \end{aligned}$$

also nach 1. Hauptsatz

$$\boxed{dE|_{S,\vec{x}} = \delta Q + \delta W \leq 0} \tag{6.7.5}$$

d.h. die Energie E ist **minimal** im Gleichgewicht bei festem S und \vec{x} und **sinkt** bei einer *spontanen* Änderung.

6.7.2 Freie Energie F

Eine **Legendre-Transformation** bezgl. S erlaubt einen Wechsel der Zustandsvariablen, und wir gehen zur **freien Energie**

$$\boxed{F = E - TS} \tag{6.7.6}$$

über mit dem vollständigen Differential

$$dF = dE - TdS - SdT \stackrel{(6.7.2)}{=} -SdT + \vec{y} \cdot d\vec{x}$$

also $F = F(T, \vec{x})$.

Bei *spontanen* Änderungen bei festem T und \vec{x} gilt

$$TdS \stackrel{\text{Clausius}}{\geq} \delta Q \stackrel{\vec{x} \text{ fest und 1. HS (6.7.2)}}{=} dE$$

also

$$\boxed{dF|_{T,\vec{x}} \stackrel{(6.7.6)}{=} (dE - TdS)|_{T,\vec{x}} \leq 0} \tag{6.7.7}$$

d.h. die freie Energie F **sinkt** bei spontanen Änderungen bei festem T und \vec{x} und ist **minimal** im Gleichgewicht. Insbesondere gilt also auch

$$F = \min_S (E - TS)$$

wie in der statistischen Physik, siehe (5.5.6) und (5.5.7).

6.7.3 Enthalpie H, freie Enthalpie G

Eine **Legendre-Transformation** bezgl. \vec{x} ergibt einen Wechsel der Zustandsvariablen und den Übergang zur **Enthalpie**

$$\boxed{H = E - \vec{y} \cdot \vec{x}} \tag{6.7.8}$$

mit dem vollständigen Differential

$$dH = dE - \vec{y} \cdot d\vec{x} - \vec{x} \cdot d\vec{y} \stackrel{1. \text{ HS (6.7.2)}}{=} TdS + \vec{x} \cdot d\vec{y}$$

⁴Hier wie auch im Folgenden ist die Bezeichnung dS bei dem spontan ablaufendem Relaxationsprozess vielleicht nicht ideal: Hier ist *nicht* das Differential aus (6.7.3) für *Gleichgewichtszustände* gemeint, sondern eine spontane Änderung in einem *Nichtgleichgewichts-Relaxationsprozess*.

also $H = H(S, \vec{y})$.

Bei *spontanen* Änderungen bei festem S und \vec{y} gilt

$$dE \stackrel{1. \text{ HS (6.7.2)}}{=} \delta Q + \delta W \stackrel{\text{Clausius, S fest}}{\leq} \vec{y} \cdot d\vec{x}$$

also

$$\boxed{dH|_{S, \vec{y}} \stackrel{(6.7.8)}{=} (dE - \vec{y} \cdot d\vec{x})|_{S, \vec{y}} \leq 0} \quad (6.7.9)$$

d.h. die Enthalpie H **sinkt** bei spontanen Änderungen bei festem S und \vec{y} und ist **minimal** im Gleichgewicht. Insbesondere gilt also auch

$$H = \min_{\vec{x}} (E - \vec{y} \cdot \vec{x})$$

wie in der statistischen Physik, siehe (5.10.9).

Eine weitere **Legendre-Transformation** bezgl. S ergibt den Übergang zur **freien Enthalpie**

$$\boxed{G = E - TS - \vec{y} \cdot \vec{x} = F - \vec{y} \cdot \vec{x}} \quad (6.7.10)$$

mit dem vollständigen Differential

$$dG = dF - \vec{y} \cdot d\vec{x} - \vec{x} \cdot d\vec{y} = -SdT - \vec{x} \cdot d\vec{y}$$

also $G = G(T, \vec{y})$. Auch das **großkanonische Potential** Φ aus Kapitel 5.9 kann mit $\vec{y} = (-p, \mu)$ und $\vec{x} = (V, N)$ als eine freie Enthalpie aufgefasst werden.

Bei *spontanen* Änderungen bei festem T und \vec{y} gilt

$$dE \stackrel{1. \text{ HS (6.7.2)}}{=} \delta Q + \delta W \stackrel{\text{Clausius}}{\leq} TdS + \vec{y} \cdot d\vec{x}$$

also

$$\boxed{dG|_{T, \vec{y}} \stackrel{(6.7.10)}{=} (dE - TdS - \vec{y} \cdot d\vec{x})|_{T, \vec{y}} \leq 0} \quad (6.7.11)$$

d.h. die freie Enthalpie G **sinkt** bei spontanen Änderungen bei festem T und \vec{y} und ist **minimal** im Gleichgewicht. Insbesondere gilt also auch

$$G = \min_{\vec{x}} (F - \vec{y} \cdot \vec{x}) = \min_S (H - TS)$$

wie in der statistischen Physik, siehe (5.10.6).

Vergleich zur statistischen Physik:

Wir haben nun mit dem thermodynamischen Zugang den gleichen Punkt erreicht wie im statistischen Zugang: Wir haben die gleichen Zustandsgrößen und thermodynamischen Potentiale etabliert, alle Beziehungen zwischen diesen Größen sind identisch, die ersten beiden Hauptsätze sind jeweils etwas anders, aber letztlich äquivalent formuliert. Wir können in der Thermodynamik zwar genauso Zustandsänderungen beschreiben, der Unterschied ist aber, dass wir keine mikroskopische Theorie haben, die es erlaubt, Entropie oder Zustandsgleichungen zu *berechnen*. Zustandsgleichungen müssen in der Thermodynamik gegeben oder gemessen sein.

Es folgen mehrere Kapitel, die traditionell der Thermodynamik zugeordnet sind, aber genauso im Rahmen der statistischen Physik hätten präsentiert werden können.

6.8 Abgeleitete Größen

Wir definieren Wärmekapazitäten, Kompressibilitäten und Ausdehnungskoeffizienten. Diese hängen auch mit Energie- und Teilchenzahlfluktuationen zusammen.

Neben den thermodynamischen Zustandsgrößen S , N und V (extensiv) bzw. T , μ und p (intensiv) interessieren oft **Ableitungen** $\partial O/\partial x$ dieser Größen (wobei O typischerweise, aber nicht zwingend, aus S, N, V und x aus T, μ, p).

Ein thermodynamisches System hat 3 Zustandsvariablen (jeweils eine aus S/T , N/μ , V/p) im entsprechenden thermodynamischen Potential. Bei Ableitung $\frac{\partial O}{\partial x} = \frac{\partial O}{\partial x} \Big|_{y,z}$ muss angegeben werden, welche anderen zwei Größen konstant gehalten werden sollen.

Da O als erste Ableitung eines thermodynamischen Potentials geschrieben werden kann, ist $\frac{\partial O}{\partial x} \Big|_{y,z}$ eine zweite Ableitung eines Potentials.

Die traditionell wichtigsten dieser Größen sind 1) Wärmekapazitäten, 2) Kompressibilitäten und 3) Ausdehnungskoeffizienten.

6.8.1 Wärmekapazitäten

Wärmekapazitäten messen die benötigte Wärmezufuhr ΔQ für eine Temperaturerhöhung ΔT :

$$\begin{aligned} C &\equiv \text{Wärmezufuhr } \Delta Q \text{ pro Temperaturerhöhung } \Delta T \\ &= \frac{\partial Q}{\partial T} = T \frac{\partial S}{\partial T} \end{aligned}$$

wegen $\delta Q = T\delta S$ und bei konstantem N .

Es gibt nun 2 Möglichkeiten bezgl. der dritten thermodynamischen Zustandsvariablen:

- 1) Die *Wärmekapazität bei konstantem Volumen*

$$C_V \equiv \frac{\partial Q}{\partial T} \Big|_{V,N} \quad (6.8.1)$$

mit

$$C_V = \frac{\partial Q}{\partial T} \Big|_{V,N} = T \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_{V,N} = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \Big|_{V,N}$$

- 2) Die *Wärmekapazität bei konstantem Druck*

$$C_p \equiv \frac{\partial Q}{\partial T} \Big|_{p,N} \quad (6.8.2)$$

mit

$$C_p = \frac{\partial Q}{\partial T} \Big|_{p,N} = T \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_{p,N} = -T \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \Big|_{p,N}$$

Oft wird auch eine entsprechende **molare Wärmekapazität** $c \equiv C/N$ benutzt, wobei N in mol angegeben wird:

$$1 \text{ mol} = N_A = 6,022 \cdot 10^{23}, \quad \text{also } N = \frac{N}{N_A} \text{ mol.}$$

C ist extensiv, während c intensiv ist. Die **spezifische Wärmekapazität** ist auf die Masse bezogen.

C_V und C_p können auch als erste Ableitungen geschrieben werden:

$$\begin{aligned} dE &= TdS + \mu dN - pdV \\ dE|_{V,N} &= T dS|_{V,N} \\ C_V &= T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{V,N} = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_{V,N} \end{aligned} \quad (6.8.3)$$

und analog

$$\begin{aligned} dH &= TdS + \mu dN + Vdp \\ dH|_{p,N} &= T dS|_{p,N} \\ C_p &= T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{p,N} = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_{p,N} \end{aligned} \quad (6.8.4)$$

6.8.2 Kompressibilitäten

Kompressibilitäten messen die relative Volumenverkleinerung $-\Delta V/V$ bei einer Druckerhöhung Δp :

$$\kappa \equiv -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p}$$

bei konstantem N . Kompressibilitäten κ sind intensive Größen, das Vorzeichen ist so gewählt, dass für "normale" Substanzen $\kappa \geq 0$ gilt.

Es gibt nun wieder 2 Möglichkeiten bezgl. der dritten thermodynamischen Zustandsvariablen:

- 1) Die *isotherme Kompressibilität*

$$\boxed{\kappa_T \equiv -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_{T,N}} \quad (6.8.5)$$

mit

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_{T,N} = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right|_{T,N}$$

- 2) Die *adiabatische Kompressibilität*

$$\boxed{\kappa_S \equiv -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_{S,N}} \quad (6.8.6)$$

mit

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_{S,N} = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial^2 H}{\partial p^2} \right|_{S,N}$$

6.8.3 Ausdehnungskoeffizienten

Ausdehnungskoeffizienten messen die relative Volumenveränderung $\Delta V/V$ bei einer Temperaturänderung ΔT . Der **thermische Ausdehnungskoeffizient** ist

$$\boxed{\alpha \equiv \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{p,N}} \quad (6.8.7)$$

bei konstantem N und konstantem p (da sich das Volumen ändert, macht nur ein konstantes p Sinn). Der Ausdehnungskoeffizient α ist intensiv.

6.8.4 Fluktuationen

In der statistischen Physik haben wir gesehen, dass 2. Ableitungen thermodynamischer Potentiale nach intensiven Variablen mit **Fluktuationen** in der konjugierten extensiven Größe zusammenhängen, siehe Kapitel 5.5.1 für Energiefluktuationen oder 5.9.2 für Teilchenzahlfluktuationen. Solche 2. Ableitungen hängen aber auch mit den Wärmekapazitäten oder Kompressibilitäten zusammen.

Für die Energiefluktuationen folgt mit (5.5.1):

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{H}^2 \rangle - \langle \mathcal{H} \rangle^2 &= \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z_k = - \left. \frac{\partial E}{\partial \beta} \right|_{V,N} = k_B T^2 \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_{V,N} \\ &= k_B T^2 C_V \end{aligned}$$

Es ergibt sich also ein Zusammenhang zwischen der Wärmekapazität und Energiefluktuationen.

Eine direkte Folgerung ist

$$\boxed{C_V \geq 0} \tag{6.8.8}$$

weil $\langle \mathcal{H}^2 \rangle - \langle \mathcal{H} \rangle^2 \geq 0$.

Ähnlich folgt aus (5.9.17) für die Teilchenzahlfluktuationen:

$$\begin{aligned} \beta(\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2) &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \ln Z_{gk} = \left. \frac{\partial N}{\partial \mu} \right|_{T,V} \quad \text{wird in (6.9.13) gezeigt} = - \left. \frac{N^2}{V^2} \frac{\partial V}{\partial p} \right|_{T,N} \\ &= \frac{N^2}{V} \kappa_T \end{aligned}$$

Eine direkte Folgerung ist

$$\boxed{\kappa_T \geq 0} \tag{6.8.9}$$

weil $\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 \geq 0$.

6.9 Thermodynamische Relationen

Thermodynamische Relationen lassen sich aus Maxwellrelationen, Variablenwechsel mit Jacobi-Determinanten und Kettenregel und Homogenitätsrelationen gewinnen. Wir diskutieren als Beispiele C_p/C_V , $C_p - C_V$, $\kappa_T \geq 0$ und abgeleitete Größen des idealen Gases.

Aus einer Reihe von einfachen mathematischen Regeln für partielle Ableitungen folgen physikalische **thermodynamische Relationen** für abgeleitete Größen.

Dies sind lediglich einige nützliche “Tricks”, die sich letztendlich alle aus einfachen Differentiationsregeln und den Differentialen der thermodynamischen Potentiale ergeben.

6.9.1 Maxwellrelationen

Die sogenannten **Maxwellrelationen** beruhen auf der **Vertauschbarkeit von 2. Ableitungen** (Satz von Schwarz). Sei $f = f(x, y)$ genügend oft differenzierbar. Dann gilt

$$\boxed{\left. \frac{\partial}{\partial x} \right|_y \left. \frac{\partial f}{\partial y} \right|_x = \left. \frac{\partial}{\partial y} \right|_x \left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_y} \tag{6.9.1}$$

Besonders gut lässt sich diese Regel auf die thermodynamischen Potentiale anwenden.

Beispiele: (N ist hier immer fest)

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T = - \left. \frac{\partial}{\partial V} \right|_T \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V = - \left. \frac{\partial}{\partial T} \right|_V \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T = \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V \quad (6.9.2)$$

$$\left. \frac{\partial C_V}{\partial V} \right|_T = T \left. \frac{\partial}{\partial V} \right|_T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V = T \left. \frac{\partial}{\partial T} \right|_V \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T \stackrel{(6.9.2)}{=} T \left. \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right|_V \quad (6.9.3)$$

6.9.2 Variablenwechsel

Die Kettenregel der mehrdimensionalen Differentiation erlaubt den **Variablenwechsel**, entweder für die Zustandsgröße, nach der abgeleitet wird oder für die festgehaltene Größe.

Dazu benutzen wir die **Jacobi-Determinante**. Mit Funktionen $f = f(x, y)$ und $g = g(x, y)$ definieren wir

$$\frac{\partial(f, g)}{\partial(x, y)} \equiv \det \begin{pmatrix} \left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_y & \left. \frac{\partial f}{\partial y} \right|_x \\ \left. \frac{\partial g}{\partial x} \right|_y & \left. \frac{\partial g}{\partial y} \right|_x \end{pmatrix} = \left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_y \left. \frac{\partial g}{\partial y} \right|_x - \left. \frac{\partial f}{\partial y} \right|_x \left. \frac{\partial g}{\partial x} \right|_y \quad (6.9.4)$$

Es gilt dann

$$\frac{\partial(f, g)}{\partial(x, y)} = - \frac{\partial(g, f)}{\partial(x, y)} = - \frac{\partial(f, g)}{\partial(y, x)}$$

Wir können nun partielle Ableitungen als Jacobi-Determinanten (6.9.4) auffassen

$$\left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_y = \frac{\partial(f, y)}{\partial(x, y)} \quad (6.9.5)$$

wegen

$$\frac{\partial(f, y)}{\partial(x, y)} = \left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_y \underbrace{\left. \frac{\partial y}{\partial y} \right|_x}_{=1} - \left. \frac{\partial f}{\partial y} \right|_x \underbrace{\left. \frac{\partial y}{\partial x} \right|_y}_{=0} = \left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_y$$

Die bekannte **Kettenregel** für Jacobi-Determinanten aus der mehrdimensionalen Analysis lautet

$$\frac{\partial(f, g)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(f, g)}{\partial(u, v)} \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} \quad (6.9.6)$$

für Funktionen $f = f(u, v)$, $g = g(u, v)$, $u = u(x, y)$ und $v = v(x, y)$.

Ein wichtiger Spezialfall ist die **Umkehrfunktion**:

$$1 = \frac{\partial(f, g)}{\partial(f, g)} = \frac{\partial(f, g)}{\partial(x, y)} \frac{\partial(x, y)}{\partial(f, g)} \quad \text{also} \quad \left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_y = \frac{1}{\left. \frac{\partial x}{\partial f} \right|_y} \quad (6.9.7)$$

Beispiele:

Zur Umkehrfunktion:

$$\left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_V = \frac{1}{T} \Rightarrow \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_V = T$$

Zum Variablenwechsel:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V &= \frac{\partial(p, V)}{\partial(T, V)} = \frac{\partial(p, V)}{\partial(p, T)} \frac{\partial(p, T)}{\partial(T, V)} = - \frac{\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p}{\left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T} = \frac{\alpha}{\kappa_T} \\ \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_S &= \frac{\partial(p, S)}{\partial(V, S)} = \frac{\partial(p, S)}{\partial(p, T)} \frac{\partial(p, T)}{\partial(V, T)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(V, S)} = \frac{T}{T} \frac{\left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p}{\left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V} \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T \end{aligned} \quad (6.9.8)$$

also

$$\boxed{\frac{C_p}{C_V} = \frac{\kappa_T}{\kappa_S}} \quad (6.9.9)$$

Bemerkung: Man kann zeigen, dass sich alle abgeleiteten Größen durch α , κ_T und C_p ausdrücken lassen.

$$\begin{aligned} C_V &= T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V = T \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} = T \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, p)} \frac{\partial(T, p)}{\partial(T, V)} = T \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T \left[\left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T - \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \right] \\ &\text{mit Maxwellrel. } \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T = - \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} = - \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} = - \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p = -\alpha V \text{ gilt} \\ &= T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p - T \frac{\alpha^2 V}{\kappa_T} \end{aligned}$$

also

$$\boxed{C_p - C_V = T \frac{\alpha^2 V}{\kappa_T}} \quad (6.9.10)$$

6.9.3 Homogenität

Wir betrachten mit ähnlicher Argumentation wie in Kapitel 5.11 bei der Herleitung der Gibbs-Duhem Gleichung wie sich Zustandsgrößen bei Vergrößerung des Systems um einen Faktor λ verhalten: Unter Annahme eines **homogenen** Systems sollten sich alle **extensiven** Größen wie $E \rightarrow \lambda E$ ändern, während **intensive** Größen unverändert bleiben.

Aus der Homogenität folgt dann beispielsweise für $p = p(T, N, V)$ (Druck im großkanonischen Ensemble) durch Ableiten $\left. \frac{\partial}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=1}$ bei $\lambda = 1$:

$$p(T, N, V) = p(T, \lambda N, \lambda V) \xrightarrow{\left. \frac{\partial}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=1}} 0 = \left. \frac{\partial p}{\partial N} \right|_{T, V} N + \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_{T, N} V \quad (6.9.11)$$

Ebenso folgt für $\mu = \mu(T, N, V)$

$$\mu(T, N, V) = \mu(T, \lambda N, \lambda V) \xrightarrow{\left. \frac{\partial}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=1}} 0 = \left. \frac{\partial \mu}{\partial N} \right|_{T, V} N + \left. \frac{\partial \mu}{\partial V} \right|_{T, N} V \quad (6.9.12)$$

Beispiel:

Ausgehend von (6.9.12) folgt

$$\begin{aligned}\frac{\partial\mu}{\partial N}\Big|_{T,V} &= -\frac{V}{N}\frac{\partial\mu}{\partial V}\Big|_{T,N} \\ \frac{\partial\mu}{\partial V}\Big|_{T,N} &= \frac{\partial^2 F}{\partial V\partial N} = \frac{\partial^2 F}{\partial N\partial V} = -\frac{\partial p}{\partial N}\Big|_{T,V} \quad (\text{Maxwellrelation}) \\ \frac{\partial\mu}{\partial N}\Big|_{T,V} &= \frac{V}{N}\frac{\partial p}{\partial N}\Big|_{T,V} \stackrel{(6.9.11)}{=} -\frac{V^2}{N^2}\frac{\partial p}{\partial V}\Big|_{T,N} = \frac{V}{N^2}\frac{1}{\kappa_T}\end{aligned}\quad (6.9.13)$$

Dies hatten wir bereits genutzt, um in (6.8.9) $\kappa_T \geq 0$ zu zeigen.

Damit gilt dann wegen (6.9.10) $C_p \geq C_V$ und mit (6.8.8) $C_V \geq 0$; wegen (6.9.9) und $\kappa_T \geq 0$ folgt auch $\kappa_T \geq \kappa_S$. Also insgesamt

$$\boxed{C_p \geq C_V \geq 0 \quad \text{und} \quad \kappa_T \geq \kappa_S \geq 0} \quad (6.9.14)$$

Das Ergebnis $C_p \geq C_V$ kann man anschaulich so deuten: Bei konstantem p ist zusätzliche Arbeit zur Volumenänderung aufzubringen. Interessanterweise gilt dies nach (6.9.10) immer, sogar wenn $\Delta V < 0$.

6.9.4 Beispiel: Ideales Gas

Wir schließen, indem wir unsere bisher gewonnen thermodynamischen Relationen noch einmal für das **ideale Gas** auswerten, um für das ideale Gas alle abgeleiteten Größen aus Kapitel 6.8 ausgehend von den beiden Zustandsgleichungen zu bestimmen.

Zunächst folgt aus der kalorischen Zustandsgleichung $E = (3/2)Nk_B T$

$$\boxed{C_V = \frac{\partial E}{\partial T}\Big|_{V,N} = \frac{3}{2}k_B N} \quad (6.9.15)$$

mit der thermischen Zustandsgleichung $pV = Nk_B T$ folgt:

$$\alpha = \frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial T}\Big|_{p,N} = \frac{1}{V}\frac{Nk_B}{p} = \frac{1}{T} \quad (6.9.16)$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial p}\Big|_{T,N} = \frac{1}{V}\frac{Nk_B T}{p^2} = \frac{1}{p} \quad (6.9.17)$$

$$C_p - C_V \stackrel{(6.9.10)}{=} T\frac{\alpha^2 V}{\kappa_T} = TV\frac{1}{T^2}p = Nk_B \quad (6.9.18)$$

und daher mit (6.9.15) und (6.9.9)

$$\boxed{C_p = \frac{5}{2}k_B N \quad \text{und} \quad \frac{C_p}{C_V} = \frac{\kappa_T}{\kappa_S} = \frac{5}{3}} \quad (6.9.19)$$

$C_p - C_V$ folgt für das ideale Gas natürlich auch schneller aus der Beziehungen (6.8.3) und (6.8.4), also $C_V = \frac{\partial E}{\partial T}\Big|_{V,N}$ und $C_p = \frac{\partial H}{\partial T}\Big|_{p,N}$, da für das ideale Gas $H = E + pV = E + Nk_B T$ gilt.

6.10 3. Hauptsatz

Wir diskutieren den Joule-Thomson-Prozess und die adiabatische freie Expansion als Kühlprozesse. Nach dem 3. Hauptsatz ist $T = 0$ unerreichbar durch Kühlprozesse, Wärmekapazitäten und Ausdehnungskoeffizienten verschwinden bei $T = 0$.

Der 3. Hauptsatz, wie wir ihn bereits aus der statistischen Physik kennen in Kapitel 5.8, macht dort eine Aussage über den Absolutwert der Entropie bei $T = 0$. Diese Formulierung ging auf Planck zurück.

In der ursprünglichen thermodynamischen Formulierung nach Nernst macht der 3. Hauptsatz eine Aussage über die **Unerreichbarkeit des Temperaturnullpunktes** durch thermodynamische Prozesse. Offensichtlich geht es also um Kühlung. Daher beginnen wir zunächst mit thermodynamisch wichtigen **Kühlprozessen**, bevor wir auf den 3. Hauptsatz nach Nernst zurückkommen.

6.10.1 Joule-Thomson-Prozess, adiabatische freie Expansion

Beim **Joule-Thomson-Prozess** oder der **gedrosselten Expansion** strömt ein Gas durch ein Ventil oder eine poröse Wand, wobei links der Druck p_1 und rechts der Druck $p_2 < p_1$ herrschen, siehe Abb. 6.9. Das System ist dabei thermisch isoliert ($\Delta Q = 0$).

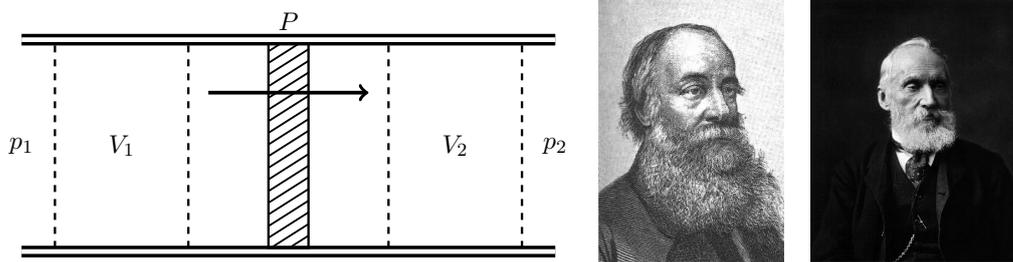


Abbildung 6.9: Links: Der Joule-Thomson-Prozess, benannt nach James Prescott Joule (1818-1889), britischer Physiker (Mitte) und William Thomson (der spätere Lord Kelvin) (1824-1907) (Rechts), die den Effekt 1852 beschrieben. (Quelle: Wikipedia).

Wir betrachten ein "Test"-Volumen V_1 :

- 1) Das Testvolumen V_1 ist links im Gleichgewicht bei p_1 .
- 2) Es wird dann durch die Wand gedrückt; dieser Vorgang ist **irreversibel**: Die Gasteilchen werden durch Reibung abgebremst; das Gas verrichtet also Reibungsarbeit an der Wand P .
- 3) Das Testvolumen kommt auf der rechten Seite als V_2 heraus und ist im Gleichgewicht bei $p_2 < p_1$.

Es gilt daher

$$E_2 - E_1 = \Delta E = \underbrace{\Delta Q}_{=0} + \Delta W = - \int_{V_1}^0 p_1 dV - \int_0^{V_2} p_2 dV = p_1 V_1 - p_2 V_2$$

also

$$H_1 = E_1 + p_1 V_1 = E_2 + p_2 V_2 = H_2 \quad (6.10.1)$$

d.h. die Gleichgewichtszustände 1 und 2 haben **gleiche Enthalpie**.

Wir vergleichen den Joule-Thomson-Prozess mit der **adiabatischen freien Expansion** des Gases ins Vakuum (auch **Gay-Lussac-Prozess**), siehe Abb. 6.10. Dabei strömt das Gas ins Vakuum mit $p = 0$ rechts. Das System ist ebenfalls isoliert ($\Delta Q = 0$).

- 1) Das Gas ist im Volumen V_1 links im Gleichgewicht.
- 2) Die freie Expansion ist ebenfalls **irreversibel** (als mikroskopische Ursache kann auch hier Reibung angesehen werden, siehe Erklärungen in Kapitel 5.3.3)

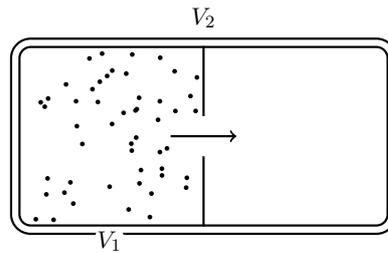


Abbildung 6.10: Adiabatische freie Expansion. (Bild: Marco Doemeland)

3) Das Gas ist im Endvolumen V_2 wieder im Gleichgewicht.

Es gilt daher

$$\Delta E = \underbrace{\Delta Q}_{=0} + \Delta W = - \int_{V_1}^{V_2} \underbrace{p}_{=0} dV = 0$$

also

$$\boxed{E_1 = E_2} \quad (6.10.2)$$

d.h. die Gleichgewichtszustände 1 und 2 haben bei der freien Expansion **gleiche Energie**.

Wir berechnen im Folgenden für beide Prozesse ΔS und ΔT ganz allgemein, d.h. nicht speziell für ein ideales Gas als Arbeitssubstanz. Dazu nutzen wir einen (gedachten) Gleichgewichtsprozess von Zustand 1 nach 2 mit $H = \text{const}$ beim Joule-Thomson-Prozess und $E = \text{const}$ bei der freien Expansion.

Joule-Thomson-Prozess

Hier gilt

$$\Delta S = \int_{\text{Zust. 1}}^{\text{Zust. 2}} dS = \int_1^2 \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_{H,N} dp = - \int_1^2 \underbrace{\frac{V}{T}}_{>0} \underbrace{dp}_{<0} > 0$$

wegen der thermodynamischen Relation

$$\left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_H = \frac{\partial(S, H)}{\partial(p, H)} = \frac{\partial(S, H)}{\partial(S, p)} \frac{\partial(S, p)}{\partial(p, H)} = - \frac{\left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_S}{\left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_p} = - \frac{V}{T}$$

oder aus

$$0 = dH = TdS + Vdp$$

Wir finden also $\Delta S > 0$, d.h. der Joule-Thomson-Prozess ist **irreversibel**.

Für die Temperaturänderung ΔT gilt

$$\Delta T = \int_{\text{Zust. 1}}^{\text{Zust. 2}} dSdT = \int_1^2 \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_{H,N} dp$$

Wir wenden folgende thermodynamische Relation an:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_H = \frac{\partial(T, H)}{\partial(p, H)} = \frac{\partial(T, H)}{\partial(T, p)} \frac{\partial(T, p)}{\partial(p, H)} = - \frac{\left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_T}{\left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_p}$$

mit

$$\begin{aligned}\left.\frac{\partial H}{\partial T}\right|_p &= C_p \quad \text{wegen } dH = TdS + Vdp \\ \left.\frac{\partial H}{\partial p}\right|_T &= T \left.\frac{\partial S}{\partial p}\right|_T + V \stackrel{\text{Maxwellrel.}}{=} -T \left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_p + V = V(1 - \alpha T)\end{aligned}$$

also

$$\Delta T = \int_1^2 \underbrace{dp}_{<0} \underbrace{\frac{V}{C_p}}_{>0} (\alpha T - 1) \quad (6.10.3)$$

Das bedeutet $\Delta T < 0$, also eine **Abkühlung** des Gases liegt genau dann vor, wenn $\alpha > 1/T$.

Reale Gase haben in der Tat $\alpha > 1/T$ bei *tiefen* Temperaturen unterhalb einer sogenannten **Inversionstemperatur** $T < T_{\text{inversion}}$ (Beweis später). Dies ist die Grundlage der Abkühlung von Gasen bis zur **Gasverflüssigung**.

Das **Ideale Gas** hat dagegen $\alpha = 1/T$, siehe Gl. (6.9.16) und daher gilt dort $\Delta T = 0$ für den Joule-Thomson-Prozess, d.h. es findet keine Abkühlung des Gases statt.

Adiabatische freie Expansion

Hier gilt

$$\Delta S = \int_1^2 \left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_{E,N} dV = \int_1^2 \underbrace{\frac{p}{T}}_{>0} \underbrace{dV}_{>0} > 0$$

wegen der thermodynamischen Relation

$$\left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_{E,N} = \frac{p}{T} \quad \text{aus } 0 = dE = TdS - pdV$$

Wegen $\Delta S > 0$ ist die adiabatische freie Expansion also ebenfalls **irreversibel**.

Für die Temperaturänderung ΔT gilt

$$\Delta T = \int_1^2 \left.\frac{\partial T}{\partial V}\right|_{E,N} dV$$

Wir wenden folgende thermodynamische Relation an:

$$\left.\frac{\partial T}{\partial V}\right|_E = \frac{\partial(T, E)}{\partial(V, E)} = \frac{\partial(T, E)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(V, E)} = - \frac{\left.\frac{\partial E}{\partial V}\right|_T}{\left.\frac{\partial E}{\partial T}\right|_V}$$

mit

$$\begin{aligned}\left.\frac{\partial E}{\partial T}\right|_V &= C_V \quad \text{wegen } dE = TdS - pdV \\ \left.\frac{\partial E}{\partial V}\right|_T &= T \left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_T - p \stackrel{\text{Maxwellrel.}}{=} T \left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_V - p\end{aligned}$$

also

$$\Delta T = \int_1^2 dV \frac{1}{C_V} \left(p - T \left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_V \right) \quad (6.10.4)$$

Für das **ideale Gas** folgt aus der thermischen Zustandsgleichung mit $p \propto T$ sofort $T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V = p$ und daher gilt dort $\Delta T = 0$, d.h. bei der freien Expansion findet keine Abkühlung des Gases statt.

Reale Gase haben dagegen $T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V > p$ (Beweis später) Daher kühlt ein reales Gas auch bei einer freien Expansion ab. Anschaulich kann man sich dies so klarmachen: bei der freien Expansion wird der Teilchenabstand größer. dabei muss das Gas Arbeit verrichten gegen die anziehende Wechselwirkung der Gasmoleküle, die ein *reales* Gas auszeichnet. Dadurch verringert sich die kinetische Energie der Gasteilchen und damit ihre Temperatur (nach dem Gleichverteilungssatz).

6.10.2 3. Hauptsatz, Nernst-Theorem

Unsere Überlegungen zum Joule-Thomson-Prozess und zur adiabatischen freien Expansion haben gezeigt, dass mit Hilfe dieser Prozesse reale Gase abgekühlt werden können. Wie tief kann die Gastemperatur gesenkt werden durch wiederholte Anwendung z.B. des Joule-Thomson-Prozesses?

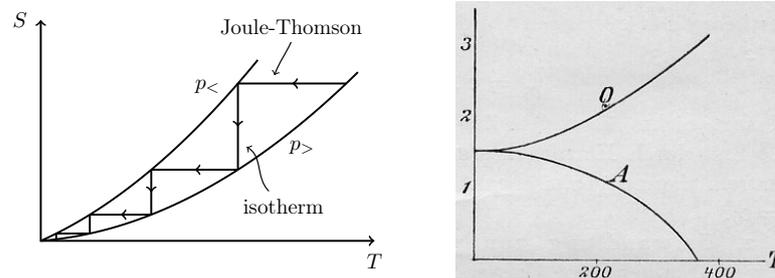


Abbildung 6.11: Links: Kühlprozess bestehend aus abwechselnder Joule-Thomson-Entspannung von $p_>$ nach $p_<$ und anschließender isothermer p -Erhöhung zurück auf $p_>$ im T - S -Diagramm. Die Kurven $S(T, p_<)$ und $S(T, p_>)$ treffen sich bei $T = 0$ in $S = 0$ nach dem 3. Hauptsatz (Bild: Marco Doemeland). Rechts: Abb. zum Nernst-Theorem aus seiner Original-Arbeit [4] von 1906; die freie Energie A (also $F = E - TS$ in unserer Notation) und die Energie Q (also E in unserer Notation) berühren sich bei $T = 0$ mit waagerechter Tangente.

Man kann einen Kühlprozess konstruieren, der alternierend aus

- 1) Joule-Thomson-Entspannung eines Gases von $p_>$ nach $p_<$ mit Abkühlung
- 2) isothermer p -Erhöhung zurück auf $p_>$

besteht, siehe Abb. 6.11 (links) im T - S -Diagramm. Wir können das Vorhandensein eines beliebig kalten Reservoirs für die isothermen Druckerhöhungen natürlich nicht voraussetzen. Wir können uns aber behelfen, indem wir das System jeweils aufteilen in ein Teilsystem, das weitergekühlt werden soll und das Restsystem, was als Bad oder Reservoir im isothermen Prozess fungiert.

Im T - S -Diagramm hängt es nun von der Gestalt der Kurven $S(T, p_>)$ und $S(T, p_<)$ ab, ob diese Kühlsequenz bei im Prinzip beliebig häufiger Wiederholung den Temperaturnullpunkt $T = 0$ erreichen kann.

Nernst hat 1905 basierend auf experimentellen Daten das **Nernst-Theorem** formuliert

$$\boxed{\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{\partial E}{\partial T} = 0 \quad \text{für } T = 0} \quad (6.10.5)$$

d.h. die freie Energie $F(T)$ und die Energie $E(T)$ einer homogenen Substanz als Funktion der Temperatur berühren sich bei $T = 0$ mit waagerechter Tangente, siehe Abb. 6.11 (rechts) (weil

$F = E + T\partial F/\partial T|_{N,V}$ folgt $\partial F/\partial T|_{N,V} = 0$ schon aus $\partial E/\partial T|_{N,V} = 0$). Daraus folgt der 3. Hauptsatz in der Form (5.8.2), nämlich dass die Entropie bei $T = 0$ verschwindet, bzw. subextensiv wird, d.h. $S(T = 0)/N = 0$, wie bereits in Kapitel 5.8 hergeleitet (da $\partial F/\partial T|_{N,V} = -S$ und die waagerechte Tangente gerade $\partial F/\partial T|_{N,V} = 0$ ergibt).

Wir wollen nun zeigen, dass aus dem 3. Hauptsatz in der Form (5.8.2), $S(T = 0)/N = 0$, folgt:

Der Temperaturnullpunkt ist in einer endlichen Zahl von Prozessschritten unerreichbar.

$$(6.10.6)$$

Dazu betrachten wir die obige Kühlsequenz und Abb. 6.11 (links). Aus $S(T = 0) = 0$ folgt, dass sich die beiden Kurven $S(T, p_<)$ und $S(T, p_>)$ bei $T = 0$ in $S \approx 0$ **treffen**. Der oben skizzierte Kühlprozess muss auf alternierend horizontalen (adiabatischer Joule-Thomson-Prozess) und vertikalen (Isothermen) Linien nach $T = 0$ laufen zwischen den beiden Kurven $S(T, p_<)$ und $S(T, p_>)$. Wenn sich aber beide Kurven bei $T = 0$ **treffen**, sind dazu **unendlich viele** Prozessschritte notwendig, wie in Abb. 6.11 (links) angedeutet.

Wir wollen abschließend noch weitere thermodynamische Folgen des 3. Hauptsatzes für abgeleitete Größen diskutieren:

- Es gilt

$$S(T) - S(0) = \int_0^T d\tilde{T} \frac{C_x(\tilde{T})}{\tilde{T}} \quad \text{mit} \quad C_x = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_x \quad \text{mit } x \in \{p, V\}$$

Damit das Integral rechts bei $T = 0$ verschwinden kann, muss die Wärmekapazität verschwinden bei $T = 0$:

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_x(T) = 0 \tag{6.10.7}$$

- Es gilt

$$\alpha = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \stackrel{\text{Maxwellrel.}}{=} -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T$$

Der 3. Hauptsatz besagt nun, dass $S(T = 0)/V = 0$ *unabhängig* von p , daher gilt

$$\lim_{T \rightarrow 0} \alpha(T) = 0 \tag{6.10.8}$$

- Schließlich gilt

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T \stackrel{\text{Maxwellrel.}}{=} \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V \stackrel{(6.9.8)}{=} \frac{\alpha}{\kappa_T}$$

Also gilt auch

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\alpha}{\kappa_T} = 0 \tag{6.10.9}$$

6.11 Literaturverzeichnis Kapitel 6

- [1] H. Callen. *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*. Wiley, 1985.
- [2] M. Kardar. *Statistical Physics of Particles*. Cambridge University Press, 2007.
- [3] W. Nolting. *Grundkurs Theoretische Physik 4: Spezielle Relativitätstheorie, Thermodynamik*. Springer-Lehrbuch. Springer, 2013.
- [4] W. Nernst. *Über die Beziehung zwischen Wärmeentwicklung und maximaler Arbeit bei kondensierten Systemen*. Ber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. (1906), 933–940.

6.12 Übungen Kapitel 6

1. Expansion eines idealen Gases

1 mol eines idealen Gases dehnt sich von V_1 auf V_2 aus. Die Expansion ist

- quasistatisch (im Gleichgewicht) und isotherm (findet bei konstanter Temperatur statt) oder
- adiabatisch und das Gas expandiert dabei frei in ein Vakuum.

Berechnen Sie jeweils ΔE , ΔQ , ΔW und ΔS für a) und b). Dabei sollen sie nur kalorische und thermische Zustandsgleichung des idealen Gases verwenden. Sind die Prozesse a) und b) reversibel oder irreversibel?

2. Thermodynamische Relationen

a) Die thermodynamischen Zustandsvariablen x , y und z seien miteinander durch eine implizite Zustandsgleichung der Form $f(x, y, z) = 0$ verbunden. Folgern Sie daraus

$$\left. \frac{\partial x}{\partial y} \right|_z \left. \frac{\partial z}{\partial x} \right|_y \left. \frac{\partial y}{\partial z} \right|_x = -1$$

b) Eine weitere Zustandsvariable sei w . Beweisen Sie die Kettenregel

$$\left. \frac{\partial x}{\partial y} \right|_z = \left. \frac{\partial x}{\partial w} \right|_z \left. \frac{\partial w}{\partial y} \right|_z$$

c) Es sind $C_x = \left. \frac{\delta Q}{dT} \right|_x = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_x$ die Wärmekapazität bei konstantem x (meist $x = p$ bzw. V), $\alpha = \left. \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p$ des Ausdehnungskoeffizient und $\kappa_T = -\left. \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T$ die isotherme Kompressibilität. Zeigen Sie

$$C_V = C_p - \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T}$$

d) Der Joule-Thomson-Koeffizient ist definiert als $c_{JT} = \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_H$. Er ist ein Maß dafür, ob eine gedrosselte Expansion ein Gas abkühlt oder erwärmt. Zeigen Sie

$$c_{JT} = \frac{V(\alpha T - 1)}{C_p}$$

e) Beweisen Sie folgende bei der adiabatischen freien Expansion (Gay-Lussac-Prozess) wichtige Relation:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_E = \frac{1}{C_V} \left(p - T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V \right)$$

3. Kreisprozess

Betrachten Sie folgende Kreisprozesse für ein ideales Gas:

Prozess 1 (Otto-Kreisprozess):

- 1 \rightarrow 2: adiabatische Kompression
- 2 \rightarrow 3: isochore Druckerhöhung
- 3 \rightarrow 4: adiabatische Expansion
- 4 \rightarrow 1: isochore Druckverringern

Prozess 2 (Stirling-Kreisprozess):

- 1 → 2: isotherme Kompression bei T_1 (kalt)
- 2 → 3: isochore Druckerhöhung
- 3 → 4: isotherme Expansion bei T_2 (warm, $> T_1$)
- 4 → 1: isochore Druckverringern

a) Zeichnen Sie die p - V -Diagramme dieser Kreisprozesse.

b) Welchen Wirkungsgrad erhalten Sie jeweils? Machen Sie sich dazu klar, dass beim Stirling-Prozess auch entlang der Isochoren Wärme fließt. Beim Stirling-Prozess ist entscheidend, ob der Wärmefluss in Schritten 23 und 41 reversibel sein kann. Strenggenommen ist dies schwierig, da Wärmefluss zwischen System und einem Reservoir auf ungleicher Temperatur verhindert werden muss. Da sich in Schritten 23 und 41 die Temperatur ändert, braucht man dann unendlich viele Reservoire. Es wird dann oft der Begriff des Regenerators eingeführt, der es erlaubt die in 41 abgegebene Wärme "zwischenzuspeichern" und in 23 dem System wieder komplett zurückzugeben. Die Existenz eines solchen Regenerators (Wärmetauschers) ist entscheidend, um den Stirling-Prozess reversibel zu machen.

c) Vergleichen Sie den Wirkungsgrad des Stirling-Prozesses mit dem eines Carnot-Prozesses, dessen isotherme Zustandsänderungen bei den gleichen Temperaturen verlaufen.

d) Berechnen Sie für beide Fälle $\oint(\delta Q/T)$.

4. Zustandsgleichungen

In der Thermodynamik ist der Ausgangspunkt bei der Beschreibung einer Phase die Angabe der Zustandsgleichungen (die in der Thermodynamik nicht hergeleitet werden können). Das ideale Gases wird thermodynamisch durch die Angabe seiner beiden Zustandsgleichungen beschrieben:

$$pV = Nk_B T \quad (\text{thermische Zustandsgleichung, siehe Gl. (5.2.13)})$$

$$E = \frac{3}{2} Nk_B T \quad (\text{kalorische Zustandsgleichung, siehe Gl. (5.2.12)})$$

Wie weit können Sie die thermodynamischen Potentiale Entropie $S = S(E, N, V)$ und freie Energie $F = F(T, N, V)$ aus den beiden Zustandsgleichungen bestimmen? Vergleichen Sie mit unseren Resultaten aus der statistischen Physik; welche Information fehlt?

7 Thermodynamik von Phasenübergängen

Literatur zu diesem Teil: Callen [1], Kardar [2]

In Thermodynamik und statistischer Physik ist eine **Phase** als ein **homogener Zustand** definiert, was homogen bezgl. der chemischen Zusammensetzung und den physikalischen Eigenschaften z.B. Dichte, Teilchenordnung bzw. Kristallstruktur, mechanische Eigenschaften oder Magnetisierungseigenschaften heißt.

In den ersten Teilkapiteln werden wir uns zunächst auf *eine* chemische Komponente beschränken. Das wichtigste Beispiel verschiedener Phasen sind zweifellos die drei Phasen **fest**, **flüssig** und **gasförmig**, die jedes 1-komponentige klassische System typischerweise besitzt, siehe Abb. 7.1 für ein sogenanntes Lennard-Jones System.

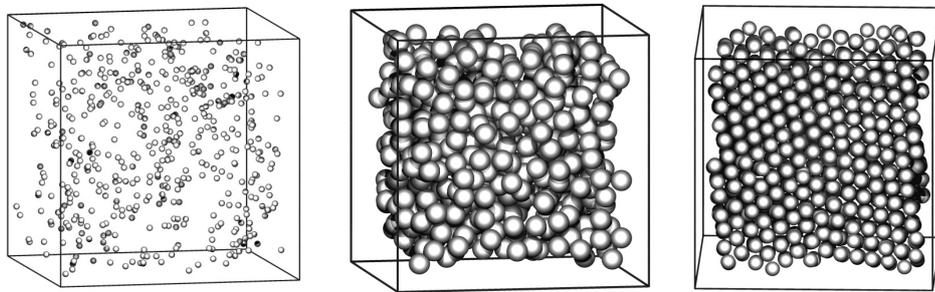


Abbildung 7.1: Typische Teilchenkonfigurationen in den Phasen gasförmig (links), flüssig (mitte), fest (rechts). Es gilt $\rho_{\text{fest}} = 2\rho_{\text{fl}} = 100\rho_{\text{gas}}$. Es handelt sich um ein sogenanntes Lennard-Jones System; die Paarwechselwirkung zwischen Teilchen hat wie bei einem realen Gas eine langreichweitige van-der-Waals Anziehung und eine kurzreichweitige Abstoßung auf Grund von ausgeschlossenen Volumen. (Quelle: Iacovella, Christopher R. (2006). Molecular Dynamics simulation of a Lennard-Jones gas. Glotzer group. Depts of Chemical Engineering, Materials Science & Engineering, Macromolecular Science, and Physics, University of Michigan.)

Diese Phasen lassen sich durch folgende Eigenschaften charakterisieren:

- **Dichte:** Es gilt i.Allg. $\rho_{\text{fest}} > \rho_{\text{fl}} > \rho_{\text{gas}}$. Eine wichtige Ausnahme mit $\rho_{\text{fest}} < \rho_{\text{fl}}$ ist Wasser, das eine Dichteanomalie aufweist.
- **Ordnung** der Moleküle:
In fester Phase liegt im Normalfall eine **Gitterordnung** vor, d.h. es gibt nur noch eine diskrete Translationsinvarianz für Gittervektoren.
In flüssiger und gasförmiger Phase sind die Moleküle **ungeordnet** und das System ist im Mittel voll translationsinvariant. Eine Flüssigkeit hat eine gewisse **Nahordnung** im Vergleich zum Gas, die sich aber nur über eine "Schale" von umliegenden Molekülen erstreckt.
- **Mechanische Eigenschaften:**
In der festen Phase ist der **Schermodul** $\mu > 0$, während er in der Flüssigkeit und im Gas verschwindet, also $\mu = 0$.

7.1 Thermodynamische Stabilität

Ein homogenes System ist thermodynamisch stabil gegenüber Phasentrennung, wenn die Entropie S konkav in allen extensiven Variablen ist. Ebenso müssen E , F , G und H konvex als Funktion extensiver und konkav als Funktion intensiver Variablen sein für Stabilität.

In Kapitel 6.7 zu den thermodynamischen Potentialen hatten wir auch jeweils hergeleitet, wie sich thermodynamische Potentiale bei Relaxation spontan ändern und insgesamt gefunden:

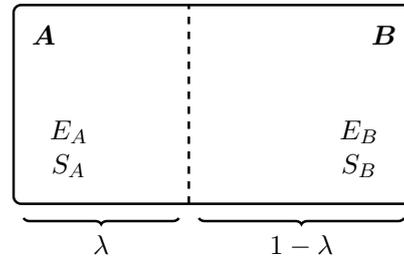
$$\text{Im Gleichgewicht werden } S \text{ maximal und } E, F, H, G \text{ (und } \Phi \text{) minimal bei festen natürlichen Variablen} \tag{7.1.1}$$

Dies wird der Ausgangspunkt für die folgenden Überlegungen sein.

Es sei $S = S(E) = S_{\text{hom}}(E)$ die Entropie eines **homogenen** Systems. Wir wollen nun untersuchen, unter welchen Umständen sich ein homogenes System spontan in mehrere **Phasen** aufteilt und **thermodynamisch instabil** gegenüber **Phasentrennung** wird:

- Dazu unterteilen wir das System in 2 Subsysteme, die sich in Gleichgewichtszuständen A und B befinden sollen.

Der Zustand A nehme einen Anteil λ , der Zustand B einen Anteil $1 - \lambda$ des Gesamtsystems ein ($0 \leq \lambda \leq 1$). Dann liegt ein **inhomogenes System** vor, das sich in **2 Phasen** A und B getrennt hat. E_A und S_A bzw. E_B und S_B seien Energie und Entropie, wenn das *gesamte* System sich in Zustand A bzw. B befinden würde. Die Gesamtenergie und Gesamtentropie des inhomogenen Systems sind dann



$$E = \lambda E_A + (1 - \lambda) E_B$$

$$S_{\text{inh}}(E) = \lambda S_A + (1 - \lambda) S_B = \lambda S(E_A) + (1 - \lambda) S(E_B) \tag{7.1.2}$$

wenn wir **Additivität** dieser extensiven Größen voraussetzen.

- Wir vergleichen mit einem **homogenen** System gleicher Energie, wo

$$S_{\text{hom}}(E) = S(\lambda E_A + (1 - \lambda) E_B)$$

Wegen der Maximalität der Entropie S (7.1.1) gilt dann folgendes Kriterium für thermodynamische Stabilität gegenüber Phasentrennung

$$\begin{aligned} \text{Homogenes System stabil} &\iff S_{\text{hom}}(E) \geq S_{\text{inh}}(E) \\ &\iff S(\lambda E_A + (1 - \lambda) E_B) \geq \lambda S(E_A) + (1 - \lambda) S(E_B) \\ &\iff S(E) \text{ konkav} \end{aligned}$$

siehe auch Abb. 7.2 (links): Ein System, was sich zu Anteilen λ und $(1 - \lambda)$ in die Phasen A und B trennt, hat eine Entropie-Funktion $S_{\text{inh}}(E)$, die gemäß Gl. (7.1.2) eine Gerade ergibt, welche die Punkte $(E_A, S(E_A))$ und $(E_B, S(E_B))$ auf der Kurve $(E, S(E))$ verbindet. Verläuft die Gerade unterhalb der Funktion $S(E) = S_{\text{hom}}(E)$ des homogenen Systems, führt Phasentrennung zu keiner Entropieerhöhung und das homogene System ist *stabil*. Dass solche Verbindungsgeraden immer unterhalb der Kurve $S(E)$ verlaufen, ist aber gerade die geometrische Definition von konkav.

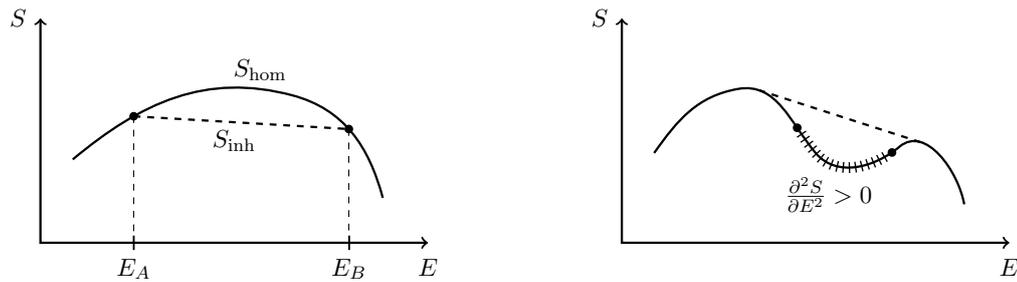


Abbildung 7.2: Links: Konkave Entropie-Funktion $S(E) = S_{\text{hom}}(E)$ für das homogene System. Ein System, was sich dagegen zu Anteilen λ und $(1 - \lambda)$ in die Phasen A und B trennt, hat eine Entropie-Funktion $S_{\text{inh}}(E)$, die eine Gerade ergibt gemäß Gl. (7.1.2) und als gestrichelte Linie eingezeichnet ist. Diese Entropie ist hier kleiner, also ist das homogene System *stabil*. Rechts: Beispiel einer *nicht-konkaven* Funktion $S(E)$, die gestrichelte Linie ist wieder $S_{\text{inh}}(E)$. Im schraffierten Bereich kann eine Phasentrennung hier die Entropie erhöhen. Das System ist daher *instabil*. (Bild: Marco Doemeland)

Ein einfaches *lokales differentielles* Kriterium für Konkavität der Funktion $S = S(E)$ ist

$$S(E) \text{ konkav} \iff \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \leq 0 \quad \forall E$$

Beispiele konkaver und nicht-konkaver Funktionen $S(E)$ sind in Abb. 7.2 gezeigt. Rechts ist eine nicht-konkave Funktion zu sehen, wo Phasentrennung tatsächlich die Entropie erhöhen kann, wie eingezeichnet.

Allgemeiner gilt für eine Entropiefunktion $S = S(E, \vec{x}, N)$ mit den natürlichen extensiven Variablen E , \vec{x} und N als **Kriterium für thermodynamische Stabilität**:

| | |
|---|---------|
| <p>Homogenes System stabil</p> <p>$\iff S(E, \vec{x}, N)$ ist konkav in allen extensiven Variablen</p> <p>\iff die Hesse-Matrix der 2. Ableitungen ist negativ semidefinit</p> | (7.1.3) |
|---|---------|

Insbesondere folgt dann aus der thermodynamischen Stabilität für die 2. Ableitungen einer Entropiefunktion $S = S(E, V, N)$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \leq 0, \quad \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \leq 0, \quad \frac{\partial^2 S}{\partial N^2} \leq 0$$

also z.B.

$$0 \geq \left. \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \right|_{V, N} = -\frac{1}{T^2} \left. \frac{\partial T}{\partial E} \right|_{V, N} = -\frac{1}{T^2} \frac{1}{C_V}$$

und damit $C_V \geq 0$, was wir in Gl. (6.8.8) auch schon durch Betrachtung der Energiefluktuationen bewiesen hatten.

Analog folgt aus der Minimalität von E , F , G , H und Φ nach (7.1.1) letztendlich folgendes Kriterium für thermodynamische Stabilität:

| | |
|--|---------|
| <p>Homogenes System stabil</p> <p>$\Rightarrow E(S, V, N)$, $F(T, V, N)$, $H(S, p, N)$, $G(T, p, N)$ und $\Phi(T, V, \mu)$ sind konvex in allen extensiven Variablen</p> | (7.1.4) |
|--|---------|

Insbesondere folgt dann aus der thermodynamischen Stabilität für die 2. Ableitungen nach extensiven Variablen

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \geq 0, \quad \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \geq 0, \quad \text{usw.}$$

Dies sind also **lokale und notwendige Bedingungen** für thermodynamische Stabilität. Die erste Beziehung führt wieder auf $C_V \geq 0$, die zweite auf

$$0 \leq \left. \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right|_{T,N} = - \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_{T,N} = \frac{1}{V} \frac{1}{\kappa_T}$$

und damit $\kappa_T \geq 0$, was wir in Gl. (6.8.9) auch schon durch Betrachtung der Teilchenzahlfluktuationen bewiesen hatten. Allgemein gilt

Ein **lokales, notwendiges Stabilitätskriterium** ist Positivität der 2. Ableitungen der thermodynamischen Potentiale $E(S, V, N)$, $F(T, V, N)$, $H(S, p, N)$, $G(T, p, N)$ und $\Phi(T, V, \mu)$ nach **extensiven** Variablen. Es folgen insbesondere die notwendigen Stabilitätskriterien $C_V \geq 0$ und $\kappa_T \geq 0$.

(7.1.5)

Für die **intensiven** Variablen, z.B. in $F(T, N, V)$ ergibt sich durch Legendre-Transformation bezgl. dieser Variablen

$$T = \frac{\partial E}{\partial S} \quad \text{und} \quad S = - \frac{\partial F}{\partial T}$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} = - \frac{\partial S}{\partial T} = - \frac{1}{\frac{\partial T}{\partial S}} = - \frac{1}{\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}} \leq 0$$

Insgesamt erhalten wir dann folgendes **Kriterium für thermodynamische Stabilität**:

Homogenes System **stabil**
 $\iff E(S, V, N), F(T, V, N), H(S, p, N), G(T, p, N)$ und $\Phi(T, V, \mu)$ sind
konvex in extensiven und **konkav in intensiven** Variablen

(7.1.6)

Insbesondere erhalten wir für $G = G(T, p, N)$ bei thermodynamischer Stabilität

$$0 \geq \left. \frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right|_{T,N} = \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_{T,N} = -V \kappa_T$$

und damit wieder $\kappa_T \geq 0$.

7.2 Koexistenz von Phasen, Phasenübergänge

Bei thermodynamischer Instabilität gibt es Phasenseparation mit Koexistenz zweier Phasen an einem Phasenübergang 1. Ordnung. Aus den Koexistenzbedingungen für chemische Potentiale ergeben sich Phasengrenzlinien und Tripelpunkte in Phasendiagrammen in der p - T -Ebene. Am Phasenübergang 1. Ordnung gibt es einen Sprung in den 1. Ableitungen des thermodynamischen Potentials und eine latente Wärme. Die Phasengrenzlinie kann in einem kritischen Punkt mit kontinuierlichem Phasenübergang enden.

Im vorangegangenen Kapitel 7.1 zur thermodynamischen Stabilität waren die Hauptergebnisse, dass ein homogenes System **stabil** gegenüber **Phasentrennung** ist, wenn die Entropie S konkav in den extensiven Variablen ist, siehe (7.1.3) bzw. wenn die thermodynamischen Potentiale $E, F,$

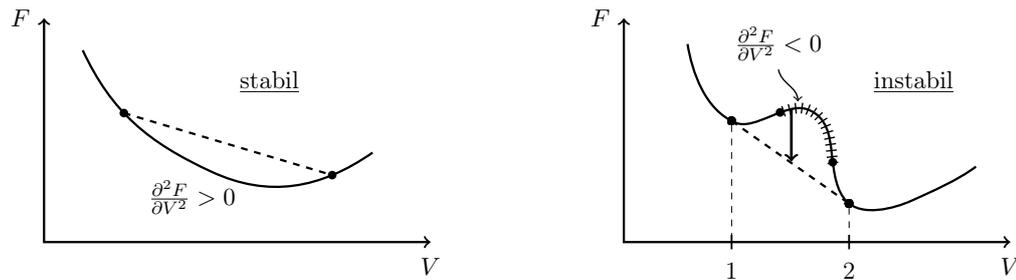


Abbildung 7.3: Links: Eine konvexe Funktion $F(V)$ ist thermodynamisch stabil. Rechts: Eine konkave Funktion $F(V)$ ist instabil gegenüber Phasentrennung in zwei Phasen 1 und 2. Durch Phasentrennung kann die freie Energie abgesenkt werden. (Bild: Marco Doemeland)

G und H **konvex** in ihren extensiven Variablen und **konkav** in ihren intensiven Variablen sind, siehe (7.1.6). Als Beispiel betrachten wir die freie Energie $F = F(V)$ als Funktion der extensiven Variablen V in Abb. 7.3.

Wir wollen nun klären, was genau passiert, wenn eine Instabilität vorliegt. Dann gibt es eine **Phasenseparation in 2 koexistierende Phasen** 1 und 2. Diese Phasenseparation erhöht die Entropie S oder senkt die thermodynamischen Potentiale E, F, G, H, Φ ab, was daher den thermodynamisch stabilen Zustand darstellt. Bei einer solchen Koexistenz zweier Phasen befinden wir uns an einem sogenannten **Phasenübergang 1. Ordnung**.

Aus der Koexistenz der beiden Phasen 1 und 2 im Gleichgewicht ergeben sich einige thermodynamische Bedingungen:

- 1) Da die beiden Phasen 1 und 2 miteinander im **Gleichgewicht** sind, gilt nach Kapitel 5.2

$$\begin{aligned} T_1 &= T_2 = T && \text{Energieaustausch} \\ p_1 &= p_2 = p && \text{Volumenaustausch} \\ \mu_1 &= \mu_2 = \mu && \text{Teilchenaustausch} \end{aligned} \quad (7.2.1)$$

- 2) In jeder der beiden Phasen gilt die **Gibbs-Duhem Beziehung** aus Kapitel 5.11, insbesondere auch die *differentielle Form* (5.11.7)

$$-SdT - Nd\mu + Vdp = 0 \quad (7.2.2)$$

die besagt, dass es in jeder der Phasen einen funktionalen Zusammenhang $\mu_i = \mu_i(p, T)$ ($i = 1, 2$), also eine Zustandsgleichung zwischen intensiven Größen, gibt. Beim idealen Gas gilt beispielsweise $\mu = k_B T \ln(k_B T / p \lambda^3)$ mit der thermischen de-Broglie-Wellenlänge λ aus (5.4.15).

Aus 1) und 2) folgt dann

$$\boxed{\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p)} \quad (7.2.3)$$

bei Koexistenz. Auflösen dieser Beziehung nach dem Druck p gibt eine Beziehung der Form

$$\boxed{p = p_{PG}(T)} \quad (7.2.4)$$

die eine **Linie** im p - T -Diagramm beschreibt, entlang der die beiden Phasen 1 und 2 koexistieren, die sogenannte **Phasengrenzlinie**.

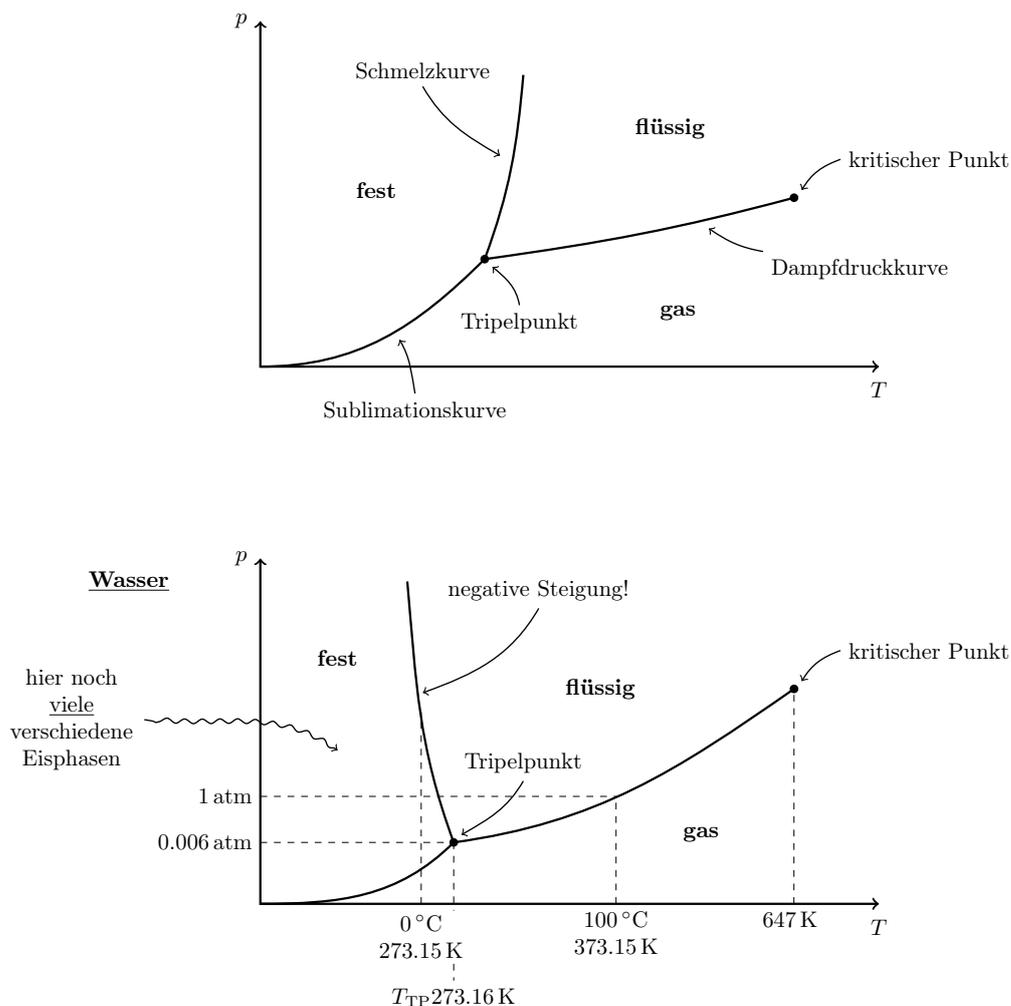


Abbildung 7.4: Oben: Schematisches Phasen- oder Zustandsdiagramm einer typischen Substanz wie CO_2 . Unten: Schematisches Phasendiagramm von Wasser, die Dichteanomalie führt zur *negativen* Steigung der Schmelzkurve. (Bild: Marco Doemeland)

Man kann sich nun auch überlegen, dass 3 Phasen nur dann koexistieren können, wenn sich wiederum 2 Phasengrenzlinien schneiden, also in einem **Punkt**, dem sogenannten **Tripelpunkt**.

Wir sehen in den **Phasen- oder Zustandsdiagrammen** in Abb. 7.4 im p - T -Diagramm die Phasengrenzlinien für die Koexistenz von fest-flüssig (**Schmelzkurve**), fest-gasförmig (**Sublimationskurve**) und flüssig-gasförmig (**Dampfdruckkurve**), die sich in einem Tripelpunkt treffen. Wir sehen auch, dass die Dampfdruckkurve in einem sogenannten **kritischen Punkt** endet. Wir haben also 3 Situationen zu unterscheiden, was die flüssige und gasförmige Phase angeht:

Phasengrenzlinie

Entlang der **Phasengrenzlinie** koexistieren **2 verschieden Phasen** 1 und 2. Diese haben verschiedene Entropien pro Teilchen $s_1 \neq s_2$. Für die Übergänge zwischen fester, flüssiger und Gasphase gilt normalerweise $s_{\text{gas}} > s_{\text{fl}} > s_{\text{fest}}$, da ein Gas "ungeordneter" als eine Flüssigkeit ist und daher

eine höhere Entropie hat und eine Flüssigkeit wiederum “ungeordneter” als ein Festkörper mit Gitterordnung ist, siehe Abb. 7.1. Die beiden Phasen haben auch verschiedenes Volumen pro Teilchen $v = V/N = 1/\rho$, also $v_1 \neq v_2$ oder $\rho_1 \neq \rho_2$. Hier gilt normalerweise $\rho_{\text{fest}} > \rho_{\text{fl}} > \rho_{\text{gas}}$ (Ausnahme: Wasser).

Beim Überqueren der Phasengrenzlinie findet ein **Phasenübergang 1. Ordnung** statt mit Sprüngen in Entropie und Volumen:

$$\Delta S = S_2 - S_1 \neq 0 \quad \text{und} \quad \Delta V = V_2 - V_1 \neq 0$$

Dementsprechend muss es **Sprünge in den 1. Ableitungen** der thermodynamischen Potentiale nach intensiven Variablen geben, $\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V,N} = \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{p,N} = -S$ und $\left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_{T,N} = V$.

Daher muss beim Phasenübergang 1. Ordnung (von Phase 1 nach Phase 2) eine **latente Wärme**

$$\Delta Q_l = T \Delta S = T(S_2 - S_1) \quad (7.2.5)$$

zugeführt werden (wenn $\Delta Q_l, \Delta S > 0$) oder abgeführt werden (wenn $\Delta Q_l, \Delta S < 0$). Beim Phasenübergang von fest zu flüssig muss beispielsweise die **Schmelzwärme** zugeführt werden (weil im Normalfall $S_{\text{fest}} < S_{\text{fl}}$, also $\Delta S > 0$), umgekehrt wird beim Übergang zurück in die feste Phase eine **Kristallisationswärme** frei. Ebenso muss beim Übergang von der flüssigen in die Gasphase eine **Verdampfungswärme** zugeführt werden und in umgekehrter Richtung wird eine **Kondensationswärme** frei.

Wegen $\mu_1 = \mu_2$ gilt nach Gibbs-Duhem Gleichung (5.11.6) auch $G_1 = N\mu_1 = N\mu_2 = G_2$, d.h. die freie Enthalpie G ist stetig am Phasenübergang. Durch Legendre-Trafo folgert man: **Alle thermodynamischen Potentiale sind stetig am Phasenübergang** in allen ihren natürlichen Variablen. Da ihre 1. Ableitungen nach intensiven Variablen aber Sprünge aufweisen, weisen thermodynamische Potentiale am Phasenübergang 1. Ordnung “Knicke” als Funktion einer intensiven Variablen auf.

Kritischer Punkt

Eine andere Situation liegt am **kritischen Punkt** vor. Dort existiert auch am Phasenübergang nur **eine Phase**. Die Phasen 1 und 2 werden also identisch am kritischen Punkt, diese “kritische” Phase hat allerdings spezielle “kritische” Eigenschaften.

Am kritischen Punkt spricht man deshalb von einem **kontinuierlichen Phasenübergang** (oder **Phasenübergang höherer Ordnung**). Es gibt keinen Entropiesprung $\Delta S = 0$ und damit auch *keine* latente Wärme $\Delta Q_l = 0$. Ebenso gibt es *keinen* Dichtesprung, also $\Delta V = 0$.

Ein Beispiel ist der kritische Punkt des Kondensationsübergangs von einer Gasphase in die flüssige Phase, der also am Ende der Dampfdruckkurve einer Flüssigkeit liegt, siehe Fig. 7.4. Dort tritt als kritische Eigenschaft das Phänomen der **kritischen Opaleszens** auf, das sich als sichtbares Eintrüben des kritischen Fluids äußert, siehe Abb. 7.5. Offensichtlich ändern sich also die Streueigenschaften von Licht drastisch am kritischen Punkt. Der Grund hierfür liegt an Dichtefluktuationen, die nahe dem kritischen Punkt auf immer größeren Längenskalen stattfinden (divergierende Korrelationslänge, siehe Kapitel 10.6). Wenn diese Fluktuations-Längenskala die Lichtwellenlänge übersteigt, tritt kritische Opaleszens auf.

Jenseits des kritischen Punktes

Jenseits des kritischen Punktes werden die beiden Phasen 1 und 2 (also z.B. flüssig und gasförmig) **ununterscheidbar** und kontinuierlich ineinander transformierbar. Dies ist nur möglich, wenn die Phasen *keine* fundamentalen Unterschiede in ihren Symmetrien aufweisen. So ist eine Flüssigkeit

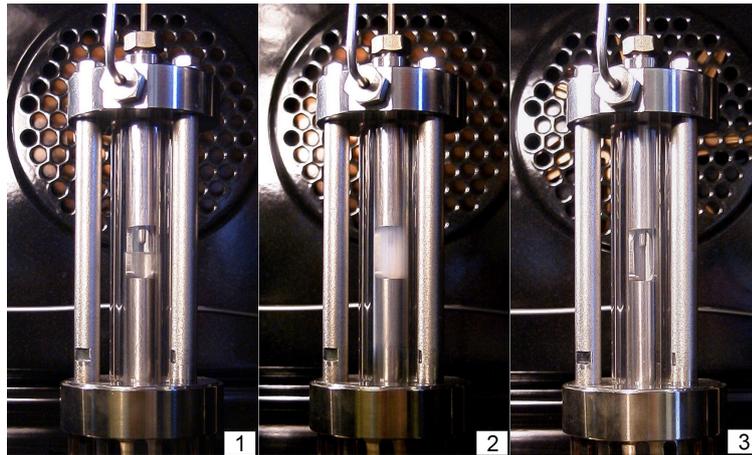


Abbildung 7.5: Kritische Opaleszenz bei Ethan ($T_c \simeq 305 \text{ K}$): 1) Koexistenz von flüssiger und Gasphase bei $T < T_c$ entlang der Dampfdruckkurve $p_{PG}(T)$. 2) Am kritischen Punkt $T = T_c$ und $p = p_c = p_{PG}(T_c)$ liegt nur noch *eine* Phase vor, die kritische Opaleszenz zeigt (Eintrübung). 3) Jenseits des kritischen Punktes für $T > T_c$ sind Flüssigkeit und Gas ununterscheidbar, es liegt nur eine fluide Phase vor. (Quelle: Wikipedia).

“ein bisschen” dichter als ein Gas, aber beide Substanzen sind ungeordnet und haben (im Mittel) die volle Translationssymmetrie.

Dagegen unterscheiden sich ein fester Kristall und eine ungeordnete Flüssigkeit grundsätzlich in ihrer Translationssymmetrie, die im festen Kristall zu einer diskreten Translationssymmetrie “gebrochen” ist (“ein bisschen” Kristallgitter gibt es nicht). Dies zeigt schon, dass es *keinen* kritischen Punkt entlang der Schmelzkurve geben kann, Schmelzen ist immer ein Phasenübergang 1. Ordnung. Dies zeigen auch die Phasendiagramme in Abb. 7.4.

7.3 Clausius-Clapeyron Gleichung

Die Clausius-Clapeyron Gleichung beschreibt die Steigung einer Phasengrenzlinie. Wir diskutieren die Schmelzkurve und Dichteanomalie von Wasser.

Was können wir nun über den Verlauf der Phasengrenzlinie $p_{PG}(T)$ im Phasendiagramm in der p - T -Ebene aussagen?

Entlang der Phasengrenzlinie muss gelten:

$$\mu_1(p_{PG}(T), T) = \mu_2(p_{PG}(T), T)$$

Wenn wir auf beiden Seiten die totale Ableitung bezgl. T bilden, erhalten wir

$$\left. \frac{\partial \mu_1}{\partial p} \right|_T \frac{dp_{PG}}{dT} + \left. \frac{\partial \mu_1}{\partial T} \right|_p = \left. \frac{\partial \mu_2}{\partial p} \right|_T \frac{dp_{PG}}{dT} + \left. \frac{\partial \mu_2}{\partial T} \right|_p \quad (7.3.1)$$

Nach der Gibbs-Duhem Gleichung (5.11.6) gilt $G_i = \mu_i N$ (wenn alle N Teilchen in Phase i sind),

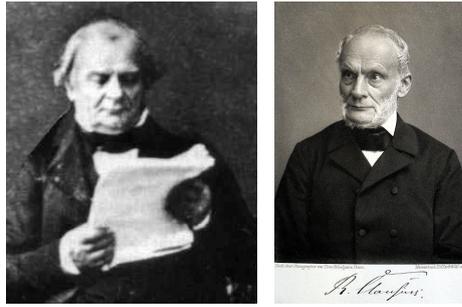


Abbildung 7.6: Links: Benoit Clapeyron (1799-1864), französischer Physiker, Rechts: Rudolf Clausius (1822-1888), deutscher Physiker. (Quelle: Wikipedia).

also

$$\left. \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right|_p = \frac{1}{N} \left. \frac{\partial G_i}{\partial T} \right|_p = -\frac{S_i}{N} = -s_i$$

$$\left. \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right|_T = \frac{1}{N} \left. \frac{\partial G_i}{\partial p} \right|_T = \frac{V_i}{N} = v_i = \frac{1}{\rho_i}$$

Einsetzen in (7.3.1) ergibt

$$S_2 - S_1 = \frac{dp_{PG}}{dT}(V_2 - V_1)$$

und damit die **Clausius-Clapeyron Gleichung** für die Steigung der Phasengrenzlinie $p_{PG}(T)$ im p - T -Diagramm

$$\boxed{\frac{dp_{PG}}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta Q_i}{T \Delta V} = \frac{\Delta s}{\Delta v}} \quad (7.3.2)$$

Wir schließen mit einigen **Bemerkungen**:

- Beim Übergang von fest nach gasförmig oder flüssig nach gasförmig erhöhen sich immer Entropie und Volumen, $\Delta S > 0$ und $\Delta V > 0$. Daher gilt nach (7.3.2) $dp_{PG}/dT > 0$, d.h. Sublimations- und Dampfdruckkurven sind immer monoton steigend.
- Beim Übergang von fest nach flüssig ist auch $\Delta S > 0$ und normalerweise ebenfalls $\Delta V > 0$. Dann ist auch für die Schmelzkurve monoton steigend, $dp_{PG}/dT > 0$.

Es gibt hier aber eine wichtige Ausnahme, und zwar **Wasser** mit seiner **Dichteanomalie**. Dort führen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen H_2O -Molekülen in der Eis-Phase zu einem geordneten Tetraeder-Netzwerk mit geringer Dichte, siehe Abb. 7.7. Beim Schmelzen wird dieses Netzwerk geschwächt; andere *anziehende* Wechselwirkungen (auf Grund von van-der-Waals Kräften) gewinnen dann an Bedeutung und führen zu einer *Verdichtung*, also $\Delta V < 0$. Für weitere Informationen sei das Lehrbuch von Dill [3] empfohlen.

Da nach wie vor $\Delta S > 0$ beim Übergang zur Flüssigkeit, gilt dann $dp_{PG}/dT < 0$, d.h. die **Schmelzkurve** ist **monoton fallend**, siehe Abb. 7.4 (unten). Dies impliziert, dass eine Verflüssigung durch Druck möglich ist. Obwohl dies oft behauptet wird, beruht Schlittschuhlaufen *nicht* auf druckinduziertem Schmelzen von Eis [4]. Dem widerspricht auch, dass man auch bei sehr tiefen Temperaturen (-30°C) noch problemlos Schlittschuhlaufen kann. Auch Reibungswärme erklärt diesen Effekt nicht. Schlittschuhlaufen beruht vielmehr darauf, dass Schmelzen tatsächlich an der Oberfläche beginnt und auf einer Oberfläche immer ein "vorgesetzter" flüssiger Film vorliegt, weil Bindungskräfte dort schwächer sind.

- Wir wollen uns an dieser Stelle auch den Unterschied zwischen **Verdampfen** und **Verdunsten** klarmachen. Beim Dampfdruck $p_{PG}(T)$ kann eine Flüssigkeit mit ihrer *eigenen* Gasphase

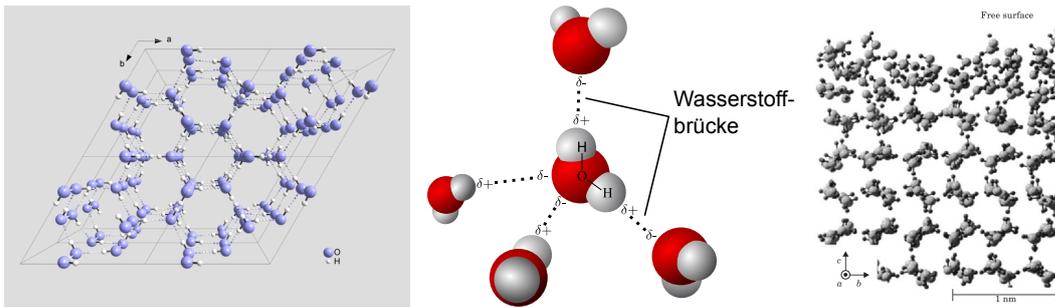


Abbildung 7.7: Links: Gewöhnliches Eis nimmt die sogenannte I_h -Struktur an mit hexagonaler Gitterordnung. Die H_2O -Moleküle bilden tetraedrische Wasserstoffbrücken aus. (Quelle: Wikipedia). Mitte: Tetraeder-Anordnung der Wasserstoffbrücken in Wasser. Rechts: “Vorgeschmolzene” Oberfläche bei Eis, aus [4].

koexistieren. Wird (bei fester Temperatur) der Druck kleiner als $p_{PG}(T)$, wird die Flüssigkeit instabil und verdampft spontan, wird der Druck größer als $p_{PG}(T)$, wird die Gasphase instabil und das Gas kondensiert spontan. Verdampfen geschieht also bei $p = p_{PG}(T)$, wenn eine Flüssigkeit nur mit der eigenen Gasphase koexistiert. Normalerweise koexistiert Wasser aber nicht nur mit reinem Wasserdampf sondern auch mit der übrigen “Luft”; dann ist aber auch der von der Luft erzeugte Druck zu berücksichtigen. Bei einer Mischung aus (nahezu) idealen Gasen (“Luft” und Wasserdampf) erzeugt jedes Gas i einen sogenannten **Partialdruck** $p_i = N_i k_B T / V$ und die Partialdrücke addieren sich zum Gesamtdruck $p = \sum_i p_i$, der dann z.B. auf koexistierende flüssige Phasen wirkt. Durch den zusätzlichen Druck der Luft ist Wasser bei $0 < T < 100^\circ C$ und normalem Luftdruck als Flüssigkeit stabil. Der Wasserdampf in der Luft hat aber normalerweise einen so kleinen Partialdruck, dass $p_{\text{Wasser}} < p_{PG, \text{Wasser}}(T)$. Daher kann dieser Wasserdampf noch prinzipiell weiter Wassermoleküle aufnehmen bis zum sogenannten **Sättigungsdruck**, wenn $p_{\text{Wasser}} = p_{PG, \text{Wasser}}(T)$ wird. Dies kann durch **Verdunsten** geschehen, wenn sich Wassermoleküle zufällig aus der flüssigen Phase lösen (alle Moleküle unterliegen ja einer zufälligen thermischen Bewegung) und in die Gasphase wandern. Der Unterschied zum Verdampfen besteht darin, dass die flüssige Wasserphase auf Grund des zusätzlichen Partialdrucks der übrigen Luft prinzipiell *stabil* bleibt während der Verdunstung. Verdunsten ist daher nur in Anwesenheit der zusätzlichen anderen Gase in der Luft möglich. Allerdings kann in unserem Beispiel nach und nach auch das gesamte Wasser verdunsten, solange dabei $p_{\text{Wasser}} < p_{PG, \text{Wasser}}(T)$ und der Sättigungsdruck nicht erreicht wird.

7.4 Van-der-Waals Gas

Das reale oder van-der-Waals Gas zeigt einen Kondensations-Phasenübergang. Die van-der-Waals Zustandsgleichung für reale Gase enthält Korrekturen auf Grund des ausgeschlossenen Volumens und des Binnendrucks, der von der anziehenden van-der-Waals Wechselwirkung stammt. Das reale van-der-Waals Gas wird instabil gegenüber Kondensation unterhalb einer kritischen Temperatur. Der kritische Punkt kann an den Isothermen im p - v -Diagramm abgelesen werden. Es gilt das Gesetz der korrespondierenden Zustände.

Bisher haben wir nur das **ideale Gas** betrachtet, das durch die beiden Zustandsgleichungen

$$pV = Nk_B T \quad \text{thermische Zustandsgleichung und}$$

$$E = \frac{3}{2} Nk_B T \quad \text{kalorische Zustandsgleichung}$$

charakterisiert war. Im idealen Gas gab es *keine* Wechselwirkungen zwischen Teilchen. Daher zeigt das ideale Gas auch keine Instabilitäten und keinerlei Phasenübergänge. Man kann prüfen, dass die Entropie $S = S(E, N, V)$ nach der Sackur-Tetrode Formel (5.1.12) vollständig konkav in allen Variablen ist. In **realen Gasen** gibt es natürlich Wechselwirkungen zwischen Gasmolekülen. Das **van-der-Waals Gas** ist ein vereinfachtes Modell für reale Gase, das einen Kondensations-Phasenübergang zeigt.

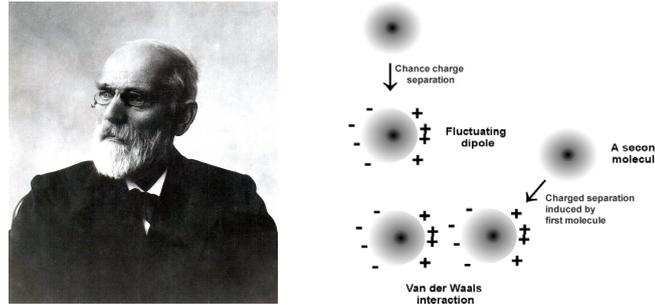


Abbildung 7.8: Links: Johannes Diderik van der Waals (1837–1923), niederländischer Physiker (Quelle: Wikipedia). Van der Waals erhielt 1910 den Nobelpreis in Physik “für seine Arbeiten über die Zustandsgleichung der Gase und Flüssigkeiten”. Rechts: Die van-der-Waals Wechselwirkung zwischen induzierten Dipolen.

Beim **van-der-Waals Gas** berücksichtigen wir zwei Arten von Wechselwirkungen zwischen Gasmolekülen:

- 1) Oft sind die Gasmoleküle neutral. Dann ist die wichtigste Wechselwirkung die **van-der-Waals Wechselwirkung**, d.h. eine anziehende Wechselwirkung $V_{vdW}(r) \propto -1/r^6$ durch **induzierte Dipole**. Wird in einem Molekül ein elektrisches Dipolmoment durch eine Fluktuation erzeugt, ergibt sich ein elektrisches Dipolfeld $\vec{E}_{dp} \propto 1/r^3$. Dieses induziert im zweiten Molekül ein Dipolmoment $\vec{p}_{ind} = \alpha \vec{E}_{dp}$, wobei α die **Polarisierbarkeit** der Moleküle ist. Die Energie des induzierten Dipolmomentes im Feld \vec{E}_{dp} gibt eine Abschätzung der van-der-Waals Wechselwirkung,

$$V_{vdW}(r) = -\vec{p}_{ind} \cdot \vec{E}_{dp} \propto -\alpha E_{dp}^2 \propto -\frac{\alpha}{r^6} \quad (7.4.1)$$

Die van-der-Waals Wechselwirkung ist also immer **anziehend** und hat eine Abstandsabhängigkeit $V_{vdW}(r) \propto -1/r^6$.

- 2) Daneben muss eine **sterische Wechselwirkung** berücksichtigt werden, weil Gasmoleküle ein Volumen haben und sich ihre Elektronenhüllen auf Grund des Pauli-Verbots nicht vollständig durchdringen können.

Diese beiden Wechselwirkungen führen zu einer modifizierten thermischen Zustandsgleichung, der **van-der-Waals Zustandsgleichung**

$$\left(p + \frac{A}{v^2} \right) (v - B) = k_B T \quad (7.4.2)$$

Diese Zustandsgleichung ähnelt der idealen Gasgleichung $pv = k_B T$, allerdings mit 2 Modifikationen: einem verringerten Volumen und einem erhöhten Druck. Diese Modifikationen werden mit Hilfe der Konstanten A und B beschrieben, die materialspezifisch ein reales Gas charakterisieren:

- Die Konstante B stellt ein **ausgeschlossenes Volumen** dar, das auf Grund der sterischen Wechselwirkung 2) auftritt, da Moleküle nicht überlappen dürfen. Ein entsprechendes ideales Gas, in dem wir die Teilchen zu Punktteilchen schrumpfen lassen, hat also ein *geringeres* Volumen. Eine genauere Rechnung (2. Virialkoeffizient für harte Kugeln) zeigt, dass B durch das 4-fache “Eigenvolumen” der Moleküle gegeben ist,

$$\boxed{B = 4V_{\text{eigen}} > 0} \tag{7.4.3}$$

- Der Term A/v^2 stellt den sogenannten **Binnendruck** dar, der auf Grund der van-der-Waals Wechselwirkung 1) auftritt. Anschaulich gesprochen verringert die anziehende Wechselwirkung $V_{vdW}(r)$ zwischen den Teilchen den Druck auf die Wand des Volumens. Ein entsprechendes ideales Gas, bei dem wir die anziehende Wechselwirkung “abschalten”, hat also einen *höheren* Druck. Eine genauere Rechnung (2. Virialkoeffizient der van-der-Waals Wechselwirkung) ergibt

$$\boxed{A \approx -\frac{1}{2} \int d^3\vec{r} V_{vdW}(r) > 0} \tag{7.4.4}$$

(wegen $V_{vdW} < 0$).¹

Die anziehende van-der-Waals Wechselwirkung kann eine **Instabilität** mit einer Tendenz zur Kondensation verursachen. Nach unseren Stabilitätskriterien aus Kapitel 7.1 gilt

$$\text{Instabilität} \iff \left. \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} = - \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T < 0$$

also tritt eine Instabilität genau dann auf, wenn

$$\boxed{\left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T > 0} \tag{7.4.5}$$

bzw. wenn die Kompressibilität $\kappa_T \leq 0$ in der van-der-Waals Zustandsgleichung (7.4.2). Anschaulich können wir das Kriterium (7.4.5) so interpretieren: Gibt es irgendwo im Gas eine zufällige Fluktuation, die zu einer lokalen Dichtezunahme führt, also einer lokalen Abnahme von $v = 1/\rho$, so nimmt für $\partial p/\partial v \geq 0$ dann auch der Druck p dort lokal ab. Das wiederum hat zur Folge, dass mehr Teilchen in dieses Gebiet mit “Unterdruck” strömen, was dann wiederum die Dichtezunahme verstärkt. Diese selbstverstärkende Situation führt zu einer Instabilität gegenüber immer weiterer Dichtezunahme, die schließlich in der **Kondensation** des Gases und einer **Phasentrennung** endet.

Wegen

$$p = \frac{k_B T}{v - B} - \frac{A}{v^2}$$

$$\frac{\partial p}{\partial v} = \underbrace{-\frac{k_B T}{(v - B)^2}}_{< 0} + \underbrace{\frac{2A}{v^3}}_{> 0}$$

wird $\partial p/\partial v \geq 0$ für kleine T und zwar tatsächlich auf Grund des zweiten Terms, also der van-der-Waals Anziehung. Die Instabilität gegenüber Kondensation tritt also für kleine T auf, und es

¹Entscheidend für die Physik des van-der-Waals Gases ist die charakteristische Abhängigkeit $p_{WW} \propto \frac{N^2}{V^2}$ des Binnendrucks. Diese Abhängigkeit lässt sich auch mit Hilfe einer einfachen Approximation zeigen. Die mittlere Anziehungsenergie auf Grund der anziehenden Paarwechselwirkung $V_{vdW}(r)$ ist $E_{WW} \approx \frac{N^2}{2} \frac{1}{V} \int d^3\vec{r} V_{vdW}(r) = -A \frac{N^2}{V}$. Der Faktor N^2 geht also auf eine Wechselwirkung zwischen Paaren zurück, der Faktor $1/V$ auf eine Volumen-gemittelte Wechselwirkungsenergie. Der Faktor $1/V$ ist auch notwendig, damit die Wechselwirkungsenergie eine extensive Größe bleibt. Ein solcher Beitrag zur freien Energie $F(V)$ führt dann zu einem Druckbeitrag $p_{WW} = -\frac{\partial E_{WW}}{\partial V} = A \frac{N^2}{V^2} \propto \frac{N^2}{V^2}$.

gibt eine **kritische Temperatur** T_c unterhalb der $\partial p/\partial v \geq 0$ und das van-der-Waals Gas instabil wird. Abb. 7.9 (links) zeigt die Isothermen des van-der-Waals Gases im p - v -Diagramm. Der instabile Volumenbereich, wo $\partial p/\partial v \geq 0$ in den Isothermen für $T < T_c$, ist gekennzeichnet. Dort wird das System durch Phasentrennung zerfallen und eine auskondensierte flüssige Phase koexistiert mit einer Gasphase entlang einer Phasengrenzlinie, der Dampfdruckkurve $p_{PG}(T)$, die wir im nächsten Kapitel 7.5 mit Hilfe der Maxwell-Konstruktion noch bestimmen werden.

Abb. 7.9 (links) zeigt, dass der instabile Volumenbereich einer Isotherme für $T < T_c$ begrenzt ist von zwei Punkten, in denen jeweils $\partial p/\partial v = 0$. Nähert man sich der kritischen Temperatur T_c von unten, schrumpft der instabile Volumenbereich kontinuierlich zu genau einem **Sattelpunkt** an der kritischen Temperatur $T = T_c$. Dieser Sattelpunkt der kritischen Isotherme $p(v, T_c)$ bestimmt den **kritischen Punkt** $p = p_c$ und $T = T_c$ des van-der-Waals Gases im p - T -Diagramm durch die beiden Bedingungen

$$\boxed{\left. \frac{\partial p}{\partial v} \right|_T = 0 \quad \text{und} \quad \left. \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right|_T = 0} \quad (7.4.6)$$

Für die van-der-Waals Zustandsgleichung erhalten wir also die beiden Bedingungen

$$\begin{aligned} \frac{\partial p}{\partial v} &= -\frac{k_B T}{(v-B)^2} + \frac{2A}{v^3} \stackrel{!}{=} 0 \\ \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} &= \frac{2k_B T}{(v-B)^3} - \frac{6A}{v^4} \stackrel{!}{=} 0 \end{aligned}$$

aus denen sich für den **kritischen Punkt** des van-der-Waals Gases

$$\boxed{p_c = \frac{A}{27B^2}, \quad k_B T_c = \frac{8}{27} \frac{A}{B}, \quad v_c = 3B} \quad (7.4.7)$$

ergibt.

Erstaunlicherweise ist $k_B T_c / p_c v_c = 8/3$ eine **universelle Zahl**, die völlig unabhängig von den gasspezifischen Konstanten A und B ist. Wir können noch weiter gehen und **reduzierte Größen** $\bar{v} \equiv v/v_c$, $\bar{p} \equiv p/p_c$ und $\bar{T} \equiv T/T_c$ einführen, um die van-der-Waals Zustandsgleichung (7.4.2) einheitenlos zu machen:

$$\boxed{\left(\bar{p} + \frac{3}{\bar{v}^2} \right) (3\bar{v} - 1) = 8\bar{T}} \quad (7.4.8)$$

siehe Abb. 7.9 (unten links). Die gasspezifischen Konstanten A und B tauchen dann in der reduzierten Zustandsgleichung ebenfalls nicht mehr auf. Dies ist das **Gesetz der korrespondierenden Zustände**: In reduzierter Darstellung verhalten sich **alle** van-der-Waals Gase (unabhängig von A und B) gleich. Es drückt eine gewisse **Universalität** aus, die wir im Rahmen der Renormierungsgruppe in der statistischen Physik von Phasenübergängen noch näher beleuchten werden.

Bemerkung:

Neben der thermischen Zustandsgleichung

$$\left(p + \frac{A}{v^2} \right) (v - B) = k_B T$$

ändert sich für das van-der-Waals Gas natürlich auch die kalorische Zustandsgleichung im Vergleich zum idealen Gas:

$$E = \frac{3}{2} N k_B T - N \frac{A}{v}$$

Der zusätzliche Term rechts beschreibt die mittlere attraktive Wechselwirkungsenergie im Gas auf Grund der anziehenden van-der-Waals Wechselwirkung.

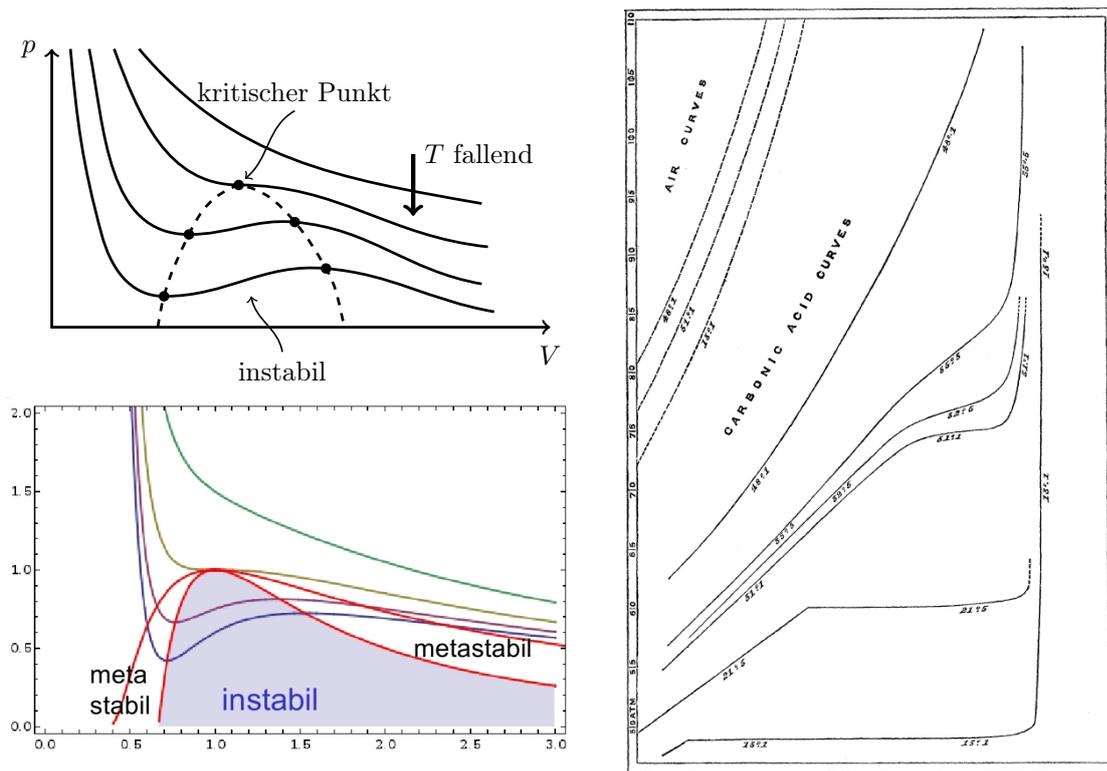


Abbildung 7.9: Links: Isothermen des van-der-Waals Gases im p - v -Diagramm. Am kritischen Punkt tritt zum erstenmal $\partial p/\partial v \geq 0$ auf und damit eine Instabilität. Oben: schematisch (Bild: Marco Doemeland). Unten: Plot der Isothermen nach der einheitenlosen van-der-Waals Zustandsgleichung (7.4.8). Rechts: Die originalen Messdaten für die Isothermen von CO_2 von Thomas Andrews [5] von 1869, die erstmals die Existenz eines kritischen Punktes zeigten (Isotherme im Temperaturbereich $T = 13.1 - 48.1^\circ\text{C}$). Auf der vertikalen Achse ist der Druck aufgetragen (50–110 atm, wobei $1 \text{ atm} = 101.3 \text{ Pa} = 101.3 \text{ N/m}^2$), auf der horizontalen Achse nimmt das Volumen nach *links* zu.

7.5 Maxwell-Konstruktion

Die konvexe Hülle von $F(V)$ ist der thermodynamisch stabile Zustand, der als gemeinsame Tangente konstruiert werden kann. Man findet stabile, metastabile und instabile Zustände. Für Isothermen $p(v)$ entspricht die gemeinsame Tangente einer Maxwell-Konstruktion, für $G(p)$ ergibt sich ein "Schwabenschwanz" mit metastabilen und instabilen Zuständen. Wir diskutieren typische Phasendiagramme in der p - T und p - ρ Ebene und die Hebelregel bei Koexistenz.

Wir haben als Kriterium für Stabilität bezgl. einer Phasentrennung hergeleitet, dass die Entropie $S = S(E, N, V)$ als Funktion der extensiven Variablen konkav ist, siehe (7.1.3), oder die anderen thermodynamischen Potential wie $F = F(T, N, V)$ oder $E = E(S, N, V)$ konvex in den extensiven Variablen, siehe (7.1.6). Es bleibt noch zu klären, wie bei einer Instabilität, wie wir sie beim van-der-Waals Gas festgestellt haben, der dann stabile Endzustand mit Phasentrennung aussehen wird. Außerdem werden wir einsehen, dass unsere Kriterien (7.1.3) und (7.1.6) streng genommen nur Kri-

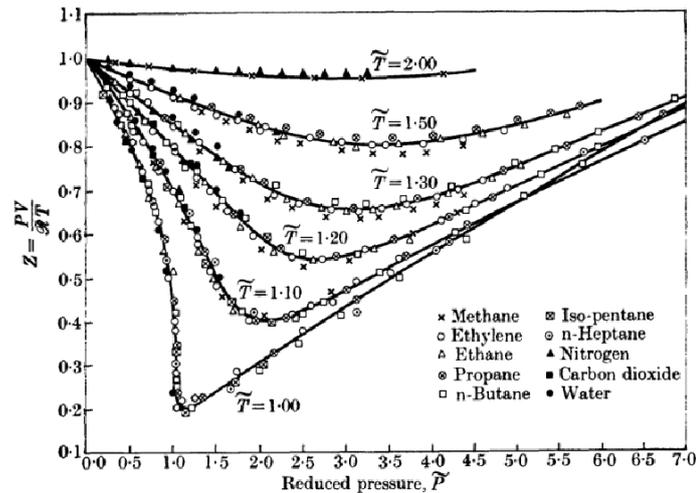


Abbildung 7.10: Gesetz der korrespondierenden Zustände. Für verschiedene Gase sind Daten für $p\bar{v}/k_B T = 3\bar{p}\bar{v}/8\bar{T}$ als Funktion des reduzierten Drucks $\bar{p} = p/p_c$ für verschiedene reduzierte Temperaturen $\bar{T} = T/T_c$ aufgetragen. Alle Daten fallen auf durch Gl. (7.4.8) gegebene Kurven. Quelle: [6].

terien für **lokale Stabilität** darstellen und es darüberhinaus auch **metastabile** thermodynamische Zustände gibt.

7.5.1 Konvexe Hülle

Wir betrachten hier die freie Energie $F = F(V)$ als Funktion der extensiven Variablen V , weil dies für das van-der-Waals Gas relevant ist. Die Diskussion kann genauso auch für andere thermodynamische Potentiale und extensive Variablen geführt werden.

In Abb. 7.11 ist eine nicht-konvexe Funktion $F = F(V)$ gezeigt, die im Bereich zwischen den Punkten C und D nicht konvex ist wegen $\partial^2 F / \partial V^2 \leq 0$. Außerhalb dieser Bereiche ist $F(V)$ zumindest **lokal konvex**.

Auf Grund der Instabilität erfolgt dann eine **Phasentrennung** in 2 Phasen A und B mit Volumenanteilen λ_A und $\lambda_B = 1 - \lambda_A$ ($0 \leq \lambda_x \leq 1$). Wie in Kapitel 7.1 ist die freie Energie des resultierenden inhomogenen Systems durch

$$F_{\text{inh}}(V) = \lambda_A F(V_A) + (1 - \lambda_A) F(V_B)$$

mit $V = \lambda_A V_A + (1 - \lambda_A) V_B$

$$\text{oder } \lambda_A = \frac{V - V_B}{V_A - V_B} \quad \text{und} \quad 1 - \lambda_A = \frac{V_A - V}{V_A - V_B}$$

gegeben. Wir stellen fest, dass der Graph von $F_{\text{inh}}(V)$ also eine **Gerade** beschreibt von $(V_A, F(V_A))$ nach $(V_B, F(V_B))$.

Die Phasentrennung wird sich nun letztendlich so einstellen, dass die Ersetzung $F(V) \rightarrow F_{\text{inh}}(V)$ im Bereich $V_a \leq V \leq V_B$ die freie Energie $F(V)$ **global konvex** und damit **global stabil** macht. Dies wird genau von der sogenannten konvexen Hülle geleistet, die durch die gemeinsame Tangente an den Graphen von $F(V)$ konstruiert werden kann:

Die thermodynamisch stabilen Zustände liegen auf der **konvexen Hülle** von $F(V)$, die als die **gemeinsame Tangente** an $F(V)$ konstruiert werden kann.

(7.5.1)

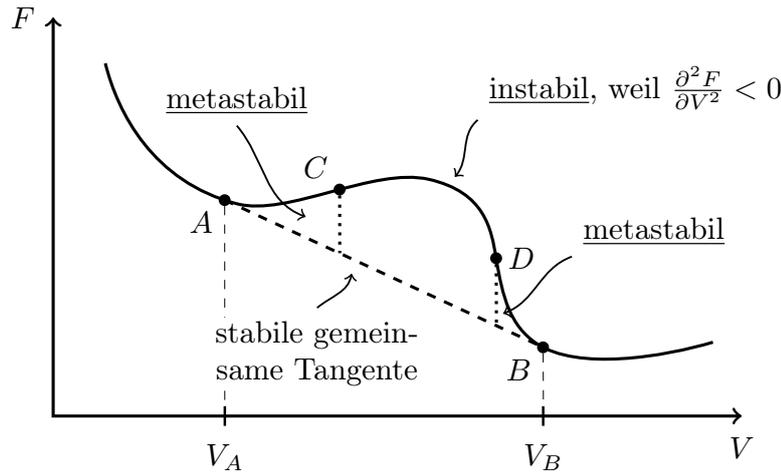


Abbildung 7.11: Freie Energie $F = F(V)$ mit einem instabilen nicht-konvexen Bereich zwischen C und D . Die gemeinsame Tangente $F_{\text{inh}}(V)$ (gestrichelte Gerade AB) ergibt die thermodynamisch stabile konvexe Hülle. Neben dem lokal instabilen Bereich ergeben sich metastabile Bereiche zwischen A und C bzw. D und B . (Bild: Marco Doemeland)

Im Beispiel in Abb. 7.11 gilt:

- Der Bereich CD ist konkav, also **instabil**.
- Die gemeinsame Tangente (gestrichelte Gerade AB) ist **thermodynamisch stabil** und gibt die konvexe Hülle von $F(V)$.
- In den Bereichen AC und DB ist die homogene Phase nicht lokal instabil, da hier $\partial^2 F / \partial V^2 \geq 0$ gilt. Auf der anderen Seite ist die homogene Phase hier aber auch nicht global stabil, da die Phasentrennung die freie Energie absenkt (die gestrichelte Linie $F_{\text{inh}}(V)$ liegt unter $F(V)$). Diese Bereiche nennt man daher **metastabil**. Ein Beispiele für solche metastabilen Zustände ist **unterkühlter Wasserdampf**.

Die Phasentrennung würde also die freie Energie hier absenken, aber dies erfordert eine **Nukleation** der neuen Phasen mit Volumen V_A und V_B . Dabei werden **Oberflächenenergien** relevant, die wir bisher nicht diskutiert haben. Diese führen zu einer Energiebarriere, die bei der Nukleation überwunden werden muss, um in den global stabilen Zustand mit Phasentrennung zu gelangen.

7.5.2 Maxwellkonstruktion

Um den global stabilen Zustand zu erhalten, muss also die **gemeinsame Tangente** an $F(V)$ konstruiert werden. In der Praxis führt man diese Konstruktion häufig in Form der **Maxwell-Konstruktion** im p - V -Diagramm aus basierend auf der Feststellung:

$$F_{\text{inh}}(V) \text{ linear in } V \iff p_{\text{inh}}(V) = -\frac{\partial F_{\text{inh}}}{\partial V} = \text{const}$$

d.h. die gemeinsame Tangente entspricht einer horizontalen Isotherme $p_{\text{inh}} = \text{const}$ oder

| | |
|---|---------|
| Die stabile Isotherme ist horizontal mit $p_{\text{inh}}(v) = \text{const} = p_{PG} = \text{Druck am Phasenübergang}$ | (7.5.2) |
|---|---------|

Wir müssen also das instabile $p(v)$ mit $\partial p/\partial v \geq 0$ durch eine *horizontale* Isotherme $p = p_{PG} = \text{const}$ ersetzen. Der Wert p_{PG} bestimmt sich aus der Bedingung, dass die freie Energie Differenz $F(v_B) - F(v_A)$ in Abb. 7.11 sowohl durch Integration entlang der instabilen Isotherme mit $\frac{1}{N} \frac{\partial F}{\partial v} = -p(v)$ als auch durch Integration entlang der gemeinsamen Tangente mit $\frac{1}{N} \frac{\partial F_{\text{inh}}}{\partial v} = -p_{PG} = \text{const}$ berechnet werden kann:

$$-p_{PG}(v_B - v_A) \stackrel{\text{gemeinsame Tang.}}{=} \frac{1}{N} (F(v_B) - F(v_A)) = \frac{1}{N} \int_{v_A}^{v_B} dv \frac{\partial F}{\partial v} = - \int_{v_A}^{v_B} dp v(v)$$

also

$$\boxed{\int_{v_A}^{v_B} dp v(v) = p_{PG}(v_B - v_A)} \quad (7.5.3)$$

Also muss p_{PG} so bestimmt werden, dass wir auf $V_A \leq V \leq V_B$ die **gleiche Fläche unter der Isotherme** haben. Diese Vorschrift ist die sogenannte **Maxwell-Konstruktion**, siehe Abb. 7.12.

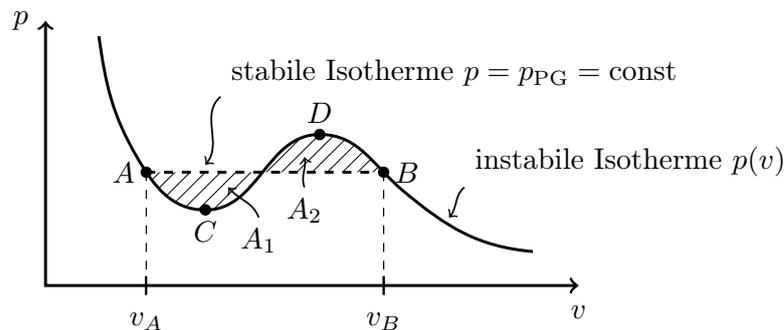


Abbildung 7.12: Maxwell-Konstruktion einer stabilen Isotherme im p - v -Diagramm. Die Volumina v_A und v_B und der Druck p_{PG} müssen so bestimmt werden, dass die beiden Flächen A_1 und A_2 gleichen Inhalt haben. Man hat also 3 Bedingungen $p(v_A) = p(v_B) = p_{PG}$ und $|A_1| = |A_2|$, um die 3 Parameter v_A , v_B und p_{PG} zu bestimmen. (Bild: Marco Doemeland)

Bemerkung:

Die Bedingung (7.5.3) ist tatsächlich gleichbedeutend mit der Bedingung gleicher chemischer Potentiale der koexistierenden Zustände:

$$\begin{aligned} \mu(T, p) &= \frac{G(T, p)}{N} = \frac{F}{N} + pv \\ \mu_B(T, p_{PG}) - \mu_A(T, p_{PG}) &= \frac{1}{N} (F(v_B) - F(v_A)) + p_{PG}(v_B - v_A) \stackrel{(7.5.3)}{=} 0 \end{aligned}$$

7.5.3 Gemeinsame Tangente und Legendre-Transformation

Schließlich wollen wir noch zeigen, wie die gemeinsame Tangente an die freie Energie $F(v)$ oder die Maxwell-Konstruktion für die Isotherme $p(v)$ für die **freie Enthalpie** $G(p)$ nach Legendre-Transformation aussehen, wo man die metastabilen Zustände besonders gut ablesen kann.

Die Legendre-Transformierte freie Enthalpie $G(p)$ ist

$$G(p) = \min_V (F(V) + pV) = F(V(p)) + pV(p)$$

wobei $V(p)$ aus der Umkehrung von $p = -\partial F/\partial V$ folgt.

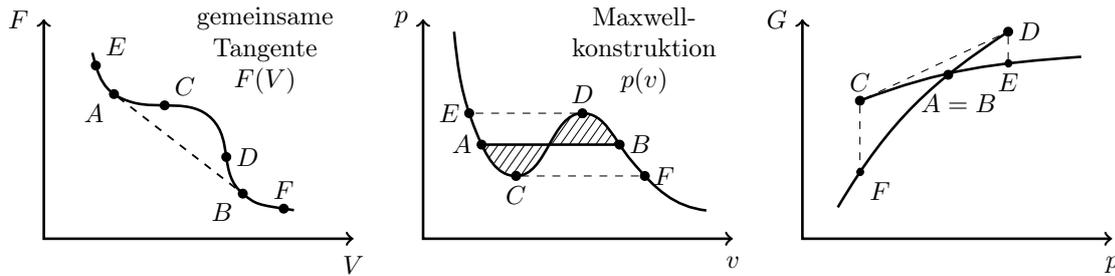


Abbildung 7.13: $F(V)$, $p(v)$ und $G(p)$ entlang einer Isothermen mit thermodynamischer Instabilität. Links: Die gemeinsame Tangente an $F(V)$ ist thermodynamisch stabil. Mitte: Sie entspricht der Maxwell-Konstruktion $p = p_{PG} = \text{const}$ für $p(v)$. Rechts: Nach Legendre-Transformation ergibt sich in der freien Enthalpie $G(p)$ ein “Schwalbenschwanz”. Die gestrichelte Linie CD ist instabil, die Zweige AC und BD sind metastabil. Der unterste Zweig ist thermodynamisch stabil. Die Punkte A und B mit dem gleichen Druck $p = p_{PG}$ fallen zusammen. (Bild: Marco Doemeland)

Für die im Bereich CD nicht konvexe freie Energie in Abb. 7.13 ergibt sich folgendes Verhalten von $G(p)$:

- Im Bereich CD ist auch $F(V)$ **instabil**. Dort weist $F(V) + pV$ wegen $\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \leq 0$ ein **Maximum** auf und wir erhalten den gestrichelten **instabilen Zweig** CD in Abb. 7.13 (rechts) als $G(p) = \max_V(F(V) + pV)$. Das so definierte $G(p)$ ist konvex mit $\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \geq 0$.
- In den Bereichen AC und BD ist $F(V)$ **metastabil**. Dort findet man für $G(p) = \min_V(F(V) + pV)$ dann **zwei Minima**, d.h. die Legendre-Transformierte ist nicht mehr eindeutig.² Ein Minimum liegt dann im Bereich AC (oder BD), das andere im Bereich BF (oder AE). Die oberen Zweige AC und BD von $G(p)$ sind die **metastabilen Zweige** von $G(p)$, die unteren Zweige BF und AE mit minimalem $G(p)$ die **thermodynamisch stabilen Zweige**. An den Punkten C und D enden die metastabilen Zweige (zusammen mit dem instabilen Zweig CD).
- Insgesamt zeigt $G(p)$ einen charakteristischen “**Schwalbenschwanz**” bestehend aus den zwei metastabilen Zweigen AC und BD und dem instabilen Zweig CD , siehe Abb. 7.13 (rechts).
- Die **Legendre-Transformierte der konvexen Hülle** von $F(V)$ mit der gemeinsamen Tangente AB , die die instabilen und metastabilen Zweige $ACDB$ ersetzt, ist genau der **untere stabile Zweig** FAE von $G(p)$, der dann bei $A=B$ einen charakteristischen **Knick** aufweist. Die Legendre-Transformierte einer stückweise linearen Funktion hat einen “Knick”, der gesamte lineare Teil AB von $F(V)$ wird auf den Knickpunkt $A=B$ von $G(p)$ abgebildet, da entlang der gemeinsamen Tangente immer der konstante Druck $p = p_{PG}$ aus der Maxwell-Konstruktion vorliegt.

7.5.4 Typische Phasendiagramme

Koexistenz zweier Phasen liegt im Phasendiagramm in der p - T Ebene an der Phasengrenzlinie $p_{PG}(T)$ vor, siehe Abb. 7.14 (links) für ein typisches Phasendiagramm mit den Phasen fest, flüssig und gasförmig. Im p - T -Diagramm ist die Darstellung daher besonders einfach.

Wird das entsprechende Phasendiagramm in der p - ρ Ebene ($\rho = 1/v$) dargestellt, muss die Koexistenz zweier Phasen mit *verschiedenem* v oder ρ dargestellt werden. Dies wird durch die Linien in

²Dies kann man sich auch an Hand von Abb. 5.8 (rechts) klarmachen, wenn man dort ein kleineres q als das eingezeichnete verwendet.

Abb. 7.14 (rechts) getan, die jeweils koexistierende Phasen verbinden sollen. Diese Linien werden auch **Konoden** (engl. **tie line**) genannt.

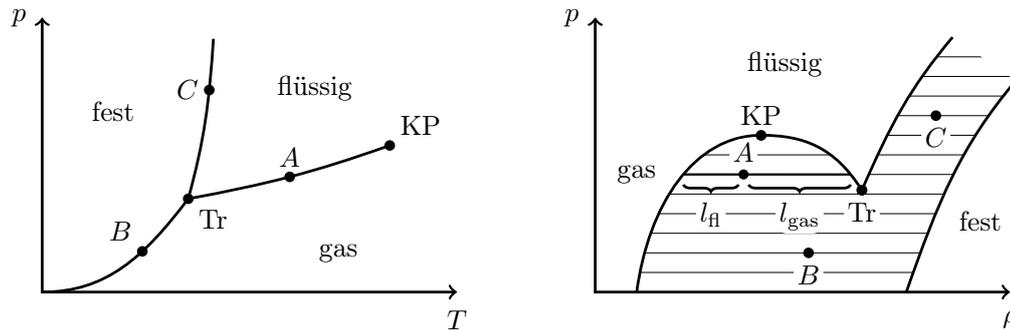


Abbildung 7.14: Typische Phasendiagramme für ein 1-komponentiges System mit den Phasen fest, flüssig und gasförmig im p - T -Diagramm (links) und im p - ρ -Diagramm (rechts). “Tr” bezeichnet den Tripelpunkt, “KP” den kritischen Punkt. (Bild: Marco Doemeland)

Im Punkt A liegt beispielsweise Koexistenz von flüssiger und Gasphase vor. Die Konoden verlaufen hier *waagrecht*, weil entlang der gemeinsamen Tangente immer $p = \text{const} = p_{\text{fl}} = p_{\text{gas}}$ gilt nach Maxwellkonstruktion. Die Konode, die durch A verläuft gibt nicht nur an, welche Phasen koexistieren, sondern über die **Hebelregel** auch, mit welchem Anteil die koexistierenden Phasen vorliegen. Sind l_{fl} und l_{gas} die beiden in der Abb. 7.14 (rechts) eingezeichneten Längen der “Hebelarme”, so gilt

$$\frac{\text{Fl-Anteil}}{\text{Gas-Anteil}} = \frac{l_{\text{fl}}}{l_{\text{gas}}} \quad (7.5.4)$$

Ähnlich würde man in den Punkten B bzw. C vorgehen, wo Koexistenz von fester und Gasphase bzw. von fester und flüssiger Phase vorliegt.

7.6 Gibbsche Phasenregel

Wir betrachten mehrkomponentige Systeme mit Konzentrationen und chemischen Potentialen für jede Teilchensorte. Aus den Gleichgewichtsbedingungen leiten wir die Gibbsche Phasenregel ab. Als Beispiele werden Phasengrenzlinien, Tripelpunkt und eutektischer Punkt diskutiert.

Bei der Gibbschen Phasenregel werden wir zum erstenmal **mehrkomponentige Systeme** betrachten, z.B. Lösungen oder Legierungen mit verschiedenen Teilchensorten. Wir werden ein System mit K **Komponenten** oder Teilchensorten behandeln.

1) Zuerst betrachten wir *eine* Phase, wobei

$$N_1, \dots, N_K \text{ Teilchenzahlen der Komponenten } i=1, \dots, K$$

$$N = \sum_{i=1}^K N_i \text{ Gesamtteilchenzahl}$$

Dann ist

$$c_i \equiv \frac{N_i}{N} \quad \text{mit} \quad \sum_{i=1}^K c_i = 1 \quad (7.6.1)$$

die **Konzentration** der i -ten Komponente. Konzentrationen sind **intensive** Variablen. Die Konzentration ist hier *nicht* auf das Volumen bezogen, sondern könnte auch als (**molare**) **Fraktion** (Bruchteil) der i -ten Komponente bezeichnet werden und gibt den auf die Teilchenzahl bezogenen Anteil der i -ten Komponente an.

Jede Komponente i hat ein eigenes **chemisches Potential** μ_i bezgl. Teilchenaustausch dieser Teilchensorte. Im 1. Hauptsatz und allen Differentialen thermodynamischer Potentiale müssen wir statt μdN nun den allgemeineren Ausdruck $\sum_{i=1}^K \mu_i dN_i$ für die Arbeit bei Teilchenzahlveränderung verwenden. Insbesondere werden wir die freie Enthalpie

$$G = G(T, p, N_1, \dots, N_K) \quad (7.6.2)$$

verwenden, deren Differential wir aus dem 1. Hauptsatz durch Legendre-Transformation bekommen:

$$\begin{aligned} dE &= TdS - pdV + \sum_{i=1}^K \mu_i dN_i \\ G &= E - TS + pV \\ dG &= -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^K \mu_i dN_i \end{aligned}$$

Die Gibbs-Duhem Gleichung (5.11.6) lautet nun

$$G = \sum_{i=1}^K \mu_i N_i \quad \text{oder} \quad g \equiv \frac{G}{N} = \sum_{i=1}^K \mu_i c_i \quad (7.6.3)$$

mit

$$dg = -sdT + vdp + \sum_{i=1}^K \mu_i dc_i$$

Also ist

$$g = g(T, p, c_1, \dots, c_K) \quad (7.6.4)$$

wegen der zusätzlichen Bedingung $\sum_{i=1}^K c_i = 1$ eine Funktion von $2+(K-1) = K+1$ **unabhängigen intensiven Variablen**

2) Im zweiten Schritt betrachten wir nun **P koexistierende Phasen** im Gleichgewicht.

Nach unseren Überlegungen in Kapitel 5.2 stimmen dann T , p und *alle* chemischen Potentiale μ_i der Komponente i in jeder Phase überein:

$$\begin{aligned} T &\equiv T_1 = T_2 = \dots = T_P \\ p &\equiv p_1 = p_2 = \dots = p_P \\ \mu_{i1} &= \mu_{i2} = \dots = \mu_{iP} \quad \text{für alle } i = 1, \dots, K \end{aligned} \quad (7.6.5)$$

Dabei ist μ_{ij} das chemische Potential von Komponente (Teilchensorte) i ($i = 1, \dots, K$) in Phase j ($j = 1, \dots, P$).

Daher verwenden wir die intensiven Variablen T , p und die $K \times P$ Konzentrationen c_{ij} von Komponente i in Phase j . Es gilt in *jeder* Phase j

$$\sum_{i=1}^K c_{ij} = 1.$$

Damit verbleiben zunächst

$$2 + KP - P = 2 + (K - 1)P \text{ intensive Variablen.}$$

Wir haben aber noch nicht die

$$K(P - 1) \text{ Gleichgewichtsbedingungen}$$

aus (7.6.5) berücksichtigt. Damit reduziert sich die Zahl f der **frei wählbaren intensiven Parameter** auf

$$f = \underbrace{2 + (K - 1)P}_{\# \text{ Variablen}} - \underbrace{K(P - 1)}_{\# \text{ Bedingungen}} = 2 - P + K \quad (7.6.6)$$

Dies ist die **Gibbssche Phasenregel**.

Wir betrachten einige **Beispiele**:

- 1) Bisher haben wir immer mit $K = 1$ Komponente gearbeitet. Dann gilt $f = 3 - P$:

$P = 1$: Dann ist $f = 2$, d.h. jeder **homogene** Zustand lässt sich eindeutig darstellen in einem 2-dimensionalen Zustandsdiagramm in den intensiven Parametern T und p , also im p - T -Diagramm.

$P = 2$: Dann ist $f = 1$, d.h. **Koexistenz** von **2 Phasen** ist entlang einer 1-dimensionalen Phasengrenzlinie im p - T -Diagramm möglich.

$P = 3$: Dann ist $f = 0$, d.h. **Koexistenz** von **3 Phasen** ist nur in einem "0-dimensionalen" Tripelpunkt im p - T -Diagramm möglich.

$P = 4$: Dann ist $f = -1$, dies ergibt einen Widerspruch, wir haben zu viele Bedingungen, die nicht erfüllbar sind; es gibt *keine* 4-Phasen-Koexistenz.

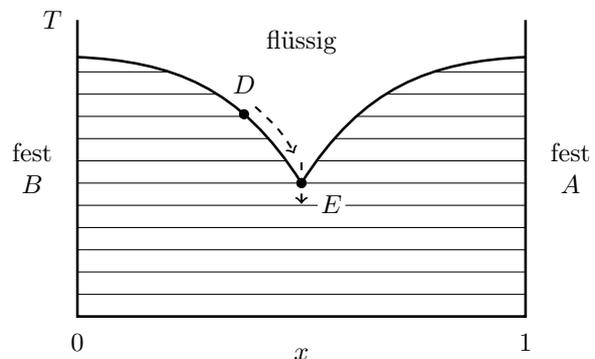
- 2) Nun betrachten wir $K = 2$ Komponenten, d.h. eine binäre Mischung, z.B. eine Legierung zweier Metalle oder eine Lösung mit einer gelösten Teilchensorte in einer Flüssigkeit aus einer anderen Teilchensorte. Dann gilt $f = 4 - P$. Nun ist 4-Phasen-Koexistenz möglich und zwar in einem Punkt ($f = 0$), dem **Quadrupelpunkt**.

Ein anderes wichtiges Phänomen in binären Legierungen ($K = 2$) ist der **eutektische Punkt**. Am eutektischen Punkt kann eine homogene gemischte flüssige Phase *direkt und vollständig* in eine feste Phase übergehen.

Das Phasendiagramm rechts in der x - T Ebene gilt für eine Mischung zweier Flüssigkeiten A und B mit dem Anteil $x = N_A/N$ an A. Der Druck p ist für das gesamte Diagramm als konstant (Luftdruck) angenommen. Nehmen wir daher den Druck als Freiheitsgrad heraus, haben wir nur noch

$f - 1 = 3 - P$ Freiheitsgrade nach Gibbsscher Phasenregel und am eutektischen Punkt ($f = 0$) koexistieren $P = 3$ Phasen. Die Linien im Phasendiagramm sind Konoden, die koexistierende Phasen verbinden. Das Diagramm rechts ist typisch für die Situation, dass die festen Phasen der Stoffe A und B *unmischbar* sind. Daher sind die koexistierenden stabilen festen Phasen nur $x = 0$ ("fest B") und $x = 1$ ("fest A"). Wenn die gesamte Mischung fest ist, koexistieren diese beiden Phasen. Am eutektischen Punkt E koexistieren die $P = 3$ Phasen "flüssige Mischung", "fest A" und "fest B".

Nun betrachten wir den Gefriervorgang einer flüssigen Mischung. Der eutektische Punkt E spielt dabei eine besondere Rolle, da eine Flüssigkeit mit diesem Mischungsverhältnis *direkt und vollständig*



gefriert. Dagegen passiert mit einer Flüssigkeit im Zustand D folgendes: Die Flüssigkeit erstarrt nur teilweise, es gibt eine Koexistenz mit festem B (entlang der waagerechten Konode). Dadurch erhöht sich aber die Konzentration von A in der verbleibenden Flüssigkeit und die Flüssigkeit folgt der Linie DE bis letztendlich doch wieder der eutektische Punkt E erreicht wird. Dort findet dann vollständiges Erstarren statt.

7.7 Literaturverzeichnis Kapitel 7

- [1] H. Callen. *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*. Wiley, 1985.
- [2] M. Kardar. *Statistical Physics of Particles*. Cambridge University Press, 2007.
- [3] K. Dill und S. Bromberg. *Molecular Driving Forces: Statistical Thermodynamics in Chemistry and Biology*. Garland Science, 2003.
- [4] R. Rosenberg. *Why Is Ice Slippery?* Phys. Today **58** (2005), 50–55.
- [5] T. Andrews. *The Bakerian Lecture: On the Continuity of the Gaseous and Liquid States of Matter*. Phil. Trans. R. Soc. Lond. **159** (Jan. 1869), 575–590.
- [6] H. Stanley. *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*. International series of monographs on physics. Oxford University Press, 1971.

7.8 Übungen Kapitel 7

1. Lokale Stabilität

a) Gegeben sei die Funktion $y(x) = x^n$ ($x > 0$). Zeigen Sie, dass $y(x)$ konkav ist für $0 < n < 1$ und konvex für $n < 0$ sowie $n > 1$.

b) Die folgenden thermodynamischen Potentiale sollen physikalische Systeme beschreiben:

$$(i) \quad F = A_1 \left(\frac{N^5 T}{V^3} \right)^{1/2}$$

$$(ii) \quad G = A_2 T^{1/2} p^2 N$$

$$(iii) \quad H = A_3 \frac{S^2 p^{1/2}}{N}$$

$$(iv) \quad E = A_4 \left(\frac{S^3 V^4}{N^5} \right)^{1/2}$$

Die A_i seien jeweils positive Konstanten. Welche der obigen Potentiale verletzen die lokale Stabilität? Begründen Sie Ihre Antwort!

2. Freie Energie des Van der Waals Gases

Bestimmen Sie aus der Zustandsgleichung des van-der-Waals Gases

$$p = \frac{Nk_B T}{V - BN} - A \frac{N^2}{V^2}$$

die freie Energie $F(T, V, N)$ durch Integration. Die zwangsläufig auftretende Integrationskonstante F_0 bestimmen Sie durch Vergleich mit der freien Energie des idealen Gases

$$F_{\text{ideal}} = -Nk_B T \ln \left(\frac{V e}{N} \left[\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right]^{3/2} \right)$$

Ihr van-der-Waals Gas sollte im Grenzfall $A \approx 0$, $B \approx 0$ in ein ideales Gas übergehen.

3. Maxwellkonstruktion am van-der-Waals Gas

Wir analysieren die reduzierte Form der Van der Waals Gleichung

$$\bar{p}(\bar{v}, \bar{T}) = \frac{8\bar{T}}{3\bar{v} - 1} - \frac{3}{\bar{v}^2} \quad \text{mit} \quad \bar{p} \equiv \frac{p}{p_c}, \quad \bar{v} \equiv \frac{V}{V_c}, \quad \bar{T} \equiv \frac{T}{T_c}$$

in der Nähe des kritischen Punktes.

a) Entwickeln Sie $\bar{p}(\bar{v}, \bar{T})$ bis zur dritten Ordnung um den kritischen Punkt $\bar{v} = 1$, $\bar{T} = 1$.

Kontrollergebnis:

$$\bar{p}(v, t) = 1 + 4t - 6vt + 9v^2t - \frac{3}{2}v^3 \quad \text{mit} \quad v \equiv \bar{v} - 1, \quad t \equiv \bar{T} - 1$$

Von nun an vernachlässigen wir den Term $9v^2t$, da dieser effektiv von der Ordnung $\mathcal{O}(t^2)$ ist; die anderen hingegen von der Ordnung $\mathcal{O}(t^{3/2})$.

b) Bei welchem Druck \bar{p}_D muss für gegebenes $t \leq 0$ die Maxwellkonstruktion stattfinden? Das Kriterium gleicher Flächen vereinfacht sich hier, da die Isotherme eine kubische Parabel in v ist.

Zusatzinfo: \bar{p}_D ist der Dampfdruck; mit dieser einfachen Rechnung haben Sie also das Phasendiagramm im Bereich des kritischen Punktes bestimmt.

c) Zwischen welchen Volumina v_- und v_+ erstreckt sich die Maxwellkonstruktion für gegebenes $t \leq 0$? Rechtfertigen Sie nun die Vernachlässigung des Terms $9v^2t$ in der Taylorentwicklung in a).

d) Bestimmen Sie die Gleichung der Grenzlinie des Koexistenzgebietes im \bar{p} - v -Diagramm nahe des kritischen Punktes.

e) Fertigen Sie eine Skizze des \bar{p} - v -Diagramms in der Umgebung des kritischen Punktes an, um alle Ergebnisse aus a) bis d) zu veranschaulichen.

4. Clausius-Clapeyron-Gleichung

Für Phasenübergänge erster Ordnung gilt die Clausius-Clapeyron-Gleichung

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v} = \frac{q_{\text{lat}}(T)}{T(v_2 - v_1)}$$

mit der latenten Wärme pro Teilchen $q_{\text{lat}} = Q_{\text{lat}}/N = T(s_2 - s_1)$ und $v_{1,2} = V_{1,2}/N$ bzw. $s_{1,2} = S_{1,2}/N$.

Bestimmen Sie die Sublimationskurve $p(T)$ für den Übergang fest-gasförmig unter den Annahmen

- Die latente Wärme ist unabhängig von der Temperatur, $q_{\text{lat}}(T) = \text{const.}$
- Das spezifische Volumen der festen Phase ist vernachlässigbar klein, $v_1 \approx 0$.
- Die Gasphase genügt der idealen Gasgleichung (somit ist v_2 nicht konstant sondern eine Funktion von p und T).

Skizzieren Sie damit das Phasendiagramm für kleine Drücke, wo die genannten Annahmen am ehesten erfüllt sind.

5. Koeffizienten des van-der-Waals Gases

a) Die Kurve $p_{\text{inv}}(T)$, entlang derer für den Joule-Thomson-Koeffizienten c_{JT} (siehe Aufgabe 2, Kapitel 6) $c_{JT} = 0$ gilt, heißt Inversionskurve. Bestimmen Sie $p_{\text{inv}}(T)$ für das van-der-Waals Gas. Verwenden Sie dabei die Bezeichnungen $p_0 = k_B T_{\text{inv}}/b$ und $\tau = T/T_{\text{inv}}$ mit $T_{\text{inv}} = 2a/k_B b$. Gehen Sie von $\tau < 1$ aus. Erklären Sie, warum die gedrosselte Expansion beim realen Gas sowohl zu einer Erhöhung als auch zu einer Erniedrigung der Temperatur führen kann. Bestimmen Sie außerdem p_{inv} für das ideale Gas.

b) Berechnen Sie die für die adiabatische freie Expansion (auch Gay-Lussac Prozess) relevante Größe $\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_E$ wiederum für das ideale und das van-der-Waals Gas, und zwar einmal direkt über die kalorische Zustandsgleichung und einmal über die in Aufgabe 2, Kapitel 6, gezeigte Identität.

6. Gemeinsame Tangente

Zeigen Sie, dass die Koexistenzbedingungen $p_1 = p_2$ und $\mu_1 = \mu_2$ zweier Phasen 1 und 2 äquivalent sind zu

- einer gemeinsamen Tangente an $f_N \equiv F/N$ als Funktion von $v = V/N$ oder
- einer gemeinsamen Tangente an $f_V \equiv F/V$ als Funktion von $\rho = N/V$.

8 Ideale Quantengase

Literatur zu diesem Teil: Kardar [1], Nattermann [2]

Wir beschäftigen uns mit idealen Gasen, d.h. Teilchen **ohne** Wechselwirkung. Das stellt sicherlich eine starke Idealisierung dar, ein solches System ist dafür berechenbar und kann auch als Grenzfall realistischerer Systeme betrachtet werden. Da wir grundsätzlich von ununterscheidbaren Teilchen ausgehen, werden wir nach dem **Symmetrisierungspostulat** (siehe Physik IV) bzw. dem **Spin-Statistik-Theorem** aus der Quantenfeldtheorie zwei Sorten Teilchen bezüglich ihres Verhaltens unter Teilchenaustausch unterscheiden müssen, Bosonen und Fermionen.



Abbildung 8.1: Links: Satyendra Nath Bose (1894-1974), indischer Physiker.
Rechts: Enrico Fermi (1901-1954), italienischer Physiker. (Quelle: Wikipedia).

Bosonen

Bosonen (nach S.N. Bose, siehe Abb. 8.1) haben einen **ganzzahligen** Spin ($S = 1, 2, \dots$) und eine **total symmetrische** Wellenfunktion. Für ein System aus zwei Bosonen an den Orten \vec{r}_1 und \vec{r}_2 gilt also in Ortsdarstellung $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$. Hier ist ψ die Gesamtwellenfunktion, also in der Regel das Produkt aus Spin- und Ortswellenfunktion. Bei Produktzuständen (nicht-verschränkten Systemen) kann ein Einteilchenzustand beliebig oft besetzt sein. Insbesondere ist der Grundzustand eines N -Teilchensystems die N -fache Besetzung des Einteilchenzustands mit der niedrigsten Energie (unter der Annahme, dass dieser eindeutig ist).

Fermionen

Fermionen (nach E. Fermi, siehe Abb. 8.1) haben einen **halbzahligen** Spin ($S = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots$) und eine **total antisymmetrische** Wellenfunktion. Für ein System aus zwei Fermionen an den Orten \vec{r}_1 und \vec{r}_2 gilt also in Ortsdarstellung $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$. Ein solcher total anti-symmetrischer Zustand gehorcht dem **Pauli-Verbot**, es ist also maximal ein Teilchen im selben Einteilchenzustand. Den Grundzustand eines N -Teilchensystems erhält man als Slater-Determinante der N Einteilchenzustände mit der niedrigsten Energie.

Dementsprechend gibt es das ideale Fermigas und das ideale Bosegas, zunächst werden wir uns jedoch noch einmal dem **klassischen** idealen Gas zuwenden.

8.1 Klassisches ideales Gas

Wir untersuchen das klassische ideale Gas, das den Grenzfall eines verdünnten idealen Quantengases darstellt, im großkanonischen Ensemble. Wir formulieren Kriterien, wann klassisches Verhalten zu erwarten ist.

Wir werden sehen, dass beide ideale Quantengase in das klassische ideale Gas übergehen, wenn das "Quantenvolumen" $v_q \sim \lambda_\beta^3$ klein gegenüber dem Volumen pro Atom $v = V/N$ ist, also wenn für die **Teilchendichte** n (oft auch ρ) $n = N/V$

$$\lambda_\beta^3 n \ll 1 \quad (8.1.1)$$

gilt. Wie zuvor ist $\lambda_\beta = h(2\pi k_B T m)^{-1/2}$ die thermische de-Broglie-Wellenlänge, also die Wellenlänge eines freien quantenmechanischen Teilchens mit Energie $1 k_B T$.

Dass wir in dem **verdünnten Limes** (8.1.1) wieder das klassische ideale Gas finden, liegt qualitativ daran, dass dann quantenmechanische Effekte durch Energiequantelung unwichtig werden. Dies sehen wir ein, wenn wir (8.1.1) umschreiben zu $l \gg \lambda_\beta$, wobei $l = n^{-1/3}$ der mittlere Teilchenabstand ist. Wir schätzen die typische Energieskala der Energiequantelung eines Gasteilchens durch die Grundzustandsenergie ε_0 eines freien Teilchens in einem Würfel mit Kantenlänge l ab,

$$\begin{aligned} \varepsilon_0 &\sim \frac{p_l^2}{2m} \quad \text{mit} \quad p_l = \hbar k \sim \hbar l^{-1} \\ &\sim \left(\frac{\hbar}{l}\right)^2 \frac{1}{2m} \stackrel{(8.1.1)}{\ll} \left(\frac{\hbar}{\lambda_\beta}\right)^2 \frac{1}{2m} \sim k_B T. \end{aligned}$$

Die letzte Abschätzung gilt auf Grund der Definition der thermischen de-Broglie-Wellenlänge. Somit ist $\varepsilon_0 \ll k_B T$, und Effekte durch Energiequantelung sind klein gegenüber thermischen Energieschwankungen. Man kann sich der Bedingung (8.1.1) auch von einer anderen Richtung nähern, indem man sich klar macht, dass die Entropie eines klassischen idealen Gases nach der Sackur-Tetrode-Formel (5.1.12) negativ wird, wenn (8.1.1) verletzt ist.

Das native Ensemble für ein quantenmechanisches System ist das **großkanonische Ensemble**, denn gerade bei bosonischen Systemen ist die Teilchenzahl N in der Regel nicht konstant, da wir es mit Teilchen zu tun haben, die Wechselwirkungen vermitteln (z.B. Photonen, die die elektromagnetische Wechselwirkung vermitteln) oder Quasiteilchen in der Festkörperphysik (z.B. Phononen beim harmonischen Oszillator oder bei Kristallgitterschwingungen). Solche Teilchen können in Wechselwirkungsprozessen mit anderen Teilchensorten spontan absorbiert oder emittiert werden und daher ist eine Teilchenzahl N prinzipiell nicht fest vorzugeben. Als Einstieg widmen wir uns daher dem idealen Gas im großkanonischen Ensemble.

Ideales Gas im großkanonischen Ensemble

Die großkanonische Zustandssumme Z_{gk} ergibt sich aus der kanonischen Zustandssumme Z_k durch gewichtete Summation über die Teilchenzahl

$$Z_{gk}(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_k(T, V, N).$$

Wir verwenden von nun an die **Fugazität**

$$z \equiv e^{\mu/k_B T} = e^{\beta\mu} \quad (8.1.2)$$

an Stelle des chemischen Potentials (siehe (5.9.3)). Die kanonische Zustandssumme ist bekannt (siehe (5.4.17)),

$$Z_k(T, V, N) = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \left(V \int d^3\vec{p} e^{-\beta p^2/2m} \right)^N = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda_\beta^3} \right)^N,$$

und wir erhalten dann für die großkanonische Zustandssumme

$$Z_{gk}(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(z \frac{V}{\lambda_\beta^3} \right)^N = e^{zV/\lambda_\beta^3}$$

und für das zugehörige großkanonische Potential Φ ergibt sich

$$\Phi(T, V, \mu) = -k_B T \ln Z_{gk} = -\frac{1}{\beta} z \frac{V}{\lambda_\beta^3}. \quad (8.1.3)$$

Die **Zustandsgleichungen** des klassischen idealen Gases erhalten wir durch Ableiten nach den natürlichen Variablen T , V und μ . Das Potential Φ ist linear in z und V , also

$$p = - \left. \frac{\partial \Phi}{\partial V} \right|_{T, \mu} = - \frac{\Phi}{V}$$

$$N = - \left. \frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \right|_{T, V} = -\beta \Phi \quad \text{wegen} \quad \frac{\partial z}{\partial \mu} = \beta z.$$

Aus der zweiten Gleichung erhalten wir einen Ausdruck für die Fugazität

$$z = n \lambda_\beta^3 \quad (8.1.4)$$

und durch Gleichsetzen der Gleichungen für p und N die bekannte **thermische Zustandsgleichung**

$$pV = -\Phi = Nk_B T.$$

Die noch fehlende kalorische Zustandsgleichung ist mit der Ableitung von Φ nach T verbunden, hierzu sehen wir aus der Darstellung

$$Z_{gk} = \sum_N \int d\Gamma_N e^{-\beta(\mathcal{H} - \mu N)}$$

der großkanonischen Zustandssumme, dass deren Ableitung nach der inversen Temperatur die Energie gibt

$$E - \mu N = \langle \mathcal{H} - \mu N \rangle = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{gk} \stackrel{(8.1.3)}{=} - \frac{\partial}{\partial \beta} \left(z \frac{V}{\lambda_\beta^3} \right)$$

$$= -\frac{3}{2} \Phi + \mu \beta \Phi \quad \text{wegen} \quad z = e^{\beta\mu}, \quad \lambda_\beta^3 \propto \beta^{3/2}.$$

Wir wissen aus der thermischen Zustandsgleichung bereits, dass $\Phi = -Nk_B T$ ist, und erhalten somit die **kalorische Zustandsgleichung**

$$E = \frac{3}{2} N k_B T.$$

Die Gleichung (8.1.4) erlaubt es uns, die Bedingung (8.1.1) für den **verdünnten Limes** umzuschreiben, in dem ideale Quantengase in klassische ideale Gase übergehen sollten,

$$\boxed{z = \lambda_\beta^3 n \ll 1 \quad \iff \quad \mu \rightarrow -\infty} \tag{8.1.5}$$

als Limes kleiner Fugazität $z \ll 1$ oder als Limes $\mu \rightarrow -\infty$ für das chemische Potential.

8.2 Ideale Quantengase

Ideale Quantensysteme werden durch symmetrische (Bosonen) und antisymmetrische (Fermionen) Produkte von 1-Teilchen-Zuständen beschrieben. Die 1-Teilchen-Energien sind wohldefiniert als Funktion der Impulsquantenzahl und innerer Quantenzahlen. Es lassen sich Besetzungszahlen der 1-Teilchen-Zustände einführen und N und E können in Besetzungszahldarstellung umgeschrieben werden. Wir berechnen die großkanonische Zustandssumme der idealen Quantengase in der Besetzungszahldarstellung sowie die mittlere Besetzungszahl der 1-Teilchen-Zustände. Dies führt auf die Bose- und Fermi-Statistik, die im verdünnten Limes in die Boltzmann-Statistik übergehen.

In einem **idealen** Quantengas gibt es keine Wechselwirkung, der Hamiltonoperator ist also eine Summe von identischen Einteilchenhamiltonoperatoren \hat{h}_n ,

$$\boxed{\hat{\mathcal{H}} = \sum_{n=1}^N \hat{h}_n} \tag{8.2.1}$$

und lässt sich für jedes Teilchen einzeln diagonalisieren. Für ein Gas ohne innere Freiheitsgrade ist beispielsweise $\hat{\mathcal{H}} = \sum_{n=1}^N \frac{\hat{p}_n^2}{2m}$. Der Gesamtenergieeigenzustand ist dann ein Produkt von Einteilchenenergieeigenzuständen. Wir verwenden eine darstellungsfreie Notation mit dem Gesamtzustand $|\Psi\rangle$ und den Einteilchenzuständen $|\nu\rangle$. Ferner schreiben wir $|\nu_i\rangle_j$, wenn sich das j te Teilchen im i ten Einteilchenzustand befindet. Dann ist der Produktzustand

$$|\psi\rangle = |\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_N\rangle \equiv |\nu_1\rangle_1 |\nu_2\rangle_2 \dots |\nu_N\rangle_N \tag{8.2.2}$$

ein Eigenzustand des Gesamthamiltonoperators (8.2.1) zu einer Gesamtenergie E , die die Summe der Einteilchenenergien $\varepsilon(\nu_n)$ ist:

$$E = \sum_{n=1}^N \varepsilon(\nu_n). \tag{8.2.3}$$

Dabei ergeben sich die Einteilchenenergien $\varepsilon(\nu)$ aus der Lösung des Einteilchenproblems

$$\boxed{\hat{h}_n |\nu\rangle_n = \varepsilon(\nu) |\nu\rangle_n} \tag{8.2.4}$$

für ein *beliebiges* Teilchen n . Da für identische Teilchen alle \hat{h}_n gleich auf die jeweiligen $|\nu\rangle_n$ wirken und auch das gleiche Spektrum $\varepsilon(\nu)$ haben, lassen wir im Folgenden den Index n weg, wenn wir das Einteilchenproblem diskutieren. Ein Einteilchenenergieeigenzustand $|\nu\rangle$ zum Einteilchenoperator \hat{h} ist charakterisiert durch einen vollständigen Satz **Quantenzahlen**:

- Im idealen Gas gibt es keine explizite Ortsabhängigkeit, daher vertauscht der Impulsoperator eines Teilchens mit dem Einteilchenhamiltonoperator $[\hat{h}, \hat{p}] = 0$ und jede Impulskomponente

definiert eine gute Quantenzahl. Das Gas befindet sich in dem Volumen $[0, L_x] \times [0, L_y] \times [0, L_z]$, also $V = L_x \cdot L_y \cdot L_z$, mit periodischen Randbedingung dann ist $\vec{p} = \hbar \vec{k}$ mit

$$\vec{k} = \left(\frac{2\pi}{L_x} n_1, \frac{2\pi}{L_y} n_2, \frac{2\pi}{L_z} n_3 \right) \quad (8.2.5)$$

mit $n_i \in \mathbb{Z}$. Generell hat ein quantenmechanisches Teilchen in einem endlichen Volumen (von dem wir zunächst immer ausgehen) immer diskrete, quantisierte Impulse.

- Weiterhin gibt es "innere" Quantenzahlen i , wie etwa den Spin der Teilchen, und wir können somit jeden Einteilchenzustand in der Form

$$|\nu\rangle = |\vec{p}, i\rangle \quad (8.2.6)$$

schreiben.

Oft hat der Einteilchenhamiltonoperator die Form $\hat{h} = \hat{p}^2/2m + \hat{h}_i$ mit einem kinetischen Impulsanteil und einem auf die inneren Freiheitsgrade wirkenden Anteil \hat{h}_i . Dann ist die Einteilchenenergie die Summe aus kinetischer Energie und Energie der inneren Freiheitsgrade

$$\varepsilon(\nu) = \frac{\vec{p}^2}{2m} + \varepsilon_i = \varepsilon(\vec{p}, i). \quad (8.2.7)$$

8.2.1 Vielteilchenzustände

Vielteilchenzustände lassen sich immer als Überlagerung von Produkten von Einteilchenzuständen schreiben. Für ein ideales Quantengas *ohne* Wechselwirkungen ist jeder Produktzustand (8.2.2) von Einteilchenenergieeigenzuständen zu Einteilchenhamiltonoperatoren \hat{h}_i ein Energieeigenzustand, da sich der Gesamthamiltonoperator zerlegen lässt. Einfache Produkte (8.2.2) beachten allerdings noch nicht das Symmetrisierungspostulat.

Bosonen

Ein System aus Bosonen muss **total symmetrisch** unter Teilchenaustausch sein (also ein Eigenzustand des Permutationsoperators zum Eigenwert $+1$). Der Vielteilchenzustand ist daher das **total symmetrische Produkt**

$$|\psi\rangle = \mathcal{N} \sum_P |\nu_{P(1)}\rangle_1 \dots |\nu_{P(N)}\rangle_N \quad (8.2.8a)$$

der Einteilchenzustände. Die Summe läuft hierbei über alle Permutationen P der Zustandsindizes. Der Normierungsfaktor ergibt sich mit n_i als Besetzungszahl (siehe unten) des Zustands $|\nu_i\rangle$ zu $\mathcal{N} = (\prod_i n_i!)^{-\frac{1}{2}} / \sqrt{N!}$. Da es keine Beschränkungen an die n_i gibt, kann jeder Zustand $|\nu_n\rangle$ **beliebig oft** vorkommen und insbesondere besteht der Grundzustand aus N -facher Besetzung des Zustands mit der niedrigsten Energie.

Fermionen

Ein System aus Fermionen muss **total antisymmetrisch** unter Teilchenaustausch sein (ein Eigenzustand des Permutationsoperators zum Eigenwert -1). Der Vielteilchenzustand ist daher das **total antisymmetrische Produkt**

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P |\nu_{P(1)}\rangle_1 \dots |\nu_{P(N)}\rangle_N, \quad (8.2.8b)$$

in dem wiederum über alle Permutationen P summiert wird. Der Faktor $(-1)^P$ in (8.2.8b) ist definiert als $(-1)^P \equiv 1$ für gerade Permutationen, die sich aus einer geraden Zahl von paarweisen Teilchenvertauschungen zusammensetzen, und $(-1)^P \equiv -1$ für ungerade Permutationen, die sich aus einer ungeraden Zahl von paarweisen Teilchenvertauschungen zusammensetzen. Die Darstellung ist analog zur Leibniz-Formel zur Berechnung von Determinanten und ein fermionischer Vielteilchenzustand kann daher über die **Slater-Determinante** der Matrix $M_{ij} = |\nu_i\rangle_j$ berechnet werden. Der Zusammenhang zu einer Determinanten verdeutlicht noch einmal das bereits bekannte **Pauli-Verbot**: jeder Zustand $|\nu_n\rangle$ kommt **höchstens einmal** vor. Andernfalls wäre die Matrix M_{ij} singulär und die Slater-Determinante würde Null ergeben.

8.2.2 Statistik in Zweiter Quantisierung

Vorbemerkung: die zweite Quantisierung wird hier nur kurz eingeführt, für ein besseres Verständnis sollten sich die Vorlesungen zur höheren Quantenmechanik bzw. der Festkörpertheorie oder ein Blick in die Literatur als hilfreich erweisen. Eine kurze Einführung findet sich im nächsten Kapitel 8.2.3.

Wir haben gesehen, dass sich Bosonen und Fermionen darin unterscheiden, wie oft ein Zustand in einem Produktzustand auftauchen darf. Wir wollen daher Zustände durch **Besetzungszahlen** n_ν beschreiben, d.h. Zustand $|\nu\rangle$ kommt n_ν -mal vor in Produkten wie in (8.2.8). Wir wissen bereits, dass wir hier zwei Fälle unterscheiden müssen:

1. Bosonen

$$n_\nu = 0, 1, 2, \dots, \infty \quad (8.2.9a)$$

2. Fermionen (Pauli-Verbot)

$$n_\nu = 0, 1. \quad (8.2.9b)$$

In der Besetzungszahldarstellung erhalten wir mit \sum_ν als Summe über alle Einteilchenzustände $|\nu\rangle$ direkt Ausdrücke für die **Gesamtteilchenzahl**

$$N = \sum_\nu n_\nu \quad (8.2.10)$$

und die **Gesamtenergie**

$$E = \sum_{n=1}^N \varepsilon(\nu_n) = \sum_\nu n_\nu \varepsilon(\nu), \quad (8.2.11)$$

wobei wir Gebrauch von (8.2.1) gemacht haben, denn jedes Teilchen im Einteilchenzustand $|\nu\rangle$ trägt eine Energie $\varepsilon(\nu)$ bei. Wir kennen damit die Eigenwerte für Gesamtenergie und Teilchenzahl in der Besetzungszahldarstellung.

Dies ermöglicht es uns die **großkanonische Zustandssumme**

$$Z_{gk} = \text{Sp} e^{-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N})}$$

zu berechnen. Spurbildung heißt in der Besetzungszahldarstellung, dass wir über alle möglichen Besetzungszahlkombinationen $\{n_\nu\} = \{n_1, n_2, \dots\}$ der Zustände ν (hier als $\nu = 1, 2, \dots$ durchnummeriert) summieren müssen, wobei der Hamiltonoperator \hat{H} und der Teilchenzahloperator \hat{N} dann jeweils die Eigenwerte (8.2.11) bzw. (8.2.10) annehmen für die Besetzungszahlkombinationen $\{n_\nu\} = \{n_1, n_2, \dots\}$. Wir verzichten hier auf die eigentlich notwendige saubere Darstellung in zweiter Quantisierung, um dies herzuleiten. Mit der Abkürzung $\sum_{\{n_\nu\}}$ für die Vielfachsumme $\sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots$

über die Besetzungszahlen jedes Zustands erhalten wir

$$\begin{aligned} Z_{gk} &= \sum_{\{n_\nu\}} e^{-\beta \sum_\nu (\varepsilon(\nu) - \mu) n_\nu} \\ &= \sum_{\{n_\nu\}} \left(\prod_\nu e^{-\beta(\varepsilon(\nu) - \mu) n_\nu} \right). \end{aligned} \quad (8.2.12)$$

Durch vielfaches Ausklammern können wir Summe und Produkt "vertauschen", dies ist ein Schritt, der in solchen Rechnungen häufig vorkommt:

$$Z_{gk} = \prod_\nu \left(\sum_{n_\nu} e^{-\beta(\varepsilon(\nu) - \mu) n_\nu} \right)$$

Schlussendlich benutzen wir die Definition (8.1.4) der Fugazität und erhalten

$$Z_{gk} = \prod_\nu \left(\sum_{n_\nu} \left(z e^{-\beta\varepsilon(\nu)} \right)^{n_\nu} \right). \quad (8.2.13)$$

An dieser Stelle erinnern wir uns an (8.2.9) und sehen, dass wir die Summe über n_ν in beiden Fällen auswerten können. Im Fall von Fermionen ist $n_\nu = 0, 1$ und wir erhalten ein Produkt über Faktoren $1 + z e^{-\beta\varepsilon(\nu)}$. Für Bosonen ist $n_\nu = 0, 1, \dots, \infty$, so dass wir eine geometrische Reihe erhalten, deren Grenzwert $1/(1 - z e^{-\beta\varepsilon(\nu)})$ ebenso bekannt ist. Die großkanonische Zustandssumme ist somit

$$Z_{gk}(T, V, \mu) = \begin{cases} \prod_\nu \frac{1}{1 - z e^{-\beta\varepsilon(\nu)}} & \text{Bosonen} \\ \prod_\nu \left(1 + z e^{-\beta\varepsilon(\nu)} \right) & \text{Fermionen,} \end{cases}$$

und wir erhalten die Zustandsgleichungen aus Ableitungen des **großkanonischen Potentials**

$$\beta\Phi(T, V, \mu) = -\ln Z_{gk} = \begin{cases} + \sum_\nu \ln \left(1 - z e^{-\beta\varepsilon(\nu)} \right) & \text{Bosonen} \\ - \sum_\nu \ln \left(1 + z e^{-\beta\varepsilon(\nu)} \right) & \text{Fermionen.} \end{cases} \quad (8.2.14)$$

Insbesondere interessieren wir uns für die **Teilchenzahl**

$$N = -\frac{\partial\Phi}{\partial\mu} \stackrel{z=e^{\beta\mu}}{=} \begin{cases} \sum_\nu \frac{z e^{-\beta\varepsilon(\nu)}}{1 - z e^{-\beta\varepsilon(\nu)}} & \text{Bosonen} \\ \sum_\nu \frac{z e^{-\beta\varepsilon(\nu)}}{1 + z e^{-\beta\varepsilon(\nu)}} & \text{Fermionen,} \end{cases}$$

was wir nach Kürzen als

$$N = \begin{cases} \sum_\nu \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon(\nu) - \mu)} - 1} & \text{Bosonen} \\ \sum_\nu \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon(\nu) - \mu)} + 1} & \text{Fermionen} \end{cases} \quad (8.2.15)$$

schreiben können. Hier haben wir wieder für die mittlere Teilchenzahl $\langle N \rangle$ einfach N geschrieben (siehe (5.9.5)). Aus der Darstellung (8.2.10) folgt $N = \sum_{\nu} \langle n_{\nu} \rangle$ und damit für die **mittlere Besetzungszahl**

$$\langle n_{\nu} \rangle = \frac{\partial \Phi}{\partial \varepsilon(\nu)} = \begin{cases} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon(\nu)-\mu)} - 1} & \text{Bosonen} \\ \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon(\nu)-\mu)} + 1} & \text{Fermionen.} \end{cases} \quad (8.2.16)$$

Aus den Gleichungen (8.2.14) bis (8.2.16) folgt die *gesamte* statistische Physik der idealen Quantengase. Die Besetzungszahlen in (8.2.16) werden auch **Bose-** und **Fermistatistik** genannt.

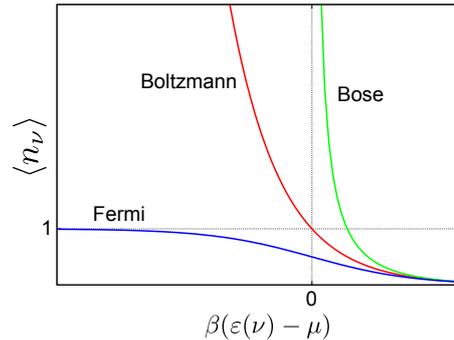


Abbildung 8.2: Mittlere Besetzungszahlen nach Bose- und Fermistatistik, im verdünnten Limes fallen beide Statistiken mit der klassischen Boltzmannstatistik zusammen.

Diese sollten für den **verdünnten Limes** $z \rightarrow 0$ (genauer: $z \ll e^{\beta\varepsilon(\nu)}$ oder $\varepsilon(\nu) \gg \mu$) das klassische Verhalten eines idealen Gases beinhalten. Wir sehen (vgl. Abb. 8.2), dass dies wegen

$$\langle n_{\nu} \rangle = \begin{cases} \frac{1}{e^{\beta\varepsilon(\nu)\frac{1}{z}} - 1} & \text{Bosonen} \\ \frac{1}{e^{\beta\varepsilon(\nu)\frac{1}{z}} + 1} & \text{Fermionen} \end{cases} \approx z e^{-\beta\varepsilon(\nu)}$$

erfüllt ist und wir tatsächlich die klassische exponentielle **Boltzmann-Verteilung** $\langle n_{\nu} \rangle \propto e^{-\beta\varepsilon(\nu)}$ erhalten. Wir führen Subskripte B und F für die Teilchensorte ein und stellen weiterhin fest:

1. $\langle n_{\nu} \rangle_F < e^{-\beta(\varepsilon(\nu)-\mu)} < \langle n_{\nu} \rangle_B$
2. $\langle n_{\nu} \rangle_F < 1$ (Pauli-Verbot)
3. $\langle n_{\nu} \rangle_B \rightarrow \infty$ für $\varepsilon(\nu) \downarrow \mu$; also muss $\varepsilon(\nu) > \mu$ gelten für Bosonen. Dieses divergente Verhalten der Besetzungszahl wird bei der Untersuchung der **Bose-Kondensation** wichtig werden.

8.2.3 Zweite Quantisierung*

Ganz allgemein gehen wir bei der “ersten Quantisierung” eines klassischen Problems (wie in der Physik IV gelernt) nach dem Korrespondenzprinzip zu Operatoren und einer Wellenfunktion über, die das Verhalten eines quantenmechanischen Teilchens beschreiben. In der **zweiten Quantisierung** wird auch aus der Wellenfunktion ein **Feldoperator**, damit Entstehung und Vernichtung dieses quantenmechanischen Teilchens beschrieben werden können (durch konjugierte Erzeugungs- und Vernichtungs-Feldoperatoren). Dies erlaubt die Behandlung von Systemen mit variabler Teilchenzahl in der Elementarteilchentheorie (Quantenfeldtheorie) und die Beschreibung quantenmechanischer Vielteilchensysteme in der statistischen Physik und Festkörperphysik. Der Name “zweite Quantisierung” wird nur deutlich, wenn man in der Ortsdarstellung die Wellenfunktion durch Feldoperatoren ersetzt. Wir benötigen für unsere Zwecke in der statistischen Physik die zweite Quantisierung lediglich in der **Energiedarstellung**, weshalb wir auch keine echten Feldoperatoren diskutieren werden, sondern lediglich diskrete Erzeugungs- und Vernichtungs-Operatoren. Alles weitere überlassen wir den Vorlesungen zur höheren Quantenmechanik bzw. Festkörpertheorie.

Produktzustände

Zustände N identischer Teilchen lassen sich aus Produkten von 1-Teilchenzuständen aufbauen. Dies geht prinzipiell ausgehend von einer *beliebigen* (diskreten) **vollständigen 1-Teilchen-Orthonormalbasis** $\{|i\rangle\}$ von 1-Teilchenzuständen. Wir werden dann in der statistischen Physik später 1-Teilchenenergieeigenzustände als 1-Teilchenbasis wählen.

Wenn $|i\rangle_\alpha$ der 1-Teilchenzustand von Teilchen α ($= 1, \dots, N$) ist, lässt sich aus Produktzuständen

$$|i_1, \dots, i_N\rangle \equiv |i_1\rangle_1 \otimes |i_2\rangle_2 \otimes \dots \otimes |i_N\rangle_N \quad (8.2.17)$$

wo $|i_\beta\rangle_\alpha$ den 1-Teilchenzustand i_β von Teilchen α bezeichnet, eine **vollständige Basis** $\{|i_1, \dots, i_N\rangle$ des gesamten N -Teilchen Hilbertraums \mathcal{H}^N konstruieren. Dabei enthält \mathcal{H}^N alle N -Teilchen Zustände, von denen die physikalisch erlaubten Unterräume der total symmetrischen (\mathcal{H}_S^N) und total antisymmetrische (\mathcal{H}_A^N) Zustände nur einen kleinen Teil ausmachen: $\mathcal{H}^N = \mathcal{H}_S^N \oplus \mathcal{H}_A^N \oplus \text{Rest}$.

Das **Symmetrisierungspostulat** sagt nun aus, dass N Bosonen (mit **ganzzahligem Spin**) nur total symmetrische Zustände aus \mathcal{H}_S^N annehmen, während N Fermionen (mit **halbzahligem Spin**) nur total antisymmetrische Zustände aus \mathcal{H}_A^N annehmen. Man kann Projektionsoperatoren \hat{S}_\pm konstruieren, die einen Produktzustand **symmetrisieren** (+) oder **antisymmetrisieren** (-) und in die jeweiligen Unterräume \mathcal{H}_S^N bzw. \mathcal{H}_A^N projizieren:

$$\hat{S}_\pm |i_1, \dots, i_N\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{P \in S_N} (\pm 1)^P \hat{P} |i_1, \dots, i_N\rangle \quad (8.2.18)$$

Hier ist \hat{P} der **Permutationsoperator** zu einer Permutation P der Teilchennummern $(1, \dots, N)$ ist mit

$$\hat{P} |i_1, \dots, i_N\rangle = |i_{P(1)}\rangle_1 \otimes |i_{P(2)}\rangle_2 \otimes \dots \otimes |i_{P(N)}\rangle_N \quad (8.2.19)$$

Die **Permutationen** P der Teilchennummern $(1, \dots, N)$ bilden eine **Gruppe** S_N . Jede Permutation lässt sich als Verknüpfung von **Transpositionen** P_{ij} , d.h. paarweisen Vertauschungen von i und j , schreiben. Eine Permutation P heißt **gerade (ungerade)**, wenn die Zahl der dafür benötigten Transpositionen gerade (ungerade) ist. Der Faktor $(\pm 1)^P$ in (8.2.18) ist definiert als $(\pm 1)^P \equiv 1$ für gerade Permutationen und $(\pm 1)^P \equiv \pm 1$ für ungerade Permutationen.

Der antisymmetrisierte Produktzustand $\hat{S}_- |i_1, \dots, i_N\rangle$ ist nichts anderes als die aus der Physik IV bekannte **Slater-Determinante**, und es gilt $\hat{S}_- |i_1, \dots, i_N\rangle = 0$, wenn in $|i_1, \dots, i_N\rangle$ 1-Teilchenzustände doppelt auftreten.

Außerdem ist zu beachten, dass $\hat{S}_- |i_1, \dots, i_N\rangle$ korrekt normiert ist, während $\hat{S}_+ |i_1, \dots, i_N\rangle$ nicht normiert ist: Tritt Zustand $|i\rangle$ im Produktzustand $|i_1, \dots, i_N\rangle$ jeweils n_i -mal auf, enthält $\hat{S}_+ |i_1, \dots, i_N\rangle$ nur $N!/n_1!n_2!\dots$ verschiedene Summanden die jeweils $n_1!n_2!\dots$ -mal vorkommen. Der normierte symmetrisierte Produktzustand ist daher

$$\frac{1}{\sqrt{n_1!n_2!\dots}}\hat{S}_+ |i_1, \dots, i_N\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!n_1!n_2!\dots}} \sum_{P \in S_N} \hat{P} |i_1, \dots, i_N\rangle$$

Wir sehen, dass die Darstellung mit Hilfe von Produktzuständen schnell unübersichtlich wird. Dies motiviert die **zweite Quantisierung**, die auf 2 Ideen beruht:

- 1) Wir gehen von einer "teilchenorientierten" Darstellung (welches Teilchen befindet sich in welchem Zustand?) durch Produktzustände zu einer "zustandsorientierten" Darstellung (wie viele Teilchen n_i befinden sich im Zustand $|i\rangle$)?
- 2) Wir gehen zu **variabler Teilchenzahl** über in einem größeren Hilbertraum, dem **Fock-Raum**.

Bosonen

Jeder Produktzustand ist vollständig charakterisiert durch **Besetzungszahlen** $\{n_i\}$, die angeben wie viele Teilchen n_i sich im Zustand $|i\rangle$ befinden. Für Bosonen können die Besetzungszahlen beliebig große Werte annehmen:

$$n_i = 0, 1, \dots, \infty$$

Wir schreiben einen total symmetrischen bosonischen Produktzustand in der **Besetzungszahldarstellung** als

$$\boxed{|n_1, n_2, \dots\rangle = \frac{1}{\sqrt{n_1!n_2!\dots}}\hat{S}_+ |i_1, \dots, i_N\rangle} \tag{8.2.20}$$

wobei die **Gesamtteilchenzahl** durch

$$N = \sum_i n_i$$

gegeben ist. Die normierten und symmetrisierten Zustände (8.2.20) bilden eine vollständige Orthonormalbasis des Hilbertraumes \mathcal{H}_S^N der total symmetrischen Zustände.

Nun definieren wir den **Fock-Raum** für Bosonen als **direkte Summe** aller N-Teilchen symmetrisierten Hilberträume \mathcal{H}_S^N :

$$\boxed{\text{Fock-Raum} \equiv \mathcal{H}^0 \oplus \mathcal{H}_S^1 \oplus \mathcal{H}_S^2 \oplus \dots \oplus \mathcal{H}_S^N \oplus \dots} \tag{8.2.21}$$

wobei $\mathcal{H}^0 \equiv \{|0\rangle\}$ das **Vakuum** ist.

In diesem erweiterten Raum, der alle Teilchenzahlen umfasst, können wir **bosonische Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren** \hat{a}_i^+ und \hat{a}_i einführen, die von \mathcal{H}_S^N nach \mathcal{H}_S^{N+1} bzw. \mathcal{H}_S^{N-1} führen und folgendermaßen auf die Zustände $|\dots n_i \dots\rangle$ wirken:

$$\boxed{\begin{aligned} \hat{a}_i^+ |\dots n_i \dots\rangle &\equiv \sqrt{n_i + 1} |\dots (n_i + 1) \dots\rangle \\ \hat{a}_i |\dots n_i \dots\rangle &\equiv \sqrt{n_i} |\dots (n_i - 1) \dots\rangle \end{aligned}} \tag{8.2.22}$$

Dabei ist (wie die Schreibweise suggeriert) \hat{a}_i^+ in der Tat zu \hat{a}_i **adjungiert**:

$$\begin{aligned} \langle n_i | \hat{a}_i | n'_i \rangle &= \sqrt{n'_i} \langle n_i | n'_i - 1 \rangle = \sqrt{n'_i} \delta_{n_i, n'_i - 1} = \sqrt{n_i + 1} \delta_{n_i + 1, n'_i} = \sqrt{n_i + 1} \langle n_i + 1 | n'_i \rangle \\ &= \langle \hat{a}_i^+ n_i | n'_i \rangle, \end{aligned}$$

woraus die Behauptung folgt.

Ausgehend vom **Vakuuzustand** $|0\rangle$ kann nun *jeder* symmetrische bosonische Zustand durch Anwendung des Erzeugungsoperators erzeugt werden:

$$\begin{aligned} a_i^+ |0\rangle &= |0, \dots, 0, n_i=1, 0, \dots\rangle \quad \text{Besetzungszahldarst.} \\ &= |i\rangle \quad \text{Produktdarst.} \\ a_i^+ a_j^+ |0\rangle &= |0, \dots, n_i=1, \dots, n_j=1, \dots\rangle \quad \text{Besetzungszahldarst.} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|i, j\rangle + |j, i\rangle) \quad \text{Produktdarst.} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (a_i^+)^2 |0\rangle &= |0, \dots, n_i=2, \dots\rangle \\ &= |i, i\rangle \end{aligned}$$

Allgemein gilt

$$\boxed{|n_1, n_2, \dots\rangle = \prod_i \frac{(a_i^+)^{n_i}}{\sqrt{n_i!}} |0\rangle} \quad (8.2.23)$$

Auf Grund der Definition (8.2.22) gelten folgende wichtige **Vertauschungsregeln** für **bosonische Erzeuger und Vernichter**:

$$\boxed{[\hat{a}_i, \hat{a}_j] = 0 \quad , \quad [\hat{a}_i^+, \hat{a}_j^+] = 0 \quad , \quad [\hat{a}_i, \hat{a}_j^+] = \delta_{ij}} \quad (8.2.24)$$

Diese Kommutatoren sind genau äquivalent zur Symmetrie der Bosonen bei Teilchenvertauschung: Sie stellen gerade sicher, dass es unerheblich ist, in welcher Reihenfolge die Bosonen erzeugt werden aus dem Vakuum oder vernichtet werden. Die Vertauschungsrelationen (8.2.24) für $i = j$ sollten außerdem vom harmonischen Oszillator in der Besetzungszahldarstellung bekannt sein. Dessen Anregungen (Schwingungsquanten oder “Phononen”) können auch als Bosonen gedeutet werden, die alle denselben “Zustand” (=Oszillator) i besetzen.

Außerdem gilt

$$\hat{a}_i^+ \hat{a}_i |n_i\rangle = n_i |n_i\rangle$$

Daher misst der **Besetzungszahloperator**

$$\boxed{\hat{n}_i \equiv \hat{a}_i^+ \hat{a}_i} \quad (8.2.25)$$

die Besetzungszahl des Levels i . Entsprechend misst dann der **Gesamtteilchenzahloperator**

$$\boxed{\hat{N} \equiv \sum_i \hat{n}_i = \sum_i \hat{a}_i^+ \hat{a}_i} \quad (8.2.26)$$

die Summe aller Besetzungszahlen, also die Gesamtteilchenzahl $N = \sum_i n_i$.

Nun wählen wir die vollständige Orthonormalbasis $|i\rangle = |\nu\rangle$ als 1-Teilchen-**Energieeigenzustände** zu einem 1-Teilchen Hamiltonoperator \hat{h} (oder \hat{h}_α für Teilchen α). Für **nicht-wechselwirkende** Teilchen ist der Gesamt-Hamiltonoperator dann

$$\boxed{\hat{\mathcal{H}} = \sum_{\alpha=1}^N \hat{h}_\alpha} \quad (8.2.27)$$

siehe (8.2.1), mit

$$\langle \nu | \hat{h} | \mu \rangle \equiv {}_{\alpha} \langle \nu | \hat{h}_{\alpha} | \mu \rangle_{\alpha} = \varepsilon(\nu) \delta_{\nu, \mu}.$$

In zweiter Quantisierung gilt nun für **nicht-wechselwirkende Bosonen**

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{\alpha=1}^N \hat{h}_{\alpha} = \sum_{\nu} \varepsilon(\nu) \hat{n}_{\nu} = \sum_{\nu} \varepsilon(\nu) \hat{a}_{\nu}^{\dagger} \hat{a}_{\nu} \quad (8.2.28)$$

Dies sieht man ein, wenn man die Wirkung auf einen beliebigen Zustand $|\{n_{\nu}\}\rangle$ in der Besetzungszahldarstellung berechnet:

$$\sum_{\nu} \varepsilon(\nu) \hat{n}_{\nu} |\{n_{\nu}\}\rangle = \left(\sum_{\nu} \varepsilon(\nu) n_{\nu} \right) |\{n_{\nu}\}\rangle = E(\{n_{\nu}\}) |\{n_{\nu}\}\rangle$$

$|\{n_{\nu}\}\rangle$ ist also Eigenzustand des Operators $\sum_{\nu} \varepsilon(\nu) \hat{n}_{\nu}$ mit einem Eigenwert

$$E(\{n_{\nu}\}) = \sum_{\nu} \varepsilon(\nu) n_{\nu} = \sum_{\alpha=1}^N \varepsilon(\nu_{\alpha}),$$

der genau die Gesamtenergie aller N Teilchen ist, siehe auch (8.2.11). Daher muss $\hat{\mathcal{H}} = \sum_{\nu} \varepsilon(\nu) \hat{n}_{\nu}$ der Hamiltonoperator sein.

Mit der vollständigen Basis $|\{n_{\nu}\}\rangle$ von symmetrisierten Produktzuständen über den gesamten Fock-Raum der bosonischen symmetrisierten Zustände beliebiger Teilchenzahl gilt die **Vollständigkeitsrelation** im Fock-Raum

$$\hat{\mathbb{1}} = \sum_{\{n_{\nu}\}} |\{n_{\nu}\}\rangle \langle \{n_{\nu}\}|. \quad (8.2.29)$$

Ebenso wird die **Spur** über den gesamten Fock-Raum der bosonischen symmetrisierten Zustände beliebiger Teilchenzahl mit Hilfe der vollständigen Basis $|\{n_{\nu}\}\rangle$ von symmetrisierten Produktzuständen ausgeführt. Dies ergibt für die großkanonische Zustandssumme

$$\begin{aligned} Z_{gk} &= \text{Sp} e^{-\beta(\hat{\mathcal{H}} - \mu \hat{N})} \\ &= \sum_{\{n_{\nu}\}} \langle \{n_{\nu}\} | e^{-\beta \sum_{\nu} (\varepsilon(\nu) - \mu) \hat{n}_{\nu}} | \{n_{\nu}\} \rangle \\ &= \sum_{\{n_{\nu}\}} \left(\prod_{\nu} e^{-\beta(\varepsilon(\nu) - \mu) n_{\nu}} \right), \end{aligned}$$

wie in (8.2.12) verwendet.

Fermionen

Auch für Fermionen ist jeder Produktzustand vollständig charakterisiert durch **Besetzungszahlen** $\{n_i\}$. Allerdings können diese für Fermionen auf Grund des **Pauli-Verbots** nur zwei Werte

$$n_i = 0, 1$$

annehmen, wobei auch für Fermionen die **Gesamtteilchenzahl** durch

$$N = \sum_i n_i$$

gegeben ist.

Wir gehen aus von total antisymmetrischen Produktzuständen oder Slater-Determinanten

$$\hat{S}_- |i_1, \dots, i_N\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{pmatrix} |i_1\rangle_1 & |i_1\rangle_2 & \dots & |i_1\rangle_N \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ |i_N\rangle_1 & |i_N\rangle_2 & \dots & |i_N\rangle_N \end{pmatrix}$$

Diese normierten und antisymmetrisierten Zustände bilden eine vollständige Orthonormalbasis des Hilbertraumes \mathcal{H}_A^N der total antisymmetrischen Zustände.

Der **Fock-Raum** für Fermionen ist die **direkte Summe** aller N-Teilchen antisymmetrisierten Hilberträume \mathcal{H}_A^N :

$$\text{Fock-Raum} \equiv \mathcal{H}^0 \oplus \mathcal{H}_A^1 \oplus \mathcal{H}_A^2 \oplus \dots \oplus \mathcal{H}_A^N \oplus \dots \quad (8.2.30)$$

In diesem erweiterten Raum können wir auch für Fermionen **Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren** \hat{a}_i^+ und \hat{a}_i einführen, die von \mathcal{H}_A^N nach \mathcal{H}_A^{N+1} bzw. \mathcal{H}_A^{N-1} führen. Dabei sollen die Erzeuger so definiert sein, dass wir ausgehend vom Vakuumzustand alle total antisymmetrischen Produktzustände durch Anwendung von **Erzeugungsoperatoren** auf folgende Art erzeugen können:

$$\hat{S}_- |i_1, \dots, i_N\rangle = \hat{a}_{i_1}^+ \hat{a}_{i_2}^+ \dots \hat{a}_{i_N}^+ |0\rangle \quad (8.2.31)$$

Bei Fermionen spielt wegen der Antisymmetrie des Produktzustandes die **Reihenfolge** der Erzeugung eine Rolle. Außerdem ergibt Mehrfachanwendung eines \hat{a}_i^+ auf das Vakuum Null wegen des Pauliverbots. Daher folgt aus der Definition (8.2.31) und der totalen Antisymmetrie von $\hat{S}_- |i_1, \dots, i_N\rangle$ sofort

$$\{\hat{a}_i^+, \hat{a}_j^+\} \equiv \hat{a}_i^+ \hat{a}_j^+ + \hat{a}_j^+ \hat{a}_i^+ = 0$$

wobei $\{\dots, \dots\}$ der sogenannte **Antikommutator** ist. Der **Vernichtungsoperator** \hat{a}_i kann als zu \hat{a}_i^+ **adjungierter** Operator definiert werden.

Wir können nun die Definition (8.2.31) benutzen, um einen Zustand $|n_1, n_2, \dots\rangle$ in der **Besetzungszahldarstellung** allgemein zu definieren, indem wir eine bestimmte Reihenfolge der Erzeugung vorschreiben:

$$|n_1, n_2, \dots\rangle \equiv \prod_i (\hat{a}_i^+)^{n_i} |0\rangle = (\hat{a}_1^+)^{n_1} (\hat{a}_2^+)^{n_2} \dots |0\rangle \quad (8.2.32)$$

Bei Fermionen ergeben sich dann aus (8.2.31) die komplizierteren Regeln für die Wirkung der **fermionischer Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren** \hat{a}_i^+ und \hat{a}_i auf Zustände $|\dots n_i \dots\rangle$:

$$\hat{a}_i^+ |\dots n_i \dots\rangle \equiv \begin{cases} 0 & \text{für } n_i = 1 \\ (-1)^{\sum_{j<i} n_j} |\dots (n_i + 1) \dots\rangle & \text{für } n_i = 0 \end{cases}$$

$$\hat{a}_i |\dots n_i \dots\rangle \equiv \begin{cases} 0 & \text{für } n_i = 0 \\ (-1)^{\sum_{j<i} n_j} |\dots (n_i - 1) \dots\rangle & \text{für } n_i = 1 \end{cases} \quad (8.2.33)$$

Dabei ist $\sum_{j<i} n_j$ die Anzahl Transpositionen, um ein erzeugtes Teilchen i an die in (8.2.32) vorgesehene Position in $|\dots n_i \dots\rangle$ zu bringen.

Auf Grund der Relation (8.2.33) gelten dann folgende wichtige **Anti-Vertauschungsregeln** für **fermionische Erzeuger und Vernichter**:

$$\{\hat{a}_i, \hat{a}_j\} = 0 \quad , \quad \{\hat{a}_i^+, \hat{a}_j^+\} = 0 \quad , \quad \{\hat{a}_i, \hat{a}_j^+\} = \delta_{ij} \quad (8.2.34)$$

Außerdem gilt auch für Fermionen

$$\hat{a}_i^+ \hat{a}_i |n_i\rangle = n_i |n_i\rangle$$

Daher misst der **Besetzungszahloperator**

$$\hat{n}_i \equiv \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i \quad (8.2.35)$$

auch bei Fermionen die Besetzungszahl des Levels i . Entsprechend misst dann der **Gesamtteilchenzahloperator**

$$\hat{N} \equiv \sum_i \hat{n}_i = \sum_i \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i \quad (8.2.36)$$

wieder die Gesamtteilchenzahl.

Nun wählen wir wieder die vollständige Orthonormalbasis $|i\rangle = |\nu\rangle$ als 1-Teilchen-**Energieeigenzustände** zu einem 1-Teilchen Hamiltonoperator \hat{h} (oder \hat{h}_α für Teilchen α). Für **nicht-wechselwirkende** Teilchen ist der Gesamt-Hamiltonoperator dann wieder

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{\alpha=1}^N \hat{h}_\alpha. \quad (8.2.37)$$

In zweiter Quantisierung gilt nun für **nicht-wechselwirkende Fermionen** auch wieder

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{\alpha=1}^N \hat{h}_\alpha = \sum_{\nu} \varepsilon(\nu) \hat{n}_\nu = \sum_{\nu} \varepsilon(\nu) \hat{a}_\nu^\dagger \hat{a}_\nu \quad (8.2.38)$$

Mit der vollständigen Basis $|\{n_\nu\}\rangle$ von symmetrisierten Produktzuständen über den gesamten Fock-Raum der fermionischen antisymmetrisierten Zustände beliebiger Teilchenzahl gilt die **Vollständigkeitsrelation** im Fock-Raum

$$\hat{\mathbb{1}} = \sum_{\{n_\nu\}} |\{n_\nu\}\rangle \langle \{n_\nu\}|. \quad (8.2.39)$$

Ebenso wird die **Spur** über den gesamten Fock-Raum der fermionischen antisymmetrisierten Zustände beliebiger Teilchenzahl mit Hilfe der vollständigen Basis $|\{n_\nu\}\rangle$ von antisymmetrisierten Produktzuständen ausgeführt. Dies ergibt für die großkanonische Zustandssumme

$$\begin{aligned} Z_{gk} &= \text{Sp} e^{-\beta(\hat{\mathcal{H}} - \mu \hat{N})} \\ &= \sum_{\{n_\nu\}} \langle \{n_\nu\} | e^{-\beta \sum_{\nu} (\varepsilon(\nu) - \mu) \hat{n}_\nu} | \{n_\nu\} \rangle \\ &= \sum_{\{n_\nu\}} \left(\prod_{\nu} e^{-\beta(\varepsilon(\nu) - \mu) n_\nu} \right), \end{aligned}$$

genau wie bei Bosonen und wie in (8.2.12) verwendet. Der einzige und entscheidende Unterschied zu Fermionen liegt in den möglichen Werten $n_\nu = 0, 1$ für Fermionen und $n_\nu = 0, 1, \dots, \infty$ für Bosonen.

8.3 Einatomiges strukturloses Quantengas

Bei einem strukturlosen Quantengas ist der Impuls einzige Quantenzahl. Im thermodynamischen Limes können wir die Impulssumme in ein Impulsintegral umwandeln. Die Berechnung des großkanonischen Potentials im verdünnten Limes kleiner Fugazität zeigt, dass dies den klassischen Limes darstellt.

Wir betrachten ein einatomiges strukturloses Quantengas, das aus nicht wechselwirkenden Teilchen besteht, die **keine** inneren Freiheitsgrade besitzen. Am ehesten lassen sich durch ein solches Modell Edelgase wie etwa Argon beschreiben. Aus unseren vorangegangenen Überlegungen wissen wir, dass jeder Einteilchenzustand dann durch den Impuls bestimmt ist, und wir können die Zustände und die zugehörigen Energien direkt angeben:

$$|\nu\rangle = |\vec{p}\rangle$$

$$\varepsilon(\nu) = \frac{\vec{p}^2}{2m} = \varepsilon(\vec{p}).$$

Wir betrachten das Gas in einem Quader $[0, L_x] \times [0, L_y] \times [0, L_z]$ mit periodischen Randbedingungen. Wir sind am **thermodynamischen Limes** interessiert und können daher davon ausgehen, dass der Quader sehr groß ist. Dann liegen die zulässigen Impulse $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ mit

$$\vec{k} = \left(\frac{2\pi}{L_x} n_1, \frac{2\pi}{L_y} n_2, \frac{2\pi}{L_z} n_3 \right)^T$$

dicht beieinander im Impulsraum. Das Impulsraumvolumen, in dem sich jeweils ein zulässiger Impuls befindet, geht reziprok mit dem Systemvolumen

$$\Delta^3 k = \frac{(2\pi)^3}{L_x L_y L_z} = \frac{(2\pi)^3}{V}$$

$$\Delta^3 p = \frac{(2\pi\hbar)^3}{V}.$$

Dies erlaubt es, die Summe über alle Zustände ν , die hier eine Summe über alle Impulse \vec{p} ist, im thermodynamischen Limes in ein Integral im Impulsraum zu überführen:

$$\sum_{\nu} \dots = \sum_{\vec{p}} \dots = \sum_{\vec{p}} \Delta^3 p \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \dots \rightarrow \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3 \vec{p} \dots \quad (8.3.1)$$

Der Term $2\pi\hbar = h$ könnte vereinfacht werden, aber in der Quantenmechanik ist \hbar gebräuchlicher als h . Wir benutzen diesen Kontinuumsliches und den allgemeinen Ausdruck für das großkanonische Potential (8.2.14) und erhalten

$$\beta\Phi(T, V, \mu) = \pm \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3 \vec{p} \ln \left(1 \mp z e^{-\beta\varepsilon(\vec{p})} \right) \text{ für } \begin{cases} \text{Bosonen} \\ \text{Fermionen} \end{cases} \quad (8.3.2)$$

sowie durch Ableiten

$$N = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3 \vec{p} \frac{1}{z^{-1} e^{\beta\varepsilon(\vec{p})} \mp 1}.$$

Im **verdünnten Limes** sehr kleinen chemischen Potentials $z = e^{\beta\mu} \rightarrow 0$ und mit der üblichen kinetischen Energie $\varepsilon(\vec{p}) = \vec{p}^2/2m$ gilt dann:

$$\beta\Phi \approx -\frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3 \vec{p} z e^{-\beta\frac{\vec{p}^2}{2m}} = -z \frac{V}{\lambda_\beta^3}$$

wie beim klassischen idealen Gas (vgl. (8.1.3)) und

$$N \approx \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3\vec{p} z e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} = z \frac{V}{\lambda_\beta^3}.$$

also auch wieder $n\lambda_\beta^3 = z$ wie in (8.1.4) für das klassische ideale Gas. Das heißt, unsere Bezeichnung des Limes $\mu \rightarrow -\infty, z \rightarrow 0$ als **verdünnter Limes** ist auch im Quantenfall gerechtfertigt und der verdünnte Limes ist tatsächlich gleichbedeutend mit dem **klassischen Limes**, was wir eingangs (siehe (8.1.1)) nur qualitativ begründet hatten.

Das strukturlose Quantengas wird im verdünnten Limes $z \rightarrow 0$ also zum klassischen idealen Gas. Eine wichtige experimentell gut messbare Eigenschaft ist die Wärmekapazität. Für das ideale Gas wissen wir $C_V = \frac{3}{2}Nk_B$, siehe (6.9.15). Wir werden im Folgenden 2 Arten von Quanteneffekten diskutieren, die dieses Resultat ändern:

- 1) Quanteneffekte auf Grund einer inneren Struktur von **mehratomigen Gasmolekülen** werden in Kapitel 8.4 diskutiert:

Lediglich die Edelgase lassen sich gut als strukturlose Moleküle annähern. Viele Gase wie H_2 , O_2 oder CO bestehen aus **zweiatomigen Molekülen**, andere Gase wie CO_2 enthalten 3 oder noch mehr Atome. Bei hohen Temperaturen lassen sich auch die inneren Freiheitsgrade der Moleküle klassisch verstehen. Bei tiefen Temperaturen treten allerdings Quanteneffekte auf, z.B. in der Wärmekapazität. Diese Quanteneffekte in der Wärmekapazität waren in den 1920er Jahren sehr wichtig bei der Entwicklung der Quantenmechanik.

- 2) Quanteneffekte bei **höheren Dichten** (größeren z) werden in Kapiteln 8.5 und 8.6 diskutiert:

Dann sind die Quantenzustände so stark besetzt, dass wir die Bose- bzw. Fermi-Statistik verwenden müssen. Wir diskutieren sowohl das **ideale Fermigas** als auch das **ideale Bosegas** als einfachste nicht-wechselwirkende Quantengase bei höheren Dichten. Fermi- und Bosegas zeigen völlig unterschiedliches Verhalten, z.B. in der Wärmekapazität auf Grund der unterschiedlichen Besetzung der Zustände niedriger Energie.

8.4 Verdünnte Gase aus mehratomigen Molekülen

Bei mehratomigen Molekülen treten als innere Freiheitsgrade Molekülrotationen und -schwingungen auf. Aus den entsprechenden quantenmechanischen 1-Teilchenenergien leiten wir für zweiatomige Moleküle das großkanonische Potential im verdünnten Limes, die innere Zustandssumme und die Wärmekapazität her und diskutieren den jeweiligen klassischen Limes hoher Temperaturen und Quanteneffekte bei tiefen Temperaturen. Abschließend diskutieren wir allgemeiner n-atomige Moleküle.

Eine Anwendung von idealen Quantengasen **mit** inneren Freiheitsgraden sind verdünnte Gase aus **mehratomigen Molekülen**. Zu diesen inneren Freiheitsgraden gehören **Quantenzahlen** und in der Regel tragen sie auch zur Einteilchenenergie bei, wir schreiben daher

$$\begin{aligned} |\nu\rangle &= |\vec{p}, i\rangle \\ \varepsilon(\nu) &= \frac{\vec{p}^2}{2m} + \varepsilon_i. \end{aligned} \tag{8.4.1}$$

Die Einteilchenenergie besteht aus der kinetischen Energie der **Translationsbewegung des Schwerpunkts** und der Beiträge der **inneren Freiheitsgrade** für mehratomigen Moleküle.

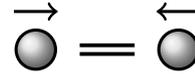
8.4.1 Zweiatomige Moleküle

Zunächst beschränken wir uns in der Beschreibung solcher Freiheitsgrade auf ein Gas aus identischen **zweiatomigen Molekülen**, z.B. $\text{O}_2 : \langle \text{O} = \text{O} \rangle$ oder $\text{CO} : |\text{C} \equiv \text{O}|$. Der Großteil der eigentlichen Rechnung wird aber unabhängig von der Natur der inneren Freiheitsgrade sein. Bei einem solchen Molekül sind zwei Arten von inneren Freiheitsgraden denkbar:

a) Bewegung der Relativkoordinaten

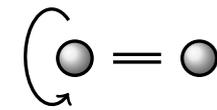
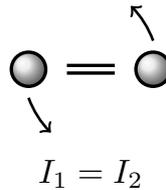
1) **Schwingung** (Vibration):

Die beiden Atome in dem Molekül bewegen sich entlang ihrer Verbindung, wobei der Schwerpunkt unverändert bleibt.



2) **Rotation**:

Die beiden Atome in dem Molekül bewegen sich senkrecht zu ihrer Verbindung, wobei der Schwerpunkt unverändert bleibt (Rotationsachsen mit Trägheitsmoment $I = 0$ ändern die Molekülform nicht und stellen keinen echten inneren Freiheitsgrad dar).



$I_3 \approx 0$
ergibt keine neue
Konfiguration

b) elektronische Anregungen, oder sogar Dissoziation, werden erst bei $T > 10^3 - 10^4$ K relevant und werden hier nicht betrachtet.

Die Bewegung der Relativkoordinaten (Schwingungen, Rotationen) sind die **Eigenmoden** des Moleküls bei kleinen Auslenkungen aus Gleichgewichtslagen (\rightarrow Physik III). Die Anzahl dieser Moden erhält man leicht durch Abzählen der Freiheitsgrade. Wir betrachten zwei Atome in drei Dimensionen, also gibt es insgesamt $3 \times 2 = 6$ **Freiheitsgrade**.

1) **Schwerpunktstranslation**:

Auf die Schwerpunktstranslation entfallen immer **3 Freiheitsgrade** (die Schwerpunktskoordinaten) mit der Energie

$$\varepsilon(\vec{p}) = \frac{\vec{p}^2}{2m}$$

Es bleiben die $6 - 3 = 3$ Freiheitsgrade der Relativkoordinaten.

2) **Rotation**:

Im Allgemeinen sind dies tatsächlich 3 Freiheitsgrade, nämlich die Rotationen um die drei Hauptträgheitsachsen mit den Hauptträgheitsmomenten I_1, I_2, I_3 . Ein zweiatomiges Molekül ist jedoch immer **linear** (Stäbchen) daher gilt $I_1 = I_2 = I = \mu_m r_0^2$, wobei $\mu_m = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ die reduzierte Masse¹ und $r_0 = |\vec{r}_{2,0} - \vec{r}_{1,0}|$ der Gleichgewichtsabstand sind. Das dritte Trägheitsmoment $I_3 = 0$ verschwindet, da bei der Drehung um die Stäbchenachse keine neue Konfiguration erzeugt wird, diese Drehung also keine Eigenmode ist. Es verbleiben somit **2 Freiheitsgrade** für die Rotation, die verbunden sind mit der klassischen Rotationsenergie für Drehungen um den Schwerpunkt (siehe Behandlung des Keplerproblems, Physik I/III),

$$\varepsilon_{\text{rot}} = \frac{L^2}{2\mu_m r_0^2} = \frac{L^2}{2I},$$

¹Wir benutzen μ_m , um Verwechslungen mit dem chemischen Potential μ zu vermeiden.

wobei $\vec{L} = \mu_m \vec{r} \times \dot{\vec{r}}$ der Drehimpuls der Relativbewegung ist.

In der **quantenmechanischen** Beschreibung (siehe Behandlung des Wasserstoffatoms, Physik IV) betrachtet man den Operator $\hat{h}_{\text{rot}} = \frac{\hat{L}^2}{2I}$ mit den Eigenzuständen $|lm\rangle$. Hierbei sind l und m die Quantenzahlen zu den miteinander verträglichen Operatoren \hat{L}^2 und \hat{L}_z . Die Energieeigenwerte sind gegeben über die bekannten Eigenwerte von \hat{L}^2 und somit über die Quantenzahl $l = 0, 1, 2, \dots$; man erhält

$$\varepsilon_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I} \quad (8.4.2)$$

Dieser Ausdruck ist unabhängig von der \hat{L}_z -Quantenzahl $m = -l, -l+1, \dots, l$ und deshalb ist jedes Energieniveau $\varepsilon(l)$ $(2l+1)$ -fach entartet.

3) Schwingung:

Bei einem linearen zweiatomigen Molekül gibt es nur zwei statt drei Rotationsfreiheitsgrade und dafür **einen Schwingungsfreiheitsgrad**, dessen Energie klassisch durch die Summe aus kinetischer (p_r ist der Impuls in der Relativbewegung) und potentieller Energie

$$\varepsilon_{\text{vib}} = \frac{p_r^2}{2\mu_m} + \frac{1}{2}k(r - r_0)^2 \quad (8.4.3a)$$

gegeben ist. Dabei ist k die Federkonstante der chemischen Bindung zwischen den beiden Molekülen. Es handelt sich um einen harmonischen Oszillator, dessen Frequenz durch $\omega^2 = k/\mu_m$ gegeben ist. Daher lassen sich auch direkt die **quantenmechanischen** Energieeigenwerte

$$\varepsilon_{\text{vib}} = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (8.4.3b)$$

angeben. Diese sind bestimmt durch die Besetzungszahl $n = 0, 1, 2, \dots$ (Anzahl der "Phononen").

Wie zuvor rechnen wir zunächst die großkanonische Zustandssumme bzw. das großkanonische Potential aus. Mit inneren Freiheitsgraden lässt sich die Summe über alle Zustände in ein Impulsintegral und eine Summe \sum_i über die Energieniveaus der inneren Freiheitsgrade aufteilen $\sum_{\nu} \dots = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3\vec{p} \sum_i \dots$. Wir benutzen dies, das allgemeine großkanonische Potential nach (8.2.14) und die Aufspaltung der Energie nach (8.4.1) und erhalten schließlich

$$\beta\Phi = \pm \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3\vec{p} \sum_i \ln \left(1 \mp z e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} e^{-\beta\varepsilon_i} \right).$$

Wir sind interessiert am **verdünnten Limes** ($z \rightarrow 0$) und können somit die Entwicklung $\pm \ln(1 \mp x) \approx -x$ des natürlichen Logarithmus für $x \ll 1$ verwenden. Das dann auftretende Impulsintegral in

$$\beta\Phi \approx - \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3\vec{p} \sum_i z e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} e^{-\beta\varepsilon_i}$$

ist das übliche Gaußintegral und gibt

$$\beta\Phi \approx - \frac{V}{\lambda_\beta^3} z \sum_i e^{-\beta\varepsilon_i}.$$

Die Summe gleicht in ihrer Gestalt einer kanonischen Zustandssumme und wird daher als **innere Zustandssumme** $Z_i(\beta) = \sum_i e^{-\beta\varepsilon_i}$ bezeichnet; sie ist unabhängig von μ und T .

Mit dieser Notation erhalten wir für das **großkanonische Potential mit** (beliebigen) **inneren Freiheitsgraden**

$$\Phi(T, V, \mu) = -\beta^{-1} z \frac{V}{\lambda_\beta^3} Z_i(\beta) \quad (8.4.4)$$

und sehen, dass der Faktor Z_i der einzige Unterschied zum Ergebnis (8.1.3) für das ideale Gas ist. Die Zustandsgleichungen erhalten wir durch Ableiten nach den natürlichen Variablen von $\Phi = \Phi(T, V, \mu)$. Wir können hier ausnutzen, dass Z_i unabhängig von V und μ ist, und aus

$$p = - \left. \frac{\partial \Phi}{\partial V} \right|_{T, \mu} = - \frac{\Phi}{V}$$

$$N = - \left. \frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \right|_{T, V} = -\beta \Phi$$

erhalten wir die gewohnte thermische Zustandsgleichung

$$pV = -\Phi = Nk_B T$$

und einen anderen Ausdruck für die Fugazität als bei dem klassischen idealen Gas

$$z = n \lambda_\beta^3 \frac{1}{Z_i(\beta)}$$

Die innere Energie berechnen wir wie beim klassischen idealen Gas über die Ableitung nach der inversen Temperatur

$$E - \mu N = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{gk} = - \frac{\partial}{\partial \beta} \left(z \frac{V}{\lambda_\beta^3} Z_i(\beta) \right)$$

$$= - \frac{3}{2} \Phi + \mu \beta \Phi + \beta \Phi \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_i(\beta)$$

(wo $\partial \lambda_\beta^3 / \partial \beta = (3/2) \lambda_\beta / \beta$, $\partial z / \partial \beta = \mu z$ verwendet wurde) oder durch Einsetzen von $N = -\beta \Phi$

$$E = \frac{3}{2} N k_B T - N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_i(\beta) \quad (8.4.5)$$

mit einem zusätzlichen Beitrag $E_i = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_i(\beta)$ von den inneren Freiheitsgraden. Dieser Beitrag führt auch zu einem entsprechenden zusätzlichen Beitrag $C_i = \partial E_i / \partial T$ zur Wärmekapazität:

$$C_V = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_{V, N} = \frac{3}{2} N k_B + C_i \quad (8.4.6)$$

Die Beiträge $C_i = C_{\text{vib}}$ von Molekülschwingungen und $C_i = C_{\text{rot}}$ von Molekülrotationen werden wir berechnen.

Für ein ideales Gas aus zweiatomigen Molekülen können wir Z_i formal angeben

$$Z_i = \sum_{l, m} \sum_n e^{-\beta(\varepsilon_{\text{rot}}(l) + \varepsilon_{\text{vib}}(n))} = \underbrace{\left(\sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\beta \varepsilon_{\text{rot}}(l)} \right)}_{\equiv Z_{\text{rot}}} \underbrace{\left(\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_{\text{vib}}(n)} \right)}_{\equiv Z_{\text{vib}}} \quad (8.4.7)$$

wobei wir verwendet haben, dass es keine² Kopplung zwischen Rotations- und Schwingungsfreiheitsgraden gibt und die Zustandssumme daher faktorisiert.

²Dies ist eine Näherung. Tatsächlich ändert sich das z.B. das Trägheitsmoment durch die Schwingung des Relativabstands.

8.4.2 Schwingungsbeitrag zur Wärmekapazität

Der Beitrag der **Schwingung** ist eine geometrische Reihe

$$Z_{\text{vib}} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega(n+\frac{1}{2})} = e^{-\beta\hbar\omega\frac{1}{2}} \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega\frac{1}{2}} - e^{-\beta\hbar\omega\frac{1}{2}}} = \frac{1}{2 \sinh(\beta\hbar\omega\frac{1}{2})}$$

und wir erhalten mit der charakteristischen Temperatur

$$\boxed{k_B T_{\text{vib}} \equiv \hbar\omega} \quad (8.4.8)$$

für den Schwingungsanteil an der Energie

$$E_{\text{vib}} \stackrel{(8.4.5)}{=} -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{\text{vib}}(\beta) = N \frac{\hbar\omega}{2} \coth \frac{\beta\hbar\omega}{2} = N \frac{k_B T_{\text{vib}}}{2} \coth \frac{T_{\text{vib}}}{2T}$$

und an der Wärmekapazität

$$\boxed{C_{\text{vib}} = \frac{\partial E_{\text{vib}}}{\partial T} = -k_B \beta^2 \frac{\partial E_{\text{vib}}}{\partial \beta} = N k_B \left(\frac{T_{\text{vib}}}{2T} \right)^2 \sinh^{-2} \frac{T_{\text{vib}}}{2T}.} \quad (8.4.9)$$

Diese Ergebnisse sollten bei sehr hohen Temperaturen die klassischen Resultate reproduzieren und bei sehr niedrigen Temperaturen **Quanteneffekte** zeigen.

Es zeigt sich, dass T_{vib} eine geeignete Temperaturskala liefert, so dass wir "sehr hoch" zu $T \gg T_{\text{vib}}$ spezifizieren können. Dann gilt $\coth(T_{\text{vib}}/2T) \approx 2T/T_{\text{vib}}$ sowie $\sinh^{-2}(T_{\text{vib}}/2T) \approx (2T/T_{\text{vib}})^2$ und somit

$$E_{\text{vib}} \approx N k_B T$$

sowie

$$\boxed{C_{\text{vib}} \approx N k_B \quad \text{für } T \gg T_{\text{vib}}.} \quad (8.4.10a)$$

Dies ist genau der **klassische Limes**: jeder quadratische Freiheitsgrad in der Energie ε_{vib} (8.4.3a) (kinetische Energie $\propto p_r^2$, potentielle Energie $\propto (r - r_0)^2$) trägt nach dem **Gleichverteilungssatz** (5.7.5) $k_B T/2$ pro Molekül zu E_{vib} bei.

Für sehr niedrige Temperaturen, also $T \ll T_{\text{vib}}$, ist $\sinh^{-2} \frac{T_{\text{vib}}}{2T} \approx 4e^{-\frac{T_{\text{vib}}}{T}}$ und wir sehen tatsächlich **Quanteneffekte**, die daher resultieren, dass $\varepsilon_{\text{vib}}(n)$ eine quantisierte Größe ist, denn

$$\boxed{C_{\text{vib}} \approx N k_B \left(\frac{T_{\text{vib}}}{T} \right)^2 e^{-\frac{T_{\text{vib}}}{T}} \rightarrow 0 \quad \text{für } T \ll T_{\text{vib}},} \quad (8.4.10b)$$

und dies spiegelt wider, dass die thermische Energie $k_B T_{\text{vib}}$ benötigt wird, um ein Phonon anzuregen. Aus Abb. 8.3 wird ersichtlich, dass ab etwa $T \approx 0.3 T_{\text{vib}}$ das klassische Verhalten auftritt.

8.4.3 Rotationsbeitrag zur Wärmekapazität

Der Beitrag der **Rotation** ist aufwändiger zu berechnen, denn die Reihe

$$Z_{\text{rot}} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\beta \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1)}$$

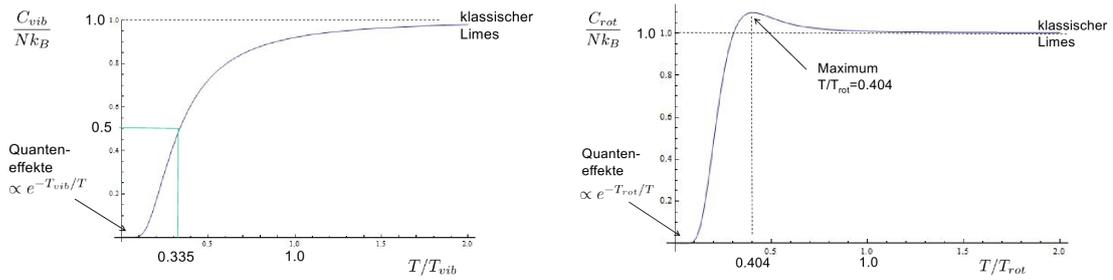


Abbildung 8.3: Links: Vibrationsanteil der Wärmekapazität verdünnter zweiatomiger Gase. Rechts: Rotationsanteil der Wärmekapazität.

ist zwar konvergent, aber ihr Grenzwert unbekannt. Wir führen mit ³

$$\boxed{k_B T_{\text{rot}} \equiv \frac{\hbar^2}{I}} \quad (8.4.11)$$

wieder eine charakteristische Temperatur ein und können Z_{rot} dann als

$$Z_{\text{rot}} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{T_{\text{rot}}}{2T} l(l+1)} \quad (8.4.12)$$

schreiben. Für hohe Temperaturen $T \ll T_{\text{rot}}$ wird die Gaußfunktion sehr breit und viele Summanden müssen berücksichtigt werden bis der exponentielle Abfall des zweiten Terms gegen den quadratischen Anstieg des ersten überwiegt. Wir verwenden daher eine geeignete Fassung der **Euler-MacLaurin-Formel**, um die Reihe durch ein (uneigentliches) Integral zu approximieren. Mit

$$\sum_{j=0}^{\infty} f(j) = \int_0^{\infty} dj f(j) + \frac{1}{2} f(0) - \frac{1}{12} f'(0) + \dots$$

erhalten wir

$$Z_{\text{rot}} \approx \underbrace{\int_0^{\infty} dl (2l+1) e^{-\frac{T_{\text{rot}}}{2T} l(l+1)}}_{2 \frac{T}{T_{\text{rot}}}} + \frac{1}{2} - \frac{1}{12} \left(2 - \frac{T_{\text{rot}}}{T} \right) + \dots = 2 \frac{T}{T_{\text{rot}}} + \frac{1}{3} + \mathcal{O} \left(\frac{T_{\text{rot}}}{T} \right).$$

Der Beitrag zur inneren Energie aus den Rotationsfreiheitsgraden ist dann

$$\begin{aligned} E_{\text{rot}} &= -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{\text{rot}}(\beta) = N k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z_{\text{rot}} \approx N k_B \frac{2}{T_{\text{rot}}} \frac{T^2}{2 \frac{T}{T_{\text{rot}}} + \frac{1}{3}} \\ &\approx N k_B T - \frac{1}{6} N k_B T_{\text{rot}} + \mathcal{O} \left(T \left(\frac{T_{\text{rot}}}{T} \right)^2 \right) \end{aligned}$$

und somit sehen wir hier und bei der Wärmekapazität

$$\boxed{C_{\text{rot}} \approx N k_B + \mathcal{O} \left(\left(\frac{T_{\text{rot}}}{T} \right)^2 \right)} \quad \text{für } T \gg T_{\text{rot}}. \quad (8.4.13a)$$

³Achtung: Oft wird auch die halb so große Temperatur $\hbar^2/2Ik_B$ als charakteristische Temperatur verwendet.

den zu erwartenden **klassischen Limes** für sehr hohe Temperaturen, jeder quadratische Freiheitsgrad in der Energie $\varepsilon_{\text{rot}} = (L_1^2 + L_2^2)/2I$ trägt nach dem Gleichverteilungssatz $k_B T/2$ pro Molekül zur Energie bei. Das positive Vorzeichen der nächsten Ordnung ist wichtig, der Beitrag der Rotation zur Wärmekapazität nähert sich **von oben** dem klassischen Limes an.

Bei sehr niedrigen Temperaturen $T \ll T_{\text{rot}}$ sollten **Quanteneffekte** auftreten, da $\varepsilon_{\text{rot}}(l)$ nur diskrete Werte annehmen kann. Wir sehen, dass in diesem Regime nur wenige Summanden in der Summe (8.4.12) für Z_{rot} zu berücksichtigen sind, da der Boltzmann-Faktor exponentiell abfällt für niedrige Temperaturen. Wir nähern die Reihe daher durch die Partialsumme aus den ersten beiden Summanden $l = 0$ und $l = 1$

$$\begin{aligned} Z_{\text{rot}} &\approx 1 + 3e^{-\frac{T_{\text{rot}}}{T}} \\ E_{\text{rot}} &\approx 3Nk_B T_{\text{rot}} e^{-\frac{T_{\text{rot}}}{T}}. \end{aligned}$$

Die Wärmekapazität

$$C_{\text{rot}} \approx Nk_B \frac{T_{\text{rot}}^2}{T^2} e^{-\frac{T_{\text{rot}}}{T}} \rightarrow 0 \quad \text{für } T \ll T_{\text{rot}}. \quad (8.4.13b)$$

hat die gleiche Form wie der Tieftemperaturfall bei dem Schwingungsbeitrag und rührt wiederum daher, dass für eine Anregung (hier $\Delta l = 1$) eine thermische Energie $k_B T_{\text{rot}}$ benötigt wird. Das charakteristische Verhalten des Rotationsanteils der Wärmekapazität ist in Abb. 8.3 dargestellt, auffällig ist das Maximum bei $T \approx 0.4T_{\text{rot}}$, das zwangsläufig existieren muss, da der klassische Limes von oben erreicht wird.

Einfluss des Kernspins

Der **Kernspin** kann allerdings einen großen Einfluss auf den Temperaturverlauf der Wärmekapazität haben, was sich insbesondere für das Wasserstoffgas H_2 zeigt, das als **Ortho- und Parawasserstoff** vorliegen kann: Im Orthowasserstoff sind die Protonenspins parallel, der Gesamtkernspin beträgt $S = 1$ und der Spinanteil der Protonenwellenfunktion ist demnach symmetrisch. Außerdem ist dieser Zustand $g_{\text{ortho}} = 2S + 1 = 3$ -fach entartet bezgl. S_z . Im Parawasserstoff sind die Protonenspins antiparallel, der Gesamtkernspin $S = 0$ und der Spinanteil der Protonenwellenfunktion antisymmetrisch. Dieser Zustand ist nicht entartet, $g_{\text{para}} = 1$. Entsprechend muss beim Orthowasserstoff der Ortsanteil der Protonenwellenfunktion antisymmetrisch sein (da Protonen Fermionen mit insgesamt antisymmetrischer Wellenfunktion sind) und es können nur ungerade Bahndrehimpulse $l = 1, 3, \dots$ auftreten. Beim Parawasserstoff muss der Ortsanteil der Protonenwellenfunktion dagegen symmetrisch sein und es können nur gerade Drehimpulse $l = 0, 2, \dots$ auftreten. Entsprechend verläuft die Summe in Gl. (8.4.12) für Z_{rot} nur über ungerade l für Orthowasserstoff und über gerade l für Parawasserstoff:

$$\begin{aligned} Z_{\text{rot,ortho}} &= \sum_{l \geq 0, \text{ungerade}} (2l + 1) e^{-\frac{T_{\text{rot}}}{2T} l(l+1)} \\ Z_{\text{rot,para}} &= \sum_{l \geq 0, \text{gerade}} (2l + 1) e^{-\frac{T_{\text{rot}}}{2T} l(l+1)} \end{aligned}$$

Eine genauere Rechnung zeigt dann, dass es ein Maximum in der Wärmekapazität als Funktion der Temperatur nur für die Paraform gibt.

Experimentell gemessene Wärmekapazitäten für Wasserstoff zeigen tatsächlich kein Maximum als Funktion der Temperatur, da die Ortho- und Parawasserstoff bei Raumtemperatur $T_R \simeq 293 \text{ K}$ im Verhältnis 3:1 vorkommen, siehe Abb. 8.4. Das Verhältnis $p_{\text{ortho}} : p_{\text{para}}$ stellt sich auf Grund der unterschiedlichen Entartungen g_{ortho} und g_{para} und der unterschiedlichen Boltzmanngewichte als

$$p_{\text{ortho}} : p_{\text{para}} = \frac{g_{\text{ortho}} Z_{\text{rot,ortho}}(T)}{g_{\text{para}} Z_{\text{rot,para}}(T)} \quad (8.4.14)$$

| | $T_{\text{rot}}(K)$ | $T_{\text{vib}}(K)$ |
|----------------|---------------------|---------------------|
| H ₂ | 170.8 | 6140 |
| O ₂ | 4.2 | 2239 |
| N ₂ | 5.8 | 3352 |
| CO | 5.6 | 3080 |

Tabelle 8.1: T_{rot} und T_{vib} für einige zweiatomige Moleküle.

bei einer Temperatur T ein. Bei Raumtemperatur $T_R \gg T_{\text{rot}}$ gilt $p_{\text{ortho}} : p_{\text{para}} \approx g_{\text{ortho}}/g_{\text{para}} = 3 : 1$. Allerdings ändert sich das Verhältnis nur langsam, wenn die Temperatur geändert wird (lange Äquilibrationszeiten durch langsame Umwandlungsprozesse zwischen Ortho- und Paraform) und kann daher bei einer typischen Wärmekapazitätsmessung als fest angenommen werden, siehe Abb. 8.4. Das Verständnis dieser Kurven trug wesentlich zur Entdeckung des Kernspins bei [3].

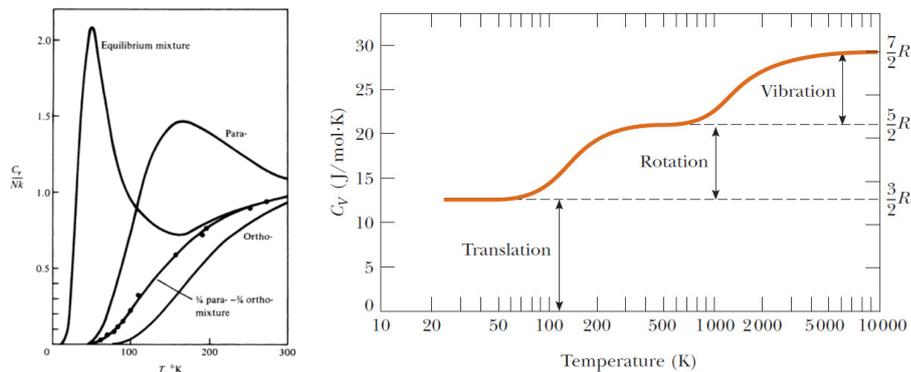


Abbildung 8.4: Links: Experimentelle Ergebnisse für den Rotationsanteil der Wärmekapazität von Wasserstoff H₂ als Funktion der Temperatur (nach [4]) weisen kein Maximum auf und lassen sich nur als 3:1 Mischung des Rotationsanteils der Wärmekapazitäten von Ortho- und Parawasserstoff erklären. Die Gleichgewichtskurve “equilibrium” entspricht dem Gleichgewichtsverhältnis von Ortho- und Parawasserstoff bei der jeweiligen Temperatur T nach (8.4.14), die 3:1 Mischung dem Gleichgewichtsverhältnis bei Raumtemperatur. Unterhalb von $T_{\text{rot}} = 170.8\text{ K}$ fallen alle Kurven exponentiell ab, Rotation ist “eingefroren”. Rechts: Gesamte molare Wärmekapazität von Wasserstoff als Funktion der Temperatur (Quelle: [5]). $R \equiv N_A k_B$ ist die Gaskonstante. Wasserstoff wird flüssig bei 20 K. Die charakteristischen Temperaturen sind $T_{\text{rot}} = 170.8\text{ K}$ und $T_{\text{vib}} = 6140\text{ K}$.

8.4.4 Gesamtwärmekapazität

Es gibt also zwei Temperaturskalen T_{vib} und T_{rot} , die maßgeblich dafür sind, ob die zugehörigen Freiheitsgrade einen (nicht exponentiell kleinen) Beitrag zur Wärmekapazität leisten. Daher werden die jeweiligen Freiheitsgrade x (hier $x = \text{vib, rot}$) als **eingefroren** bezeichnet, wenn $T \ll T_x$ gilt, und als **angeregt**, wenn $T \gg T_x$ gilt. Die Translationsfreiheitsgrade sind immer angeregt, da wir von einem sehr großen System ausgehen und eine “Impulsanregung” dann nicht mit einer endlichen Erhöhung der Energie verbunden ist (die Anregung ist “masselos”). Wir wollen dies für das zweiatomige Molekül verdeutlichen. Wie diskutiert sind alle Freiheitsgrade quadratisch und wir erhalten die Wärmekapazität durch Zählen der angeregten Freiheitsgrade (bei Doppelzählung der Schwingungsfreiheitsgrade, siehe unten). Oft gilt $T_{\text{rot}} \ll T_{\text{vib}}$, siehe Tabelle 8.1 und damit folgendes

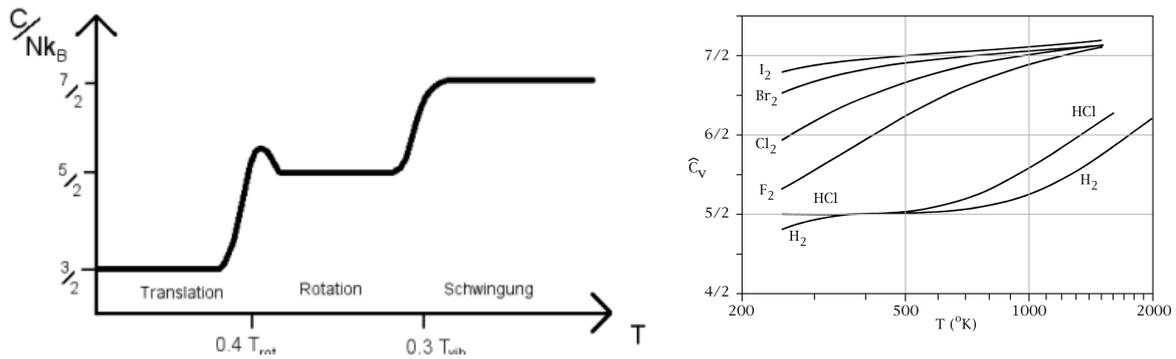


Abbildung 8.5: Links: Schematische Skizze der theoretischen Vorhersage für den Verlauf der Wärmekapazität, mit deutlichen Plateaus in den Bereichen, in denen eine feste Anzahl von Freiheitsgraden angeregt ist. Rechts: Experimentelle Daten nach [6]. Die Theorie vernachlässigt elektronische Anregungen, Dissoziation, den Einfluss der Vibration auf das Trägheitsmoment, ...

Szenario (siehe Abb. 8.5):

- Für $T \ll T_{\text{rot}} < T_{\text{vib}}$ sind nur die drei Translationsfreiheitsgrade angeregt und damit $C_{\text{vib}} \approx 0$ und $C_{\text{rot}} \approx 0$ und nach (8.4.6)

$$C_V \approx \frac{3}{2} N k_B$$

- Für $T_{\text{rot}} \ll T < T_{\text{vib}}$ sind die drei Translationsfreiheitsgrade und die zwei Rotationsfreiheitsgrade angeregt, also $C_{\text{vib}} \approx 0$ und $C_{\text{rot}} \approx N k_B$ nach (8.4.13a) und damit

$$C_V \approx \frac{5}{2} N k_B$$

- Für $T_{\text{rot}} < T_{\text{vib}} \ll T$ sind die drei Translationsfreiheitsgrade, die zwei Rotationsfreiheitsgrade und die effektiv zwei (!) Schwingungsfreiheitsgrade (für Schwingungen tragen sowohl die kinetische als auch die potentielle Energie $k_B T/2$ pro Molekül zur Energie bei) angeregt. Also gilt $C_{\text{vib}} \approx N k_B$ nach (8.4.10a) und $C_{\text{rot}} \approx N k_B$ nach (8.4.13a) und damit

$$C_V \approx \frac{7}{2} N k_B$$

- Da die innere Zustandssumme Z_i , die den zusätzlichen Beitrag der inneren Freiheitsgrade zur großkanonischen Zustandssumme enthält, *unabhängig* vom Volumen V ist, kennen wir nicht nur C_V sondern auch C_p und erhalten für $T_{\text{rot}} < T_{\text{vib}} \ll T$

$$C_p = C_V + N k_B \approx \frac{9}{2} N k_B$$

$$\frac{C_p}{C_V} = \frac{9}{7}$$

8.4.5 n-atomige Moleküle

Wir können dies verallgemeinern für **n-atomige Moleküle**. Insgesamt hat jedes Molekül $f = 3n$ Freiheitsgrade. Davon

- 3 Schwerpunkttranslationsfreiheitsgrade und
- r Rotationsfreiheitsgrade (i.Allg. $r = 3$, lineare (gestreckte) Moleküle haben nur $r = 2$).
- Dann verbleiben $s = f - 3 - r$ Schwingungsfreiheitsgrade mit i.Allg. s **verschiedenen** Eigenfrequenzen ω_i .

Im **klassischen Limes** $T \gg T_{\text{rot}}, T_{\text{vib},i}$ gilt nach dem Gleichverteilungssatz

$$C_V = \frac{3}{2}Nk_B + \frac{r}{2}Nk_B + sNk_B,$$

auf Grund der Energiebeiträge $k_B T/2$ pro Translationsfreiheitsgrad, $k_B T/2$ pro Rotationsfreiheitsgrad und $k_B T$ pro Schwingungsfreiheitsgrad, da hier $k_B T/2$ für den kinetischen und $k_B T/2$ für den potentiellen Anteil anfallen. Wir nutzen $s = 3(n - 1) - r$ und erhalten

$$C_V \approx Nk_B \frac{1}{2} (6n - 3 - r) \quad (8.4.15)$$

Dieses Resultat bietet z.B. eine Möglichkeit anhand der (gut messbaren) Wärmekapazität eine Aussage über die Form der Moleküle zu machen, da in der Regel $r = 3$, für gestreckte Moleküle aber $r = 2$ ist.

8.5 Ideales Fermigas bei tiefen Temperaturen

Die Fermiverteilung bei $T = 0$ ist eine Stufenverteilung, die durch die Fermienergie ε_F gekennzeichnet ist. Wir diskutieren Fermikugel, Fermiwellenzahl und die Beziehung zwischen N und ε_F ; außerdem die Einteilchenzustandsdichte und die Gesamtenergie E bei $T = 0$. Das Fermigas gehorcht einer allgemeinen Zustandsgleichung für beliebige T , aus der wir den Nullpunktsdruck erhalten. Mit Hilfe der Sommerfeldentwicklung für kleine $T > 0$ erhalten wir das chem. Potential, die Energie und die Wärmekapazität für kleine T .

Die beiden vorangegangenen Abschnitte befassten sich explizit mit dem verdünnten Limes $z \rightarrow 0$ und wir konnten daher Bosonen und Fermionen zusammen behandeln. Im Allgemeinen ist dies nicht möglich und die nächsten beiden Abschnitte befassen sich daher mit idealen Quantengasen bei tiefen Temperaturen. Das wichtigste Beispiel für ein ideales Gas aus Fermionen oder **ideales Fermigas** ist das freie Elektronengas (der Leitungselektronen) in Metallen, hier gilt in guter Näherung $\varepsilon(\nu) = \varepsilon(\vec{p}) = \frac{p^2}{2m}$, evtl. mit einer effektiven Masse m^* , die durch die Wechselwirkungen mit dem Atomrümpfen von m abweicht und aus der Bandstruktur der Elektronenzustände berechnet werden kann. Daher ist das ideale Fermigas auch ein wesentliches Thema in den Festkörpervorlesungen. Den Spin wollen wir hier vernachlässigen, so dass wir keine inneren Freiheitsgrade berücksichtigen müssen.

8.5.1 Fermiverteilung bei $T = 0$

Wir werden das Tieftemperaturverhalten als Entwicklung in T um $T = 0$ erhalten, also untersuchen wir zunächst ein **Fermigas** bei $T = 0$, also $\beta \rightarrow \infty$. Wenn β sehr groß wird, nähert sich die mittlere Besetzungszahl $\langle n_\nu \rangle_F$ nach (8.2.16), abhängig von dem Vorzeichen des Arguments der Exponentialfunktion, zwei Werten an

$$\langle n_\nu \rangle_F = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon(\nu) - \mu)} + 1} \rightarrow \begin{cases} 1 & \text{für } \varepsilon(\nu) < \mu \\ 0 & \text{für } \varepsilon(\nu) > \mu, \end{cases}$$

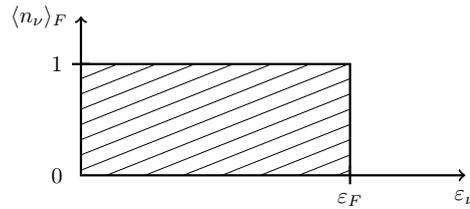


Abbildung 8.6: Fermiverteilung bei $T = 0$. (Bild: Marco Doemeland)

und wir können sie als **Stufenfunktion**

$$\langle n_\nu \rangle_F(T = 0) = \Theta(\mu(0) - \varepsilon(\nu)) \tag{8.5.1}$$

schreiben, siehe Abb. 8.6. Bei $T = 0$ sind also alle Zustände bis zur **Fermienergie** $\varepsilon_F \equiv \mu(0)$ genau einmal besetzt, was offensichtlich auch den Zustand niedrigster Energie darstellt, der das Pauli-Verbot nicht verletzt. Wir erhalten die Fermienergie darüber, dass wir die Gesamtzahl N der Teilchen, also der besetzten Zustände

$$N = \sum_\nu \langle n_\nu \rangle_F$$

kennen. Für $\varepsilon(\nu) = \varepsilon(\vec{p}) = \frac{p^2}{2m} = \varepsilon(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ ist somit

$$\begin{aligned} N &= \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3\vec{p} \Theta(\varepsilon_F - \varepsilon(\vec{p})) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3\vec{k} \Theta(\varepsilon_F - \varepsilon(\vec{k})) \\ &= \frac{V}{(2\pi)^3} \times (\text{k-Raum-Volumen der Fermikugel}). \end{aligned}$$

Innerhalb der **Fermikugel** ist $\varepsilon(\vec{k}) < \varepsilon_F$, sie enthält also alle Zustände mit $|\vec{k}| < k_F$ mit

$$\frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \equiv \varepsilon_F.$$

Der Radius k_F der Fermikugel heißt Fermiwellenvektor oder besser **Fermiwellenzahl**. Das Volumen einer Kugel ist bekannt und es ergibt sich

$$\frac{N}{V} = \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{3} k_F^3 = \frac{k_F^3}{6\pi^2} = \frac{1}{6\pi^2} \left(\frac{2m\varepsilon_F}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \tag{8.5.2a}$$

oder

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(6\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{\frac{2}{3}}. \tag{8.5.2b}$$

Oft sind Integrale über die Fermiverteilung im Impulsraum unangenehm, und es ist leichter, direkt über die Energie zu integrieren. Dazu definieren wir die **Einteilchenzustandsdichte**

$$\rho(\varepsilon) = \frac{1}{V} \sum_\nu \delta(\varepsilon - \varepsilon(\nu)) \tag{8.5.3}$$

so, dass $V\rho(\varepsilon)d\varepsilon$ die Zahl der Einteilchenzustände mit Energie $\varepsilon(\nu) \in [\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon]$ angibt. Mit dieser Zustandsdichte gilt für eine beliebige Funktion $f(\varepsilon)$

$$\sum_{\nu} f(\varepsilon(\nu)) = V \int_0^{\infty} \rho(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon.$$

Für ein Fermigas in drei Raumdimensionen ist

$$\rho(\varepsilon) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int dp 4\pi p^2 \delta(\varepsilon - \frac{p^2}{2m}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d\tilde{\varepsilon} 4\pi m \sqrt{2m\tilde{\varepsilon}} \delta(\varepsilon - \tilde{\varepsilon})$$

mit $\tilde{\varepsilon} = p^2/2m$ und $dp p^2 = d\tilde{\varepsilon} m p$, also

$$\rho(\varepsilon) = \sqrt{\varepsilon} \frac{(2m)^{\frac{3}{2}}}{4\pi^2 \hbar^3} \text{ für } \varepsilon > 0 \quad (8.5.4)$$

und $\rho(\varepsilon) = 0$ für $\varepsilon < 0$. Das Verhalten $\rho(\varepsilon) \propto \sqrt{\varepsilon}$ erhält man für $d = 3$ Raumdimensionen; allgemein ist $\rho(\varepsilon) \propto \varepsilon^{\frac{d-2}{2}}$.

Selbstverständlich erhalten wir auch über die Einteilchenzustandsdichte

$$\begin{aligned} \frac{N}{V} &= \int_0^{\infty} d\varepsilon \rho(\varepsilon) \Theta(\varepsilon_F - \varepsilon) = \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon \sqrt{\varepsilon} \frac{(2m)^{\frac{3}{2}}}{4\pi^2 \hbar^3} \\ &= \frac{1}{6\pi^2} \varepsilon_F^{\frac{3}{2}} \frac{(2m)^{\frac{3}{2}}}{\hbar^3} \end{aligned}$$

wie in (8.5.2a). Für die Energie pro Volumen bei $T = 0$ ergibt sich

$$\begin{aligned} \frac{E}{V} &= \frac{1}{V} \sum_{\nu} \varepsilon(\nu) \Theta(\varepsilon_F - \varepsilon(\nu)) = \int_0^{\infty} d\varepsilon \rho(\varepsilon) \varepsilon \Theta(\varepsilon_F - \varepsilon) = \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon \varepsilon^{\frac{3}{2}} \frac{(2m)^{\frac{3}{2}}}{4\pi^2 \hbar^3} \\ &= \frac{1}{10\pi^2} \varepsilon_F^{\frac{5}{2}} \frac{(2m)^{\frac{3}{2}}}{\hbar^3} = \frac{3}{5} \varepsilon_F \frac{N}{V} \end{aligned}$$

und somit für die Energie pro Teilchen

$$\frac{E(T=0)}{N} = \frac{3}{5} \varepsilon_F \quad (8.5.5)$$

8.5.2 Zustandsgleichung

Mit Hilfe der Zustandsdichte können wir auch die **Zustandsgleichung** für beliebige Temperaturen berechnen, wir gehen dazu über das großkanonische Potential

$$\begin{aligned} \beta\Phi &= - \sum_{\nu} \ln(1 + z e^{-\beta\varepsilon(\nu)}) \\ &= -V \int_0^{\infty} d\varepsilon \rho(\varepsilon) \ln(1 + e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}) \end{aligned}$$

und erhalten nach Gibbs-Duhem den Druck

$$\begin{aligned} pV &= - \frac{\partial\Phi}{\partial V} V = -\Phi \\ &= - \frac{V}{\beta} \int_0^{\infty} d\varepsilon \int_0^{\varepsilon} d\tilde{\varepsilon} \rho(\tilde{\varepsilon}) \underbrace{\frac{-\beta e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}}{1 + e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}}}_{\langle n \rangle_F(\varepsilon)}. \end{aligned}$$

Der letzte Schritt ist eine partielle Integration. Um dies zu sehen betrachten wir zwei Funktionen f, g , die Stammfunktion von f heiße F , dann gilt (wenn die Randterme wie hier, $\rho(0) = 0$, $\ln(1) = 0$, wegfallen)

$$\int dx F(x)g'(x) = - \int dx f(x)g(x)$$

oder nach dem Hauptsatz der Differential- und Integralrechnung

$$\int dx f(x)g(x) = - \int dx \int_0^x dy f(y)g'(x).$$

Diese Umformung erlaubt hier eine einfache Berechnung, denn $\rho(\varepsilon) \propto \sqrt{\varepsilon}$ und daher

$$\int_0^\varepsilon d\tilde{\varepsilon} \rho(\tilde{\varepsilon}) = \frac{2}{3} \varepsilon \rho(\varepsilon)$$

und schließlich

$$-\Phi = pV = V \int_0^\infty d\varepsilon \langle n \rangle_F(\varepsilon) \frac{2}{3} \varepsilon \rho(\varepsilon) = \frac{2}{3} E \quad (8.5.6)$$

Dieses Ergebnis haben wir schon für klassische ideale Gase erhalten (dort gilt $pV = Nk_B T = \frac{2}{3} E$) und es gilt für beliebige T , insbesondere also auch für $T = 0$

$$p(T=0) = \frac{2}{3} \frac{E(T=0)}{V} \stackrel{(8.5.5)}{=} \frac{2}{5} \varepsilon_F \frac{N}{V} \stackrel{(8.5.2a)}{=} \frac{2}{5} \frac{\hbar^2}{2m} (6\pi^2)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{N}{V} \right)^{\frac{5}{3}}. \quad (8.5.7)$$

In einem idealen Fermigas gibt es also auch für $T = 0$ einen endlichen Druck, der als **Entartungs- oder Nullpunktdruck** bezeichnet wird. Er ist eine direkte Folge des fundamentalen Pauli-Verbots: Bei $T = 0$ sind wegen des Pauli-Verbots alle Impulse $|\vec{p}| \leq \hbar k_F$ besetzt. Teilchen mit Impulsen $|\vec{p}| > 0$ üben aber auch durch Stöße einen nicht-verschwindenden Druck auf die Wände des Behälters aus.

8.5.3 Sommerfeldentwicklung für $T > 0$, Wärmekapazität

Sommerfeldentwicklung

Wir konnten relativ einfach $\mu(T=0) = \varepsilon_F$ und $E(T=0)$ berechnen, für endliche Temperaturen gestaltet sich dies schwieriger. Der technische Grund dafür ist, dass die mittlere Besetzungszahl $\langle n \rangle_F = (e^{\beta(\varepsilon-\mu)})^{-1}$ zu schwer handhabbaren Integralen führt. Als Beispiel betrachten wir die Berechnung der Dichte

$$\frac{N}{V} = \frac{1}{V} \sum_\nu \langle n_\nu \rangle_F = \int_0^\infty d\varepsilon \rho(\varepsilon) \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1}.$$

Die Dichte ist die einfachste Größe, die man sich in diesem Kontext vorstellen kann, und schon hier stößt man auf massive Schwierigkeiten⁴. Wir wollen uns unsere bisherige Arbeit zu Nutze machen, wir kennen alle interessanten Größen bei $T = 0$ und wissen, dass die Fermiverteilung für

⁴Man kann dieses Integral durch den später auch noch verwendeten Polylogarithmus ausdrücken, ist dann aber dennoch auf eine für $\beta \rightarrow \infty$ geeignete Reihen- bzw. Integraldarstellung angewiesen. Dadurch gewinnt man also nichts.



Abbildung 8.7: Arnold Sommerfeld (1868-1951) (Quelle: Wikipedia).

tiefe Temperaturen $T \approx 0$ nicht stark von einer Stufenfunktion verschieden ist (ohne das quantifizieren zu wollen). Daher berechnen wir statt einer Größe wie $N(T)$ oder $E(T)$ die Differenz zum Nullpunktwert, also $N(T) - N(0)$ oder $E(T) - E(0)$. Dies führt auf Integrale der Form

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon f(\varepsilon) \left(\frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} - \Theta(\mu - \varepsilon) \right)$$

mit ziemlich beliebiger (analytischer) Funktion f . Dieses Integral werden wir durch eine Entwicklung näherungsweise lösen, die als **Sommerfeldentwicklung** bezeichnet wird. Wir substituieren $x = \varepsilon - \mu$ und spalten das Integral in Bereiche $x < 0$ und $x > 0$:

$$\begin{aligned} I &= \int_{-\infty}^0 dx f(\mu + x) \left(\frac{1}{e^{\beta x} + 1} - 1 \right) + \int_0^{\infty} dx f(\mu + x) \frac{1}{e^{\beta x} + 1} \\ &= \int_0^{\infty} \frac{f(\mu + x) - f(\mu - x)}{e^{\beta x} + 1} dx. \end{aligned}$$

In der zweiten Zeile haben wir beim ersten Term die Integrationsrichtung umgekehrt und $\frac{1}{e^{-\beta x} + 1} - 1 = -\frac{1}{1 + e^{\beta x}}$ verwendet. Wir schreiben $f(\mu + x) - f(\mu - x)$ als Taylorreihe um $x = \mu$, in der aus Symmetriegründen nur Terme mit ungeraden Exponenten stehen, und damit

$$I = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{2f^{(2k-1)}(\mu)}{(2k-1)!} \underbrace{\int_0^{\infty} dx \frac{x^{2k-1}}{e^{\beta x} + 1}}_{= \beta^{-2k} (2k-1)! \eta(2k)}.$$

Die hier eingeführte Dirichletsche Etafunktion $\eta(2k)$ hängt mit dem Polylogarithmus $\text{Li}_s(x)$ über $\eta(2k) = -\text{Li}_{2k}(-1)$ und mit der Riemannschen Zetafunktion $\zeta(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^x}$ ($\text{Re}(x) > 1$) über $\eta(2k) = (1 - 2^{1-2k})\zeta(2k)$ zusammen. Letzteres sowie die bekannten Werte $\zeta(2) = \frac{\pi^2}{6}$ und $\zeta(4) = \frac{\pi^4}{90}$ können wir nutzen, um

$$\eta(2) = \frac{\pi^2}{12}, \quad \eta(4) = \frac{7\pi^4}{720}$$

zu berechnen. Mehr Terme werden wir nicht benötigen. Wir schreiben ein wenig um und verwenden die Definition der Delta-Distribution

$$\begin{aligned} I &= 2 \sum_{k=1}^{\infty} \eta(2k) f^{(2k-1)}(\mu) (k_B T)^{2k} \\ &= 2 \sum_{k=1}^{\infty} \eta(2k) (k_B T)^{2k} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \delta(\mu - \varepsilon) f^{(2k-1)}(\varepsilon), \end{aligned}$$

und erhalten durch $(2k - 1)$ -fache partielle Integration

$$\begin{aligned} I &= 2 \sum_{k=1}^{\infty} \eta(2k) (k_B T)^{2k} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \delta^{(2k-1)}(\mu - \varepsilon) f(\varepsilon) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon f(\varepsilon) \left(2 \sum_{k=1}^{\infty} \eta(2k) (k_B T)^{2k} \delta^{(2k-1)}(\mu - \varepsilon) \right). \end{aligned}$$

Wir erinnern uns daran, wie wir I eingeführt haben

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon f(\varepsilon) \left(\frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} - \Theta(\mu - \varepsilon) \right)$$

und erhalten durch Vergleich unter dem Integral die eigentliche **Sommerfeldentwicklung**

$$\begin{aligned} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} &= \Theta(\mu - \varepsilon) + 2 \sum_{k=1}^{\infty} \eta(2k) (k_B T)^{2k} \delta^{(2k-1)}(\mu - \varepsilon) \\ &= \Theta(\mu - \varepsilon) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \delta'(\mu - \varepsilon) + \mathcal{O}(T^4). \end{aligned} \quad (8.5.8)$$

Chemisches Potential

Damit können wir zu dem ursprünglichen Vorhaben, $\mu(T)$ bei tiefen, aber endlichen Temperaturen zu berechnen, zurückkehren. Die Teilchenzahl ist erhalten und daher gilt ($\rho(\varepsilon < 0) = 0$)

$$\begin{aligned} 0 &= N(T) - N(0) = \int_0^{\infty} d\varepsilon \rho(\varepsilon) \left(\frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} - \Theta(\varepsilon_F - \varepsilon) \right) \\ &\stackrel{(8.5.8)}{=} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \rho(\varepsilon) \left(\Theta(\mu - \varepsilon) - \Theta(\varepsilon_F - \varepsilon) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \delta'(\mu - \varepsilon) + \mathcal{O}(T^4) \right) \\ &= \int_{\varepsilon_F}^{\mu} \rho(\varepsilon) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \rho'(\mu) + \mathcal{O}(T^4) \\ &= (\mu - \varepsilon_F) \rho(\varepsilon_F) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \rho'(\varepsilon_F) + \mathcal{O}((\mu - \varepsilon_F)^2) + \mathcal{O}(T^4). \end{aligned}$$

Wir werden sehen, dass die führende Ordnung von $\mu - \varepsilon_F$ quadratisch ist, $\mu - \varepsilon_F = \mathcal{O}(T^2)$, daher sind die im letzten Schritt vernachlässigten Terme auch wieder von der Ordnung $\mathcal{O}(T^4)$. Wir können nun nach dem chemischen Potential auflösen

$$\begin{aligned} \mu(T) &= \varepsilon_F - \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{\rho'(\varepsilon_F)}{\rho(\varepsilon_F)} + \mathcal{O}(T^4) \\ &= \varepsilon_F \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right) + \mathcal{O}(T^4) \end{aligned} \quad (8.5.9)$$

mit der **Fermitemperatur** $k_B T_F \equiv \varepsilon_F$. Wir haben hier wieder ausgenutzt, dass $\rho(\varepsilon) \propto \sqrt{\varepsilon}$ ist und daher $\rho'(\varepsilon) = \rho(\varepsilon)/2\varepsilon$ gilt.

Energie und Wärmekapazität

Für die Energieänderung $\Delta E = E(T) - E(0)$ erhält man analog

$$\begin{aligned} \frac{\Delta E}{V} &= \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \varepsilon \rho(\varepsilon) \left(\langle n \rangle_F(\varepsilon) - \underbrace{\Theta(\mu - \varepsilon) + \Theta(\mu - \varepsilon) - \Theta(\varepsilon_F - \varepsilon)}_{=0} \right) \\ &\stackrel{(8.5.8)}{=} \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 (\varepsilon \rho(\varepsilon))' \Big|_{\varepsilon=\mu} + \int_{\varepsilon_F}^{\mu} d\varepsilon \varepsilon \rho(\varepsilon) + \mathcal{O}(T^4) \\ &= \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 (\rho(\mu) + \underbrace{\mu \rho'(\mu)}_{=\frac{1}{2}\rho(\mu)}) + \varepsilon_F \rho(\varepsilon_F) (\mu - \varepsilon_F) + \mathcal{O}(T^4) \\ &\stackrel{(8.5.9)}{=} \frac{\pi^2}{6} \frac{3}{2} (k_B T)^2 \rho(\varepsilon_F) - \varepsilon_F \rho(\varepsilon_F) \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{1}{2\varepsilon_F} + \mathcal{O}(T^4). \end{aligned}$$

Für kleine T erhält man also eine **in der Temperatur quadratischen Anstieg der Energie**

$$\boxed{\frac{\Delta E}{V} = \frac{\pi^2}{6} \rho(\varepsilon_F) (k_B T)^2 + \mathcal{O}(T^4).} \quad (8.5.10)$$

Diesen quadratischen Anstieg können wir anschaulich deuten: Die mittlere Besetzungszahl $\langle n \rangle_F$ unterscheidet sich von einer Stufenfunktion $\Theta(\varepsilon_F - \varepsilon)$ in einem Bereich $|\varepsilon - \mu| \sim k_B T$, siehe Abb. 8.8. Die Anzahl angeregter Fermionen skaliert dann wie $\sim V \rho(\varepsilon_F) k_B T$ und sie sind jeweils angeregt um $\Delta \varepsilon \sim k_B T$. Zusammen führt dies zu $\Delta E \sim V \rho(\varepsilon_F) (k_B T)^2$ wie in (8.5.10).

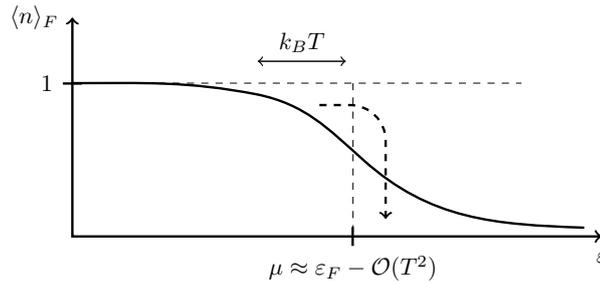


Abbildung 8.8: Fermiverteilung bei tiefen Temperaturen, die Zahl angeregter Elektronen geht linear in der Temperatur. (Bild: Marco Doemeland)

Folgerichtig ist die **Wärmekapazität**

$$\boxed{C_V = \frac{\partial E}{\partial T} \Big|_V = V \frac{\pi^2}{3} \rho(\varepsilon_F) k_B^2 T \propto T} \quad (8.5.11)$$

linear in der Temperatur. Für Metalle (freies Elektronengas) beobachtet man dieses Verhalten tatsächlich bei tiefen Temperaturen, siehe Abb. 8.9, da hier der elektronische Beitrag $C_V \propto T$ zur Wärmekapazität den (bosonischen) Phononenbeitrag $C_V \propto T^3$ dominiert.

8.5.4 Spin

Wir schließen mit einer Ergänzung zu dem bislang vernachlässigtem **Spin** der Fermionen. Ein Quantenteilchen mit Spin s hat eine Multiplizität $g = 2s + 1$. Ohne äußeres Magnetfeld gibt es g

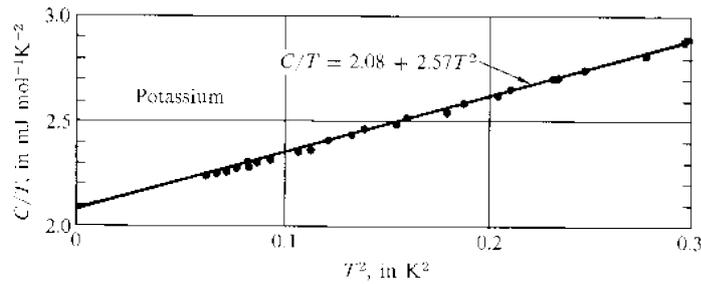


Abbildung 8.9: Molare Wärmekapazität C_v/T als Funktion von T^2 für Natrium. Man beachte, dass C_V/T gegen einen festen Wert γ geht bei kleinen T . Der zusätzliche Beitrag $C_V \propto T^3$ stammt von (bosonischen) Phononen. (Quelle: [7])

entartete Zustände $|\nu\rangle = |\vec{p}, s_z\rangle$ mit Einteilchenenergien $\varepsilon(\nu) = \varepsilon(\vec{p})$, die unabhängig von s_z sind. Beim Absummieren über alle Zustände gilt daher

$$\sum_{\nu} f(\varepsilon(\nu)) = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3\vec{p} \sum_{s_z} f(\varepsilon(\vec{p})) = g \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3\vec{p} f(\varepsilon(\vec{p}))$$

für eine beliebige Funktion $f(\varepsilon)$. Daher ändert sich ohne äußeres Magnetfeld an all unseren Ergebnissen für ϕ , N oder E wenig, man muss nur einen zusätzlichen Faktor g auf Grund der Multiplizität mitführen. Insbesondere erhöht sich die Zustandsdichte um einen Faktor g :

$$\rho(\varepsilon) = g \sqrt{\varepsilon} \frac{(2m)^{3/2}}{4\pi^2 \hbar^3} \quad (8.5.12)$$

Die Ergebnisse für $T = 0$ und $T > 0$ bleiben unverändert, solange diese korrekte Zustandsdichte verwendet wird.

8.6 Ideales Bosegas bei tiefen Temperaturen

Ideales Bose- und Fermigas können durch Zustandsgleichungen $p = p(z)$, $N = N(z)$ und $E = E(z)$ als Funktion der Fugazität z mit Polylogarithmen beschrieben werden. Die Beziehung $N = N(z)$ bei tiefen Temperaturen liefert für Bosonen die Bedingung für Bose-Einstein-Kondensation. Wir diskutieren kritische Temperatur, makroskopische Besetzung des Grundzustandes und den Kondensatanteil. Das Auftreten einer Bose-Einstein-Kondensation hängt von der Zustandsdichte ab und ist nur möglich in $d > 2$ Raumdimensionen. Wir diskutieren weiter thermische Zustandsgleichung, Isothermen, das Phasendiagramm in der p - T Ebene und die Wärmekapazität.

8.6.1 Zustandsgleichungen

Wir beginnen mit einer Ergänzung zu Abschnitt 8.2 und befassen uns nochmals mit einem idealem (strukturlosen) bosonischem oder fermionischem Quantengas mit $\varepsilon(\vec{p}) = \frac{p^2}{2m}$ unter Vernachlässigung

des Spins. Aus dem genannten Abschnitt kennen wir das großkanonische Potential, siehe (8.3.2),

$$\begin{aligned}\beta\Phi(T, V, \mu) &= \pm \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3\vec{p} \ln \left(1 \mp z e^{-\beta\varepsilon(\vec{p})} \right) \quad \text{für } \begin{cases} \text{Bosonen} \\ \text{Fermionen} \end{cases} \\ &= \pm V \int d\varepsilon \rho(\varepsilon) \ln(1 \mp z e^{-\beta\varepsilon}).\end{aligned}$$

Wir verzichten von nun an darauf, die Fallunterscheidung in Bosonen und Fermionen explizit dazuzuschreiben, das obere Vorzeichen gilt immer für Bosonen, das untere für Fermionen. Nach Gibbs-Duhem gilt

$$pV = -\Phi$$

und weiterhin nach Definition von $\rho(\varepsilon)$ und dem Mittelwert $\langle n \rangle(\varepsilon)$

$$\begin{aligned}\frac{N}{V} &= \int d\varepsilon \rho(\varepsilon) \langle n \rangle(\varepsilon) = \int d\varepsilon \rho(\varepsilon) \frac{1}{\frac{1}{z} e^{\beta\varepsilon} \mp 1} \\ \frac{E}{V} &= \int d\varepsilon \rho(\varepsilon) \varepsilon \langle n \rangle(\varepsilon) = \int d\varepsilon \rho(\varepsilon) \varepsilon \frac{1}{\frac{1}{z} e^{\beta\varepsilon} \mp 1}\end{aligned}$$

Alle Zustandsgleichungen sind verbunden mit der Berechnung von Integralen der Form $\int d\varepsilon \rho(\varepsilon) \dots$. Wir substituieren jeweils mit $x \equiv \beta\varepsilon$ und benutzen zudem die thermische de-Broglie-Wellenlänge $\lambda_\beta = \sqrt{2\pi\beta\hbar^2/m}$, dann ergibt sich

$$\begin{aligned}\int d\varepsilon \rho(\varepsilon) \dots &= \int d\varepsilon \frac{(2m)^{\frac{3}{2}}}{4\pi^2\hbar^3} \sqrt{\varepsilon} \dots \\ &= 2^{-\frac{1}{2}} \pi^{-2} \sqrt{\frac{m}{\beta\hbar^2}} \int dx x^{\frac{1}{2}} \dots = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\lambda_\beta^3} \int dx x^{\frac{1}{2}} \dots\end{aligned}$$

Damit können wir exemplarisch das großkanonische Potential bzw. den Druck als

$$\begin{aligned}\beta p &= -\frac{\beta\Phi}{V} = \mp \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\lambda_\beta^3} \int_0^\infty dx x^{\frac{1}{2}} \ln(1 \mp z e^{-x}) \\ &= \pm \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{2}{3} \frac{1}{\lambda_\beta^3} \int_0^\infty dx x^{\frac{3}{2}} \frac{\pm z e^{-x}}{1 \mp z e^{-x}}\end{aligned}$$

schreiben, wobei wir im zweiten Schritt partiell integriert haben. Durch Kürzen und analoge Rechnung für N und E erhält man

$$\beta p = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \frac{1}{\lambda_\beta^3} \int_0^\infty dx x^{\frac{3}{2}} \frac{1}{\frac{1}{z} e^x \mp 1} \quad (8.6.1)$$

$$\frac{N}{V} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\lambda_\beta^3} \int_0^\infty dx x^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\frac{1}{z} e^x \mp 1} \quad (8.6.2)$$

$$\frac{\beta E}{V} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\lambda_\beta^3} \int_0^\infty dx x^{\frac{3}{2}} \frac{1}{\frac{1}{z} e^x \mp 1}. \quad (8.6.3)$$

Aus den Gleichungen (8.6.1) und (8.6.3) erhalten wir wie bereits in (8.5.6)

$$p = \frac{2}{3} \frac{E}{V},$$

dies gilt für Bosonen **und** Fermionen **und** klassisch. Damit haben wir eine Zustandsgleichung idealer Quantengase gefunden.

Die Integrale in den Gleichungen (8.6.1), (8.6.2), (8.6.3) sind sehr ähnlich und motivieren die folgende **Definition**

$$g_\nu(z) \equiv \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^\infty dx \frac{x^{\nu-1}}{\frac{1}{z}e^x - 1} \tag{8.6.4a}$$

$$f_\nu(z) \equiv \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^\infty dx \frac{x^{\nu-1}}{\frac{1}{z}e^x + 1}. \tag{8.6.4b}$$

Wir werden die Funktionen $g_\nu(z)$ für Bosonen und $f_\nu(z)$ für Fermionen verwenden. Da sie mit dem Polylogarithmus über $\text{Li}_\nu(z) = g_\nu(z)$ und $-\text{Li}_\nu(-z) = f_\nu(z)$ zusammenhängen, bezeichnen wir sie ebenso als **Polylogarithmen**. Die Definition macht Gebrauch von der bereits eingeführten Gamma-Funktion $\Gamma(\nu) = (\nu - 1)! = \int_0^\infty dt t^{\nu-1} e^{-t}$. Insbesondere gilt $\Gamma(\frac{1}{2}) = \sqrt{\pi}$ und daher $\Gamma(\frac{3}{2}) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$ und $\Gamma(\frac{5}{2}) = \frac{3\sqrt{\pi}}{4}$. Damit erhalten wir

$$\beta p = \frac{1}{\lambda_\beta^3} \begin{cases} g_{5/2}(z) & \text{Bosonen} \\ f_{5/2}(z) & \text{Fermionen} \end{cases} \tag{8.6.1'}$$

$$\frac{N}{V} = \frac{1}{\lambda_\beta^3} \begin{cases} g_{3/2}(z) & \text{Bosonen} \\ f_{3/2}(z) & \text{Fermionen} \end{cases} \tag{8.6.2'}$$

$$\frac{E}{V} = \frac{3}{2} p \quad \text{Bosonen \& Fermionen.} \tag{8.6.3'}$$

Aus (8.6.1') und (8.6.2') können wir durch Elimination von z die thermische Zustandsgleichung $p = p(\beta, \frac{N}{V})$ gewinnen und damit dann aus (8.6.3') die kalorische Zustandsgleichung $\frac{E}{V} = \frac{E}{V}(\beta, \frac{N}{V})$.

8.6.2 Bose-Einstein-Kondensation

Teilchenzahl N und Fugazität z

Wir kennen die Temperaturabhängigkeit der thermischen De-Broglie-Wellenlänge $\lambda_\beta \propto T^{-\frac{1}{2}}$:

- Für sehr hohe Temperaturen $T \rightarrow \infty$ gibt dies den klassischen, verdünnten Limes mit $\frac{N}{V} \lambda_\beta^3 \rightarrow 0$ und $\frac{N}{V} \lambda_\beta^3 = \begin{cases} g_{3/2}(z) \\ f_{3/2}(z) \end{cases} \approx z \rightarrow 0$.
- Wir sind allerdings mehr interessiert am Limes sehr niedriger Temperaturen $T \rightarrow 0$. Dann gilt

$$\frac{N}{V} \lambda_\beta^3 = \begin{cases} g_{3/2}(z) \\ f_{3/2}(z) \end{cases} \rightarrow \infty$$

und wir müssen, um die Fugazität z zu bestimmen, die *Divergenzen* von $f_{3/2}(z)$ (Fermionen) bzw. $g_{3/2}(z)$ (Bosonen) suchen, siehe dazu auch Abb. 8.10.

Für **Fermionen** divergiert $f_{3/2}(z)$ für $z \rightarrow \infty$, denn $f_{3/2}$ hat (hier ohne Beweis) die folgende Asymptotik

$$f_{3/2} \stackrel{z \rightarrow \infty}{\approx} \frac{1}{\Gamma(\frac{5}{2})} (\ln z)^{\frac{3}{2}} \rightarrow \infty$$

und damit

$$\frac{N}{V} \lambda_\beta^3 \approx \frac{1}{\Gamma(\frac{5}{2})} (\ln z)^{\frac{3}{2}} = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} (\beta\mu)^{\frac{3}{2}}.$$

In führender Ordnung ist $\mu \approx \varepsilon_F$ und wir erhalten wie schon in (8.5.2a)

$$\frac{N}{V} = \frac{1}{6\pi^2} \left(\frac{2m\varepsilon_F}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}}.$$

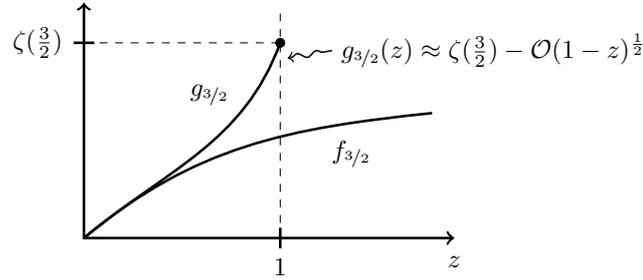


Abbildung 8.10: Die Polylogarithmen $f_{3/2}$ und $g_{3/2}$. (Bild: Marco Doemeland)

Für **Bosonen** ist $g_{3/2}$ dagegen nur für $0 < z \leq 1$ definiert. Denn für $z > 1$ ist $\mu > 0 = \min_p \varepsilon(p)$ und somit würden (offensichtlich unphysikalische) negative Besetzungszahlen $\langle n \rangle_B = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1} < 0$ auftreten. Im zulässigen Bereich $0 < z \leq 1$ ist $g_{3/2}(z)$ steigend, d.h. der maximale Wert

$$g_{3/2}(1) = \frac{1}{\Gamma(\frac{3}{2})} \int_0^\infty dx \frac{x^{\frac{1}{2}}}{e^x - 1} = \zeta(3/2) \approx 2,612\dots < \infty \quad (8.6.5)$$

wird für $z = 1$ (also $\mu = 0$) angenommen. Hierbei ist $\zeta(x) = \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^x}$ wieder die Riemannsche Zeta-Funktion. Dann ist aber die rechte Seite von

$$\frac{N}{V} \lambda_\beta^3 = g_{3/2}(z)$$

nach oben **beschränkt**, während die linke Seite für $\beta \rightarrow \infty$ **divergiert**. Es stellt sich somit die Frage, was bei Teilchendichten

$$n = \frac{N}{V} > \zeta(3/2) \lambda_\beta^{-3} \quad (8.6.6)$$

passiert (Wo bleiben die Teilchen? Es kann ja kein Teilchenzahllimit für Bosonen geben) und warum dies nicht in unserer bisherigen Rechnung enthalten ist.

Die Antwort darauf finden wir in der **Bose-Einstein-Kondensation**. Hierbei wird der Grundzustand $\vec{p} = 0$ **makroskopisch besetzt**. Dies bedingt, dass wir die Integralapproximation der Impulssumme $\sum_{\vec{p}} \dots$ bei $z \approx 1$ oder $\mu \approx 0 = \min_p \varepsilon(p)$ mit größerer Vorsicht als zuvor angehen müssen, denn die Zustandsdichte $\rho(\varepsilon = 0) = 0$ verschwindet für den Grundzustand, so dass dieser bislang verloren ging, obwohl $\langle n \rangle_B(\varepsilon)$ bei $\varepsilon \rightarrow \mu \approx 0$ divergiert.⁵ Daher spalten wir den Term $\vec{p} = 0$ aus der Impulssumme ab, bevor wir die Integralapproximation durchführen. Dann ergibt sich

$$\begin{aligned} N &= \sum_{\vec{p}} \langle n \rangle_B(\varepsilon(\vec{p})) = \langle n \rangle_B(0) + \sum_{\vec{p} \neq 0} \langle n \rangle_B(\varepsilon(\vec{p})) \\ &= \underbrace{\frac{1}{z-1}}_{\equiv N_0(z)} + \underbrace{V \int_0^\infty d\varepsilon \rho(\varepsilon) \langle n \rangle_B(\varepsilon)}_{\equiv N'(z) = V \lambda_\beta^{-3} g_{3/2}(z)}. \end{aligned}$$

⁵Dieses Problem tritt auf, weil *zwei* Grenzübergänge durchgeführt werden, die nicht immer vertauschen: (i) die Integralapproximation beruht auf dem Limes $V \rightarrow \infty$, der zu $\Delta^3 k \propto 1/V \rightarrow 0$ führt; (ii) andererseits müssen wir im thermodynamischen Limes $N \rightarrow \infty$ Teilchen unterbringen. Bisher habe wir einfach zuerst den Limes (i) $V \rightarrow \infty$ durchgeführt und dann erst (ii) $N \rightarrow \infty$. Jetzt gehen wir bei (i) vorsichtiger vor.

N_0 ist also die Zahl der Teilchen im **Kondensat** (im Grundzustand $\vec{p} = 0$) und N' die Zahl der Teilchen in den angeregten Zuständen (mit $|\vec{p}| > 0$). Wir sehen, dass wir bei tiefen Temperaturen nur dann N Teilchen im System unterbringen können, wenn der Grundzustand $N_0 = f_0 N = \mathcal{O}(N)$ **makroskopisch** besetzt ist mit $f_0 > 0$, wobei wir f_0 als den **Anteil der Teilchen im Kondensat** definieren ($0 \leq f_0 \leq 1$). Dann gilt für die Fugazität

$$z = \frac{1}{1 + \frac{1}{f_0 N}} \quad (8.6.7)$$

Im thermodynamischen Limes ist N sehr groß, und wir sehen mit $(1+x)^\alpha \approx 1 + \alpha x$ für $x \ll 1$, dass die Fugazität sich 1 annähert:

$$z \approx 1 - \frac{1}{f_0 N} \quad \text{oder} \quad 1 - z = \mathcal{O}(N^{-1}).$$

Der Polylogarithmus $g_{3/2}(z)$ nähert sich dann dem maximalen Wert wie eine Wurzelfunktion

$$g_{3/2}(z) = \zeta(3/2) - \mathcal{O}((1-z)^{1/2}) = \zeta(3/2) - \mathcal{O}(N^{-1/2})$$

und somit finden wir

$$N'(z) \approx N'(1) = V \lambda_\beta^{-3} \zeta(3/2) \quad (8.6.8)$$

für die Zahl angeregter Teilchen. Der Kondensatanteil f_0 ist bestimmt durch

$$\frac{N}{V} = n = f_0 n + \lambda_\beta^{-3} \zeta(3/2)$$

und beträgt also

$$f_0 = 1 - \frac{1}{n} \lambda_\beta^{-3} \zeta(3/2) \quad (8.6.9)$$

Wir erhalten nur dann einen makroskopisch besetzten Grundzustand mit $f_0 > 0$, wenn die Bedingung für die Bose-Einstein-Kondensation $n \lambda_\beta^3 > \zeta(3/2)$ aus (8.6.6) erfüllt ist. Bei fester Teilchenzahl N ist sie äquivalent dazu, dass die Temperatur unterhalb der **kritischen Temperatur**

$$T < T_c$$

ist, die wir durch Einsetzen der thermischen De-Broglie-Wellenlänge $\lambda_\beta = \left(\frac{2\pi\beta\hbar^2}{m}\right)^{1/2}$ aus der Bedingung $\lambda_\beta^3 = (\zeta(3/2)/n)^{1/3}$ zu

$$k_B T_c = 4\pi \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n}{\zeta(3/2)}\right)^{2/3} \quad (8.6.10)$$

bestimmen.

Bei gegebener, konstanter Teilchenzahl N gibt es also für $T \leq T_c$ einen endlichen Kondensatanteil

$$f_0 = 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \quad \text{für } T \leq T_c, \quad (8.6.11)$$

während oberhalb der kritischen Temperatur der Grundzustand im thermodynamischen Limes im Wesentlichen unbesetzt ist:

$$f_0 = \mathcal{O}\left(\frac{1}{N}\right) \approx 0 \quad \text{für } T \geq T_c.$$

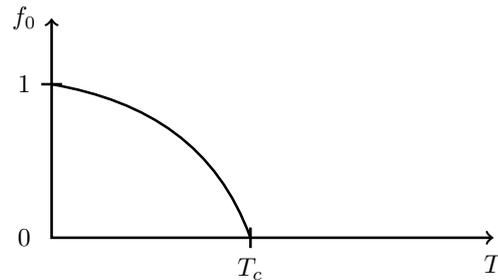


Abbildung 8.11: Verlauf des Ordnungsparameters f_0 bei der Bose-Einstein-Kondensation als Funktion der Temperatur. (Bild: Marco Doemeland)

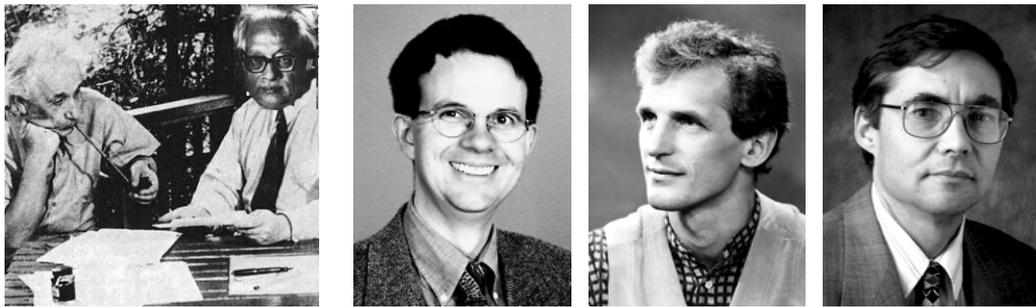


Abbildung 8.12: Links: Satyendra Nath Bose (1894-1974) und Albert Einstein. Rechts: Eric Cornell (geb. 1961), amerikanischer Physiker, Wolfgang Ketterle (geb. 1957), deutscher Physiker, Carl Wieman (geb. 1951), amerikanischer Physiker. Nobelpreisträger 2001 “for the achievement of Bose-Einstein condensation in dilute gases of alkali atoms, and for early fundamental studies of the properties of the condensates”. (Quelle: Nobel).

Ein ideales Bose-Gas hat also eine normale Phase mit $f_0 = 0$ und eine kondensierte Tieftemperaturphase für $T < T_c$, die durch $f_0 > 0$ charakterisiert wird. Daher wird f_0 , also der Anteil kondensierter Teilchen, auch als **Ordnungsparameter** der Bose-Einstein-Kondensation bezeichnet.

Die Existenz der kondensierten Phase wurde 1924 von S. Bose und A. Einstein vorhergesagt, die erste direkte Beobachtung einer Bose-Einstein-Kondensat erfolgte jedoch erst 1995 an Gasen von Alkali-Atomen (Rubidium [8] bzw. Natrium [9]). Bereits 2001 erhielten Eric Cornell, Carl Wiemann und Wolfgang Ketterle für den Nachweis der Existenz von Bose-Einstein-Kondensaten sowie die grundlegende Untersuchung der Eigenschaften wie etwa der kohärenten Überlagerung aller Teilchen (Interferenzexperimente) den Nobelpreis. Ein Grund für den langen Zeitraum zwischen Vorhersage und Nachweis ist, dass T_c sehr niedrig ist (Nano- bis Mikrokkelvin). Für die Laserkühlung als technische Voraussetzung soweit herabzukühlen erhielten Steven Chu, Claude Cohen-Tannoudji und William Phillips 1997 den Nobelpreis.

Unsere Rechnung wurde für ein ideales Bosegas mit $\varepsilon(\vec{p}) = \frac{p^2}{2m}$ in drei Raumdimensionen durchgeführt. Dann verhält sich die Zustandsdichte wie $\rho(\varepsilon) \propto \sqrt{\varepsilon}$ und es gibt eine kondensierte Phase. Wir wollen untersuchen, welche Anforderungen die Zustandsdichte generell erfüllen muss, damit eine Bose-Einstein-Kondensation möglich ist. Dazu betrachten wir allgemein

$$\rho(\varepsilon) = c\varepsilon^\alpha$$

und erhalten für die Dichte

$$\begin{aligned} \frac{N}{V} &= \int_0^\infty d\varepsilon \rho(\varepsilon) \frac{1}{\frac{1}{z} e^{\beta\varepsilon} - 1} \stackrel{x=\beta\varepsilon}{=} c \beta^{-\alpha-1} \int_0^\infty dx x^\alpha \frac{1}{\frac{1}{z} e^x - 1} \\ &= \tilde{c} \beta^{-\alpha-1} g_{\alpha+1}(z). \end{aligned}$$

Die $g_{\alpha+1}(z)$ sind definiert auf $0 \leq z < 1$ und für $z \nearrow 1$ erhält man

$$g_{\alpha+1}(1) = \int_0^\infty dx x^\alpha \frac{1}{e^x - 1}.$$

Die makroskopische Besetzung des Grundzustand ist dann erforderlich, wenn die Anzahl Teilchen in den höheren Zuständen für $z = 1$ nicht divergiert, also wenn $g_{\alpha+1}(1) < \infty$ ist. Der (möglicherweise) divergente Anteil des Integrals kommt von kleinen x , hier können wir $e^x - 1 \approx x$ nähern und sehen, dass sich der Integrand für kleine x wie $x^{\alpha-1}$ verhält und erhalten

$$g_{\alpha+1} < \infty \text{ für } \alpha - 1 > -1$$

also

$$\alpha > 0$$

als Bedingung an $\rho(\varepsilon)$ (für kleine ε) für die Existenz der Bose-Einstein-Kondensation.

Da die Zustandsdichte für $\varepsilon(p) = \frac{p^2}{2m}$ in d Raumdimensionen sich wie

$$\begin{aligned} \rho(\varepsilon) &\propto \int d^d \vec{p} \delta\left(\varepsilon - \frac{p^2}{2m}\right) \propto \int dp p^{d-1} \delta\left(\varepsilon - \frac{p^2}{2m}\right) \propto \int d\varepsilon' \varepsilon'^{\frac{d-2}{2}} \delta(\varepsilon - \varepsilon') \\ &\propto \varepsilon^{\frac{d}{2}-1} \end{aligned}$$

verhält, ist eine Bose-Einstein-Kondensation für solche Gase **nur für $d > 2$ möglich**.

8.6.3 Eigenschaften der kondensierten Phase

Thermische Zustandsgleichung

Wir kommen zurück zum eigentlichen Bose-Einstein-Kondensat in $d = 3$ Raumdimensionen. Wir wollen nun die thermodynamischen Eigenschaften der Tieftemperaturphase in Anwesenheit des Kondensats bestimmen. Wir beginnen mit der **thermischen Zustandsgleichung** $p = p(T, N)$. Dazu spalten wir $\vec{p} = 0$ auch in (8.6.1) ab und erhalten mit der Gibbs-Duhem-Relation

$$\begin{aligned} \beta p V &= -\beta \Phi = \sum_{\vec{p}} \ln \left(1 - z e^{-\beta\varepsilon(\vec{p})} \right) \\ &= \ln(1 - z) + \frac{V}{\lambda_\beta^3} g_{5/2}(z). \end{aligned}$$

Oberhalb der kritischen Temperatur, für $T \geq T_c$, ist $1 - z = \mathcal{O}(1)$ und wir erhalten aus (8.6.1') und (8.6.2') im thermodynamischen Limes

$$\begin{aligned} \beta p &= \underbrace{\frac{1}{V} \ln(1 - z)}_{\rightarrow 0} + \frac{1}{\lambda_\beta^3} g_{5/2}(z) \\ n &= \underbrace{\frac{1}{V} \frac{z}{1 - z}}_{\rightarrow 0} + \frac{1}{\lambda_\beta^3} g_{3/2}(z) \end{aligned}$$

Durch Elimination von z ergibt dies die thermische Zustandsgleichung

$$p = \frac{k_B T}{\lambda_\beta^3} g_{5/2} \left(g_{3/2}^{-1} (n \lambda_\beta^3) \right) \quad (8.6.12a)$$

und somit für $T \rightarrow \infty$, $z \approx n \lambda_\beta^3 \rightarrow 0$ wieder $p \approx n k_B T$.

Unterhalb der kritischen Temperatur, für $T \leq T_c$, ist $1 - z = \mathcal{O}(N^{-1})$ und die thermische Zustandsgleichung lautet wegen $V^{-1} \ln(1 - z) \approx V^{-1} \ln(1/N) \approx 0$ im thermodynamischen Limes

$$p = \frac{k_B T}{\lambda_\beta^3} g_{5/2}(1) \propto T^{\frac{5}{2}} \quad (8.6.12b)$$

Dieser Druck ist *unabhängig* von der Teilchendichte n . Anschaulich ist dies klar: Die Teilchen im Grundzustand haben $\vec{p} = 0$ und tragen also nicht zum Druck bei, da sie nicht mit den Systemwänden stoßen. Daher wird der Druck nur von dem N -unabhängigen Anteil $N'(z = 1) = V \lambda_\beta^{-3} \zeta(3/2)$, siehe (8.6.8), der angeregten Teilchen verursacht. Der resultierende Verlauf von $p(T, n)$ für zwei verschiedene Dichten ist in Abb. 8.13 gezeigt.

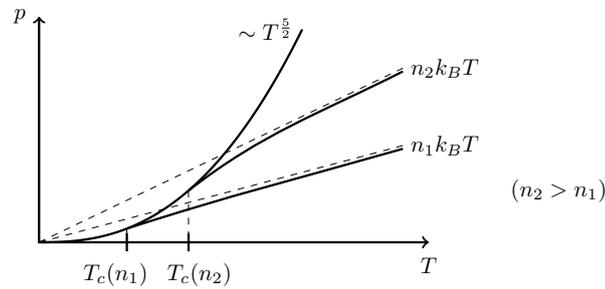


Abbildung 8.13: Druck als Funktion der Temperatur für ein ideales Bosegas bei verschiedenen Dichten. (Bild: Marco Doemeland)

Isothermen

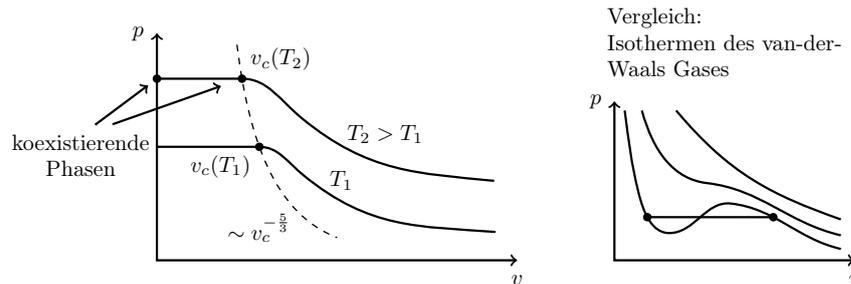


Abbildung 8.14: Links: Isothermen, also Druck als Funktion des Volumens bei konstanter Temperatur für ein ideales Bosegas. Rechts: Isothermen des van-der-Waals-Gases; auch hier ist $p(v) = \text{const}$ im Koexistenzgebiet. (Bild: Marco Doemeland)

Ebenso sind wir jetzt in der Lage die **Isothermen** $p(v) = p(1/n)$ anzugeben. Da die kritische Temperatur $T_c = T_c(n)$ dichteabhängig ist nach (8.6.10), gibt es bei fester Temperatur T ein **kritisches**

Volumen pro Teilchen

$$v_c = \frac{\lambda_\beta^3}{\zeta(3/2)} \propto T^{-\frac{3}{2}} \quad (8.6.13)$$

Bei fester Temperatur und zunehmender Dichte tritt unterhalb des kritischen Volumens für $v \leq v_c$ Bose-Einstein Kondensation auf.

Aus (8.6.12a) erhalten wir **oberhalb des kritischen Volumens** die Isotherme

$$p(v) = \frac{k_B T}{\lambda_\beta^3} g_{5/2} \left(g_{3/2}^{-1} \left(\frac{\lambda_\beta^3}{v} \right) \right) \quad \text{für } v \geq v_c \quad (8.6.14a)$$

Aus (8.6.12b) erhalten wir **unterhalb des kritischen Volumens** die Isotherme kondensierten Phase,

$$p(v) = \frac{k_B T}{\lambda_\beta^3} g_{5/2}(1) \equiv p_c(T) \quad \text{für } v \leq v_c, \quad (8.6.14b)$$

die **unabhängig** vom Volumen v ist.

Wir können dies auch als Koexistenz der Normalphase mit v_c und des Kondensats mit $v = 0$ deuten (in Analogie zu den horizontalen Isothermen des van-der-Waals Gases im Koexistenzbereich). Dies wird in Abb. 8.14 verdeutlicht. Für den kritischen Druck $p_c = p(v_c)$ als Funktion des Volumens gilt $p_c \propto T^{\frac{5}{2}}$ nach (8.6.14b) und $v_c \propto T^{-\frac{3}{2}}$ nach (8.6.13), also insgesamt $p(v_c) \propto T^{\frac{5}{2}} \propto v_c^{-\frac{5}{3}}$.

Wir wollen uns noch überzeugen, dass wir im Koexistenzbereich dann auch wieder die **Clausius-Clapeyron-Gleichung** anwenden können. In der kondensierten Phase gilt $V_{\text{kond}} = S_{\text{kond}} = 0$ (nur ein Zustand ist besetzt) und die Clausius-Clapeyron-Gleichung für die Phasengrenzlinie $p_c(T)$ lautet

$$\frac{dp_c}{dT} = \frac{S_c - S_{\text{kond}}}{V_c - V_{\text{kond}}} = \frac{S_c}{V_c}.$$

Um dies zu überprüfen berechnen wir

$$\begin{aligned} S &= T^{-1}(E - F) = T^{-1} \left(\frac{3}{2} pV - (\Phi + \mu N) \right) \\ &= T^{-1} \frac{5}{2} pV - k_B nV \ln z, \end{aligned}$$

was wegen $1 - z = \mathcal{O}(N^{-1})$ in der Tat

$$\frac{S_c}{V_c} = \frac{1}{T} \frac{5}{2} p_c(T) \stackrel{(8.6.12b)}{=} \frac{dp_c}{dT},$$

liefert, da p_c sich wie $p_c(T) \propto T^{\frac{5}{2}}$ verhält.

Wie Abb. 8.14 zeigt, gibt es also einen maximalen Druck $p_c(T) = p(v_c, T)$ als Funktion von v . Ist v variabel und wir erhöhen p von einem unterkritischen Wert aus, dann kollabiert das System von $v = v_c$ bei $p = p_c(T)$ zu $v = 0$. Drücke $p > p_c$ sind nicht realisierbar, da das Kondensat keinen Druck ausüben kann. Dies führt zu dem in Abb. 8.15 skizzierten **Phasendiagramm** in der p - T Ebene.

Wärmekapazität

Abschließend wollen wir noch die **Wärmekapazität unterhalb der kritischen Temperatur** für $T \leq T_c$ bestimmen. Da wir den Druck kennen und $E = \frac{3}{2} pV$ für alle idealen Gase hergeleitet

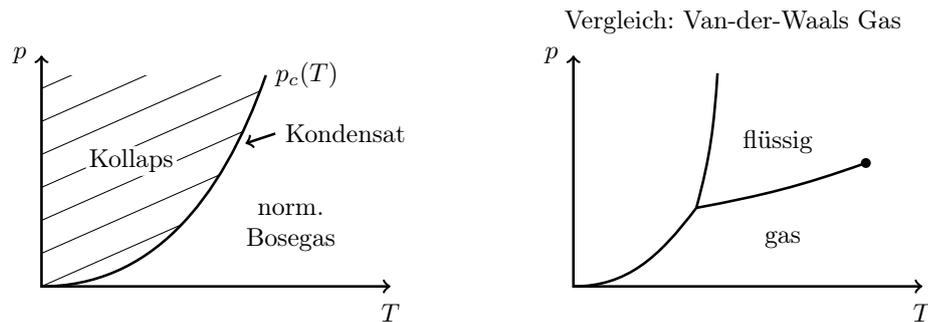


Abbildung 8.15: Links: Phasendiagramm für das ideale Bosegas in der p - T Ebene. Die schraffierte Region ist auf Grund des Kollapses in ein Kondensat mit $v = 0$, das auch keinen Druck ausüben kann, nicht zugänglich. Rechts: Zum Vergleich das Phasendiagramm des van-der-Waals-Gases. (Bild: Marco Doemeland)

hatten, ist die Berechnung der inneren Energie

$$E = \frac{3}{2}pV = \frac{3}{2}V \frac{k_B T}{\lambda_\beta^3} g_{5/2}(1) \propto T^{5/2}$$

ein Einzeiler. Wie das Ergebnis der Sommerfeldentwicklung für Fermionen können wir uns dieses Ergebnis anschaulich erklären: Es gibt $\sim V\rho(k_B T)k_B T$ Anregungen der Energie $\Delta\varepsilon \sim k_B T$ und damit

$$E \sim V\rho(k_B T)(k_B T)^2 \propto T^{5/2}.$$

Für die Wärmekapazität (siehe Abb. 8.16) folgt

$$C_V = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V = \frac{15}{4}V \frac{k_B}{\lambda_\beta^3} g_{5/2}(1) \propto T^{3/2}$$

für $T \leq T_c$.

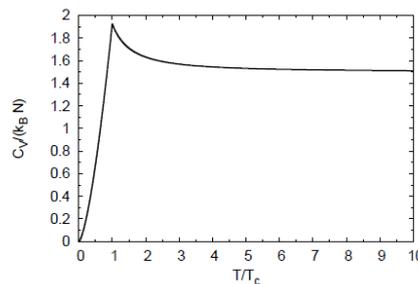


Abbildung 8.16: Wärmekapazität des idealen Bosegases. Die Wärmekapazität ist stetig, aber nicht differenzierbar, es handelt sich somit um einen Phasenübergang **dritter Ordnung**. (Quelle: Skript Uhrig)

Wir können uns für das Tieftemperaturverhalten **merken**: Für Fermionen wird die Fermienergie die dominante Energieskala bei kleinem T und $C_V \propto \rho(\varepsilon_F)T$, bei Bosonen ist die Temperatur die einzige Energieskala und somit $C_V \propto \rho(k_B T)T$.

Berechnet man die Wärmekapazität auch noch für $T \geq T_c$, stellt sich heraus, dass die Wärmekapazität bei $T = T_c$ stetig ist, aber nicht differenzierbar. Eine solche Nicht-Analytizität der Wärmekapazität ist typisch für jeden Phasenübergang, wie wir noch im Kapitel 10 sehen werden.

8.7 Photonengas

Das Photonengas ist ein ideales Bosegas mit $\mu = 0$. Wir berechnen freie Energie, Energie (Stefan-Boltzmann-Gesetz) und den Strahlungsdruck. Wir leiten das Plancksches Strahlungsgesetz her und daraus das Rayleigh-Jeans Gesetz, das Wiensche Gesetz und das Wiensche Verschiebungsgesetz.

Ein Spezialfall eines idealen Bosegases ist ein Gas aus **Photonen**. Photonen sind **Bosonen mit Spin $S=1$** . Genauer sind Photonen **masselose Eichbosonen** des quantisierten Eichfeldes der $U(1)$ -Symmetrie der quantenmechanischen Wellenfunktion geladener Teilchen, die sich aus der Ladungserhaltung ergibt. Den Spin $S = 1$ kann man sich etwas vereinfacht damit klarmachen, dass die elektromagnetischen Felder \vec{E} und \vec{B} oder das Vektorpotential \vec{A} zur Beschreibung elektromagnetischer Wellen 3-dimensional sind. Diese können auch als Wellenfunktionen (oder Spinoren) von Phononen gedeutet werden. Ein Phonon hat also eine 3-dimensionale Wellenfunktion und daher Spin $S = 1$. Allerdings sind elektromagnetische Wellen immer **transversal**, also $\vec{E}, \vec{B} \perp \vec{k}$. Daher gibt es keine longitudinal polarisierten Photonen ($S_z = 0$), so dass die Anzahl an Polarisationsrichtungen nur $g = 2$ beträgt.

Photonen haben keine Ruhemasse und daher eine lineare, "ultrarelativistische" Dispersionsbeziehung

$$\hbar\omega = \varepsilon = c|\vec{p}| = \hbar c|\vec{k}| \quad (8.7.1)$$

Die Photonen sollen sich in einem Strahlungshohlraum mit Volumen V befinden, der in Kontakt mit einem Wärmebad der Temperatur T steht. Die Photonenzahl (Intensität der abgegebenen Strahlung) ist **nicht** erhalten, sondern stellt sich frei ein auf Grund von Adsorptions- und Emissionsprozessen. Die Photonenzahl N ist daher ein frei einstellbarer Parameter in der freien Energie $F(T, V, N)$. Bezgl. solcher freien Parameter **minimieren** sich die thermodynamischen Potentiale, siehe Kapitel 6.7, also

$$\mu = \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T, V} = 0 \quad (8.7.2)$$

und somit $\Phi = F - \mu N = F$. Da sich die Photonenzahl einstellt, ist auch **keine** Bose-Einstein-Kondensation möglich. Da Photonen keiner Teilchenzahlerhaltung unterliegen, aber bosonischer Statistik folgen, werden sie auch als **Pseudobosonen** bezeichnet.

Photonen haben Spin $S = 1$, es gibt aber keine longitudinal polarisierten Photonen ($S_z = 0$), so dass die Anzahl an Polarisationsrichtungen $g = 2$ ist. Damit erhalten wir

$$\begin{aligned} \beta\Phi = \beta F &= 2 \sum_{\vec{p}} \ln \left(1 - e^{-\beta\varepsilon(\vec{p})} \right) = 2 \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \underbrace{\int d^3\vec{p}}_{= 4\pi dp p^2} \ln \left(1 - e^{-\beta cp} \right) \\ &\stackrel{x \equiv \beta cp}{=} \frac{1}{\pi^2} \frac{V}{\hbar^3} \frac{1}{(\beta c)^3} \underbrace{\int_0^\infty dx x^2 \ln(1 - e^{-x})}_{= -\pi^4/45} \end{aligned}$$

oder

$$F = -\frac{\pi^2}{45} \frac{(k_B T)^4}{\hbar^3 c^3} V$$

Mit der **Stefan-Boltzmann-Konstante**

$$\sigma \equiv \frac{\pi^2}{60} \frac{k_B^4}{\hbar^3 c^2} = 5,67 \cdot 10^{-8} \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}^4} \quad (8.7.3)$$

können wir die freie Energie als

$$F = -\frac{4}{3} \frac{\sigma}{c} VT^4 \quad (8.7.4)$$

schreiben. Und mit $S = -\left.\frac{\partial F}{\partial T}\right|_V = \frac{16}{3} \frac{\sigma}{c} VT^3$ erhalten wir

$$E = F + TS = 4 \frac{\sigma}{c} VT^4 \propto T^4 \quad (8.7.5)$$

Dies wird auch als **Stefan-Boltzmann Gesetz** bezeichnet.

Dies können wir uns dadurch anschaulich erklären, dass die Zustandsdichte

$$\rho(\varepsilon) = \frac{2}{(2\pi\hbar)^3} 4\pi \int dp p^2 \delta(\varepsilon - cp) = \frac{1}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \varepsilon^2$$

quadratisch in der Energie ist und somit $\sim V \rho(k_B T) k_B T \propto T^3$ Phononen mit Energie $\Delta\varepsilon \sim k_B T$ angeregt werden. Die **Wärmekapazität** des Photonengases ist

$$C_V = \left.\frac{\partial E}{\partial T}\right|_V = 16 \frac{\sigma}{c} VT^3 \propto T^3 \quad (8.7.6)$$

und der **Strahlungsdruck** $p = -\Phi V^{-1} = -FV^{-1}$ (nach Gibbs-Duhem) ist

$$p = \frac{4}{3} \frac{\sigma}{c} T^4 = \frac{1}{3} \frac{E}{V} \quad (8.7.7)$$



Abbildung 8.17: Von links nach rechts: Max Planck (1858-1947), Nobelpreis 1918 “in recognition of the services he rendered to the advancement of Physics by his discovery of energy quanta”. Joseph Stefan (1835-1893), slowenischer Physiker und Mathematiker. John William Strutt, 3rd Baron Rayleigh (1842-1919), englischer Physiker. James Hopwood Jeans (1877-1946), englischer Physiker. Wilhelm Wien (1864-1928), deutscher Physiker. (Quelle: Wikipedia).

Wir leiten nun das **Planksche Strahlungsgesetz** her, das Max Planck im Jahr 1900 zunächst heuristisch herleitete, dann aber basierend auf der Annahme der Energiequantelung der elektromagnetischen Oszillatorenergie in Vielfache von $\hbar\omega$ (die Photonen) erklärte. Dies war der Beginn der Quantenphysik.

Das Plancksche Strahlungsgesetz bezieht sich auf die **spektrale Energiedichte** $u(\omega)$, die so definiert ist, dass $u(\omega)d\omega$ die Energie pro Volumen angibt, die Photonen mit Frequenz $\omega \in [\omega, \omega + d\omega]$ beitragen. Da wir die mittlere Anzahl $\langle n \rangle_B(\varepsilon(p))$ an Photonen gegebener Energie kennen, schreiben wir

$$\begin{aligned} u(\omega) &= 2 \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3\vec{p} \varepsilon(p) \frac{1}{e^{\beta\varepsilon(p)} - 1} \delta(\omega - \omega(p)) \\ &= \frac{1}{\pi^2} \frac{1}{\hbar^3} \int dp p^2 c p \frac{1}{e^{\beta c p} - 1} \delta(\omega - \frac{c}{\hbar} p) \\ &\stackrel{\omega' = \frac{c}{\hbar} p}{=} \frac{1}{\pi^2} \frac{1}{\hbar^3} c \left(\frac{\hbar}{c}\right)^4 \int d\omega' \omega'^3 \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega'} - 1} \delta(\omega - \omega') \end{aligned}$$

und haben somit das **Plancksches Strahlungsgesetz**

$$\boxed{u(\omega) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}} \tag{8.7.8}$$

hergeleitet. Historisch stellt dies den Beginn der Quantenmechanik dar, da eine Erklärung nur durch eine quantisierte Energie $\varepsilon = \hbar\omega$ (Photon) möglich ist. Dieses Ergebnis ist mit dem Stefan-Boltzmann-Gesetz (8.7.5) konsistent, da die Gesamtenergie $E = V \int_0^\infty d\omega u(\omega)$ wieder (8.7.5) reproduziert.

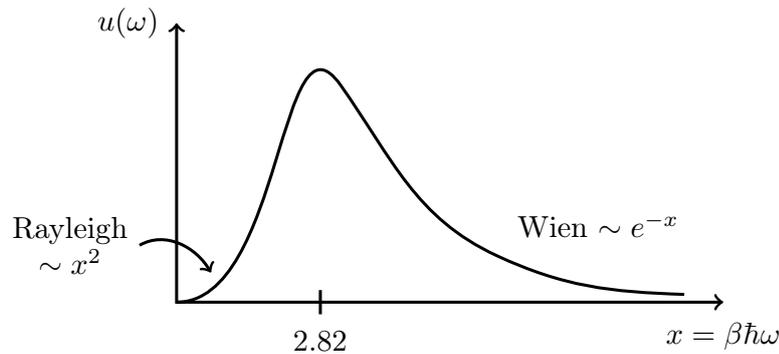


Abbildung 8.18: Plancksches Strahlungsgesetz: Spektrale Energiedichte u als Funktion von $x \equiv \beta\hbar\omega$ nach (8.7.8). (Bild: Marco Doemeland)

Durch Betrachtung der **Grenzfälle** des Planckschen Strahlungsgesetzes (Abb. 8.18) erhalten wir dessen Vorläufer:

- 1) Für $\hbar\omega \ll k_B T$, also hohe Temperaturen, erhalten wir das **Rayleigh-Jeans-Gesetz**

$$\boxed{u(\omega) \approx k_B T \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3}}$$

dies ist der klassische Limes. Dieser hat das Problem der **Ultraviolett-Katastrophe**: Der Integrand ist für große ω unbeschränkt und die Gesamtenergiedichte $\int_0^\infty d\omega u(\omega)$ konvergiert nicht.

- 2) Für $\hbar\omega \gg k_B T$, also sehr tiefe Temperaturen, erhalten wir das **Wiensche Strahlungsgesetz**

$$\boxed{u(\omega) \approx \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} e^{-\beta\hbar\omega}}$$

- 3) Außerdem gilt das **Wiensche Verschiebungsgesetz**, das die Position des Maximums $u(\omega)$ im Planckschen Strahlungsgesetz (8.7.8) beschreibt:

$$\hbar\omega_{\max} = 2,82k_B T$$

(die Funktion $x^3/(e^x - 1)$ hat ein Maximum bei $x_{\max} = 2,82$).

8.8 Literaturverzeichnis Kapitel 8

- [1] M. Kardar. *Statistical Physics of Particles*. Cambridge University Press, 2007.
- [2] T. Nattermann. *Statistische Physik (Skript)*. Köln: Universität zu Köln, 1999.
- [3] C. A. Gearhart. "Astonishing Successes" and "Bitter Disappointment": *The Specific Heat of Hydrogen in Quantum Theory*. Arch. Hist. Exact Sci. **64** (2010), 113–202.
- [4] K. F. Bonhoeffer und P. Harteck. *Über Para- und Orthowasserstoff (Para- and ortho-hydrogen)*. Zeitschrift für Physikalische Chemie, Abteilung B **4** (1929), 113–141.
- [5] J. Jewett und R. Serway. *Serway's Principles of Physics: A Calculus-based Text*. Thomson Brooks/Cole, 2006.
- [6] G. Lewis und M. Randall. *Thermodynamics*. MacGraw-Hill Series in Advanced Chemistry. McGraw-Hill Book Company, 1961.
- [7] C. Kittel und H. Kroemer. *Thermal Physics*. W. H. Freeman, 1980.
- [8] M. H. Anderson, J. R. Ensher, M. R. Matthews, C. E. Wieman und E. A. Cornell. *Observation of bose-einstein condensation in a dilute atomic vapor*. Science (New York, N.Y.) **269** (1995), 198–201.
- [9] K. B. Davis, M. O. Mewes, M. R. Andrews, N. J. Van Druten, D. S. Durfee, D. M. Kurn und W. Ketterle. *Bose-Einstein condensation in a gas of sodium atoms*. Phys. Rev. Lett. **75** (1995), 3969–3973.

8.9 Übungen Kapitel 8

1. Fermi-Dirac- und Bose-Einstein-Statistik

Die Fermi-Dirac- bzw. Bose-Einstein-Statistik bestimmt die Besetzungswahrscheinlichkeiten eines fermionischen bzw. bosonischen Systems. Nehmen sie an, dass das System aus Zuständen i mit Energien ε_i besteht und jeder Zustand g_i -fach entartet ist. Bestimmen Sie die Besetzungswahrscheinlichkeiten in einem bosonischen und fermionischen Systems, indem Sie

- sich die Anzahl der Möglichkeiten überlegen, n_i Teilchen auf einen Zustand i zu verteilen, und
- die Entropie des Systems unter den Nebenbedingungen $N = \sum_i n_i$ sowie $E = \sum_i n_i \varepsilon_i$ maximieren. Wie hängen die zugehörigen Lagrangemultiplikatoren mit der inversen Temperatur β und dem chemischen Potential μ zusammen?

2. Isentropen idealer Quantengase

Ziel dieser Aufgabe ist es die "Adiabatengleichungen" für ideale Quantengase ohne innere Freiheitsgrade (bosonisch oder fermionisch) in d Dimensionen zu bestimmen.

- Das großkanonische Potential kann man im Kontinuumslimit als

$$\phi = \pm \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3\vec{p} \ln \left(1 \mp z e^{-\beta\varepsilon(p)} \right)$$

schreiben. Erklären Sie den Faktor $V/(2\pi\hbar)^3$, indem Sie sich überlegen, welches Volumen im Impulsraum ein Zustand belegt. Betrachten Sie hierzu die Lösungen der Schrödingergleichung eines freien Teilchens in einem endlichen kubischen Volumen V mit periodischen Randbedingungen und die zugehörige Verteilung der diskreten Impulse.

- Gehen Sie nun von einer Energie-Impuls-Beziehung der Form $\varepsilon \propto p^\nu$ aus. Zeigen Sie, dass

$$pV = \frac{\nu}{d} E \equiv gE$$

gilt. Drücken Sie hierzu p und E durch die großkanonische Zustandssumme aus und nähern Sie die auftretenden Impulssumationen durch Integrale. Durch partielle Integration lassen sich die beiden Ausdrücke dann ineinander überführen.

- Leiten Sie die isentrope Kompressibilität κ_S her.
- Zeigen Sie, dass während einer reversiblen adiabatischen Prozessführung folgendes gilt:

$$pV^{1+g} = \text{const} , \quad pT^{-(1+g)/g} = \text{const} , \quad TV^g = \text{const}$$

3. Wärmekapazität des CO₂-Moleküls

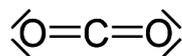


Abbildung 8.19: CO₂-Molekül.

- Wie viele Freiheitsgrade hat das CO₂-Molekül, siehe Abb. 8.19? Wie viele davon sind Translations-, Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrade?

Tip: Machen Sie sich zunächst klar, wie viele Freiheitsgrade das Molekül insgesamt hat. Beachten Sie, dass es sich um ein *lineares* Molekül handelt.

- b) Was tragen die jeweiligen Freiheitsgrade zur mittleren Gesamtenergie bei? Wie groß ist die maximale mittlere Gesamtenergie E (Anregung aller Freiheitsgrade) eines verdünnten Gases von N CO_2 -Molekülen bei gegebener Temperatur T .
- c) Was folgt daraus für die maximale Wärmekapazität bei konstantem Volumen $C_{V,\max}$?
- d) Skizzieren und erläutern Sie die verschiedenen Schwingungsmoden des Moleküls. Wieviele davon finden entlang der Längsachse des Moleküles statt?
- e) Bestimmen Sie, wieviele verschiedene Eigenfrequenzen dieses Molekül hat? Welche Schwingungsmoden hat das größte ω ?
- f) Skizzieren mit Hilfe ihrer vorherigen Überlegungen die Wärmekapazität eines verdünnten Gases CO_2 in Abhängigkeit von der Temperatur.

4. Wärmekapazität von Pseudobosonen

Die elementaren Anregungen vieler Systeme (z.B. Photonen, Phononen) sind beschreibbar als Bosonen mit verschwindendem chemischen Potential ("Pseudobosonen"). Betrachten Sie ein System von Pseudobosonen mit der Dispersionsrelation $\varepsilon(|\vec{k}|) = c|\vec{k}|^\alpha$ in einem d -dimensionalen Volumen. Berechnen Sie die mittlere Gesamtenergie des Systems und bestimmen Sie, welche Temperaturabhängigkeit die Wärmekapazität C_V besitzt.

5. Hohlraumstrahlung

Das Energiespektrum von Photonen im Strahlungshohlraum ist gegeben durch

$$\varepsilon = \hbar\omega_k = \hbar ck \quad (k = \text{Wellenzahl}).$$

- a) Bestimmen Sie die spektrale Energiedichte $u(\omega, T)$ (Planck'sche Strahlungsformel). Beachten Sie, dass Photonen zwei Polarisationsrichtungen besitzen können.

Kontrollergebnis: $u(\omega, T) = \frac{\hbar\omega^2}{\pi^2 c^3} (\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1)^{-1}$

- b) Diskutieren Sie die Grenzfälle $\hbar\omega \ll k_B T$ (Rayleigh-Jeans) und $\hbar\omega \gg k_B T$ (Wien'sche Strahlungsformel).

- c) Bestimmen Sie die Frequenz mit maximaler Energiedichte als Funktion der Temperatur. Welche Temperatur muss herrschen, damit diese Frequenz im sichtbaren Bereich liegt?

Kontrollergebnis: $\omega_{\max} = 2.82144 k_B T / \hbar$.

- d) Wie groß ist die Energiedichte $\int_0^\infty d\omega u(\omega, T)$ der kosmischen Hintergrundstrahlung ($T = 2.7 \text{ K}$). Ist der Name "Mikrowellenhintergrund" gerechtfertigt?

6. Bose-Einstein-Kondensation

In einer dreidimensionalen Atomfalle wird ein Gas aus N Bosonen in einem parabolischen Potential eingeschlossen. Die Quantenzahlen n_x , n_y und n_z lassen sich näherungsweise als kontinuierliche Freiheitsgrade auffassen. Man erhält damit für die Zustandsdichte den Ausdruck

$$\rho(\epsilon) \simeq \frac{\epsilon^2}{2(\hbar\omega)^3} \Theta(\epsilon). \quad (8.9.1)$$

Hinweis: Sie werden als Teil Ihrer Rechnung die Zeta-Funktion $\zeta(x)$ und Polylogarithmen $g_\alpha(x)$ erhalten. Diese Funktionen lassen sich nicht weiter umformen und sind Teil des Ergebnisses.

- a) Stellen Sie mit Hilfe der angegebenen Zustandsdichte einen Zusammenhang zwischen der Teilchenzahl N und dem chemischen Potential μ her.

Kontrollergebnis: Teilchenzahl $N(\hbar\omega\beta)^3 = g_3(z)$ im Bereich $T > T_c$

b) Untersuchen Sie den Wertebereich der Funktion $N(z(\mu))$. Begründen Sie mathematisch, warum in diesem System Bose-Einstein-Kondensation auftreten muss.

c) Berechnen Sie die kritische Temperatur T_c für eine Bose-Einstein-Kondensation des Systems sowie den Anteil der Bosonen in der kondensierten Phase f_0 .

Kontrollergebnis: kritische Temperatur gegeben durch $N(\hbar\omega\beta_c)^3 = \zeta(3)$ mit $\beta_c \equiv \frac{1}{k_B T_c}$.

d) Bestimmen Sie die Entropie $\frac{S}{k_B N}$ für $T < T_c$ als Funktion des Kondensatanteils f_0 .

Kontrollergebnis: $\frac{S}{k_B N} = 4 \frac{\zeta(4)}{\zeta(3)} (1 - f_0)$.

9 Mehrkomponentige Systeme

Literatur zu diesem Teil: Dill [1], Schwabl [2]

In Kapitel 7.6 haben wir bereits einen Aspekt mehrkomponentiger Systeme kennengelernt, die Gibbs'sche Phasenregel $f = 2 - P + K$, siehe (7.6.6), die angibt wie viele Phasen in mehrkomponentigen Systemen koexistieren können. Hier wollen wir uns auf *homogene* Systeme (d.h. eine Phase) beschränken, aber zwei andere wichtige Aspekte in mehrkomponentigen Systemen betrachten, nämlich **chemische Reaktionen** der Komponenten (Umwandlung der verschiedenen Komponenten ineinander) und rein entropische **Mischungseffekte** zwischen den Komponenten.

Wir verwenden die gleichen Bezeichnungen wie in Kapitel 7.6. Wir betrachten K **Komponenten** in **einer** Phase ($P = 1$). Die **Teilchenzahlen** der Komponenten sind N_1, \dots, N_K , die Gesamtteilchenzahl ist $N = \sum_{i=1}^K N_i$. Die entsprechenden **Konzentrationen** sind $c_i = N_i/N$ mit $\sum_{i=1}^K c_i = 1$, siehe (7.6.1). Man beachte wieder, dass diese Konzentrationen nicht auf das Volumen bezogen sind, sondern den auf die Teilchenzahl bezogenen Anteil der i -ten Komponente angeben.

Jede Komponente hat ein **chemisches Potential** μ_i , das bei sowohl bei der Beschreibung chemischer Reaktionen als auch bei der Beschreibung von Mischungseffekten eine wichtige Rolle spielt. Wir erinnern uns an Kapitel 5.2, wo wir in (5.2.11) gezeigt hatten, dass Teilchen sich von höherem chemischen Potential zu niedrigerem chemischen Potential bewegen.

9.1 Chemische Reaktionen, Massenwirkungsgesetz

Bei chemischen Reaktionen bestimmt die Potentialdifferenz ΔG und damit die chemischen Potentiale der Edukte und Produkte die Reaktionsrichtung. Mit Hilfe der chemischen Potentiale lässt sich eine Bedingung für das chemische Gleichgewicht formulieren, aus der im Falle idealer Gase oder verdünnter Lösungen das Massenwirkungsgesetz mit der Gleichgewichtskonstanten folgt.

In diesem Kapitel werden wir **Volumenkonzentrationen**

$$C_i \equiv \frac{N_i}{V} \quad (9.1.1)$$

oder **molare Volumenkonzentrationen**

$$c_i \equiv \frac{N_i}{N_A V} \text{ mol} \quad (9.1.2)$$

wenn die Teilchenzahlen N_i in mol angegeben werden als (N_i/N_A) mol mit $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$. Oft wird dann das Symbol

$$[B] \equiv c_B$$

für die molare Konzentration einer Komponente B verwendet. Als Zahlbeispiel betrachten wir $N = 60$ Proteine in einem Bakterium mit Volumen $V = (1 \mu\text{m})^3 = 10^{-18} \text{ m}^3 = 10^{-15} \text{ l}$. Die molare

Volumenkonzentration ist dann

$$c = \frac{N}{N_A V} \text{ mol} = 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{l}} = 10^{-7} \text{ M} = 100 \text{ nM}$$

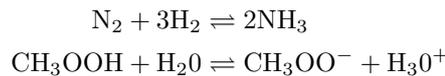
wobei

$$1 \text{ M} \equiv 1 \frac{\text{mol}}{\text{l}} = 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \quad (9.1.3)$$

die wichtige Konzentrationseinheit Mol pro Liter ist.

9.1.1 Chemische Reaktionen

Chemische Reaktionen werden durch **Reaktionsgleichungen** beschrieben, z.B.



Die erste Reaktion (Ammoniaksynthese) ist ein Beispiel aus der Gasphase und benötigt einen Katalysator. Die zweite Reaktion beschreibt die Dissoziation von Essig in Wasser.

Die Reaktionspfeile in beide Richtungen signalisieren, dass chemische Reaktionen prinzipiell immer **reversibel** sind, d.h. in beide Richtungen verlaufen können. In welche Richtung eine Reaktion verläuft, wird von den Konzentrationen der **Edukte** auf der linken Seite bzw. der **Produkte** auf der rechten Seite abhängen. Wir werden in diesem Kapitel genau analysieren, bei welchen Konzentrationen sich ein Gleichgewicht einstellen wird zwischen Edukten und Produkten. Natürlich gibt es chemische Reaktionen, die für normalerweise realisierbare Konzentrationen überwiegend in eine Richtung verlaufen.

Typische Reaktionsbedingungen in der Gasphase sind gegebene Temperatur T (z.B. Raumtemperatur) und gegebener Druck p (z.B. Luftdruck). Daher ist das geeignete thermodynamische Potential zur Beschreibung chemischer Reaktionen von K Spezies die **freie Enthalpie**

$$G = G(T, p, N_1, \dots, N_K) = E - TS + pV$$

mit dem Differential

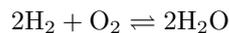
$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^K \mu_i dN_i \quad (9.1.4)$$

Außerdem stellt man fest, dass sich zwischen beiden Reaktionsrichtungen irgendwann ein **chemisches Gleichgewicht** einstellt, in dem die Konzentrationen c_i zeitlich konstant sind.

Um dieses Gleichgewicht zu charakterisieren, betrachten wir eine allgemeine chemische Reaktion von Komponenten A_i und wollen diese immer in der Form

$$\sum_i \nu_i A_i \rightleftharpoons 0 \quad (9.1.5)$$

schreiben, wobei die ν_i die ganzzahligen stöchiometrischen Koeffizienten in der Reaktionsgleichung sind und wir die Edukte durch $\nu_i > 0$ und Produkte durch $\nu_i < 0$ beschreiben. Zum Beispiel schreiben wir die Reaktion



als

$$2\text{H}_2 + \text{O}_2 - 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 0$$

mit $\nu_{\text{H}_2} = 2$, $\nu_{\text{O}_2} = 1$ und $\nu_{\text{H}_2\text{O}} = -2$.

Nun wollen wir untersuchen, wie sich die entsprechenden Teilchenzahlen N_i ändern, wenn diese Reaktion \mathcal{N} -mal in Vorwärtsrichtung und \mathcal{N}' -mal in Rückwärtsrichtung abläuft. Dann ändern sich die Teilchenzahlen N_i wie folgt:

$$\begin{aligned}\Delta N_i^V &= -\mathcal{N}\nu_i \quad \text{durch Vorwärts-Reaktion} \\ \Delta N_i^R &= +\mathcal{N}'\nu_i \quad \text{durch Rückwärts-Reaktion}\end{aligned}$$

Die Teilchenzahländerungen haben eine Änderung der freien Enthalpie G zur Folge. Für konstante T und p während der Reaktion gilt nach (9.1.4)

$$\boxed{dG = \sum_{i=1}^K \mu_i dN_i} \quad (9.1.6)$$

und damit

$$\begin{aligned}\Delta G^V &= \sum_i \mu_i \Delta N_i^V = -\mathcal{N} \sum_i \nu_i \mu_i \\ \Delta G^R &= \sum_i \mu_i \Delta N_i^R = +\mathcal{N}' \sum_i \nu_i \mu_i\end{aligned} \quad (9.1.7)$$

Also ist

$$\boxed{\Delta G_r \equiv \sum_i \nu_i \mu_i = -\text{freie Enthalpieänderung pro Vorwärtsreaktion}} \quad (9.1.8)$$

Nach dem 2. Hauptsatz muss eine spontan ablaufende chemische Reaktion das thermodynamische Potential G *minimieren*. Also ergeben sich aus (9.1.7) drei Fälle:

- $\Delta G^V < 0 \iff \Delta G^R > 0$, d.h. die Reaktion verläuft spontan in Vorwärts-Richtung genau dann, wenn

$$\boxed{\Delta G_r = \sum_i \nu_i \mu_i > 0} \quad (9.1.9)$$

Solche Reaktionen heißen **exergon**.

- $\Delta G^V > 0 \iff \Delta G^R < 0$, d.h. die Reaktion verläuft spontan in Rückwärts-Richtung genau dann, wenn

$$\boxed{\Delta G_r = \sum_i \nu_i \mu_i < 0} \quad (9.1.10)$$

Solche Reaktionen heißen **endergon**.

- **Chemisches Gleichgewicht** erfordert $\Delta G^V = 0 \iff \Delta G^R = 0$, d.h.

$$\boxed{\Delta G_r = \sum_i \nu_i \mu_i = 0} \quad (9.1.11)$$

Die chemischen Potentiale μ_i sind in der Regel *steigende* Funktionen der Teilchenzahlen N_i , siehe z.B. unten Formeln (9.1.12) und (9.1.13) für ideale Gase und Lösungen.

Daraus folgt, dass das chemische Gleichgewicht **stabil** ist: Wenn Reaktionen aus dem Gleichgewicht ($\sum_i \nu_i \mu_i = 0$) in Vorwärtsrichtung stattfinden, werden die chemischen Potentiale so verschoben, dass $\Delta N_i^V < 0$ für Edukte mit $\nu_i > 0$ (und $\Delta N_i^V > 0$ für Produkte mit $\nu_i < 0$) und bei steigendem μ_i damit $\sum_i \nu_i \mu_i < 0$. Dann läuft aber die entsprechende Rückrichtung der Reaktion spontan ab zurück ins Gleichgewicht. Den gleichen Effekt erzielt man, wenn man die Anzahl der Produktmoleküle durch Zugabe von außen erhöht. Diese Stabilisierung wird als **Prinzip von Le Chatelier** bezeichnet (auch: **Prinzip des kleinsten Zwanges**).



Abbildung 9.1: Henry Le Chatelier (1850-1936), französischer Chemiker und Physiker (Quelle: Wikipedia).

Wir stellen also fest: Die chemischen Potentiale μ_i der Komponenten kontrollieren die Reaktionsrichtung bzw. das chemische Gleichgewicht.

9.1.2 Massenwirkungsgesetz

Für **ideale Gase** und **verdünnte Lösungen** sind die chemischen Potentiale als Funktionen $\mu_i = \mu_i(T, p, \{C_i\})$ explizit bekannt und man kann damit aus der allgemeinen Gleichgewichtsbedingung (9.1.11) das Massenwirkungsgesetz herleiten.

Für das klassische **ideale Gas** hatten wir in Kapitel 8.1 im großkanonischen Ensemble in (8.1.4) die Fugazität z hergeleitet,

$$n\lambda_\beta^3 = z = e^{\beta\mu},$$

woraus sofort das chemische Potential folgt:

$$\mu = k_B T \ln \left(\frac{N}{V} \lambda_\beta^3 \right) = k_B T \ln C + a(T)$$

wobei in der Funktion $a = a(T)$ alle Konstanten und T -Abhängigkeiten gesammelt sind. Wenn die Komponente A_i sich in einer Gasmischung befindet, gilt für jede Komponente

$$\mu_i = k_B T \ln C_i + a_i(T) \quad (9.1.12)$$

wie wir in Kapitel 9.2.2 noch genauer begründen werden.

In einer **idealen verdünnten Lösung** ist die Situation ähnlich dem idealen Gas: Die gelösten Moleküle G wechselwirken weder mit ihresgleichen noch mit dem Lösungsmittel und haben nur kinetische Energie. Für das chemische Potential μ_G der gelösten Moleküle ergibt sich daher

$$\mu_G = k_B T \ln \left(\frac{N_G}{V} \right) + a_G(T) = k_B T \ln C_G + a_G(T) \quad (9.1.13)$$

wobei N_G die Anzahl gelöster Teilchen und C_G ihre Konzentration ist. Ist die verdünnte Lösung nicht ganz ideal und es gibt Wechselwirkungen zwischen den gelösten Molekülen oder mit dem Lösungsmittel, wird die Funktion $a_G = a_G(T, C_G)$ konzentrationsabhängig.

Für ideale Gase und ideale Lösungen können die chemischen Potentiale (9.1.12) und (9.1.13) in die Gleichgewichtsbedingung (9.1.11) eingesetzt werden:

$$0 = \sum_i \nu_i \mu_i = k_B T \sum_i \nu_i \ln C_i + \sum_i \nu_i a_i(T)$$

was nach Exponenzieren auf beiden Seiten auf das **Massenwirkungsgesetz**

$$\prod_i C_i^{-\nu_i} = \frac{\prod_i \text{Produkt } C_i^{|\nu_i|}}{\prod_i \text{Edukt } C_i^{|\nu_i|}} = K_{eq}(T) \equiv \exp\left(\frac{1}{k_B T} \sum_i \nu_i a_i(T)\right) \quad (9.1.14)$$

mit der **Gleichgewichtskonstanten** $K_{eq}(T)$ führt, die eine chemische Reaktion charakterisiert (links stehen die Produktkonzentrationen $C_i^{|\nu_i|}$ im Zähler und die Eduktkonzentrationen $C_i^{-|\nu_i|}$ im Nenner).

Im Nichtgleichgewicht gilt dann

$$\Delta G_r = \sum_i \nu_i \mu_i = -k_B T \ln\left(\prod_i C_i^{-\nu_i}\right) + k_B T \ln K_{eq}(T)$$

und damit

$$\Delta G_r \geq 0 \iff \prod_i C_i^{-\nu_i} \leq K_{eq}(T) \iff \text{Reaktion läuft } \begin{cases} \text{vorwärts} \\ \text{rückwärts} \end{cases}$$

Sind Gleichgewichtskonstante einer chemischen Reaktion und die Konzentrationen von Edukten und Produkten bekannt, kann also die Reaktionsrichtung bestimmt werden: Bei großer Produktkonzentration ($\prod_i C_i^{-\nu_i} > K_{eq}(T)$) läuft die Reaktion rückwärts.

9.2 Mischungen

Wir leiten für ideale Mischungen idealer Gase die Mischungsentropie und das chemische Potential der Komponenten als Funktion der Konzentrationen her.

Wir betrachten eine Mischung aus klassischen Teilchen A und B, und zwar zunächst eine **ideale Mischung von idealen Gasen**:

- Ideales Gas heißt: Keine Wechselwirkungen AA oder BB.
- Ideale Mischung (Lösung) heißt: Keine Wechselwirkungen AB.

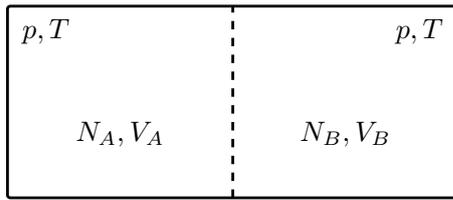
Alle Effekte sind dann rein *entropisch*, da es keine Wechselwirkungen gibt.

9.2.1 Mischungsentropie

Für ein ideales Gas gilt

$$Z = \frac{V^N}{N!} \lambda_\beta^{-3N}$$

$$\frac{F}{k_B T} = -\ln Z \stackrel{\text{Stirling}}{\approx} N \ln\left(\frac{N}{V}\right) + N \ln\left(\frac{\lambda_\beta^3}{e}\right)$$



Bevor die idealen Gase gemischt werden, haben wir zwei getrennte Systeme, ein System mit Teilchen A und ein System mit Teilchen B. Beide Systeme sollen im Gleichgewicht sein, also müssen sie gleiche Temperatur T und gleichen Druck p haben. In einem System haben wir N_A Teilchen A in Volumen V_A , also $C_A = N_A/V_A = p/k_B T$ und N_B Teilchen B in Volumen V_B , also $C_B = N_B/V_B = p/k_B T$. Daher folgt aus der Gleichheit von T und p auch $C_A = C_B \equiv C$.

Nach der Mischung haben wir N_A Teilchen A und N_B Teilchen B im Gesamtvolumen $V_A + V_B = V$. Wir berechnen die Änderung in der freien Energie auf Grund der Mischung durch

$$\begin{aligned} \beta F_{\text{vorher}} &= N_A \ln \left(\frac{N_A}{V_A} \right) + N_B \ln \left(\frac{N_B}{V_B} \right) + N_A \ln \left(\frac{\lambda_{\beta,A}^3}{e} \right) + N_B \ln \left(\frac{\lambda_{\beta,B}^3}{e} \right) \\ \beta F_{\text{nachher}} &= N_A \ln \left(\frac{N_A}{V} \right) + N_B \ln \left(\frac{N_B}{V} \right) + N_A \ln \left(\frac{\lambda_{\beta,A}^3}{e} \right) + N_B \ln \left(\frac{\lambda_{\beta,B}^3}{e} \right) \end{aligned} \quad (9.2.1)$$

Die **freie Mischungsentropie** ist dann

$$\beta F_{\text{mix}} = \beta F_{\text{nachher}} - \beta F_{\text{vorher}} = N_A \ln \left(\frac{V_A}{V} \right) + N_B \ln \left(\frac{V_B}{V} \right)$$

Es gilt

$$\frac{V_A}{V} = \frac{V_A}{V_A + V_B} = \frac{CN_A}{C(N_A + N_B)} = \frac{N_A}{N}$$

und damit

$$\frac{F_{\text{mix}}}{Nk_B T} = \frac{N_A}{N} \ln \left(\frac{N_A}{N} \right) + \frac{N_B}{N} \ln \left(\frac{N_B}{N} \right)$$

Wir führen nun die **Anteile** (an der Teilchenzahl)

$$x_{A,B} \equiv \frac{N_{A,B}}{N} \quad \text{mit} \quad x_B = 1 - x_A$$

ein und erhalten

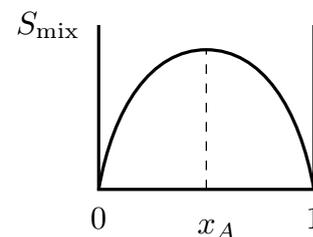
$$\frac{F_{\text{mix}}}{Nk_B T} = x_A \ln(x_A) + x_B \ln(x_B) \quad (9.2.2)$$

Die freie Mischungsentropie ist tatsächlich rein **entropisch** wegen $F_{\text{mix}} \propto T$, woraus $S_{\text{mix}} = -\partial F_{\text{mix}}/\partial T = -F_{\text{mix}}/T$ folgt und daher

$$F_{\text{mix}} = -TS_{\text{mix}} \quad \text{und} \quad E_{\text{mix}} = 0$$

Daher gibt (9.2.2) auch unmittelbar die **Mischungsentropie** an

$$\frac{S_{\text{mix}}}{Nk_B} = -x_A \ln x_A - x_B \ln x_B \quad (9.2.3)$$



Das gleiche Ergebnis kann man sich auch elementarer nach Boltzmann klarmachen (siehe auch Aufgabe 1), indem wir die Zahl der Möglichkeiten W betrachten N_A Moleküle aus $N = N_A + N_B$ Molekülen auszuwählen:

$$W = \frac{N!}{N_A! N_B!}$$

Mit der Boltzmannschen Entropiedefinition $S = k_B \ln W$ gilt dann

$$\begin{aligned} \frac{S_{\text{mix}}}{Nk_B} &= \frac{1}{N} \ln \left(\frac{N!}{N_A! N_B!} \right) \\ &\stackrel{\text{Stirling}}{=} \frac{1}{N} \left(N \ln \frac{N}{e} - N_A \ln \frac{N_A}{e} - N_B \ln \frac{N_B}{e} \right) = \frac{1}{N} \left(-N_A \ln \frac{N_A}{N} - N_B \ln \frac{N_B}{N} \right) \\ &= -x_A \ln x_A - x_B \ln x_B \end{aligned}$$

wie in (9.2.3).

9.2.2 Chemisches Potential in Mischungen

Aus der freien Energie nach Mischung $F = F_{\text{nachher}}$ aus Gl. (9.2.1) können wir auch das chemische Potential der beiden Komponenten in der Mischung berechnen. Wir berechnen $\mu_A = \mu_A(T, p, x_A)$, indem wir zuerst aus der freien Energie F die freie Enthalpie G und daraus dann das chemische Potential berechnen:

$$\begin{aligned} p &= -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{N_A + N_B}{V} k_B T \\ G &= F + pV = G(T, p, N_A, N_B) \\ \beta G &= N_A \ln \left(\frac{N_A}{N} \frac{p}{k_B T} \right) + N_B \ln \left(\frac{N_B}{N} \frac{p}{k_B T} \right) + N_A \ln \left(\frac{\lambda_{\beta, A}^3}{e} \right) + N_B \ln \left(\frac{\lambda_{\beta, B}^3}{e} \right) + N \\ \beta \mu_A &= \left. \frac{\partial(\beta G)}{\partial N_A} \right|_{T, p, N_B} \\ &\stackrel{N=N_A+N_B}{=} \ln \left(\frac{N_A}{N} \frac{p}{k_B T} \right) + 1 - \frac{N_A}{N} - \frac{N_B}{N} + 1 + \ln \left(\frac{\lambda_{\beta, A}^3}{e} \right) \\ &= \ln \left(\frac{N_A}{N} \right) + \underbrace{1 + \ln \left(\frac{\lambda_{\beta, A}^3}{e} \frac{p}{k_B T} \right)}_{= \beta \mu_{A,0}} \end{aligned} \quad (9.2.4)$$

wobei $\mu_{A,0}$ das chemische Potential ist, wenn $N_A = N$, also Komponente A in Reinform vorliegt.

Wir erhalten also

$$\boxed{\mu_A(T, p, x_A) = \mu_{A,0}(T, p) + k_B T \ln x_A} \quad (9.2.5)$$

Wir stellen fest, dass $x_A < 1$ zu $\mu_A < \mu_{A,0}$ führt und das chemische Potential dort kleiner ist, wo sich weniger A befindet. Wir erinnern uns, dass Teilchen immer von größerem zu kleinerem chemischen Potential fließen. Daher bedeutet unser Ergebnis (9.2.5), dass Teilchen A sich immer aus einem Gebiet hoher Konzentration in Gebiete niedrigerer Konzentration bewegen, wie wir dies z.B. auch von Diffusionsvorgängen her kennen.

Aus der Vertauschbarkeit von A und B folgt sofort, dass für Komponente B gilt:

$$\mu_B(T, p, x_B) = \mu_{B,0}(T, p) + k_B T \ln x_B = \mu_{B,0}(T, p) + k_B T \ln(1 - x_A).$$

Unsere Herleitung basierte auf der Annahme einer idealen Mischung (Lösung) idealer Gase. Daher gilt unser Ergebnis (9.2.5) nur für diese Situation. Gleichung (9.2.5) gilt immer noch, wenn das reine System, das nur aus A oder B besteht, kein ideales Gas mehr ist auf Grund zusätzlicher Wechselwirkungen, z.B. wenn A oder B ein flüssiges Lösungsmittel ist. Dann werden lediglich die chemischen Potentiale $\mu_{A,0}(T, p)$ bzw. $\mu_{B,0}(T, p)$ eine andere kompliziertere funktionale Form als in (9.2.4) haben auf Grund zusätzlicher Wechselwirkungen AA oder BB.

Wenn außerdem die Mischung nicht mehr ideal ist, weil Wechselwirkungen AB nicht vernachlässigt werden können, tritt i. Allg. ein zusätzlicher **Aktivitätskoeffizient** $\gamma_A = \gamma_A(x_A)$ im zweiten Term in der Formel (9.2.5) auf: Allgemeiner gilt

$$\mu_A(T, p, x_A) = \mu_{A,0}(T, p) + k_B T \ln(\gamma_A(x_A)x_A) \quad (9.2.6)$$

Für ideale Mischungen gilt $\gamma_A = 1$.

9.3 Kolligative Eigenschaften

Aus dem chemischen Potential der Komponenten einer Mischung als Funktion der Konzentrationen ergeben sich kolligative Eigenschaften wie die Dampfdruckerniedrigung (Raoult'sches Gesetz), Siedepunktserhöhung, Gefrierpunktsenkung und der osmotische Druck.

Im Folgenden wollen wir das Ergebnis (9.2.5) für ideale Mischungen benutzen, um zu untersuchen wie sich Phasengleichgewichte eines Lösungsmittels L (z.B. Wasser) verändern, wenn ein Stoff G (z.B. ein Salz) gelöst wird.

Wir werden eine Reihe **kolligativer Eigenschaften** (von lat. colligere "sammeln") diskutieren, die hauptsächlich von den Teilchenzahlen der gemischten oder gelösten Teilchen abhängen, nicht von Wechselwirkungsenergien. Sie treten bereits bei idealer Mischung auf, also selbst wenn keine Wechselwirkungen zwischen L und G vorhanden sind, und hängen dann nur von der Menge oder dem Anteil x_G der gelösten Substanz ab. Die kolligativen Eigenschaften sind daher ein wichtiges Beispiel für Effekte, bei denen die Entropie eine zentrale Rolle spielt.

Wir betrachten im Folgenden einen in kleiner Konzentration gelösten Stoff A=G mit $x_G \ll 1$ in einem Lösungsmittel B=L mit $x_L = 1 - x_G \approx 1$. Also gilt nach (9.2.5) bei idealer Mischung

$$\begin{aligned} \mu_G &= \mu_{G,0} + k_B T \ln x_G \\ \mu_L &= \mu_{L,0} + k_B T \ln(1 - x_G) \end{aligned}$$

also

$$\mu_L \approx \mu_{L,0} - k_B T x_G \quad (9.3.1)$$

Wir betrachten nun den Effekt des zweiten Terms auf Phasengleichgewichte des Lösungsmittels L. Wir betrachten dazu ganz allgemein zuerst zwei Phasen 1 und 2 des *reinen* Lösungsmittels L ($x_G = 0$) in vollständigem Gleichgewicht, also gilt nach Kapitel 5.2 $T_1 = T_2$ und $p_1 = p_2$ und

$$\mu_{L,0,1}(T, p) = \mu_{L,0,2}(T, p) \quad (9.3.2)$$

Diese Gleichung bestimmt nach Clausius-Clapeyron (siehe Kapitel 7.3) die Koexistenzkurve $p(T)$ der Phasen 1 und 2.

Nun werde zusätzlich in den beiden Phasen 1 und 2 der Stoff G in Konzentrationen $x_G = x_1$ bzw. $x_G = x_2$ gelöst. Dadurch ändern sich auf beiden Seiten des Gleichgewichts (9.3.2) die chemischen Potentiale, und das Gleichgewicht verschiebt sich zu einer neuen Temperatur $T + \delta T$ und einem neuen Druck $p + \delta p$, bei denen wieder Gleichheit der geänderten chemischen Potentiale (9.3.1) gelten muss:

$$\mu_{L,1}(T + \delta T, p + \delta p, x_1) = \mu_{L,2}(T + \delta T, p + \delta p, x_2) \quad (9.3.3)$$

Mit (9.3.1) folgt dann

$$\mu_{L,0,1}(T + \delta T, p + \delta p) - k_B T x_1 = \mu_{L,0,2}(T + \delta T, p + \delta p) - k_B T x_2$$

Wenn x_1 und x_2 klein sind sollten auch die Änderungen δT und δp klein sein und wir können $\mu_{L,0,i}$ entwickeln mit

$$\frac{\partial \mu_{L,0}}{\partial T} = -\frac{S}{N} = s$$

$$\frac{\partial \mu_{L,0}}{\partial p} = \frac{V}{N} = v$$

wo wir die Gibbs-Duhem Gleichung $\mu = G/N$ genutzt haben. Es folgt dann

$$\mu_{L,0,1}(T, p) - s_1 \delta T + v_1 \delta p - k_B T x_1 = \mu_{L,0,2}(T, p) - s_2 \delta T + v_2 \delta p - k_B T x_2$$

und wegen (9.3.2) schließlich

$$\delta T \Delta s - \delta p \Delta v + k_B T \Delta x = 0 \quad (9.3.4)$$

wobei $\Delta s \equiv s_2 - s_1$, $\Delta v = v_2 - v_1$ und $\Delta x = x_2 - x_1$. Mit Hilfe dieses Ergebnis können wir im Folgenden die kolligativen Eigenschaften Dampfdruckerniedrigung, Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung verstehen.

Beim osmotischen Druck ist die Situation etwas anders. Dort sind zwei Lösungsmittelphasen unterschiedlicher Konzentration $x_1 \neq x_2$ durch eine semipermeable Membran getrennt, die nur für den gelösten Stoff G undurchlässig sind. Das chemische Potential des Lösungsmittels ist nach wie vor gleich auf beiden Seiten der Membran. Die Membran soll nicht deformierbar sein, so dass auch kein freier Volumenaustausch mehr stattfinden kann, und es entsteht eine osmotische Druckdifferenz $p_1 \neq p_2$.

9.3.1 Dampfdruckerniedrigung

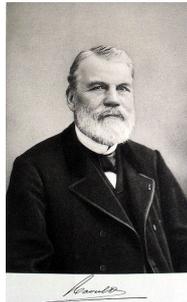


Abbildung 9.2: Francois Marie Raoult (1830-1901), französischer Chemiker und Physiker (Quelle: Wikipedia).

Bei der Dampfdruckerniedrigung betrachten wir das Phasengleichgewicht bei gleicher Temperatur, also $\delta T = 0$ in (9.3.4). Ein nicht-volatiler Stoff G ist in einem volatilen Lösungsmittel L gelöst, z.B. Salz in Wasser. Dann ist

$$\text{Phase 1} = \text{Salzwasser} \quad x_1 = x_G \ll 1$$

$$\text{Phase 2} = \text{reiner Wasserdampf} \quad x_2 = 0$$

also $\Delta x = -x_G$. Außerdem ist $v_2 \gg v_1$, da Phase 2 ein (ideales) Gas ist, und damit $\Delta v \approx v_2 = k_B T/p$.

Damit erhalten wir insgesamt aus (9.3.4)

$$\delta p \Delta v = -k_B T x_G$$

oder die **Dampfdruckerniedrigung**

$$\delta p = -\frac{k_B T}{\Delta v} x_G = -p x_G \tag{9.3.5}$$

Dies ist das **Raoult'sche Gesetz**: Der Dampfdruck wird linear in x_G kleiner.

Zunächst ist dieses Ergebnis erstaunlich, da *keine* Wechselwirkungen zwischen G und L angenommen wurden, trotzdem "halten" die G-Teilchen die L-Teilchen in der flüssigen Phase fest (nicht anderes bedeutete ein kleinerer Dampfdruck). Der Effekt ist **rein entropisch**: G ist nicht-volatil und bleibt in der flüssigen Phase ($x_2 = 0$); daher können die L-Teilchen nur in der flüssigen Phase Mischungsentropie gewinnen und werden so entropisch in der flüssigen Phase gehalten.

9.3.2 Siedepunktserhöhung, Gefrierpunktserniedrigung

Bei der Siedepunktserhöhung oder Gefrierpunktserniedrigung betrachten wir das Phasengleichgewicht bei gleichem Druck, also $\delta p = 0$ in (9.3.4). Wieder ist ein nicht-volatiler Stoff G in einem volatilen Lösungsmittel L gelöst, z.B. Salz in Wasser, und

Phase 1 = Salzwasser $x_1 = x_G \ll 1$
 Phase 2 = reiner Wasserdampf $x_2 = 0$

also $\Delta x = -x_G$. Außerdem ist $v_2 \gg v_1$, da Phase 2 ein (ideales) Gas ist, und damit $\Delta v \approx v_2 = k_B T/p$.

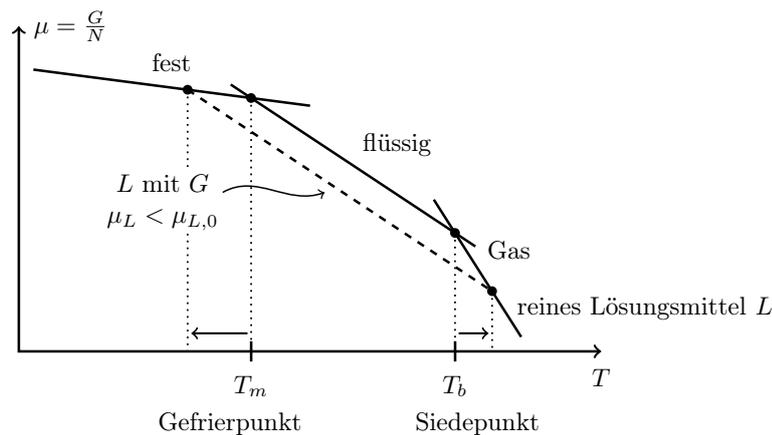


Abbildung 9.3: Durchgezogene Linie: Typischer Verlauf des chemischen Potentials des reinen volatilen Lösungsmittels L (z.B. Wasser) über alle 3 Phasen fest, flüssig, gasförmig. (Die Phasenübergänge sind typischerweise diskontinuierlich, daher die Knicke in $\mu = G/N$, siehe Kapitel 7.2.) Das chemische Potential $\mu = G/N$ fällt typischerweise mit der Temperatur. Der nicht-volatile gelöste Stoff G (z.B. Salz) bewirkt eine Absenkung des chemischen Potentials in der flüssigen Phase (gestrichelte Linie). Dies führt zur Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung. (Bild: Marco Doemeland)

Die folgende Rechnung ist anschaulich in Abb. 9.3 verdeutlicht. Mit der **Siedetemperatur** T_b (von "boil") gilt dann nach (9.3.4)

$$\delta T \Delta s = k_B T_b x_G$$

Die Entropiedifferenz Δs zwischen Dampf und Flüssigkeit stammt hauptsächlich von der **latenten Verdampfungswärme** pro Teilchen $\Delta q_l = \Delta Q_l/N$, also $\Delta s = \Delta q_l/k_B T_b > 0$. Damit gilt für die **Siedepunktserhöhung**

$$\delta T = \frac{k_B T_b^2}{\Delta q_l} x_G > 0 \quad (9.3.6)$$

Ebenso können wir die Gefrierpunktserniedrigung behandeln durch einen Stoff G, der schlecht löslich in der festen Phase des Lösungsmittels ist, z.B. Salz. Dann ist

$$\text{Phase 2 = Salzwasser} \quad x_2 = x_G \ll 1$$

$$\text{Phase 1 = reines Eis} \quad x_1 = 0$$

und $\Delta s = \Delta q_l/k_B T_m > 0$ kann nun durch die **latente Schmelzwärme** pro Teilchen $\Delta q_l > 0$ und die **Schmelztemperatur** T_m (von “melt”) ausgedrückt werden. Die analoge Rechnung (die Rollen von 1 und 2 sind vertauscht) liefert nun eine **Gefrierpunktserniedrigung**

$$\delta T = -\frac{k_B T_m^2}{\Delta q_l} x_G < 0 \quad (9.3.7)$$

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass sich durch die Lösung eines Stoffes der Stabilitätsbereich der flüssigen Phase in beide Richtungen vergrößert (siehe auch Abb. 9.3), sofern der gelöste Stoff nicht-volatil (schlecht löslich in Gasphase) und auch schlecht löslich in der festen Phasen ist. Dies liegt an der zusätzlichen Mischungsentropie, die nur in der flüssigen Lösung auftritt.

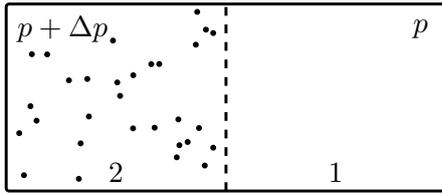
9.3.3 Osmotischer Druck



Abbildung 9.4: Henricus van 't Hoff (1852-1911), niederländischer Chemiker und erster Chemie-Nobelpreisträger 1901 “als Anerkennung des außerordentlichen Verdienstes, den er sich durch die Entdeckung der Gesetze der chemischen Dynamik und des osmotischen Druckes in Lösungen erworben hat”. (Quelle: Wikipedia).

Beim Phänomen des osmotischen Druckes koexistieren die gleichen Phasen, typischerweise Flüssigkeiten L, aber mit verschiedenen Konzentrationen x_G eines (nicht-volatilen) gelösten Stoffes G, also z.B. unterschiedliche Salzkonzentrationen in wässriger Lösung.

Wir betrachten folgende Situation:



- Lösung 2 enthält G mit Konzentration $x_2 = x_G$. Lösung 1 enthält weniger G. Der Einfachheit halber betrachten wir den Fall $x_1 = 0$.
- Die Lösungen sind durch eine **semipermeable Membran** getrennt, d.h. nur L-Teilchen können passieren, **keine** G-Teilchen.
- Die Membran soll nicht deformierbar sein.

Wir haben dann Energieaustausch (durch Austausch von L-Teilchen, die kinetische Energie tragen), und daher die gleiche Temperatur $T_1 = T_2$ auf beiden Seiten. Da wir Austausch von L-Teilchen haben, müssen auch die chemischen Potentiale $\mu_{L,1} = \mu_{L,2}$ des Lösungsmittels auf beiden Seiten gleich sein. Die chemischen Potentiale des gelösten Stoffes unterscheiden sich jedoch, $\mu_{G,1} \neq \mu_{G,2}$. Die Membran soll nicht deformierbar sein, so dass auch kein freier Volumenaustausch mehr stattfinden kann. Dann kann sich als Folge der unterschiedlichen Konzentrationen von G ein osmotischer Druckunterschied $p_2 \neq p_1$ aufbauen. Wenn p der Druck im Phasengleichgewicht vor G-Austausch ist, gilt $p_1 = p$ und $p_2 = p + \Delta p$.

Die Gleichgewichtsbedingung für das chemische Potential μ_L lautet nun (vergleiche (9.3.3))

$$\mu_{L,1}(T, p) = \mu_{L,0}(T, p) = \mu_{L,2}(T, p + \Delta p, x_2) \tag{9.3.8}$$

Mit $\partial\mu/\partial p = v$ und Beziehung (9.3.1) folgt:

$$\mu_{L,0}(T, p) = \mu_{L,0}(T, p) + v_2\Delta p - k_B T x_2$$

Daraus erhalten wir die **osmotische Druckdifferenz** das **Van-'t-Hoff'sche Gesetz**

$$\Delta p = k_B T \frac{\Delta x_2}{v_2} = k_B T \frac{\Delta N_{G,2}}{V_2} \tag{9.3.9}$$

mit $x_2 = N_{G,2}/N_2$ und $v_2 = V_2/N_2$. Das Ergebnis ist analog zum Druck eines idealen Gases von $N_{G,2}$ Teilchen im Volumen V_2 .

Für ideale Lösungen ist auch der osmotische Druck ein **rein entropisches** Phänomen. Die L-Teilchen drängen in Phase 2 wegen der zusätzlichen Mischungsentropie, die sie dort gewinnen können, und $\Delta p = p_2 - p_1$ ist der nötige Gegendruck im Gleichgewicht.

9.4 Literaturverzeichnis Kapitel 9

[1] K. Dill und S. Bromberg. *Molecular Driving Forces: Statistical Thermodynamics in Chemistry and Biology*. Garland Science, 2003.

[2] F. Schwabl. *Statistische Mechanik*. Springer-Lehrbuch. Springer, 2006.

9.5 Übungen Kapitel 9

1. Mischungsentropie

N_W weiße und N_S schwarze Bälle werden auf N Gitterplätze verteilt (z.B. zwei Sorten von Atomen in einem Kristallgitter). Das Gitter ist komplett gefüllt mit Bällen: $N_W + N_S = N$. Ein Makrozustand ist lediglich durch die Zahlen N_W und N_S spezifiziert. Ein Mikrozustand ist durch genaue Kenntnis, auf welchem Gitterplatz welche Ballsorte sitzt gekennzeichnet.

a) Berechnen Sie die Zahl der Mikrozustände $W(N_W, N)$ zu einem Makrozustand.

Kontrollergebnis: $W(N_W, N) = N! / N_W!(N - N_W)!$

b) Benutzen Sie die Stirlingformel $\ln M! = M \ln M - M$ (für große M) um die Mischungsentropie $S = k_B \ln W(N_W, N)$ als Funktion von $\phi = N_W/N$ zu berechnen.

Kontrollergebnis: $S(\phi, N) = -k_B N (\phi \ln \phi + (1 - \phi) \ln(1 - \phi))$

c) Welcher Makrozustand maximiert die Mischungsentropie für festes N ? Welcher Makrozustand minimiert sie? Skizzieren Sie $S(\phi, N)$.

2. Phasenseparation

Nun sollen Bälle/Atome gleicher Sorte eine kurzreichweitige Anziehung spüren, d.h. wenn Bälle gleicher Sorte auf benachbarten Gitterplätzen sitzen, ergibt sich ein Energiegewinn $-J$. Wir nehmen an, dass jeder Gitterplatz z Nachbarn hat.

a) Was ist die durchschnittliche Anzahl weißer oder schwarzer Nachbarn z_W bzw. z_S für einen beliebigen Ball? Motivieren Sie mit ihrem Ergebnis die Abschätzung

$$E(\phi, N) = -\frac{1}{2} z J N (\phi^2 + (1 - \phi)^2) \quad (9.5.1)$$

der Wechselwirkungsenergie. Dies ist eine "mean-field" Abschätzung, die auch als Bragg-Williams-Theorie bei binären Legierungen bekannt ist. Skizzieren Sie $E(\phi, N)$.

b) Die freie Energie ist $F(\phi, T, N) = E(\phi, N) - TS(\phi, N)$. Wir benutzen die Abschätzung (9.5.1) für E und das Ergebnis aus Aufgabe 1 für S .

Was ist das Minimum der freien Energie als Funktion von ϕ für Temperaturen $k_B T = 2zJ$, $k_B T = zJ$ und $k_B T = zJ/2$? Skizzieren Sie die freie Energie für diese Temperaturen. Was bedeuten ihre Ergebnisse physikalisch?

10 Statistische Physik von Phasenübergängen

Literatur zu diesem Teil: Kardar [1], Nattermann [2], Schwabl [3]. Lohnenswert ist auch Chaikin und Lubensky [4].

In diesem Kapitel wenden wir uns nochmal der Beschreibung von Phasenübergängen zu. Nachdem wir in Kapitel 7 thermodynamische Aspekte von Phasenübergängen behandelt haben, wollen wir nun moderne Methoden der statistischen Physik kennenlernen.

In Kapitel 7 haben wir uns hauptsächlich mit dem Kondensationsphasenübergang, d.h. dem Phasenübergang zwischen flüssiger und gasförmiger Phase, befasst, und zwar basierend auf der van-der-Waals Zustandsgleichung (7.4.2).

In diesem Kapitel werden wir hauptsächlich **Gitter-Modelle** betrachten, insbesondere das **Ising-Modell** oder das äquivalente **Gittergas**. Es stellt sich heraus, dass das van-der-Waals Gas und diese Gitter-Modelle sich am **kritischen Punkt** gleich verhalten: Sie liegen in der gleichen **Universalitätsklasse**. Um diesen Zusammenhang zu verstehen, werden wir wichtige Konzepte wie Ordnungsparameter, kritische Exponenten, Landau-Theorie und Renormierungsgruppe diskutieren.

10.1 Ordnungsparameter

Wir führen das wichtige Konzept von Symmetriebruch und Ordnungsparameter ein an Hand der Phasenübergänge Kondensation (van-der-Waals Gas), Schmelzen, Bose-Einstein Kondensation und dem Übergang zwischen Ferromagnet und Paramagnet.

Verschiedene Phasen eines Systems lassen sich an Hand von

- **Symmetrien**
- **Ordnungsparametern**

unterscheiden.

Der Hamiltonoperator oder die Hamiltonfunktion eines Systems hat gewisse Symmetrien, z.B. Translations- oder Rotationssymmetrie in den flüssigen und gasförmigen Phasen eines 1-komponentigen klassischen Systems. Oft treten Phasenübergänge als Funktion der Temperatur T auf; dann gilt normalerweise:

- | |
|---|
| <ul style="list-style-type: none">• Die Hochtemperaturphase ist ungeordnet: Sie besitzt die volle Symmetrie des Hamiltonians.• Die Tieftemperaturphase ist geordnet: Sie besitzt nicht mehr die volle Symmetrie des Hamiltonians; die Symmetrie des Hamiltonians ist <i>gebrochen</i>. |
|---|

(10.1.1)

Der **Ordnungsparameter** wird dementsprechend normalerweise so definiert, dass er folgenden Eigenschaften besitzt:

- Er “misst” den Bruch der Symmetrie
- Er ist = 0 in der Hochtemperaturphase und $\neq 0$ in der Tieftemperaturphase

Wir wollen dies an Hand einiger **Beispiele** erläutern:

1) Kondensation

Hier ist die Hochtemperaturphase das Gas und die Tieftemperaturphase die Flüssigkeit.

Gas und Flüssigkeit unterscheiden sich nur in der **Dichte**; es gibt daher keine echte gebrochene Symmetrie. Insbesondere ist die Translationssymmetrie *nicht* gebrochen: Gas und Flüssigkeit sind voll translationsinvariant wie der Hamiltonian.

Der **Ordnungsparameter** ist die **Dichtedifferenz** $\Delta\rho = \rho - \rho_{\text{gas}}$ oder die Differenz $\Delta v = v_{\text{gas}} - v$ im Volumen pro Teilchen $v = 1/\rho$. Für $T > T_c$ oberhalb des kritischen Punktes ist $\Delta\rho = 0$, d.h. Gas und Flüssigkeit sind ununterscheidbar. Für $T < T_c$ unterhalb des kritischen Punktes ist $\Delta\rho = 0$ in der Gasphase und $\Delta\rho = \rho_{\text{flüssig}} - \rho_{\text{gas}}$ in der flüssigen Phase.

Das einfachste Modell für den Kondensationsübergang ist das van-der-Waals Gas aus Kapitel 7, das durch die Zustandsgleichung $(p + A/v^2)(V - NB) = Nk_B T$, siehe (7.4.2), beschrieben wird.

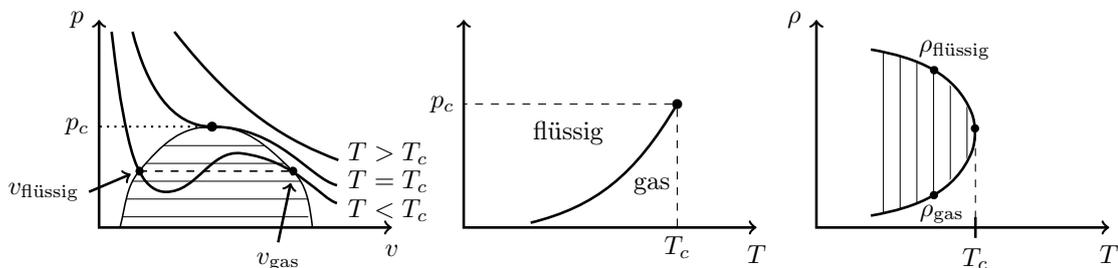


Abbildung 10.1: Links: Isothermen des van-der-Waals Gases. Mitte: Resultierendes Phasendiagramm in der p - T Ebene. Rechts: Phasendiagramm in der ρ - T Ebene mit Koexistenz von flüssiger und gasförmiger Phase für $T < T_c$. (Bild: Marco Doemeland)

2) Schmelzen

Hier ist die Hochtemperaturphase die Flüssigkeit und die Tieftemperaturphase der Festkörper.

Flüssigkeit und Festkörper unterscheiden sich in **Dichte und Translationssymmetrie**. Im Festkörper ist die volle Translationssymmetrie gebrochen und es gibt nur noch eine **diskrete Translationssymmetrie** des Atomgitters, siehe auch Abb. 7.1. So ist die Dichte $\rho_{\text{fest}}(\vec{r})$ ortsabhängig mit der Gittersymmetrie und lässt sich als Fourierzerlegung

$$\rho_{\text{fest}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} \rho_{\vec{K}} e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}}$$

über aller reziproken Gittervektoren darstellen.

Der **Ordnungsparameter** ist hier die **ortsabhängige Dichtedifferenz** $\rho_{\text{fest}}(\vec{r}) - \rho_{\text{flüssig}}$ oder besser der Satz von **Fourierkoeffizienten** $\rho_{\vec{K}}$. Für einen reziproken Gittervektor $\vec{K} \neq 0$ gilt dann $\rho_{\vec{K}} = 0$ in der flüssigen (Hochtemperatur-)Phase und $\rho_{\vec{K}} \neq 0$ in der festen (Tieftemperatur-)Phase.

3) Bose-Einstein Kondensation

Die Bose-Einstein Kondensation wurde bereits in Kapitel 8.6 behandelt. Bei der Bose-Einstein Kondensation ist die Hochtemperaturphase das "normale" Bosegas, während die Tieftemperaturphase sich durch das Vorliegen des **Kondensats**, d.h. des makroskopisch besetzten Grundzustands mit Wellenfunktion $\psi_0(\vec{r})$ auszeichnet.

Dort hatten wir auch bereits einen **Ordnungsparameter** kennengelernt, nämlich den **Kondensatanteil** $f_0 = |\psi_0|^2$. Oberhalb der kritischen Temperatur $T > T_c$ gibt es kein Kondensat, d.h. $f_0 = 0$, während unterhalb der kritischen Temperatur $T < T_c$ der Kondensatanteil $f_0 > 0$ wird, siehe Gln. (8.6.7) und (8.6.9) und Abb. 8.11.

Die Frage nach der gebrochenen Symmetrie ist hier subtiler und wurde in Kapitel 8.6 nicht diskutiert. In der Tieftemperaturphase bricht die **U(1)-Symmetrie** $\psi_0 \rightarrow \psi_0 e^{i\varphi}$ der globalen Phasendrehung, die die Hamiltonfunktion besitzt; die makroskopische besetzte Grundzustandsfunktion ψ_0 wählt eine Phase aus.

4) Magnetischer Übergang Paramagnet \leftrightarrow Ferromagnet

Das im Folgenden wichtigste Beispiel wird der Übergang zwischen Paramagnet und Ferromagnet sein, der an der **Curie-Temperatur** T_c stattfindet. Die Hochtemperaturphase ist der **Paramagnet**, wo die magnetischen Momente ungeordnet sind, die Tieftemperaturphase der **Ferromagnet**, wo die magnetischen Momente geordnet bleiben und wir eine Magnetisierung haben, auch wenn wir das magnetische Feld abschalten (Remanenz). (Dies sollte grundsätzlich aus Physik II bekannt sein.)

Entsprechend ist der **Ordnungsparameter** die (**spontane**) **Magnetisierung** $\vec{m}(\vec{r})$. In der paramagnetischen Hochtemperaturphase ist dann $\vec{m} = 0$, in der ferromagnetischen Tieftemperaturphase $\vec{m} \neq 0$, auch wenn $\vec{H} = 0$.

Wir werden feststellen, dass es ein sehr einfaches Gittermodell gibt, das sowohl die Kondensation 1) als auch den magnetischen Übergang 4) (zumindest für eine gewisse Klasse von Spins) beschreibt. Dies ist das **Ising-Modell** für Magneten oder das äquivalente **Gittergas** für Kondensation. Diese Modelle werden in Kapitel 10.3 ausführlich erläutert.

Es gibt verschiedene Modelle für Ferromagnetismus (XY-Modell, Ising-Modell, ...), die sich in den zugelassenen Richtungen der Magnetisierung \vec{m} unterscheiden. Entsprechend unterscheidet sich die jeweils gebrochene Symmetrie. Im einfachsten **Ising-Modell** gibt es (auf Grund von Kristallfeldeffekten) nur zwei Einstellrichtungen der Magnetisierung \vec{m} und $-\vec{m}$ (siehe Kapitel 10.3). In der Tieftemperaturphase ist dann die **diskrete Z_2 -Symmetrie** $\vec{m} \rightarrow -\vec{m}$ gegenüber Umkehrung aller magnetischen Momente gebrochen.

10.2 Klassifikation von Phasenübergängen

Thermodynamische Potentiale sind stetig am Phasenübergang, aber nicht-analytisch. Phasenübergänge lassen sich an Hand der Nicht-Analytizität in diskontinuierlich und kontinuierlich einteilen. An diskontinuierlichen Phasenübergängen springt der Ordnungsparameter.

Phasenübergänge lassen sich durch Singularitäten der thermodynamischen Potentiale am Phasenübergang klassifizieren. Als Funktion der *intensiven* Parameter T , p und $\{c_i\}$ gilt

- | | |
|--|----------|
| 1) Thermodynamische Potentiale sind stetig am Phasenübergang. 2) Thermodynamische Potentiale sind nicht-analytisch am Phasenübergang (im thermodynamischen Limes $N, V \rightarrow \infty$). | (10.2.1) |
|--|----------|

Punkt 1) machen wir uns aus den Koexistenzbedingungen für 2 Phasen am Phasenübergang klar. Wenn die Phasen Teilchen, Energie und Volumen austauschen können gilt Gleichheit der Temperatur T , des Drucks p und auch aller chemischen Potentiale $\mu_{i1} = \mu_{i2}$ der Komponenten $i = 1, \dots, K$ im Gleichgewicht. D.h. die chemischen Potentiale sind stetig am Phasenübergang. Daher folgt für das thermodynamische Potential

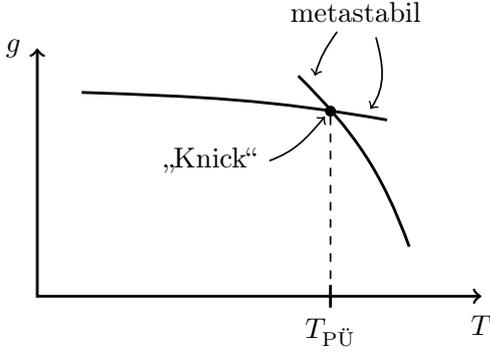
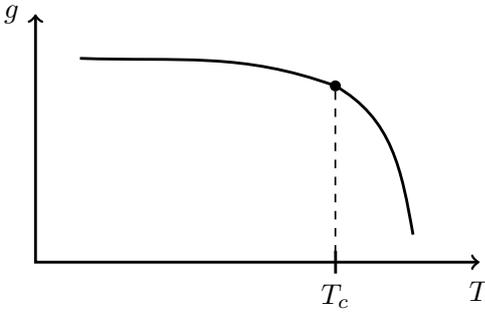
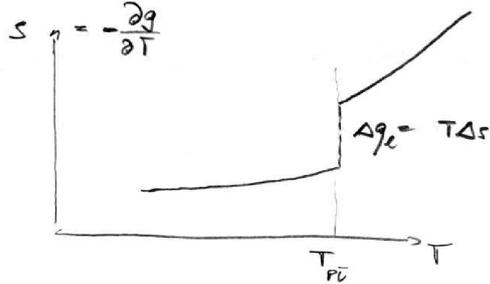
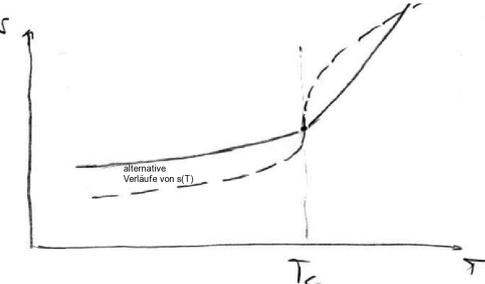
$$g = \frac{G}{N} \stackrel{\text{Gibbs-Duhem}}{=} \sum_{i=1}^K \mu_i c_i = g(T, p, \{c_i\}) \quad \text{mit } c_i \equiv \frac{N_i}{N}$$

ebenfalls Stetigkeit $g_1(T, p, \{c_i\}) = g_2(T, p, \{c_i\})$ am Phasenübergang.

Für Punkt 2) soll hier kein Beweis (z.B. über Betrachtung der **Yang-Lee Nullstellen** der Zustandsumme) gegeben werden. Wir wollen uns lediglich klarmachen, dass sich aus dem Grad der Nicht-Analytizität des thermodynamischen Potentials die folgende **Klassifikation** von Phasenübergängen ergibt:

Hat das (stetige) thermodynamische Potential als Funktion der intensiven Kontrollparameter einen "Knick", so dass die erste Ableitung nach einem intensiven Parameter unstetig ist, spricht man von einem **diskontinuierlichen Phasenübergang** oder **Phasenübergang 1. Ordnung**. Der Sprung in der ersten Ableitung nach der Temperatur ist dabei proportional zur **latenten Wärme**. Da sich **Ordnungsparameter** typischerweise auch als Ableitungen des thermodynamischen Potentials schreiben lassen, **springt** auch der Ordnungsparameter am diskontinuierlichen Phasenübergang. An einem diskontinuierlichen Phasenübergang haben wir immer **Koexistenz zweier unterscheidbarer Phasen**, die sich durch den verschiedenen Ordnungsparameter unterscheiden.

Hat das (stetige) thermodynamische Potential als Funktion der intensiven Kontrollparameter eine andere **Singularität**, die aber die erste Ableitung stetig lässt, spricht man von einem **kontinuierlichen Phasenübergang** oder **Phasenübergang höherer Ordnung**. Dann gibt es **keine latente Wärme** am Übergang. Außerdem bleibt der **Ordnungsparameter stetig** am Übergang, hat aber andere charakteristische **Singularitäten** als Funktion der intensiven Kontrollparameter. Entsprechend liegt auch nur **eine Phase** vor an einem kontinuierlichen Phasenübergang, die aber auf Grund der Singularitäten der thermodynamischen Potentiale spezielle **kritische Eigenschaften** hat, wie zum Beispiel die kritische Opaleszenz einer kritischen Flüssigkeit, siehe Kapitel 7.2, Abb. 7.5.

| <p>diskontinuierlicher Phasenübergang Phasenübergang 1. Ordnung</p> | <p>kontinuierlicher Phasenübergang Phasenübergang höherer Ordnung kritischer Punkt</p> |
|---|--|
| <p>1. Ableitungen von $g(T, p, \{c_i\})$ unstetig</p>  | <p>1. Ableitungen von $g(T, p, \{c_i\})$ stetig</p>  |
| <p>latente Wärme $x \Delta \frac{\partial g}{\partial x}$ z.B. $-\Delta q_l = -T \Delta s = T \Delta \frac{\partial g}{\partial T}$</p>  | <p>keine latente Wärme</p>  |
| <p>Ordnungsparameter springt Koexistenz zweier Phasen am Übergang</p> | <p>Ordnungsparameter stetig (aber singulär) eine (“kritische”) Phase am Übergang</p> |

Wir haben diese Klassifikation im Prinzip schon in Kapitel 7.2 kennengelernt:

Entlang einer Phasengrenzlinie liegen **diskontinuierliche Phasenübergänge** (Phasenübergänge 1. Ordnung) vor mit Sprüngen in den 1. Ableitungen thermodynamischer Potentiale, die auch zu einer latenten Wärme führen. Entlang der Phasengrenzlinie gilt die Clausius-Clapeyron Gleichung (7.3.2) für die Steigung der Phasengrenzlinie und die entsprechenden Sprünge in den 1. Ableitungen.

Eine Phasengrenzlinie kann in einem **kritischen Punkt** enden, wo ein **kontinuierlicher Phasenübergang** vorliegt. Dort verschwinden die Sprünge in den 1. Ableitungen thermodynamischer Potentiale und die latente Wärme. Es bleiben aber charakteristische Singularitäten in den thermodynamischen Potentialen. Dies führt auch zu Singularitäten im Verhalten des Ordnungsparameters, obwohl er stetig bleibt am kontinuierlichen Phasenübergang. Die kritischen Punkte spielen eine besondere Rolle in der statistischen Physik der Phasenübergänge.

10.3 Ising-Modell, Gittergas

Wir führen das (ferromagnetische) Ising-Modell ein und diskutieren seinen Ordnungsparameter (Magnetisierung) und stellen das Phasendiagramm vor. Wir zeigen die Äquivalenz zum Gittergas-Modell für Kondensation, und zu binären Legierungen.

10.3.1 Ising-Modell für Ferromagnet

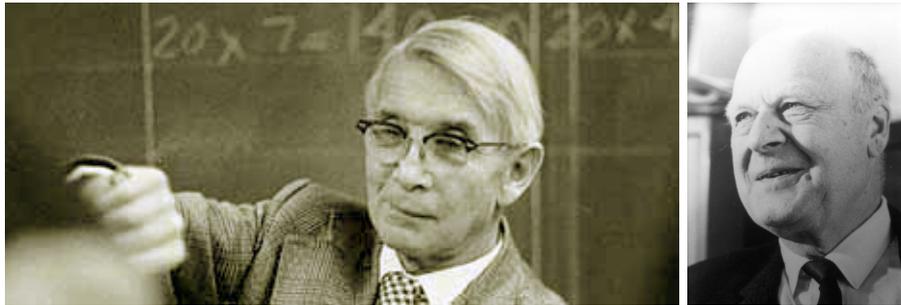


Abbildung 10.2: Links: Ernst Ising (1900-1998), deutscher Physiker. Das (1-dimensionale) Ising-Modell war Thema seiner Doktorarbeit [5]. Rechts: Lars Onsager (1903-1976), norwegischer Physiker. Nobelpreis für Chemie 1968 für “die Entdeckung der nach ihm benannten wechselseitigen Beziehungen, welche grundlegend für die Thermodynamik der irreversiblen Prozesse sind” (Onsagersche Reziprozitätsrelationen im Nichtgleichgewicht). Auf ihn geht die analytische Transfermatrixlösung des zwei-dimensionalen Ising-Modells zurück (1944).

Magnetische Materialien können sich unterhalb der kritischen oder **Curie-Temperatur** von einem Paramagneten (unmagnetisch ohne äußeres Magnetfeld) in einen Ferromagneten (mit spontaner Magnetisierung auch ohne äußeres Magnetfeld) übergehen (siehe Physik II). Wir beginnen mit dem Ising-Modell (Ernst Ising 1925 [5]), das das einfachste theoretische Modell zur Beschreibung eines solchen Übergangs zwischen Paramagnet und Ferromagnet darstellt:

- Das Ising-Modell ist ein diskretes Modell, das auf einem **Gitter** definiert ist, z.B. einem D -dimensionalen kubischen Gitter.
- Es gibt N Gitterplätze.
- Auf jedem Gitterplatz ist ein **Spin** (genauer: die z -Komponente eines Spin $1/2$ Operators) lokalisiert, der 2 diskrete Zustände $s_i \in \{-1, 1\}$ (oder $\{\uparrow, \downarrow\}$) annehmen kann (s_i beschreibt die Eigenwerte $\frac{\hbar}{2}s_i$ eines Spin-Operators $\hat{S}_{i,z}$ am Gitterplatz $i = 1, \dots, N$).
- Die Spins sind magnetisch gekoppelt über eine Austausch-Wechselwirkung mit einer **magnetischen Kopplung** J_{ij} . Austausch-Wechselwirkungen werden im Rahmen der Quantenmechanik zum erstenmal bei der Diskussion der chemischen Bindung eingeführt. Dort stellt man im einfachsten Fall eines Wasserstoffmoleküls H_2 mit 2 Elektronen (1 und 2) und zwei einfach geladenen Wasserstoff-Kernen A und B fest, dass das *symmetrische* Produkt der Ortsanteile zweier s-Orbital Wellenfunktionen $\psi_A(1)\psi_B(2) + \psi_A(2)\psi_B(1)$ zu einem *gebundenen Zustand* führt, wo es einen Gleichgewichtsabstand der Kerne A und B gibt. Dieser symmetrische gebundene Zustand hat eine geringere Energie $E_s < E_a$ als das *antisymmetrische* Produkt $\psi_A(1)\psi_B(2) - \psi_A(2)\psi_B(1)$, das auch zu keinem Gleichgewichtsabstand führt. Dies liegt an der Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen mit den Kernen: Ein symmetrischer Zustand

erhöht die Elektronendichte zwischen den positiv geladenen Kernen, was zu einer insgesamt günstigeren Coulomb-Wechselwirkungsenergie führt. Da Elektronen Fermionen sind, muss die Gesamtwellenfunktion *antisymmetrisch* sein. Zu einem symmetrischen Ortsanteil gehört also ein antisymmetrischer Spinanteil mit Gesamtspin $S = 0$ (Singlett), zum antisymmetrischen Ortsanteil ein symmetrischer Spinanteil mit Gesamtspin $S = 1$ (Triplet). Für den Gesamtspinoperator $\hat{S} = \hat{S}_1 + \hat{S}_2$ der beiden Spin-1/2 Elektronen gilt (wegen $\hat{S}_i^2/\hbar^2 = \frac{1}{2}(1 + \frac{1}{2}) = \frac{3}{4}$)

$$\hat{S}^2 = (\hat{S}_1 + \hat{S}_2)^2 = \frac{3}{2}\hbar^2 + 2\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2.$$

Daher lassen sich die beiden Energien E_s für $S = 0$ ($\hat{S}^2/\hbar^2 = S(S+1) = 0$, $\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2/\hbar^2 = -3/4$) und E_a für $S = 1$ ($\hat{S}^2/\hbar^2 = S(S+1) = 2$, $\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2/\hbar^2 = 1/4$) auch als Eigenwerte eines Hamiltonians

$$\hat{H} = \frac{1}{4}(E_s + 3E_a) - (E_s - E_a)\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2/\hbar^2 = \text{const} - \frac{1}{2}J_{12}\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$$

mit einer (hier antiferromagnetischen) Austauschwechselwirkung $J_{12} = (E_s - E_a)$ auffassen. Dies ist der sogenannte **Heisenberg-Hamiltonian**; der konstante Beitrag kann im weiteren vernachlässigt werden.

Eine anisotrope Kristallstruktur kann dazu führen, dass die magnetischen Momente nur in eine Richtung zeigen können, die wir in z -Richtung legen wollen. Dann reduziert sich der obige Hamiltonian für zwei Spins auf den **Ising-Hamiltonian**

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}J_{12}\hat{S}_{z,1}\hat{S}_{z,2}$$

Da hier nur noch die z -Komponenten von Spins auftreten, vertauschen \hat{H} , $\hat{S}_{z,1}$ und $\hat{S}_{z,2}$ paarweise (für den Heisenberg-Hamiltonian ist das nicht der Fall) und die Eigenzustände von \hat{H} können als Produkt $|s_1\rangle_1|s_2\rangle_2$ der Eigenzustände der $\hat{S}_{z,i}$ -Operatoren geschrieben werden mit den jeweils 2 Einstellmöglichkeiten für einen Spin 1/2, die wir als $s_i = -1, 1$ schreiben werden (und nicht wie in der Quantenmechanik mit Quantenzahlen $s_i = -1/2, 1/2$). Die $\hat{S}_{z,i}$ -Eigenwerte sind dann $\frac{\hbar}{2}s_i$, wobei wir die Faktoren $\frac{\hbar}{2}$ in die J_{12} absorbieren werden im Folgenden.

- Die Spins befinden sich in einem **homogenen Magnetfeld** $\mathbf{H}||\vec{e}_z$, und wir berücksichtigen die Zeeman-Energie $-Hs_i$ der Spins (wir setzen das magnetische Moment auf 1, $\mu_B \equiv 1$, oder absorbieren es in H , $\mu_B H \rightarrow H$).

Diese Eigenschaften führen auf den Hamiltonoperator

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} J_{ij} s_i s_j - H \sum_{i=1}^N s_i \quad (10.3.1)$$

der das **Ising-Modell** definiert. Dieser Hamilton-”Operator” ist bereits in den diskreten Eigenwerten s_i der lokalisierten Spin-Operatoren formuliert. Insofern tauchen keine Operatoren mehr auf und das System wird wie ein klassisches System diskreter Variablen mit 2 Einstellmöglichkeiten $s_i \in \{-1, 1\}$ behandelt. Ein Mikrozustand ist dann durch vollständige Angabe *aller* N Spins $\{s_n\} = (s_1, \dots, s_N)$ gegeben, und es gibt 2^N Mikrozustände.

Wir betrachten eine **ferromagnetische Kopplung**, die gleiche Ausrichtung gekoppelter Spins bevorzugt mit $J_{ij} > 0$ (der Fall $J_{ij} < 0$ entspricht einer antiferromagnetischen Kopplung). Die Matrix $J_{ij} = J_{ji}$ ist symmetrisch und es gilt $\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \dots = \sum_{\text{bonds} < ij >} \dots$, wobei über jeden Bond (oder Paar) $< ij >$ dann einmal summiert wird. Wir werden uns auch auf den Fall einer **isotropen**

nächsten Nachbar Wechselwirkung beschränken, d.h.

$$J_{ij} = \begin{cases} J > 0 & i, j \text{ nächste Nachbarn} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (10.3.2)$$

Jeder Mikrozustand ist charakterisiert durch vollständige Angabe *aller* N Spins $\{s_n\} = (s_1, \dots, s_N)$. Dies sind 2^N Zustände. Entsprechend müssen wir bei der Berechnung einer Zustandssumme oder bei der Berechnung von Mittelwerten von Observablen über alle 2^N Spinkonfigurationen absummieren,

$$\sum_{\text{Mikrozustände}} \dots = \sum_{s_1=-1,+1} \sum_{s_2=-1,+1} \dots \sum_{s_N=-1,+1} \dots \equiv \sum_{\{s_i\}} \dots,$$

was auf N -fache Spinsummen führt.

Um beispielsweise die Zustandssumme $Z = Z(T, H)$ als Funktion der intensiven Variablen T und Magnetfeld H zu berechnen oder das zugehörige thermodynamische Potential $G = G(T, H)$, müssen wir

$$Z(T, H) = \sum_{\{s_i\}} e^{-\mathcal{H}(\{s_i\}, H)/k_B T} \quad (10.3.3)$$

$$G(T, H) = -k_B T \ln Z(T, H)$$

berechnen. Diese Rechnung ist nicht elementar auszuführen, da in (10.3.1) ja jeder Spin über die Kopplung J_{ij} mit seinem Nachbarn wechselwirkt. Tatsächlich konnten bis heute nur folgende Fälle des Ising-Modells analytisch gelöst werden:

- Die Ising-Kette in $D = 1$. Diesen Fall werden wir auch lösen.
- Das Ising-Modell in $D = 2$ ohne Magnetfeld ($H = 0$). Diese Lösung wurde von Lars Onsager 1944 gefunden.

Ordnungsparameter

Der **Ordnungsparameter** für einen magnetischen Phasenübergang ist üblicherweise die **Magnetisierung** M . Die **lokale Magnetisierung** m_i ist im Ising-Modell als Mittelwert des Spins am Ort i messbar:

$$m_i = \langle s_i \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{\{s_i\}} s_i e^{-\mathcal{H}(\{s_i\}, H)/k_B T} \quad (10.3.4)$$

da $s_i = -1, 1$, gilt $|m_i| \leq 1$. Da wir hier nur homogene Magnetfelder H betrachten und auch $J_{ij} = J$ isotrop ist (also gleich für alle Nachbarn) nach (10.3.2), sollte auch die Magnetisierung **homogen** sein, also $m_i = m$ unabhängig vom Gitterplatz i . Die Gesamtmagnetisierung M ist dann

$$M = \sum_i m_i = Nm \quad (10.3.5)$$

und offensichtlich eine extensive Größe.

Wir diskutieren noch die **thermodynamischen Potentiale** des Ising Modells, die sich mit Hilfe der Magnetisierung formulieren lassen. Magnetfeld H und Magnetisierung M sind zueinander konjugierte Zustandsvariablen. Für die Zustandssumme $Z = Z(T, H)$ und das thermodynamische Potential

$$G(T, H) = -k_B T \ln Z(T, H)$$

gilt nämlich

$$\frac{\partial G}{\partial H} = -\frac{1}{\beta} \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial H} \stackrel{(10.3.4)}{=} -\sum_i \langle s_i \rangle = -M$$

also folgt das Differential

$$dG = -SdT - MdH \tag{10.3.6}$$

Durch Legendre-Transformation bezgl. H können wir auch zu einem entsprechendem konjugierten thermodynamischen Potential

$$F(T, M) = G + HM$$

übergehen mit dem Differential

$$dF = -SdT + HdM \tag{10.3.7}$$

Vergleiche hierzu auch (6.3.4).

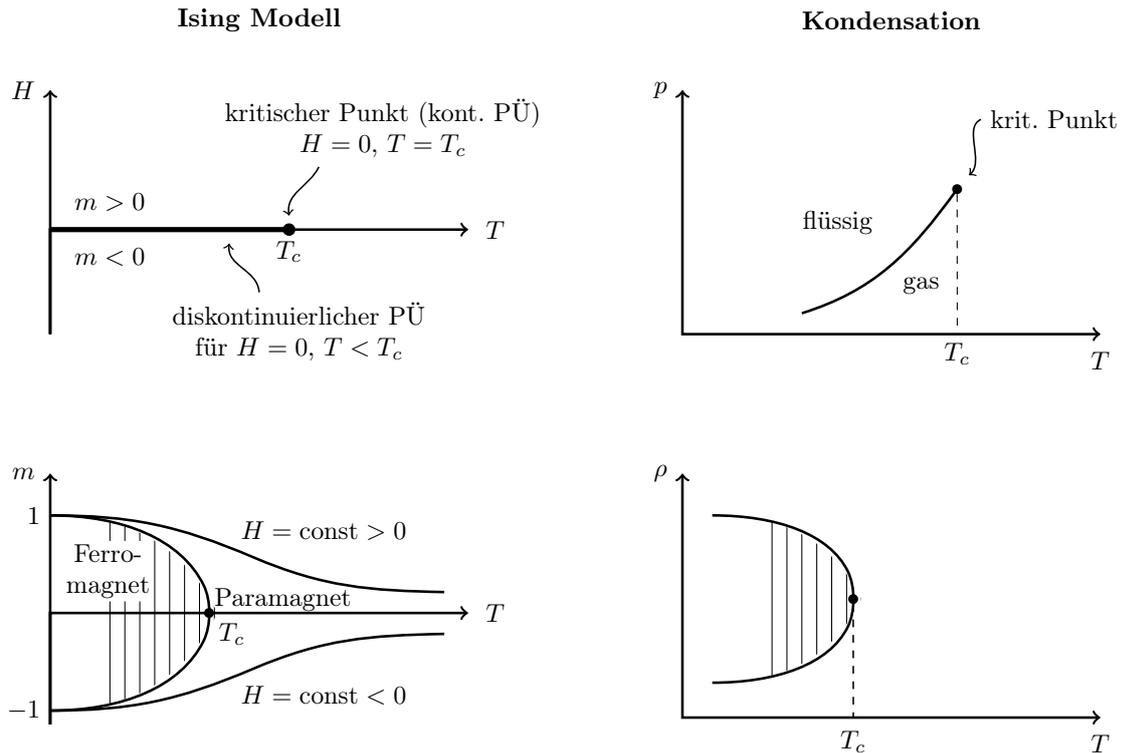


Abbildung 10.3: Links: Phasendiagramme des Ising-Modells. Oben in der H - T -Ebene der intensiven Kontrollparameter, unten in der m - T -Ebene des Ordnungsparameters $m = M/N$ und der Temperatur für $H = 0$, $H > 0$ und $H < 0$. Rechts: Analoge Phasendiagramme der Kondensation, z.B. des van-der-Waals Gases. Oben Phasendiagramm in der p - T -Ebene der intensiven Kontrollparameter, unten in der ρ - T -Ebene des Ordnungsparameters ρ (Dichte) und der Temperatur. Schraffierte Bereiche zeigen wie gewöhnlich Koexistenz zweier Phasen an; Konoden verbinden dabei koexistierende Phasen, siehe Kapitel 7. (Bild: Marco Doemeland)

Magnetische Phasen und Symmetrie

Das Ising-Modell besitzt eine Hochtemperaturphase, in der die Spins ungeordnet sind auf Grund thermischer Fluktuationen zwischen den beiden Zuständen -1 und 1 . Diese Phase ist ein **Paramagnet** mit $m = 0$, wenn $H = 0$.

Bei ausreichend kleiner Temperatur stellt sich eine Tieftemperaturphase ein, in der sich alle Spins *spontan* ausrichten, d.h. sogar ohne äußeres Magnetfeld, also bei $H = 0$. Dann wird $m \neq 0$ und es liegt ein **Ferromagnet** vor.

In der Tieftemperaturphase ist also die sogenannte **diskrete Symmetrie** des Ising-Hamiltonians (10.3.1) unter Vertauschung *aller* Spins $s_i \rightarrow -s_i$, die sogenannte Z_2 -Symmetrie, gebrochen: Sobald $m \neq 0$ in der Tieftemperaturphase, gilt nicht mehr $m = -m$.

Phasendiagramm

Die Phasendiagramme des Ising-Modells in der H - T -Ebene der intensiven Kontrollparameter und in der M - T -Ebene von Ordnungsparameter und Temperatur sind in Abb. 10.3 gezeigt.

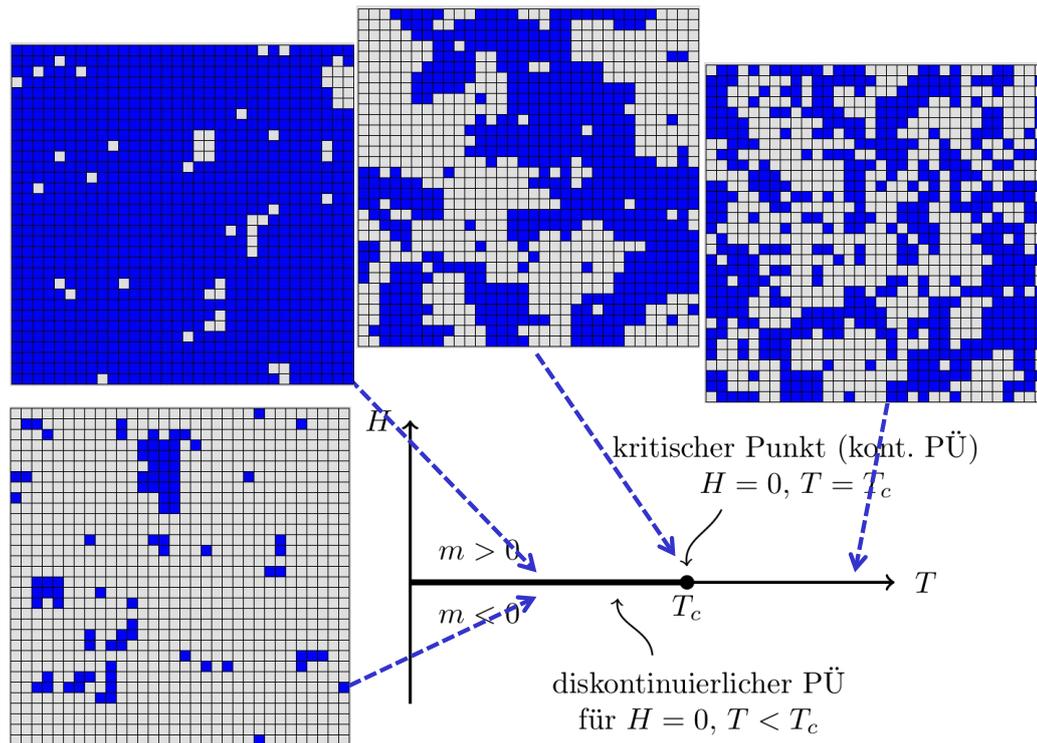
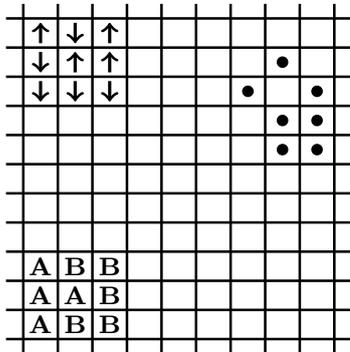


Abbildung 10.4: Schematisches Phasendiagramm des 2D Ising-Modells in der H - T -Ebene und Monte-Carlo Simulations-Schnappschüsse für $H = 0$. Die kritische Temperatur beträgt $k_B T_c = 2J / \ln(1 + \sqrt{2}) = 2.269J$. Die Schnappschüsse links sind in der Tieftemperaturphase bei $k_B T = 2J < k_B T_c$ aufgenommen und zeigen spontane Ordnung auch bei $H = 0$ (entweder Spin hoch oder runter). Der Schnappschuss in der Mitte ist genau bei $T = T_c$ aufgenommen. Der Schnappschuss rechts liegt in der Hochtemperaturphase bei $k_B T = 4J$ und zeigt ein ungeordnetes System auf Grund thermischer Fluktuationen.

Die Abb. 10.4 zeigt das Phasendiagramm des Ising-Modells in der H - T -Ebene nochmal zusammen mit typischen Konfigurationen der Spins an den jeweiligen Punkten im Phasendiagramm, die mit Hilfe von Monte-Carlo Simulationen erhalten wurden. Unterhalb der **kritischen Temperatur** T_c ordnen sich die Spins spontan, also auch ohne Magnetfeld in eine der Phasen. Oberhalb des kritischen Punktes ist das System ungeordnet.

10.3.2 Gittergas-Modell für Kondensation

Die Phasendiagramme des van-der-Waals Gases, die in Abb. 10.3 rechts neben das des Ising-Modells gestellt wurden, zeigen eine ganz ähnliche Topologie (Phasengrenzlinie, die an einem kritischen Punkt endet).



Tatsächlich kann man Kondensation auch mit einem diskreten **Gittergas-Modell** beschreiben, für das man die Äquivalenz zum Ising-Modell explizit zeigen kann.

Das Gittergas ist folgendermaßen definiert:

- Genau wie das Ising-Modell ist auch das Gittergas auf einem D -dimensionalen Gitter definiert.
- Auf jedem Gitterplatz i sitzen $n_i = 0$ oder 1 Teilchen, also $n_i = 0$ ist ein leerer Gitterplatz, und $n_i = 1$ beschreibt einen besetzten Gitterplatz.
- Beim Gittergas entspricht die Zahl N_V der Gitterplätze dem Volumen, das dem Fluid zur Verfügung steht.
- Die Zahl der Fluid-Teilchen ist $N = \sum_{i=1}^{N_V} n_i$ und nicht fest, sondern wird über das **chemische Potential** μ eingestellt.
- Da sich beim Gittergas auf jedem Platz höchstens ein Teilchen befinden kann ($n_i \leq 1$), können Teilchen sich nicht durchdringen, d.h. es gibt eine **sterische Wechselwirkung** zwischen Teilchen.
- Außerdem führen wir eine **Anziehung** $U_{ij} (> 0)$ zwischen zwei Teilchen auf Platz i und j ein.
- Die beiden letzten Punkte machen deutlich, dass das Gittergas eine "Gitterversion" des van-der-Waals Gases darstellt. Dort hatten wir ebenfalls ein ausgeschlossenes Volumen und einen Binnendruck auf Grund einer anziehenden van-der-Waals Wechselwirkung berücksichtigt.

Der Hamiltonian des **Gittergases** ist

$$\tilde{\mathcal{H}} = \mathcal{H} - \mu N = -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{ij} n_i n_j - \mu \sum_{i=1}^N n_i \tag{10.3.8}$$

Wir haben das chemische Potential in den Hamiltonian $\tilde{\mathcal{H}}$ absorbiert, mit dem dann quasi kanonisch gerechnet wird mit Boltzmann-Gewichten $\exp(-\beta \tilde{\mathcal{H}}(\{n_i\}))$.

Wir wollen nun zeigen :

$$\text{Ising-Modell und Gittergas sind äquivalent} \tag{10.3.9}$$

Beweis:

Wir setzen $n_i = \frac{1}{2}(s_i + 1)$ bzw. $s_i = 2n_i - 1$. Dann gilt

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{\text{Ising}} &= -\frac{1}{2} \sum_i \sum_{j(\neq i)} J_{ij} (4n_i n_j - 2n_i - 2n_j + 1) - H \sum_i (2n_i - 1) \\ &= -\frac{1}{2} \sum_i \sum_{j(\neq i)} \underbrace{(4J_{ij})}_{\equiv \tilde{U}_{ij}} n_i n_j - \sum_i \underbrace{(2H - 4 \sum_{j(\neq i)} J_{ij})}_{\equiv \mu = 2H - 4zJ} n_i + \underbrace{(HN - \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j(\neq i)} J_{ij})}_{= \text{const}} \\ &= \tilde{\mathcal{H}}_{\text{Gittergas}} + \text{const}\end{aligned}$$

womit die Äquivalenz gezeigt ist. Wir haben hier die **Koordinationszahl** z des Gitters eingeführt, die als die Zahl der nächsten Nachbarn jedes Gitterpunktes definiert ist. In einem kubischen Gitter in D Dimensionen ist $z = 2D$.

Wir erhalten also folgende **Analogie**:

| | Ising | Gittergas |
|-----------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| Ordnungsparameter | $M = \sum_i \langle s_i \rangle$ | $N = \sum_i \langle n_i \rangle$ |
| konjugiertes Feld | H | μ |
| Gittergröße | N | $N_V \triangleq V$ |
| thermodyn. Potentiale | $G(T, H)$ | $\phi(T, \mu)$ |
| | $dG = -SdT - MdH$ | $d\phi = -SdT - Nd\mu$ |
| | $F(T, M)$ | $F(T, N)$ |
| | $dF = -SdT + HdM$ | $dF = -SdT + \mu dN$ |

10.3.3 Binäre Legierungen und Entmischung

Auch eine **binäre Legierung** aus einer Mischung aus A - und B -Teilchen (Metallatomen) auf einem Kristallgitter stellt ein äquivalentes System dar.

Dort führt eine anziehende nächste Nachbar Wechselwirkung, die für Wechselwirkungen AA und BB stärker ist als zwischen A und B zur **Entmischung** unterhalb einer kritischen Temperatur. Dieser Übergang wird auch als **Ordnungs-Unordnungs Phasenübergang** bezeichnet [6, 7, 8].

Alle 3 Modelle, Ising-Modell, Gittergas (und damit auch das kontinuierliche van-der-Waals Gas) und binäre Legierung, verhalten sich sehr ähnlich am kritischen Punkt. Dies ist Ausdruck einer **Universalität**. Wir werden zeigen, dass alle 3 Modelle das gleiche "kritische Verhalten" am kritischen Punkt aufweisen, dass durch gleiche kritische Exponenten beschrieben wird. Dies liegt daran, dass in allen Modellen auf jedem Gitterplatz eine Variable mit 2 diskreten Zuständen definiert ist ($s_i = -1, 1$ im Ising-Modell, $n_i = 0, 1$ im Gittergas, A oder B in der binären Legierung), die mit ihren Nachbarn wechselwirkt. Letztendlich besitzen alle Modelle die gleiche Z_2 -Symmetrie. Dies soll in den folgenden Kapiteln noch klarer werden.

10.4 Mean-Field Theorie

Wir diskutieren zwei äquivalente Zugänge zur Mean-Field-Theorie des Ising Modells: 1) Über das mittlere Feld (Molekularfeld), was auf die selbstkonsistente Mean-Field Gleichung führt, mit der wir die kritische Temperatur und kritische Exponenten berechnen. 2) Über die Bragg-Williams Theorie für eine Mean-Field freie Energie, die sich aus einer Approximation der Energie und der Mischungsentropie zusammensetzt.

In diesem Kapitel werden wir zunächst eine wichtige Näherungsmethode kennenlernen, um die Zustandssumme des Ising-Modells näherungsweise zu berechnen, die **Mean-Field** oder auch **Molekularfeldtheorie**.

Die Idee hinter Mean-Field Theorien ist ein approximatives Entkoppeln der Spins, deren Wechselwirkungen mit den Nachbarn ja eine direkte Berechnung der Zustandssumme schwierig bzw. in vielen Fällen sogar unmöglich machen.

Dazu stellen wir 2 Zugänge vor, die **Molekularfeldtheorie** nach Weiss und die **Bragg-Williams Theorie**.

10.4.1 Mittleres Feld

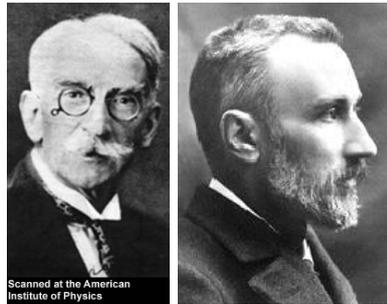


Abbildung 10.5: Links: Pierre-Ernest Weiss (1865-1940), französischer Physiker. Rechts: Pierre Curie (1859-1906), französischer Physiker, Nobelpreis 1903 zusammen mit seiner Frau Marie Curie “als Anerkennung des außerordentlichen Verdienstes, das sie sich durch ihre gemeinsamen Arbeiten über die von H. Becquerel entdeckten Strahlungsphänomene erworben haben”. (Quelle: Wikipedia).

Mean-Field Gleichung

Die Idee des **mittleren Feldes** in der Mean-Field oder Molekularfeldtheorie (nach Pierre Weiss) besteht darin, einen beliebigen Spin s_i herauszugreifen und die Werte s_j aller anderen umgebenden Spins $j \neq i$ näherungsweise durch ihre thermodynamischen Mittelwerte $s_j \rightarrow \langle s_j \rangle = m$ zu ersetzen. Von dem Ising-Hamiltonian (10.3.1) bleibt dann ein **Mean-Field Hamiltonian** $\mathcal{H}_{MF}(s_i)$ für den einzelnen Spin i , der alle Terme enthält, in denen der Spin i auftaucht und in denen die übrigen Spins durch ihre Mittelwerte $\langle s_j \rangle = m_j$ ersetzt sind:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{MF}(s_i) &= - \sum_{j(\neq i)} J_{ij} s_i \langle s_j \rangle - H s_i \\ &\equiv -H_i^{MF}(\{\langle s_j \rangle\}) s_i \end{aligned} \quad (10.4.1)$$

Hier ist zu beachten, dass *kein* Faktor $1/2$ vor der j -Summe auftritt, da jedes Paar $i \neq j$, in dem der Spin i vorkommt, 2mal auftritt in der Doppelsumme $\sum_{i \neq j}$ im Ising-Hamiltonian (10.3.1).

Wir sehen, dass dies genau dem Hamiltonian eines **einzelnen** Spins s_i in einem effektiven **mittleren Magnetfeld** (oder **Molekularfeld**)

$$\boxed{\begin{aligned} H_i^{MF} &= H_i^{MF}(\{s_j\}) = H + \sum_{j(\neq i)} J_{ij} \langle s_j \rangle \\ H^{MF} &= H^{MF}(m) = H + zJm \end{aligned}} \quad (10.4.2)$$

entspricht, das neben dem angelegten Magnetfeld auch Beiträge von der mittleren Magnetisierung $\langle s_j \rangle$ der Nachbarspins enthält. Da bei einem homogenen Feld H und einem isotropen $J_{ij} = J$ auch die Magnetisierung $\langle s_j \rangle = m$ homogen sein sollte, ist hier die Magnetisierung $\langle s_i \rangle = m$ des betrachteten Spins i *gleich* der Magnetisierung $\langle s_j \rangle = m$ der Nachbarspins. Damit hängt das mittlere Feld H_i^{MF} , das Spin i spürt, also noch einfacher von seiner eigenen - noch zu berechnenden - Magnetisierung m ab. Dies führt daher auf ein **selbstkonsistent zu lösendes 1-Spin Problem**. Wenn $\langle s_j \rangle = m$ homogen ist, ist auch das mittlere Feld $H_i^{MF} = H^{MF}$ homogen, wobei in (10.4.2) die Koordinationszahl z , also die Zahl der nächsten Nachbarn, eingeht, die im kubischen Gitter $z = 2D$ beträgt.

Wir haben es also nach dieser Mittelung nur noch mit einem effektiven **1-Spin Problem** im Magnetfeld H^{MF} zu tun: Der Spin i wurde durch die Mean-Field Näherung von seinen Nachbarn **entkoppelt** (und alle Spins sollten sich wegen Homogenität und Isotropie gleich verhalten). Ein solches 1-Spin Problem mit zwei Zuständen $s_i = \pm 1$ ist aber nichts anderes als ein 2-Niveau System mit Energien $\varepsilon = \mp H^{MF}$, wie wir es in Kapitel 5.4.2 kennengelernt hatten:

$$Z_{MF} = \sum_{s_i = \pm 1} e^{\beta s_i H^{MF}} = e^{\beta H^{MF}} + e^{-\beta H^{MF}} = 2 \cosh(\beta H^{MF})$$

und

$$\begin{aligned} m = \langle s_i \rangle_{MF} &= \frac{1}{Z_{MF}} \sum_{s_i = \pm 1} s_i e^{\beta s_i H^{MF}} = \frac{e^{\beta H^{MF}} - e^{-\beta H^{MF}}}{e^{\beta H^{MF}} + e^{-\beta H^{MF}}} \\ &= \tanh(\beta H^{MF}) \end{aligned}$$

Allerdings hängt das mittlere Feld $H^{MF} = H^{MF}(m)$ noch von der Magnetisierung m ab! Die mit dem Mean-Field Hamiltonian (10.4.1) berechnete Magnetisierung $\langle s_i \rangle_{MF} = m$ sollte dann selbstkonsistent mit der Magnetisierung m im mittleren Feld $H^{MF} = H^{MF}(m) = H + Jzm$ übereinstimmen:

$$\boxed{m = \tanh(\beta H^{MF}) = \tanh \left[\frac{1}{k_B T} (H + Jzm) \right]} \quad (10.4.3)$$

Dies ist die **Mean-Field Gleichung** für die Magnetisierung m im Ising-Modell. Sie ist eine **selbst-konsistente** oder **implizite** Gleichung für m , da das mittlere Feld $H^{MF} = H^{MF}(m)$ noch von m abhängt.

Die Idee des mittleren Feldes ist äquivalent mit der Näherung **kleiner Abweichungen** $\Delta s_i = s_i - \langle s_i \rangle$ vom Mittelwert $\langle s_i \rangle = m_i$. Unter Vernachlässigung von quadratischen Termen $\mathcal{O}(\Delta s_i^2)$ kann die Kopplung $s_i s_j$ zwischen 2 Spins angenähert werden als

$$s_i s_j = (m_i + \Delta s_i)(m_j + \Delta s_j) \approx m_i m_j + m_i \Delta s_j + m_j \Delta s_i = s_i m_j + s_j m_i - m_i m_j \quad (10.4.4)$$

Der letzte Term ist dann eine Konstante. Führen wir diese Näherung im Ising-Hamiltonian (10.3.1)

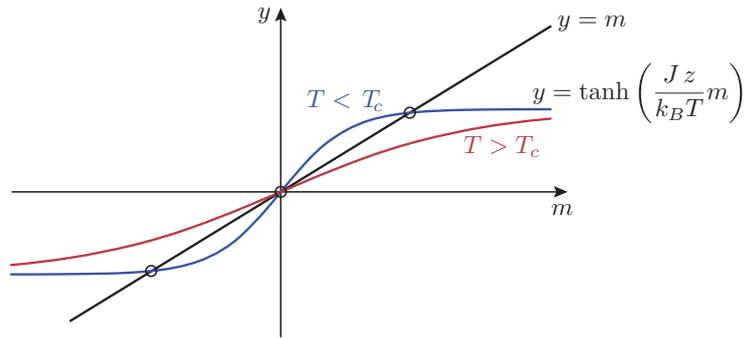


Abbildung 10.6: Grafische Lösung der Mean-Field Gleichung (10.4.3) für $H = 0$. Die linke Seite $y = m$ und die rechte Seite $y = \tanh(zJm/k_B T)$ der Gleichung werden in das gleiche Koordinatensystem eingetragen; Schnittpunkte der beiden Funktionen sind Lösungen der Gleichung.

durch, erhalten wir

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{MF}(\{s_i\}) &= -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} J_{ij} (s_i m_j + m_i s_j + \text{const}) - H \sum_i s_i \\ &= -\sum_i \left(H + \sum_{j(\neq i)} J_{ij} m_j \right) s_i \equiv -\sum_i H_i^{MF}(\{m_j\}) s_i \end{aligned} \quad (10.4.5)$$

und können das gleiche effektive mittlere Feld H_i^{MF} wie in (10.4.2) identifizieren. Wir sehen wieder, dass durch die Approximation (10.4.4) benachbarte Spins **entkoppelt** werden und dadurch die N Spins s_i **unabhängig** sind: Der Gesamthamiltonian (10.4.5) ist gerade die Summe von unabhängigen 1-Spin Mean-Field Hamiltonians (10.4.1) für jeden Spin s_i . Wir können dann wieder wie bei N unabhängigen 2-Niveau Systemen rechnen und erhalten wieder die Mean-Field Gleichung (10.4.3).

Kritisches Verhalten

Wir wollen nun die Mean-Field Gleichung (10.4.3) für m lösen. Dies kann z.B. grafisch erfolgen, siehe Abb. 10.6.

Wir diskutieren zunächst den wichtigen Fall $H = 0$:

- Wir haben immer eine Lösung $m = 0$, die der paramagnetischen Phase entspricht. Bei hohen Temperaturen ist dies die einzige Lösung.
- Zwei zusätzliche Lösungen $\pm m \neq 0$ mit spontaner Magnetisierung treten auf, wenn die Steigung der rechten Seite der Mean-Field Gleichung (10.4.3) bei $m = 0$ größer ist als die Steigung 1 der linken Seite bei $m = 0$, also wenn

$$\left. \frac{\partial}{\partial m} \right|_{m=0} \tanh(Jzm/k_B T) = Jz/k_B T > 1.$$

oder $k_B T < Jz$. Dies ist nur möglich für Temperaturen $T < T_c$ unterhalb der **kritischen Temperatur** T_c mit

$$\boxed{k_B T_c = Jz} \quad (10.4.6)$$

Der **kritische Punkt** im Phasendiagramm ist bei $H = 0$ und $T = T_c$.

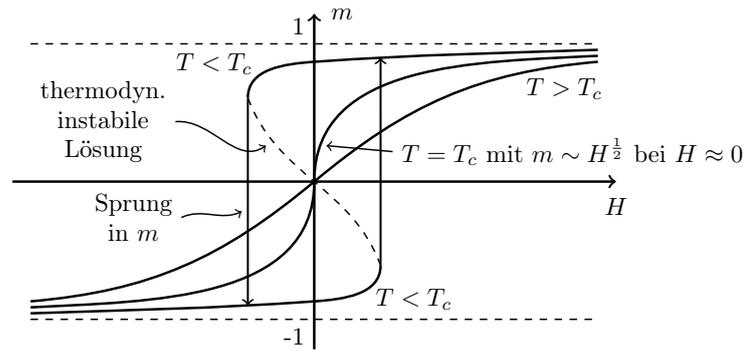


Abbildung 10.7: Lösungen $m = m(H)$ der Mean-Field Gleichung (10.4.3) als Funktion von H für verschiedene T . Für $T > T_c$ ist die Lösung eindeutig. Für $T < T_c$ gibt es bis zu 3 Lösungen (wenn H nicht so groß), von denen eine allerdings thermodynamisch instabil ist. Die Koexistenz zweier metastabiler Lösungen führt zur Hysterese mit Sprüngen in m , wenn H variiert wird. (Bild: Marco Doemeland)

Auch für $H \neq 0$ ergibt sich eine eindeutige Lösung für $T > T_c$, während wir für $T < T_c$ bis zu 3 Lösungen finden (für nicht zu große Felder H). Von den 3 Lösungen ist eine thermodynamisch instabil, die anderen entsprechen 2 metastabilen Zuständen. Bei einer kritischen Feldstärke wird ein metastabiles Minimum instabil und die Magnetisierung springt, siehe Abb. 10.7. (Achtung: Diese kritische Feldstärke oder *Spinodale* ist in Abb. 10.3, links oben, *nicht* eingezeichnet).

Für die weitere Analyse betrachten wir die Mean-Field Gleichung (10.4.3) in der Nähe der kritischen Temperatur $T \approx T_c$ und bei kleinem Feld $H \approx 0$, so dass auch $|m|$ klein sein sollte. Eine Taylorentwicklung bis $\mathcal{O}(m^3)$ ergibt:

$$\frac{H}{k_B T} + \underbrace{\frac{Jz}{k_B T}}_{= T_c/T} m = \text{artanh}(m) \approx m + \frac{m^3}{3} + \dots \tag{10.4.7}$$

- Bei $H = 0$ gilt:

$$m^2(T) = \begin{cases} T > T_c : & 0 \\ T < T_c : & 3 \left(\frac{T_c}{T} - 1 \right) \approx 3|t| \end{cases}$$

mit der **reduzierten Temperatur**

$$t \equiv \frac{T - T_c}{T_c} \tag{10.4.8}$$

Es gilt also (für $t < 0$)

$$m(T) \propto \pm |t|^\beta \quad \text{mit} \quad \beta_{MF} = \frac{1}{2} \tag{10.4.9}$$

- Bei $H \neq 0, T = T_c$ gilt:

$$H = \frac{k_B T_c}{3} m^3$$

also

$$H \propto m^\delta \quad \text{mit} \quad \delta_{MF} = 3 \tag{10.4.10}$$

Wir haben also *keine* lineare Antwort der Magnetisierung auf ein angelegtes Magnetfeld am kritischen Punkt $T = T_c$.

- Bei $H \neq 0$, $T > T_c$ gilt:

$$m(H) = H \frac{1}{k_B(T - T_c)}$$

und damit für die **Suszeptibilität** $\chi \equiv \left. \frac{\partial M}{\partial H} \right|_{H=0}$, die die lineare Antwort der Magnetisierung auf des Magnetfeld beschreibt,

$$\chi \propto |t|^{-\gamma} \quad \text{mit} \quad \gamma_{MF} = 1 \quad (10.4.11)$$

Die Suszeptibilität divergiert also am kritischen Punkt, wo die Antwort auf das Magnetfeld ja nicht-linear wird. Das Verhalten (10.4.11) der Suszeptibilität wird auch als **Curie-Weiss-Gesetz** bezeichnet.

Die Exponenten β , δ und γ sind Beispiele für **kritische Exponenten**, die das Verhalten des Systems am kritischen Punkt charakterisieren.

10.4.2 Bragg-Williams Theorie

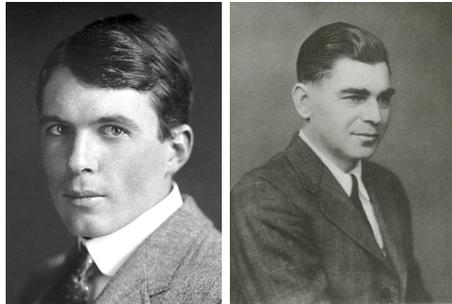


Abbildung 10.8: Links: Sir William Lawrence Bragg (1890-1971), britischer Physiker, Nobelpreis 1915 zusammen mit seinem Vater “für ihre Verdienste um die Erforschung der Kristallstrukturen mittels Röntgenstrahlen”. (Quelle: Wikipedia). Rechts: Evan James Williams (1903-1945), britischer Physiker. (Quelle: Royal Society).

Eine weitere Möglichkeit, die Mean-Field Theorie herzuleiten, ist eine direkte Abschätzung der freien Energie $G(T, H) = E - TS$, bei der die Spins entkoppelt werden. Dies ist die sogenannte **Bragg-Williams Theorie**, die 1934 ursprünglich im äquivalenten Kontext des Ordnungs-Unordnungs Phasenübergangs von binären Legierungen hergeleitet wurde [6, 7, 8].

Wir schätzen dazu zunächst die **Energie** $E = \langle \mathcal{H} \rangle$ ab, indem wir Korrelationen $\langle s_i s_j \rangle$ **entkoppeln**, $\langle s_i s_j \rangle \approx \langle s_i \rangle \langle s_j \rangle$. Die Mean-Field Theorie vernachlässigt also gerade Korrelationen, $\langle s_i s_j \rangle - \langle s_i \rangle \langle s_j \rangle \approx 0$. Das **Vernachlässigen von Korrelationseffekten** ist ein generelles Kennzeichen von Mean-Field Theorien. Damit ergibt sich

$$\begin{aligned} E = \langle \mathcal{H} \rangle &= -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} J_{ij} \langle s_i s_j \rangle - H \sum_{i=1}^N \langle s_i \rangle \\ &\approx -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} J_{ij} \langle s_i \rangle \langle s_j \rangle - H \sum_{i=1}^N \langle s_i \rangle \end{aligned}$$

also

$$E = -\frac{1}{2} N z J m^2 - H N m \quad (10.4.12)$$

Die **Entropie** S können wir tatsächlich exakt als **Mischungsentropie** von N_+ Spins mit $+1$ und N_- Spins von -1 angeben. Die Anteile der beiden Spinsorten sind $x_- = N_-/N$ und $x_+ = N_+/N$. Die Magnetisierung m eines Spins kann damit als

$$m = \frac{M}{N} = \frac{1}{N}(N_+ - N_-) = x_+ - x_-$$

und wegen $x_+ + x_- = 1$ gilt dann

$$x_{\pm} = \frac{1}{2}(1 \pm m)$$

Nach Kapitel 9.2.1, Gl. (9.2.3), gilt dann für die Mischungsentropie

$$\begin{aligned} \frac{S}{Nk_B} &= \frac{S_{\text{mix}}}{Nk_B} = -x_+ \ln x_+ - x_- \ln x_- \\ &= -\frac{1}{2}(1+m) \ln \frac{1}{2}(1+m) - \frac{1}{2}(1-m) \ln \frac{1}{2}(1-m) \end{aligned}$$

was auf

$$\boxed{\frac{S}{Nk_B} = \ln 2 - \frac{1}{2}(1+m) \ln(1+m) - \frac{1}{2}(1-m) \ln(1-m)} \quad (10.4.13)$$

führt.

Damit gilt insgesamt für die **freie Energie pro Spin**

$$\begin{aligned} \tilde{g}(T, H, m) &= \frac{\tilde{G}(T, H, m)}{N} = \frac{E}{N} - k_B T \frac{S}{Nk_B} \\ &= -\frac{1}{2} z J m^2 - H m + k_B T \left(-\ln 2 + \frac{1}{2}(1+m) \ln(1+m) + \frac{1}{2}(1-m) \ln(1-m) \right) \end{aligned} \quad (10.4.14)$$

Die freie Energie \tilde{g} hängt noch von der Magnetisierung m ab, die hier als innerer Freiheitsgrad angesehen werden kann, bezgl. dessen das System nach dem 2. Hauptsatz das Minimum der freien Energie annehmen wird:

$$g(T, H) = \min_m \tilde{g}(T, H, m)$$

Wir können diese Minimierung auch als **Legendre-Transformation** auffassen, indem wir (10.4.14) als

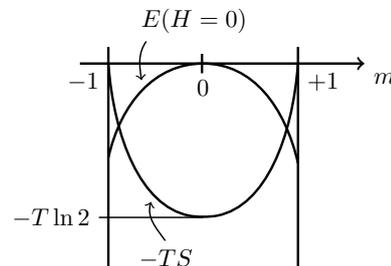
$$\begin{aligned} \tilde{g}(T, H, m) &= f(T, m) - H m \quad \text{mit} \\ f(T, m) &= -\frac{1}{2} z J m^2 + k_B T \left(-\ln 2 + \frac{1}{2}(1+m) \ln(1+m) + \frac{1}{2}(1-m) \ln(1-m) \right) \end{aligned} \quad (10.4.15)$$

schreiben, wobei $f(T, m)$ die Legendre-Transformierte zu $g(T, H)$ ist.

Auf dem Bild rechts sind der Entropiebeitrag $-TS$ zur freien Energie und die Energie E als Funktion von m schematisch dargestellt. Die Entropie wird maximal bei maximaler Durchmischung der Spinsorten für $m = 0$ und bevorzugt daher ein freie Energie Minimum bei $m = 0$, während die Energie minimal wird bei vollständiger Ordnung $m = \pm 1$. Aus dem Wettbewerb dieser beiden Beiträge ergibt sich der Phasenübergang.

Minimierung von \tilde{g} liefert

$$0 \stackrel{!}{=} \frac{\partial \tilde{g}}{\partial m} = -J z m - H + k_B T \left(\frac{1}{2} \ln(1+m) + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \ln(1-m) - \frac{1}{2} \right) \quad (10.4.16)$$



Wegen

$$y = \tanh x \iff x = \frac{1}{2} \ln(1+y) - \frac{1}{2} \ln(1-y)$$

folgt aus Gl. (10.4.16) dann wieder genau die Mean-Field Gleichung (10.4.3). Damit ist gezeigt, dass die Bragg-Williams Theorie die gleichen Resultate wie der Zugang über das mittlere Feld liefert.

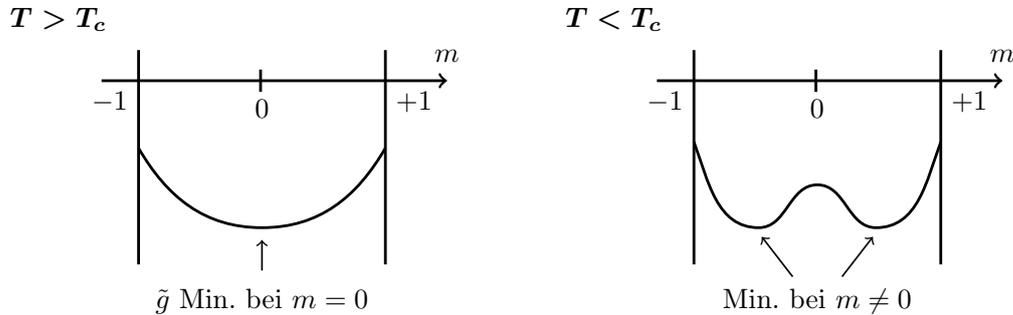


Abbildung 10.9: Freie Energie $\tilde{g}(T, 0, m)$ für $H = 0$ als Funktion von m . Links: Für $T > T_c$ ist das Minimum bei $m = 0$ entsprechend einem paramagnetischen Zustand. Rechts: Für $T < T_c$ ist das Minimum bei $m \neq 0$ entsprechend einem ferromagnetischen Zustand mit spontaner Magnetisierung. (Bild: Marco Doemeland)

Wir analysieren die freie Energie \tilde{g} in der Nähe des kritischen Punktes $T \approx T_c$ und $H \approx 0$. Dort ist die Magnetisierung m klein und wir entwickeln für kleines m . Die Taylorentwicklung der Entropie um $m = 0$ ist

$$\frac{S}{k_B N} \approx \ln 2 - \frac{1}{2} m^2 - \frac{1}{12} m^4$$

und wir erhalten

$$\tilde{g}(T, H, m) = f(T, m) - Hm \approx -k_B T \ln 2 + \frac{1}{2} (k_B T - zJ) m^2 + \frac{k_B T}{12} m^4 - Hm \quad (10.4.17)$$

Für $k_B T < zJ$ ist die freie Energie \tilde{g} bei $m = 0$ nach unten gekrümmt, so dass *kein* paramagnetisches Minimum $m = 0$ vorliegen kann. Daher ist $k_B T < zJ$ äquivalent zu $T < T_c$ und $k_B T_c = zJ$. Das kann auch so gedeutet werden, dass das thermodynamische Potential $f(T, m)$ für $T < T_c$ nach unten gekrümmt, also konkav in m wird und damit **thermodynamisch instabil** gegenüber **Phasentrennung** in zwei koexistierende ferromagnetische Phasen mit Magnetisierungen $m \neq 0$ und $-m \neq 0$ wird. Dies sind die koexistierenden Phasen im Phasendiagramm (10.3) unten links.

10.5 Landau-Theorie

Die phänomenologische Landau-Theorie beruht auf einer Entwicklung der freien Energie nach Potenzen des Ordnungsparameter, die die Symmetrien des Systems respektiert. Wir diskutieren die ψ^4 -Theorie des Ising-Modells, den Phasenübergang und zeigen, dass kritische Exponenten identisch zu denen der Mean-Field Theorie sind. Die Landau-Theorie erklärt die Universalität kritischer Phänomene. Oberhalb der oberen kritischen Dimension ist die Landau-Theorie exakt, unterhalb der unteren kritischen Dimension versagt sie.

Die Landau-Theorie ist ein weit über das Ising-Modell hinausreichender phänomenologischer Zugang zu Mean-Field Theorien in der Nähe des kritischen Punktes. Sie kann auf so unterschiedliche

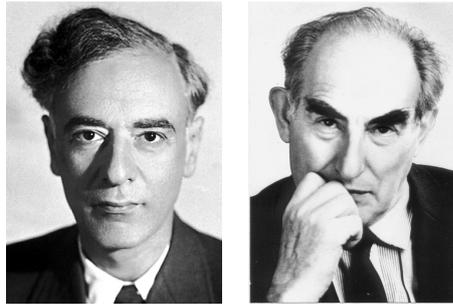


Abbildung 10.10: Links: Lew Dawidowitsch Landau (1908-1968), sowjetischer Physiker. Nobelpreis 1962 “für seine bahnbrechenden Theorien über kondensierte Materie, besonders das flüssige Helium” (Suprafluidität). Rechts: Vitaly Ginzburg (1916-2009), russischer Physiker. Nobelpreis 2003 “für bahnbrechende Arbeiten in der Theorie über Supraleiter und Supraflüssigkeiten”. (Quelle: Wikipedia).

Phasenübergänge wie z.B. den Schmelzübergang von Festkörpern, Supraleitung und Suprafluidität oder den Ordnungsübergang von Flüssigkristallen angewendet werden.

Die Landau-Theorie basiert lediglich auf der Kenntnis eines **Ordnungsparameters** und der **Symmetrien** des Systems; es geht **keine mikroskopische Information** über das System ein. In diesem Sinne ist die Theorie phänomenologisch. So werden wir für das Ising-Modell eine freie Energie der Form (10.4.17) herleiten, ohne Bezug zu nehmen auf mikroskopische Information, wie z.B. die genaue Form der ferromagnetischen Kopplungen J_{ij} .

Die Landau-Theorie basiert auf der Idee, dass der **Ordnungsparameter**, den wir hier allgemein $\vec{\psi}$ nennen wollen und der i. Allg. auch vektorieller Natur sein kann, immer betragsmäßig **klein** sein muss in der Nähe des kritischen Punktes, da ja direkt oberhalb des kritischen Punktes keine Ordnung mehr vorliegt und $|\vec{\psi}| = 0$ gelten muss. Dies motiviert eine **Entwicklung im Ordnungsparameter**, die aber zusätzlich die **Symmetrien** des Problems respektieren muss.

Um auch räumliche Variationen des Ordnungsparameters zu berücksichtigen, muss i. Allg. ein **Ordnungsparameterfeld** $\vec{\psi}(\vec{r})$ eingeführt werden. Dies geschieht in der allgemeinen **Ginzburg-Landau-Theorie** und ist z.B. für eine Beschreibung der Supraleitung (wo Längenskalen wie Kohärenzlänge und magnetische Eindringtiefe eine zentrale Rolle spielen) essentiell. Im Rahmen der **Landau-Theorie** betrachtet man nur den einfachen **homogenen** Fall $\vec{\psi}(\vec{r}) = \vec{\psi} = \text{const.}$

10.5.1 Landau ψ^4 -Theorie für das Ising-Modell

Wir wollen hier die **Landau-Theorie** für das **Ising-Modell** entwickeln, die auch als **ψ^4 -Theorie** bezeichnet wird aus Gründen, die unten klar werden. Für das Ising-Modell gehen wir folgendermaßen vor:

- Die Magnetisierung $\psi = m$ ist der homogene und **skalare** Ordnungsparameter.
- Wir **entwickeln** die freie Energie $f = f(T, m)$ pro Spin, also das thermodynamische Potential bei gegebener Temperatur T und gegebenem Ordnungsparameter m , bis zur 4. Ordnung in m , da m klein bleibt in der Nähe des kritischen Punktes.
- In dieser Entwicklung können nur **gerade** Terme auftreten wegen der $m \leftrightarrow -m$ **Z_2 -Symmetrie** des Ising-Hamiltonians und da noch kein Magnetfeld auftritt.

Dies führt auf die **Landau freie Energie**

$$f(T, m) = f_0(T) + a(T)m^2 + \frac{1}{2}b(T)m^4 \quad (10.5.1)$$

die Terme bis 4. Ordnung enthält und der Theorie den Namen ψ^4 -Theorie gibt (die numerischen Koeffizienten werden traditionell etwas anders geschrieben als beispielsweise bei einer Potenzreihenentwicklung). Dabei gilt:

- Der höchste Koeffizient $b(T)$ muss > 0 sein bei $T \approx T_c$, sonst wird $f(T, m)$ thermodynamisch instabil, d.h. die freie Energie wäre konkav. Da wir uns nur für das Verhalten an T_c interessieren werden, kann die Temperaturabhängigkeit von $b(T)$ auch vernachlässigt werden und wir können $b(T) \approx b(T_c)$ setzen.
- Der quadratische Koeffizient $a = a(T)$ muss dagegen einen Vorzeichenwechsel bei $T = T_c$ haben, sonst werden wir keinen Phasenübergang finden als Funktion von T .
- Der phänomenologische Charakter der Theorie ist daran zu erkennen, dass keine weitere mikroskopische Information zu $a(T)$ und $b(T)$ eingeht.

Der nächste Schritt besteht darin ein magnetisches Feld H einzuführen und eine **Legendre-Transformation** zu einem Potential $g = g(T, H)$ vorzunehmen. Dazu bilden wir

$$\tilde{g}(T, H, m) = f(T, m) - Hm \quad (10.5.2)$$

und minimieren bezgl. m

$$g(T, H) = \min_m \tilde{g}(T, H, m) \quad \text{also} \quad H = \frac{\partial f}{\partial m} \quad (10.5.3)$$

was dann auch $H = H(m)$ bzw. nach Umkehrung $m = m(H)$ bestimmt.

Ein Vergleich mit der Bragg-Williams Theorie ist hier instruktiv. Wir stellen dabei fest, dass $\tilde{g}(T, H, m)$ in (10.5.2) genau die gleiche funktionale Form hat wie \tilde{g} in der Bragg-Williams Theorie in Gl. (10.4.17) für kleine m . Der Vergleich mit (10.4.17) ergibt

$$\begin{aligned} a(T) &= \frac{1}{2}(k_B T - zJ) = \frac{1}{2}k_B T_c t \\ b(T) &= \frac{1}{6}k_B T \end{aligned} \quad (10.5.4)$$

und wir erkennen, dass die Bragg-Williams Theorie die Koeffizienten a und b durch mikroskopische Parameter wie z und J spezifiziert. Die Landau-Theorie benötigt diese mikroskopische Information gar nicht; (10.5.4) kann aber auch nicht hergeleitet werden aus der Landau-Theorie. Die Landau-Theorie wird nur solche Resultate über den Phasenübergang produzieren, die gar nicht von dieser mikroskopischen Information abhängen. Wir werden sehen, dass die *Ordnung des Phasenübergangs* und *alle kritischen Exponenten* solche wichtigen Resultate sind, die nicht von mikroskopischer Information abhängen und aus einer Landau-Theorie folgen. Die einzigen Informationen, die in die Landau-Theorie (10.5.1) eingehen, sind, dass der Ordnungsparameter klein ist, ein Skalar ist und die Z_2 -Symmetrie besitzt.

Wir untersuchen die Landau freie Energie $\tilde{g}(T, 0, m) = f(T, m)$ für $H = 0$ und zeigen

$$\text{Existenz eines Phasenüberganges} \iff a(T) \text{ ändert sein Vorzeichen} \quad (10.5.5)$$

Für $H = 0$ ergibt sich m als Minimum von $\tilde{g}(T, 0, m) = f(T, m)$ aus $\partial f / \partial m = 0$. Für $a > 0$ ist $f(T, m)$ konvex und das einzige Minimum ist bei $m = 0$. Dies entspricht der paramagnetischen Phase. Für $a < 0$ ist $f(T, m)$ dagegen konkav bei $m = 0$ und damit **thermodynamisch instabil**

gegenüber **Phasentrennung** in zwei koexistierende ferromagnetische Phasen mit Magnetisierungen $m \neq 0$ und $-m \neq 0$, siehe Skizze 10.11. Dies sind die koexistierenden Phasen im Phasendiagramm (10.3) unten links. Da also der kritische Punkt $T = T_c$ bei $a = 0$ liegt, $a > 0$ der paramagnetischen Hochtemperaturphase $T > T_c$ entspricht und $a < 0$ der ferromagnetischen Tieftemperaturphase, gilt $a(T_c) = 0$ und

$$a(T) \approx a'(T_c)(T - T_c)$$

mit $a'(T_c) > 0$ für $T \approx T_c$.

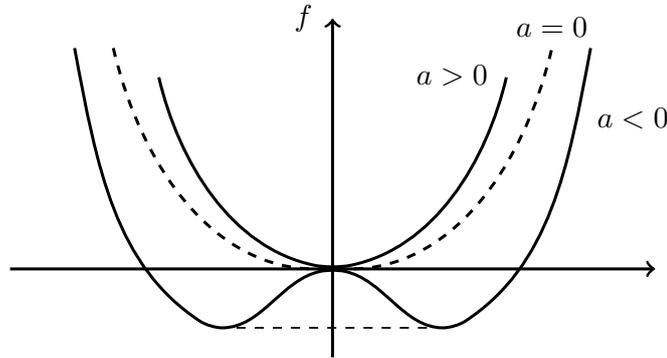


Abbildung 10.11: Freie Energie $\tilde{g}(T, 0, m) = f(T, m)$ der Landau ψ^4 -Theorie für $a > 0$ und $a < 0$. Für $a < 0$ ergibt sich eine thermodynamische Instabilität bezgl. Phasentrennung in zwei Phasen mit Magnetisierungen $m \neq 0$ und $-m \neq 0$. Daher findet ein Phasenübergang bei $a = 0$ statt. (Bild: Marco Doemeland)

Die Landau-Theorie reproduziert das **Mean-Field kritische Verhalten**, das wir bereits im Abschnitt 10.4.1 gefunden hatten. Dies wird klar, wenn wir $\tilde{g}(T, H, m) = f(T, m) - Hm$ für $H \neq 0$ minimieren, was auf eine Gleichung

$$0 \stackrel{!}{=} \frac{\partial \tilde{g}}{\partial m} = 2a(T)m + 2bm^3 - H$$

führt, die die gleiche Form wie die Mean-Field Gleichung (10.4.3) aus Kapitel 10.4.1 in der Form (10.4.7) nach der Entwicklung um $m \approx 0$ hat.

Genau wie dort finden wir z.B. für $H = 0$:

$$m(T) = \begin{cases} 0 & a(T) > 0 \\ \pm \left(\frac{|a(T)|}{b} \right)^{1/2} & a(T) < 0 \end{cases}$$

und damit wegen $a(T) \propto t$ auch

$$m(T) \propto \pm |t|^\beta \quad \text{mit} \quad \beta_L = \beta_{MF} = \frac{1}{2} \quad (10.5.6)$$

Ähnlich können wir *alle* Mean-Field Exponenten mit Hilfe der Landau-Theorie reproduzieren.

Obwohl wir keine mikroskopische Information verwenden in der Landau-Theorie können wir alle Mean-Field Exponenten berechnen. Es folgt:

Die kritischen Mean-Field Exponenten hängen nur von der **Dimension des Ordnungsparameters** und den **Symmetrien** des Hamiltonians ab.

(10.5.7)

Daher haben viele auf den ersten Blick unterschiedliche Systeme, wie das van-der-Waals Gas, das Ising-Modell oder die AB-Legierung die gleichen Mean-Field Exponenten. Dies wird auch als **Universalität** bezeichnet und gilt sogar über die Mean-Field Theorie hinaus.

10.5.2 Obere und untere kritische Dimension

Allerdings macht die Mean-Field Theorie Näherungen, insbesondere vernachlässigt sie Korrelationen bzw. **unterschätzt** (räumliche) **Fluktuationen**. Die Effekte dieser Näherungen sind abhängig von der **Dimension D des Raumes/Gitters**.

Allgemein stellt man fest, dass eine Mean-Field Theorie in 2 Stufen versagt, was die **obere kritische Dimension D_u** (upper critical dimension) und die **untere kritische Dimension D_l** (lower critical dimension) definiert:

- $D \geq D_u$: In hohen Dimensionen wird die Mean-Field Theorie korrekt. Dies kann man sich anschaulich so klarmachen, dass es in hohen Dimensionen viele nächste Nachbarn gibt und Näherungen wie ein mittleres Feld dann exakt werden. Für das Ising-Modell gilt $D_u = 4$.
- $D_l < D < D_u$: Hier sind die Mean-Field Exponenten falsch, aber ein kritischer Punkt existiert noch.
- $D \leq D_l$: Für niedrige Dimensionen gibt es gar keinen Phasenübergang mehr (bzw. der kritische Punkt liegt bei $T_c = 0$ für $D = 1$, siehe unten Gl. (10.7.7)). Die Ursache ist, dass Fluktuationen hier die geordnete Phase *immer* zerstören. Für das Ising-Modell ist $D_l = 1$.

10.6 Kritische Exponenten, Skalengesetze

Verschiedene Universalitätsklassen kritischen Verhaltens werden durch kritische Exponenten wie α , β , γ , δ charakterisiert. Die Korrelationsfunktion und Korrelationslänge definiert kritische Exponenten ν und η . Die Korrelationslänge divergiert am kritischen Punkt, wo das System skaleninvariant wird. Die verschiedenen kritischen Exponenten hängen über Skalengesetze zusammen.

10.6.1 Kritische Exponenten

Wir haben im Rahmen der Mean-Field Theorie bereits kritische Exponenten kennengelernt. Folgende Feststellungen zu den kritischen Exponenten, die wir zum Teil bereits auf dem Mean-Field Niveau verifiziert haben, gelten ganz allgemein:

- Kontinuierliche Phasenübergänge (kritische Punkte haben charakteristische **kritische Exponenten**, die Fluktuationen am kritischen Punkt beschreiben.
- Kontinuierliche Phasenübergänge mit gleichen kritischen Exponenten sind in der selben **Universalitätsklasse**
- Die kritischen Exponenten hängen nur ab von
 - Der Dimension des Ordnungsparameters.
 - Den Symmetrien des Hamiltonians.
 - Der Dimensionalität D des Gitters/Raumes.
 - Der Reichweite der Wechselwirkungen.

Wir geben noch einmal die **Standarddefinitionen** der wichtigsten kritischen Exponenten α , β , γ , und δ :

- Die **Wärmekapazität** C_V divergiert am kritischen Punkt mit Exponent α :

$$C_V = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_{H=0} \propto |t|^{-\alpha} \quad (10.6.1)$$

Dies heißt auch, dass **Energiefluktuationen**

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{1}{(k_B T)^2} (\langle \mathcal{H}^2 \rangle - \langle \mathcal{H} \rangle^2)$$

am kritischen Punkt divergieren.

- Der **Ordnungsparameter**, also die spontane Magnetisierung $M = Nm$ im Ising Modell, verschwindet bei Annäherung an den kritischen Punkt entlang der Phasenkoexistenzlinie $H = 0$ mit einem Exponenten β :

$$M|_{H=0} \propto |t|^{-\beta} \quad (10.6.2)$$

für $T < T_c$ ($M = 0$ für $T > T_c$).

- Die **Suszeptibilität**

$$\chi = \left. \frac{\partial M}{\partial H} \right|_{H=0} = \frac{1}{k_B T} (\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2)_{H=0}$$

also der **lineare Response** des Ordnungsparameters auf das äußere Feld oder die **Ordnungsparameterfluktuationen** divergieren am kritischen Punkt mit einem Exponenten γ :

$$\chi \propto |t|^{-\gamma} \quad (10.6.3)$$

- Der **kritische Response** des Ordnungsparameters auf das äußere Feld direkt im kritischen Punkt ist **nicht-linear** mit einem Exponenten δ :

$$H|_{T=T_c} \propto M^\delta \quad (10.6.4)$$

Werte für alle kritischen Exponenten sind für das Ising-Modell in Tabelle 10.1 gegeben.

| | α | β | γ | δ | ν | η |
|--------------------------|----------|---------|----------|----------|-------|--------|
| MF | 0 | 1/2 | 1 | 3 | 1/2 | 0 |
| $D = 2$ (exakt, Onsager) | 0 | 1/8 | 7/4 | 15 | 1 | 1/4 |
| $D = 3$ [9] | 0,11 | 0,32 | 1,24 | 4,79 | 0,63 | 0,04 |

Tabelle 10.1: Die kritischen Exponenten des Ising-Modells: In Mean-Field (MF) Theorie (Resultate unabhängig von D , MF exakt für $D > D_u = 4$). Die exakten Exponenten aus der Onsager-Lösung (1944) auf dem Quadratgitter in $D = 2$ Dimensionen. Die aktuell besten Ergebnisse für $D = 3$ auf einem kubischen Gitter [9].

10.6.2 Korrelationslänge und Skaleninvarianz

Eine überaus wichtige Längenskala an einem Phasenübergang ist die **Korrelationslänge** ξ . Sie beschreibt räumliche **Ordnungsparameterfluktuationen/-korrelationen**.

Im Ising-Modell mit der Magnetisierung $m = \langle s_n \rangle$ als Ordnungsparameter betrachten wir dazu **Spinkorrelationen**

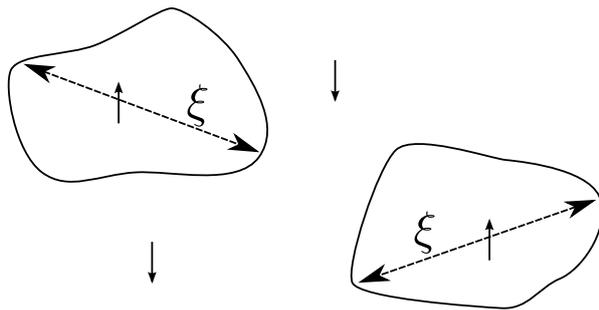
$$G(|\vec{r}_n - \vec{r}_m|) = \langle s_n s_m \rangle - \langle s_n \rangle \langle s_m \rangle \tag{10.6.5}$$

wobei $|\vec{r}_n - \vec{r}_m|$ die Entfernung zwischen Spins n und m (im Gitter) sein soll. Wenn das System **nicht** an einem kritischen Punkt ist, zerfallen diese Korrelationen exponentiell

$$G(r) \propto e^{-r/\xi} \tag{10.6.6}$$

Die **Korrelationslänge** ξ ist gerade als charakteristische Längenskala für diesen Zerfall definiert, d.h. Spins die weiter voneinander entfernt sind als ξ weisen nahezu unabhängige Richtungen auf.

Im Ising-Modell kann man die Korrelationslänge ξ auch anschaulicher deuten als die **typische Domänengröße** von magnetischen Domänen gleicher Spinausrichtung:



Für $T < T_c$ ist ξ die typische Größe der Minoritätsdomänen. Für $T > T_c$ ist ξ die typische Größe der geordneten ferromagnetischen Domänen in einem ansonsten ungeordneten paramagnetischen System.

Bei kontinuierlichen Phasenübergängen divergiert ξ am kritischen Punkt $T = T_c$ wie

$$\xi|_{H=0} \propto |t|^{-\nu} \tag{10.6.7}$$

mit einem weiteren kritischen Exponenten ν . Diese Divergenz bedeutet im Ising-Modell, dass die Ordnung bei Annäherung an den kontinuierlichen Phasenübergang für $T \downarrow T_c$ und $H = 0$ durch unendliches Wachstum *einer* geordneten Domäne verloren geht. Bei einem diskontinuierlichen Phasenübergang (1. Ordnung) hat man dagegen Phasenseparation und Koexistenz zweier Phasen am Phasenübergang. Dann bleibt die Korrelationslänge ξ endlich. Beim Ising-Modell ist dies beim Umklappen der Domänen bei $T < T_c$ und einem Vorzeichenwechsel von H der Fall. Für das Ising-Modell ist das unterschiedliche Verhalten der magnetischen Domänen in Abb. 10.12 erläutert.

Ein anderes instruktives Beispiel (in der gleichen Universalitätsklasse) ist der Kondensationsübergang von einer Gasphase in die flüssige Phase. Dort gibt die Korrelationslänge die typische Längenskala von Dichtefluktuationen an. Ein Anwachsen der Korrelationslänge bei Annäherung an den kritischen Punkt äußert sich dann in der Lichtstreuung als **kritische Opaleszens**, siehe auch Kapitel 7.2 und insbesondere Abb. 7.5.

Direkt am kritischen Punkt $T = T_c$, wo $\xi = \infty$ ist nach (10.6.7), gilt für den Zerfall der Korrelationsfunktion ein **Potenzgesetz**

$$G(r) \propto \frac{1}{r^{D-2+\eta}} \tag{10.6.8}$$

anstatt des exponentiellen Zerfalls (10.6.6) mit einem weiteren kritischen Exponenten η .

Potenzgesetze wie (10.6.8) haben im Gegensatz zu einem exponentiellen Gesetz wie (10.6.6) die wichtige Eigenschaft, dass sie **skaleninvariant** sind. Das heißt, bei einer Änderung $r \rightarrow br$ der betrachteten Längenskala um einen Faktor b gilt für die Korrelationen:

- $T \neq T_c$: $G(br) \propto \exp(-br/\xi)$, also ändert $G(r)$ seine Form und die Korrelationslänge $\xi \rightarrow \xi/b$ erscheint verkleinert.

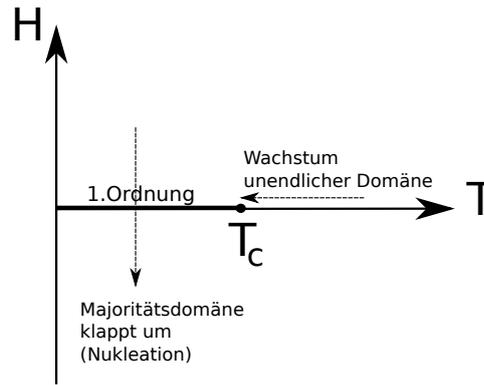


Abbildung 10.12: Unterschiedliches Verhalten der magnetischen Domänen am kritischen Punkt $H = 0$ und $T = T_c$ und am Phasenübergang erster Ordnung für $H = 0$ und $T < T_c$ im Ising-Modell.

- $T = T_c$: Am kritischen Punkt ist dagegen $G(br) \propto b^{-(D-2+\eta)}G(r)$ **forminvariant**, nur ein zusätzlicher Vorfaktor taucht auf.

Diese Skaleninvarianz führt z.B. zum kritischen Response, mit dem Exponenten δ am kritischen Punkt. Sie wird auch in der Renormierungsgruppe eine wichtige Rolle spielen.

10.6.3 Universalität und Skalengesetze

Nahe am kritischen Punkt bestimmen Fluktuationen auf der großen Längenskala ξ die Physik (im Ising-Modell gibt ξ die Domänengröße an, die viele Eigenschaften bestimmt). Molekulare Details sind deshalb unwichtig und mitteln sich heraus. Die kritischen Exponenten hängen nicht von diesen molekularen Details ab, sondern von Fluktuationen auf der Längenskala ξ . Dies führt zur **Universalität**: Mikroskopisch unterschiedliche Systeme wie das Ising-Modell und das van-der-Waals Gas haben dieselben kritischen Exponenten (und dieselbe Anzahl Ordnungsparameterkomponenten und dieselbe Gitterdimension). Man sagt dann, dass diese Systeme derselben **Universalitätsklasse** angehören.

Da nur eine einzige Längenskala ξ die Physik am kritischen Punkt bestimmt, sind die kritischen Exponenten auch nicht unabhängig. Da nur eine Länge ξ relevant ist, nehmen Korrelationsfunktion und Zustandsgleichung eine **Skalenform** an am kritischen Punkt (**Skalenhypothese**, nach Widom, 1965): Für die Korrelationsfunktion gilt

$$G(r) = r^{2-D-\eta} Y\left(\frac{r}{\xi}\right) \quad \text{mit } Y(0) = \text{const} \quad \text{und } Y(x \gg 1) \propto x^{D-2+\eta} e^{-x} \quad (10.6.9)$$

um (10.6.6) und (10.6.8) zu erfüllen. Für die Zustandsgleichung gilt

$$\frac{M}{|t|^\beta} = W\left(\frac{H}{|t|^\Delta}\right) \quad \text{mit } W(0) = \text{const} \quad \text{und } W(x \gg 1) \propto x^{1/\delta} \quad (10.6.10)$$

um (10.6.4) zu erfüllen. Man nennt die Funktionen $Y(x)$ und $W(x)$ auch **Skalenfunktionen**. Aus

diesen Skalenformen lassen sich **Skalengesetze** zwischen den kritischen Exponenten herleiten

$$\begin{aligned}
 \Delta &= \beta\delta \\
 \alpha + 2\beta + \gamma &= 2 \\
 \gamma &= \Delta - \beta = \beta(\delta - 1) \quad (\text{Widom}) \\
 &= \nu(2 - \eta) \quad (\text{Fisher}) \\
 \nu D &= 2 - \alpha \quad (\text{Josephson})
 \end{aligned}
 \tag{10.6.11}$$

Als Beispiel beweisen wir das erste Skalengesetz: Für $|t| \approx 0$ gilt nach (10.6.10):

$$\frac{M}{|t|^\beta} \propto \left(\frac{H}{|t|^\Delta} \right)^{1/\delta}$$

Damit $M \propto H^{1/\delta}$ unabhängig von $|t|$ gilt, muss $\beta = \Delta/\delta$ gelten.

Aus den Skalengesetzen (10.6.11) folgt, dass lediglich 2 kritische Exponenten unabhängig sind.

10.7 Ising-Modell in $D=1$

Das 1-dimensionale Ising Modell besitzt keine geordnete Phase. Wir zeigen dies zunächst mit Hilfe der freien Energie einer Domänenwand. Dann stellen wir die Transfermatrixmethode vor, die es erlaubt die freie Energie aus den Eigenwerten der Transfermatrix zu bestimmen. Wir zeigen, dass aus dem Frobenius-Perron Theorem folgt, dass es keinen Phasenübergang in 1-dimensionalen Systemen mit kurzreichweitigen Wechselwirkungen gibt. Das 1-dimensionale Ising-Modell hat einen kritischen Punkt bei $T_c = 0$.

Das Ising-Modell in **einer Dimension** $D = 1$ ist eine Spinkette mit N Gitterplätzen

$$\mathcal{H} = -J \sum_{i=1}^N s_i s_{i+1} - H \sum_{i=1}^N s_i
 \tag{10.7.1}$$

(wo wir $J_{ij} = J > 0$ für $|i-j| = 1$ und $J = 0$ sonst benutzt haben in (10.3.1); der Faktor $1/2$ entfällt im ersten Term, da jedes Nachbarpaar $i, i+1$ in der Einfachsumme nur genau einmal gezählt wird).

10.7.1 Abwesenheit einer geordneten Phase

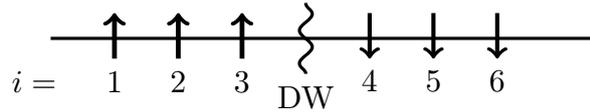
Wir wollen zeigen:

$$\boxed{\text{In } D = 1 \text{ besitzt das Ising-Modell **keine** geordnete Phase } (D_l \geq 1).}
 \tag{10.7.2}$$

Der Grund dafür ist, dass in $D = 1$ thermische Fluktuationen, die in der Mean-Field Theorie nicht vollständig mitgenommen wurden, die Ordnung immer zerstören.

Um dies einzusehen folgen wir einem Argument, das auf Landau zurückgeht und betrachten eine einzelne **Domänenwand**, d.h. eine Stelle im Gitter, wo Spins verschiedener Ausrichtung benachbart sind, in einem ansonsten geordnete Zustand des $D = 1$ Ising-Modells bei $H = 0$. Wir fragen: Wann bilden sich *spontan* neue Domänenwände und zerstören die ferromagnetische Ordnung?

Dazu sind Energiekosten und Entropiegewinn einer Domänenwand abzuschätzen:



- **Energiekosten** einer Domänenwand:

Wird eine Domänenwand eingeführt in ein vollständig geordnetes System, muss eine Hälfte der Spins umgeklappt werden. Alle Nachbarspins bleiben ferromagnetisch gekoppelt mit optimaler Kopplungsenergie $-J$, nur für das Spinpaar an der Domänenwand ändert sich die Kopplungsenergie von $-J$ zu $+J$. Also betragen die Energiekosten

$$\Delta E_{DW} = 2J \quad (10.7.3)$$

- **Entropiegewinn** einer Domänenwand:

Der Entropiegewinn ergibt sich aus der Zahl N der möglichen Positionen der Domänenwand. Im Mikrozustand ist die Domänenwandposition genau bekannt, im durch die Gesamtmagnetisierung spezifizierten Makrozustand ist nur die Zahl der Domänenwände vorgegeben. Daher gibt es bei einer zusätzlichen Domänenwand N zusätzliche Mikrozustände und

$$\Delta S_{DW} = k_B \ln N \quad (10.7.4)$$

Aus (10.7.3) und (10.7.4) folgt für die Änderung der freien Energie durch eine neue Domänenwand

$$\Delta F_{DW} = \Delta E_{DW} - T \Delta S_{DW} = 2J - k_B T \ln N \quad (10.7.5)$$

Für $\Delta F_{DW} < 0$ kann das System (bei gegebener Temperatur T) seine freie Energie **absenken** durch spontane Domänenbildung. Dies ist möglich, wenn $N > e^{2J/k_B T}$. Das heißt:

- Im thermodynamischen Limes $N \rightarrow \infty$ werden Domänenwände **immer** spontan gebildet. Dann ist **keine** Ordnung mehr möglich, die geordnete Phase wird spontan durch Domänenbildung zerstört.
- In einem endlichen System bildet sich eine Domänenwand für $N > e^{2J/k_B T}$. Dies gibt daher die **typische Domänengröße** $e^{2J/k_B T}$ an. Wir hatten im vorangehenden Kapitel 10.6.2 bereits eingesehen, dass die Domänengröße mit der **Korrelationslänge** ξ identifiziert werden kann. Also gilt im 1-dimensionalen Ising-Modell

$$\xi \propto e^{2J/k_B T} \quad (10.7.6)$$

Wir finden $\xi = \infty$ nur für $T \downarrow 0$, daher folgern wir weiter

$$T_c = 0 \quad \text{in} \quad D = 1 \quad (10.7.7)$$

Das zeigt, dass die Mean-Field Theorie, die nach (10.4.6) $k_B T_c = 2J$ ($z = 2$ in $D = 1$) vorhersagt, in einer Dimension versagt!

10.7.2 Transfermatrix

Wir haben gesehen, dass die Mean-Field Theorie gänzlich ungeeignet ist, um die Eigenschaften des $D = 1$ Ising-Modells zu berechnen. Eine exakte Methode in $D = 1$ ist die sogenannte **Transfermatrixmethode**.

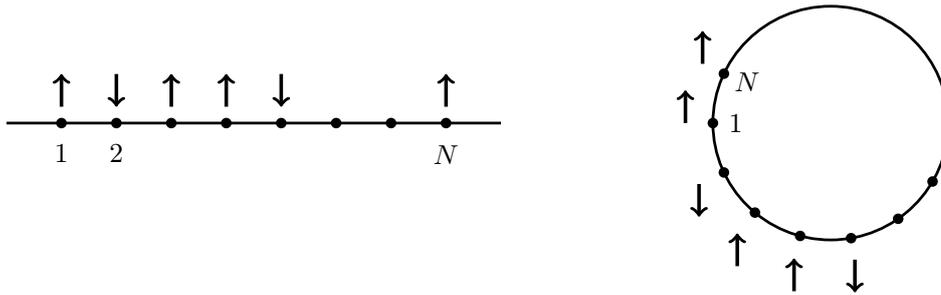


Abbildung 10.13: Links: 1D-Ising Modell, Rechts: 1D Ising-Ring bei periodischen Randbedingungen. (Bild: Marco Doemeland)

Dafür verwenden wir den Hamiltonian (10.7.1) mit **periodischen Randbedingungen**, d.h. wir setzen $s_{N+1} \equiv s_1$ und erhalten einen Ising-Ring, siehe Abb. 10.13. Wir schreiben die negative Hamiltonfunktion (10.7.1) in Temperatureinheiten $-\beta\mathcal{H}$ mit Hilfe der Abkürzungen $\bar{J} \equiv \beta J$ und $\bar{H} \equiv \beta H$ in etwas symmetrisierter Form als

$$-\beta\mathcal{H} = \sum_i \underbrace{\left(\bar{J}s_i s_{i+1} + \frac{1}{2}\bar{H}(s_i + s_{i+1}) \right)}_{\equiv K(s_i, s_{i+1})}$$

Die Größe $K(s_i, s_{i+1})$ ist symmetrisch bezgl. der Vertauschung $s_i \leftrightarrow s_{i+1}$ und kann als 2x2 Matrix mit den Indizes $ij = s_i s_{i+1}$ interpretiert werden, da die $s_i = \pm 1$ jeweils 2 Werte annehmen können. Daraus gewinnen wir dann die **Transfermatrix** \underline{T} (ebenfalls eine 2x2 Matrix); jedes Matrixelement von \underline{T} ist das Boltzmanngewicht zu dem entsprechenden Matrixelement $K(s_i, s_{i+1})$:

$$\begin{aligned} (\underline{T})_{s_i s_{i+1}} &= e^{K(s_i, s_{i+1})} \\ \underline{T} &= \begin{pmatrix} e^{\bar{J}+\bar{H}} & e^{-\bar{J}} \\ e^{-\bar{J}} & e^{\bar{J}-\bar{H}} \end{pmatrix} \begin{array}{l} \leftarrow s_i = +1 \\ \leftarrow s_i = -1 \end{array} \\ &\quad \begin{array}{cc} \uparrow & \uparrow \\ s_{i+1} = +1 & s_{i+1} = -1 \end{array} \end{aligned} \quad (10.7.8)$$

Die Transfermatrix ist hier also eine 2x2 Matrix, weil 2 die Dimension des Zustandsraumes $s_i = \pm 1$ eines Spins ist.

Mit Hilfe der Transfermatrix lässt sich die Zustandssumme (für periodische Randbedingungen) als Spur eines N -fachen Matrixprodukts schreiben:

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\{s_i\}} e^{-\beta\mathcal{H}} \\ &= \sum_{s_1=\pm 1} \sum_{s_2=\pm 1} \dots \sum_{s_N=\pm 1} e^{K(s_1, s_2)} e^{K(s_2, s_3)} \dots e^{K(s_{N-1}, s_N)} e^{K(s_N, s_1)} \\ &= \text{Sp} \left(\underline{T} \cdot \underline{T} \cdot \dots \cdot \underline{T} \right), \end{aligned}$$

also

$$Z = \text{Sp} (\underline{T}^N) \quad (10.7.9)$$

Die Transfermatrix kann normalerweise (wie auch in unserem Beispiel 1D Ising-Modell) so gewählt werden, dass sie **symmetrisch** ist und sich damit diagonalisieren lässt. Außerdem ist sie im Normalfall auf Grund ihrer Definition über Boltzmann-Gewichte auch positiv, d.h. alle EW sind $\lambda_i > 0$ (dies gilt auch im 1D Ising-Modell), was wir im Folgenden immer annehmen wollen. Dann lässt sich \underline{T} diagonalisieren

$$\underline{T} = \underline{Z} \cdot \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{pmatrix} \cdot \underline{Z}^{-1} \quad \text{mit } \lambda_1 > \lambda_2 \text{ EW von } \underline{T}$$

und die Zustandssumme als

$$\begin{aligned} Z &= \text{Sp} \left[\left(\underline{Z} \cdot \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{pmatrix} \cdot \underline{Z}^{-1} \right) \left(\underline{Z} \cdot \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{pmatrix} \cdot \underline{Z}^{-1} \right) \dots \right] \\ &= \text{Sp} \left[\begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{pmatrix}^N \right] = \lambda_1^N + \lambda_2^N = \lambda_1^N \left(1 + \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^N \right) \\ &\stackrel{N \rightarrow \infty}{\approx} \lambda_1^N \end{aligned} \quad (10.7.10)$$

umschreiben. Damit dominiert genau wie bei der Potenzmethode der größte EW den thermodynamischen Limes $N \rightarrow \infty$. Für die freie Energie ergibt sich damit

$$\begin{aligned} F(T, H) &= -k_B T \ln Z(T, H) \\ &= -k_B T N \ln \lambda_1 - k_B T \underbrace{\ln \left(1 + \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^N \right)}_{\approx 0} \\ &\stackrel{N \rightarrow \infty}{\approx} -k_B T N \ln \lambda_1 \end{aligned} \quad (10.7.11)$$

Also ist auch die freie Energie durch den größten EW λ_1 bestimmt.

Im 1D Ising-Modell gilt mit \underline{T} aus (10.7.8) für die EW der Transfermatrix:

$$\lambda_{\pm} = e^{\bar{J}} \cosh \bar{H} \pm \left(e^{2\bar{J}} \sinh^2 \bar{H} + e^{-2\bar{J}} \right)^{1/2} \quad (10.7.12)$$

Bei $\bar{H} = 0$ ergibt das $\lambda_{\pm} = e^{\bar{J}} \pm e^{-\bar{J}}$. Also gilt immer $\lambda_+ > \lambda_-$ und damit $\lambda_1 = \lambda_+$ und eine freie Energie

$$F(T, H) = -k_B T N \ln \left[e^{\bar{J}} \cosh \bar{H} + \left(e^{2\bar{J}} \sinh^2 \bar{H} + e^{-2\bar{J}} \right)^{1/2} \right] \quad (10.7.13)$$

Transfermatrix und Phasenübergänge

Ein **Phasenübergang** liegt vor, wenn die freie Energie $F(T, H)$ (also das zu den gegebenen intensiven Variablen T und H gehörige **thermodynamische Potential**) **nicht-analytisch** ist an einer Übergangstemperatur $T = T_c$. Die freie Energie ist aber als thermodynamisches Potential auf jeden Fall stetig an T_c . Bei einem **diskontinuierlichen Phasenübergang** (Phasenübergang 1. Ordnung) ist die 1. Ableitung der freien Energie unstetig an T_c und damit hat die freie Energie einen "Knick", siehe Abb. 10.14 links. Bei einem **kontinuierlichen Phasenübergang** (Phasenübergang höherer Ordnung) ist die Nicht-Analytizität derart, dass erst eine höhere Ableitung der freien Energie eine

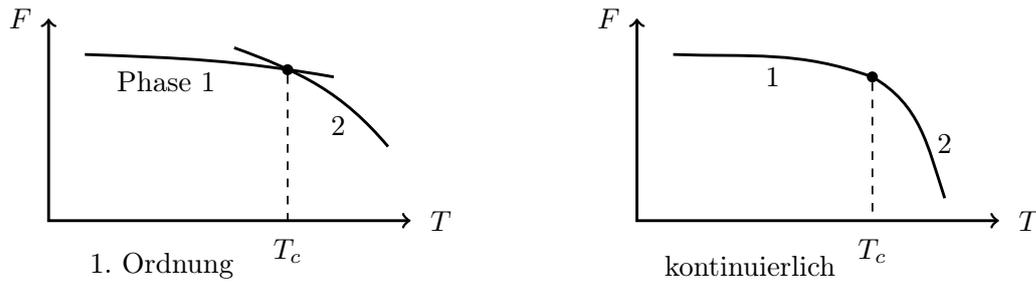


Abbildung 10.14: Links: Diskontinuierlicher Phasenübergang (1. Ordnung). Rechts: Kontinuierlicher Phasenübergang (höherer Ordnung). (Bild: Marco Doemeland)

Divergenz an T_c aufweist. Die freie Energie selbst sieht dann recht glatt aus am Übergang, siehe Abb. 10.14 rechts.

Wegen (10.7.11) gilt in der Transfermatrixmethode, dann: ein Phasenübergang liegt genau dann vor, wenn der größte EW $\lambda_1(T)$ als Funktion der Temperatur T nicht-analytisch ist. Dazu bemerken wir folgendes:

- Die EW $\lambda_i(T)$ selbst sind analytische Funktionen, wie man für das 1D Ising-Modell an (10.7.12) sieht.
- Allerdings ist der *größte* EW eine nicht-analytische Funktion, wenn die Funktionen $\lambda_1(T)$ und $\lambda_2(T)$ sich **schneiden**, d.h. wenn der größte EW als Funktion von T "wechselt" siehe Abb. 10.15. Am Phasenübergang muss dann $\lambda_1(T_c) = \lambda_2(T_c)$ gelten, die größten EW also **entartet** sein.

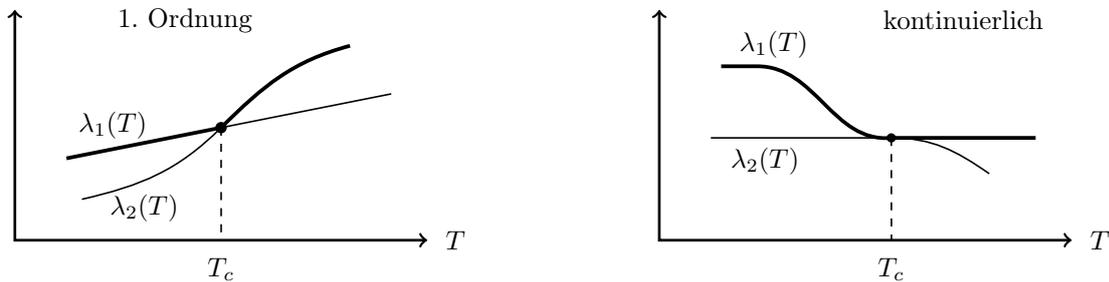


Abbildung 10.15: Links: Verhalten der EW $\lambda_i(T)$ an einem diskontinuierlichen Phasenübergang. Rechts: an einem kontinuierlichen Phasenübergang. (Bild: Marco Doemeland)

Zur Entartung des größten EW macht das **Perron-Frobenius-Theorem** eine wichtige Aussage:

Für eine **endlich-dimensionale** Matrix \underline{A} , bei der **alle** $a_{ij} > 0$, gilt

- \exists reeller EW $\lambda_1 > 0$: $\lambda_1 > \lambda$ für alle anderen EW λ
- Dieser größte EW λ_1 ist **nicht entartet**

Auf Grund der Aussage b) kann es **keinen** Phasenübergang in Systemen mit einer endlich-dimensionalen Transfermatrix \underline{T} geben. Insbesondere folgt

Es gibt **keinen** Phasenübergang im $D = 1$ Ising-Modell

da wir dort ja nur eine 2x2 Transfermatrix haben. Allgemeiner gilt sogar:

Es gibt keine Phasenübergänge in klassischen 1D Systemen mit kurzreichweitiger Wechselwirkung.

Wir wissen allerdings, dass das 2D Ising-Modell sehr wohl einen Phasenübergang besitzt. Es war eines der ersten nicht-trivialen Modelle, wo mittels der Transfermatrixmethode von Lars Onsager 1944 analytisch gezeigt werden konnte, dass für $D = 2$ und $H = 0$ ein kontinuierlicher Phasenübergang vorliegt. Dies steht nicht im Widerspruch zum Perron-Frobenius-Theorem, da die Transfermatrix \underline{T} des 2D Ising-Modells ∞ -dimensional ist. Im 2D Ising-Modell gibt es $N \times N$ Spins und die Transfermatrix nach Onsager ist eine Transfermatrix zwischen ganzen **Reihen** von jeweils N Spins, die daher jeweils 2^N Zustände haben. Damit wird dann aber auch die Transfermatrix 2^N -dimensional und $2^N \rightarrow \infty$ im thermodynamischen Limes $N \rightarrow \infty$. Daher ist hier ein Phasenübergang möglich, wie ihn die Onsager-Lösung ergibt.

Genauer finden wir für $D = 1$ wieder:

$$\text{Das } D = 1 \text{ Ising-Modell hat einen kritischen Punkt bei } H = 0 \text{ und } T_c = 0. \quad (10.7.14)$$

im Einklang mit dem Ergebnis (10.7.7) aus der Betrachtung der Domänenwand; es gibt also keine *keine echte geordnete Tieftemperaturphase*. Betrachten wir die EW (10.7.12), so gilt bei $H = 0$ nämlich

$$\lambda_1 - \lambda_2 = 2e^{-\bar{J}} \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$$

da im Limes $T \rightarrow 0$ auch $\bar{J} = J/k_B T \rightarrow \infty$. Damit haben wir lediglich im Limes $T \rightarrow 0$ eine Entartung und einen kritischen Punkt vorliegen. Dies steht auch nicht im Widerspruch zum Frobenius-Perron-Theorem: Bei $T = 0$ gilt für die Transfermatrix $t_{12} = 0$ ($\bar{J} \rightarrow \infty$), daher sind die Voraussetzungen des Theorems nicht mehr erfüllt.

10.8 Renormierungsgruppe

Die Renormierungsgruppe (RG) besteht aus RG-Transformationen, die im Raum der Hamiltonians wirken. In einer RG-Transformation werden (i) Freiheitsgrade dezimiert durch partielle Spurbildung und anschließend wird (ii) reskaliert. Die RG-Transformation ist iterierbar. Repulsive Fixpunkte der RG-Trafo entsprechen kritischen Punkten mit $\xi = \infty$. Wir leiten die (Realraum-) RG-Transformation für das 1-dimensionale Ising-Modell bei $H = 0$ her. Es gibt einen repulsiven Fixpunkt bei $T = 0$, der den kritischen Punkt beschreibt.

Die Renormierungsgruppe basiert auf der bereits diskutierten Skaleninvarianz am kritischen Punkt, die damit zu tun hat, dass die einzig relevante Längenskala des Systems, die Korrelationslänge, am Phasenübergang divergiert. Die **Renormierungsgruppe** (RG) besteht aus **Renormierungsgruppen-Transformationen**, die im Raum der Hamiltonians bzw. der Parameter (Kopplungskonstanten) des Hamiltonians wirken. Eine RG-Transformation ist eine Vorschrift, mit der eine Änderung der Längenskalen im System um einen **Skalenfaktor** b erreicht wird durch **Dezimierung** der Zahl der Freiheitsgrade um einen Faktor b , wobei sich die Parameter (Kopplungskonstanten) des Hamiltonians ändern, also **renormiert** werden, und anschließender **Reskalierung**. Die RG-Transformation ist iterierbar und RG-Transformationen erfüllen die Verknüpfungseigenschaften einer **Gruppe**, daher der Name Renormierungsgruppe. Die Renormierungsgruppe erlaubt dann eine gezielte Untersuchung der kritischen Exponenten am kritischen Punkt, der als (instabiler) Fixpunkt der Renormierungsgruppentransformation identifiziert wird.

Die Renormierungsgruppe für kritische Phänomene in der statistischen Physik geht auf Leo Kadanoff, Michael Fisher und Kenneth Wilson zurück. Es gibt mittlerweile eine ganze Reihe verschiedener RG-Methoden für Systeme aus der statischen Physik oder der Quantenphysik: Realraum-RG, Impulsraum-RG, funktionale RG, Dichtematrix-RG (DMRG), usw., die teilweise technisch anspruchsvoll sind. Wir werden hier nur die einfach zu verstehende Realraum-RG im 1-dimensionalen Ising Modell als instruktives Beispiel behandeln. Diese Realraum-Methode wurde z.B. von Kadanoff in ähnlicher Form als erste RG-Methode auf das 2-dimensionale Ising-Modell angewandt.



Abbildung 10.16: Links: Leo Kadanoff (geb. 1937). Mitte: Michael E. Fisher (geb. 1931). Rechts: Kenneth G. Wilson (geb. 1936), Nobelpreis 1982 “für seine Theorie über kritische Phänomene bei Phasenumwandlungen”.

Die Renormierungsgruppe wird auch in der Quantenfeldtheorie verwendet, um Divergenzen einer Feldtheorie zu beseitigen und zu physikalisch relevanten “renormierten” Kopplungskonstanten zu gelangen. Während aber in der Quantenfeldtheorie die renormierte Theorie die physikalisch sinnvolle ist, sind in der statistischen Physik der Hamiltonian und die Kopplungen bekannt und die renormierte Theorie nur ein Hilfsmittel, um die kritischen Eigenschaften zu untersuchen.

Die Renormierungsgruppentransformation kann als **iterative Dezimierung** beschrieben werden:

- 1) Zunächst wird eine **Dezimierung** erreicht durch eine partielle Ausintegration/Spurbildung in der Zustandssumme, und zwar über **kurzwellige Fluktuationen**, z.B. durch Absummation über jeden zweiten Spin:
 - Dabei erhöht sich die Gitterkonstante $a \rightarrow ba$, da nach der Dezimierung die Zahl der Freiheitsgrade und damit die Zahl der Gitterplätze um einen **Skalenfaktor** b geringer ist. Fluktuationen mit Wellenlängen zwischen a und ba werden ausintegriert.
 - Außerdem nehmen wir eine Umdefinition (**Renormierung**) von Parametern (**Kopplungskonstanten**) vor, so dass der **Hamiltonian forminvariant** bleibt durch die Ausintegration.
- 2) Wir **reskalieren** alle Längen $L \rightarrow L/b$ um den gleichen Faktor b :
 - Dadurch ist die alte Gitterkonstante wiederhergestellt, $a \xrightarrow{1)} ba \xrightarrow{2)} a$, was die RG-Transformation iterierbar macht.
 - Außerdem müssen wir alle Parameter **reskalieren**.

Die Schritte 1) und 2) definieren eine **RG-Transformation** des Hamiltonians $\mathcal{H} \rightarrow \mathcal{R}_b(\mathcal{H})$.

- 3) Die **Iteration** der RG-Transformation ergibt eine Folge von Hamiltonians

$$\mathcal{H} \rightarrow \mathcal{R}_b(\mathcal{H}) \rightarrow \mathcal{R}_b^2(\mathcal{H}) \rightarrow \dots$$

oder einen **RG-Fluss** im Raum der Hamiltonians. Dabei heißt die Menge der RG-Transformationen \mathcal{R}_b **Renormierungsgruppe**, weil die Verknüpfung $\mathcal{R}_{b^2} = (\mathcal{R}_b \circ \mathcal{R}_b)(\mathcal{H})$ Gruppeneigenschaften besitzt.

Anstatt die Zustandssumme iterativ explizit auszurechnen, sucht man in der RG-Methode nach **Fixpunkten** der RG-Trafo oder des RG-Flusses, also

$$\mathcal{H} = \mathcal{R}_b(\mathcal{H})$$

Am Fixpunkt gilt dann auch

$$\xi = \mathcal{R}_b(\xi) = \xi/b,$$

Daher gibt es dann **2 Typen von Fixpunkten**:

- **Attraktive** “triviale” Fixpunkte mit $\xi = 0$ (ohne Korrelationen): Ein solcher Fixpunkt entspricht einer stabilen Phase des Systems mit endlicher Korrelationslänge $\xi < \infty$. Die RG-Transformation $\xi \rightarrow \xi/b$ führt dann nach $\xi = 0$.
- **Repulsive** (instabile) Fixpunkte mit $\xi = \infty$. Ein solcher Fixpunkt entspricht einem **kritischen Punkt**, wo die Korrelationslänge $\xi = \infty$ ja divergiert.

Im Folgenden konkretisieren wir diese Ideen am einfachen $D = 1$ Ising-Modell bei verschwindendem Magnetfeld $H = 0$.

10.8.1 Realraum-Renormierung des $D = 1$ Ising-Modells

Zunächst schreiben wir die Hamiltonfunktion (10.7.1) in Temperatureinheiten $\beta\mathcal{H}$ mit Hilfe der Abkürzungen $K \equiv \beta J$ und $\bar{H} \equiv \beta H$ als

$$\bar{\mathcal{H}} = \beta\mathcal{H} = - \sum_i \left(K s_i s_{i+1} - \frac{1}{2} \bar{H} (s_i + s_{i+1}) \right) - C \sum_i 1 \quad (10.8.1)$$

Der letzte Term ist einfach eine konstante Energie, die wir hinzufügen, da solche Terme bei der Dezimierung ohnehin generiert werden, selbst wenn wir mit $C = 0$ starten. Den zweiten Term in (10.8.1) werden wir im Folgenden weglassen, da wir nur den Fall $H = 0$ betrachten. Es gilt also

$$\bar{\mathcal{H}} = \bar{\mathcal{H}}[K, C]$$

mit den 2 Parametern oder **Kopplungskonstanten** K und C .

Die Zustandssumme wäre nun nach

$$Z = \sum_{\{s_i\}} e^{-\bar{\mathcal{H}}}$$

zu berechnen.

1) Dezimierung:

In der RG-Transformation starten wir mit dem Dezimierungsschritt, in dem wir eine **partielle Zustandssumme** berechnen durch Summation über jeden 2. Spin. Dadurch wird die Gitterkonstante $a \rightarrow 2a$ doppelt so groß werden, also $b = 2$.

Wie graphisch dargestellt summieren wir also in der Zustandssumme nur über den Spin s_2 zwischen 2 Spins s_1 und s_3 , deren Wert festgehalten wird. Das Ergebnis soll dann wieder als Zustandssumme des gleichen Hamiltonians mit veränderten “renormierten” Kopplungen K' und C' geschrieben werden:

$$\begin{aligned} \bullet \xrightarrow{K'} \bullet & \stackrel{!}{=} \sum_{s_2=\pm 1} \bullet \xrightarrow{K} \bullet \xrightarrow{K} \bullet \\ s_1 \quad s_3 & \quad s_1 \quad s_2 \quad s_3 \\ e^{K' s_1 s_3 + C'} & \stackrel{!}{=} \sum_{s_2=\pm 1} e^{K s_1 s_2 + C} e^{K s_2 s_3 + C} \\ & = \left(e^{K(s_1+s_3)} + e^{-K(s_1+s_3)} \right) e^{2C} = 2 \cosh(K(s_1 + s_3)) e^{2C} \end{aligned}$$

Aus dieser Bedingung gewinnen wir 2 Gleichungen für die 2 neuen Kopplungen K' und C' :

$$s_1 = s_3 : e^{K'+C'} = 2 \cosh(2K)e^{2C} \tag{10.8.2}$$

$$s_1 = -s_3 : e^{-K'+C'} = 2e^{2C} \tag{10.8.3}$$

Diese können exakt gelöst werden, was es uns erlauben wird, für das $D = 1$ Ising-Modell eine **exakte** RG-Transformation anzugeben. Indem wir Gleichung (10.8.2) und Gleichung (10.8.3) durcheinander teilen und miteinander malnehmen, ergibt sich die **Renormierung** der Kopplungen K und C :

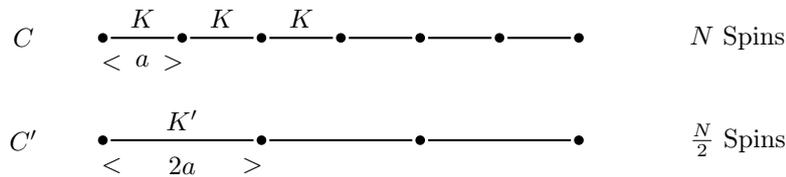
| | |
|-------------------------------|----------|
| $e^{2K'} = \cosh(2K)$ | (10.8.4) |
| $e^{2C'} = 4 \cosh(2K)e^{4C}$ | (10.8.5) |

wobei die 1. Gleichung (10.8.4) auch folgendermaßen geschrieben werden kann:

$$\tanh(K') = \frac{e^{2K'} - 1}{e^{2K'} + 1} \stackrel{(10.8.4)}{=} \frac{\cosh(2K) - 1}{\cosh(2K) + 1} = \frac{\sinh^2(K)}{\cosh^2(K)} = (\tanh K)^2$$

also

| | |
|--------------------------|----------|
| $\tanh K' = (\tanh K)^2$ | (10.8.6) |
|--------------------------|----------|


 C'

\bullet
 $\xrightarrow{K'}$
 \bullet
 $\xrightarrow{\quad}$
 \bullet
 $\xrightarrow{\quad}$
 \bullet
 $\xrightarrow{\quad}$
 \bullet

$\frac{N}{2}$ Spins

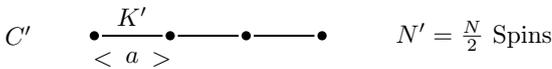
Bis jetzt haben wir also K und C renormiert, indem wir jeden 2. Spin eliminiert haben. Dadurch habe wir nun nur noch $N' = N/2$ Spins und die Gitterkonstante ist nun $2a$, also ist $b = 2$.

2) Reskalierung:

Nun reskalieren wir *alle* Längen mit $L \rightarrow L/b$, damit wir das ursprüngliche Gitter zurückerhalten und somit eine iterierbare RG-Transformation. Wir schreiben also einfach

| | |
|--------------------------|----------|
| $s'_i = s_{bi} = s_{2i}$ | (10.8.7) |
|--------------------------|----------|

was keinen weiteren Effekt auf K' oder C' hat. Das System verkleinert sich dabei auf wobei die Spinanzahl $N' = N/2$ bleibt.



Dadurch verkleinert sich auch die Korrelationslänge gemäß $\xi' = \xi/b$.

3) RG-Fluss

1) und 2) zusammen definieren dann die **RG-Transformation**

$$\mathcal{R}_b(\bar{\mathcal{H}}[K, C]) = \bar{\mathcal{H}}[K', C']$$

wobei insbesondere K' durch (10.8.6) gegeben ist.

Nun suchen wir nach **Fixpunkten** der RG-Transformation, wo dann

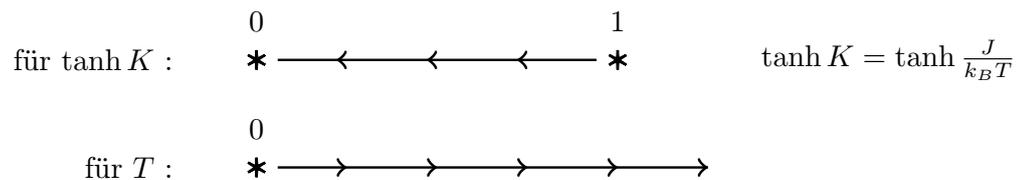
$$\tanh K' = (\tanh K)^2 \stackrel{!}{=} \tanh K$$

gelten muss. Dies impliziert offensichtlich $\tanh K = 1$ oder $\tanh K = 0$ als einzige Lösungen. Damit haben wir **2 Fixpunkte** gefunden:

$$\tanh K = 1 \iff K = \infty \iff T = 0$$

$$\tanh K = 0 \iff K = 0 \iff T = \infty$$

Der **RG-Fluss** im Raum der Kopplungskonstante K bzw. T sieht folgendermaßen aus:



$\tanh K = 0$ oder $T = \infty$ ist ein **attraktiver** Fixpunkt, während $\tanh K = 1$ oder $T = 0$ ein **repulsiver** Fixpunkt ist, und damit einem **kritischen Punkt** entspricht. Wir finden also wieder im Einklang mit unseren Ergebnissen aus Kapitel 10.7, siehe (10.7.7) und (10.7.14):

| | |
|---|----------|
| Das $D = 1$ Ising-Modell hat einen repulsiven RG-Fixpunkt, d.h. einen kritischen Punkt bei $H = 0$ und $T_c = 0$. | (10.8.8) |
|---|----------|

Der attraktive Fixpunkt bei $\tanh K = 0$ oder $T = \infty$ repräsentiert dagegen völlig ungeordnete Spins mit $\xi = 0$, also die paramagnetische Hochtemperaturphase.

10.9 Literaturverzeichnis Kapitel 10

- [1] M. Kardar. *Statistical Physics of Particles*. Cambridge University Press, 2007.
- [2] T. Nattermann. *Statistische Physik (Skript)*. Köln: Universität zu Köln, 1999.
- [3] F. Schwabl. *Statistische Mechanik*. Springer-Lehrbuch. Springer, 2006.
- [4] P. Chaikin und T. Lubensky. *Principles of Condensed Matter Physics*. Cambridge University Press, 2000.
- [5] E. Ising. *Beitrag zur Theorie des Ferromagnetismus*. Z. Phys. **31** (1925), 253–258.
- [6] W. L. Bragg und E. J. Williams. *The Effect of Thermal Agitation on Atomic Arrangement in Alloys*. Proc. Roy. Soc. London A **145** (Juli 1934), 699–730.
- [7] W. L. Bragg und E. J. Williams. *The Effect of Thermal Agitation on Atomic Arrangement in Alloys. II*. Proc. Roy. Soc. London A **151** (Okt. 1935), 540–566.
- [8] E. J. Williams. *The Effect of Thermal Agitation on Atomic Arrangement in Alloys. III*. Proc. Roy. Soc. London A **152** (Okt. 1935), 231–252.
- [9] M. Campostrini, A. Pelissetto, P. Rossi und E. Vicari. *25th order high temperature expansion results for three-dimensional Ising like systems on the simple cubic lattice*. Phys. Rev. E **65** (2002), 066127.

10.10 Übungen Kapitel 10

1. DNS-Denaturierung

Wir betrachten wieder das “Zipper”-Modell für das Auftrennen (“Schmelzen”) eines DNS-Doppelstranges durch thermische Fluktuationen, siehe Aufgabe 3, Kapitel 5.

- Warum ist $1/\langle n \rangle$, wobei $\langle n \rangle$ die mittlere Anzahl der offenen Glieder ist, ein geeigneter Ordnungsparameter des Systems? Wie lautet die Korrelationslänge?
- Warum gibt $g \exp(-\varepsilon/k_B T_c) = 1$ die kritische Temperatur T_c des Systems?
- Ist der Phasentübergang erster oder zweiter Ordnung?
- Wie lautet der Exponent ν der Korrelationslänge? Berechnen Sie die Wärmekapazität und den Exponenten α .

2. Ising-Modell und Clausius-Clapeyron

- Wie lautet die Clausius-Clapeyron Gleichung für die Phasengrenzlinie $H_{PG}(T)$ im Ising-Modell?
- Machen Sie sich klar, warum aus der Clausius-Clapeyron Gleichung für das Ising-Modell eine *horizontale* Phasengrenzlinie, d.h. $dH_{PG}/dT = 0$, folgt.

3. $D = 1$ Ising-Modell

Die freie Energie $F(T, H)$ des $D = 1$ Ising-Modells konnte mit Hilfe der Transfermatrixmethode in (10.7.13) berechnet werden.

- Berechnen Sie die daraus die Magnetisierung $M = M(T, H)$ und die Suszeptibilität $\chi = \left. \frac{\partial M}{\partial H} \right|_{H=0}$ sowie die spezifische Wärme $C = -T \left. \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right|_{H=0}$.
- Welche kritischen Exponenten α , β und γ erhalten Sie bei $T_c = 0$?

4. $D = 1$ Ising-Modell im Domänenbild

Wir können die Überlegungen aus Kapitel 10.7.1 zu Domänenwänden erweitern und eine vollständige Lösung des $D = 1$ Ising-Modells im Rahmen eines Domänenwandbildes erhalten.

Wir machen uns dazu klar, dass Domänenwandanregungen auf einem völlig geordneten Zustand als Pseudo-Teilchen angesehen werden können, die keiner Teilchenzahlerhaltung unterliegen und daher in einem großkanonischen Ensemble mit $\mu = 0$ behandelt werden können (ähnlich den Photonen in Kapitel 8.7).

- Domänenwände leben auf dem sogenannten “dualen Gitter”, also auf den Bonds zwischen den eigentlichen Gitterplätzen und es darf auf jedem Bond höchstens eine Domänenwand plaziert werden. Das duale Gitter hat natürlich auch N Plätze. Wie viele Möglichkeiten gibt es n Domänenwände zu plazieren?
- Zeigen Sie, dass die großkanonische Zustandssumme der Domänenwände durch

$$Z_{DW} = \sum_{n=0}^{\infty} \binom{N}{n} e^{-2Jn/k_B T}$$

gegeben ist, wenn $H = 0$. Berechnen Sie Z_{gk} als Funktion von T und N .

- Berechnen Sie die mittlere Anzahl $\langle n \rangle$ von Domänenwänden. Wie können Sie daraus den typischen Abstand zwischen Domänenwänden und damit die Domänenengröße ξ abschätzen?

Literaturverzeichnis

- [1] T. Nattermann. *Statistische Physik (Skript)*. Köln: Universität zu Köln, 1999.
- [2] M. Kardar. *Statistical Physics of Particles*. Cambridge University Press, 2007.
- [3] M. Kardar. *Statistical Physics of Fields*. Cambridge University Press, 2007.
- [4] F. Schwabl. *Statistische Mechanik*. Springer-Lehrbuch. Springer, 2006.
- [5] L. Landau und E. Lifschitz. *Statistische Physik, Teil 1*. Lehrbuch der Theoretischen Physik Bd. 5. Akad.-Verlag Berlin, 1987.
- [6] L. Landau, E. Lifschitz und P. L.P. *Statistische Physik, Teil 2. Theorie des kondensierten Zustandes*. Lehrbuch der Theoretischen Physik Bd. 9. Akad.-Verlag Berlin, 1984.
- [7] K. Dill und S. Bromberg. *Molecular Driving Forces: Statistical Thermodynamics in Chemistry and Biology*. Garland Science, 2003.
- [8] H. Callen. *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*. Wiley, 1985.
- [9] W. Nolting. *Grundkurs Theoretische Physik 6: Statistische Physik*. Grundkurs Theoretische Physik / Wolfgang Nolting. Springer, 2005.
- [10] W. Nolting. *Grundkurs Theoretische Physik 4: Spezielle Relativitätstheorie, Thermodynamik*. Springer-Lehrbuch. Springer, 2013.
- [11] D. Chandler. *Introduction to Modern Statistical Mechanics*. Oxford University Press, 1987.
- [12] K. Huang. *Statistical Mechanics*. John Wiley und Sons, 2000.
- [13] R. Balian. *From Microphysics to Macrophysics: Methods and Applications of Statistical Physics. Volume I*. Theoretical and Mathematical Physics. Springer Berlin Heidelberg, 2006.
- [14] R. Balian. *From Microphysics to Macrophysics: Methods and Applications of Statistical Physics. Volume II*. Theoretical and Mathematical Physics. Springer, 2007.
- [15] G. Polya. *Über den zentralen Grenzwertsatz der Wahrscheinlichkeitsrechnung und das Momentenproblem*. Mathematische Zeitschrift **8** (1920), 171–178.
- [16] R. Brown. *A brief account of microscopical observations made in the months of June, July and August 1827, on the particles contained in the pollen of plants; and on the general existence of active molecules in organic and inorganic bodies*. Philosophical Magazine Series 2 **4** (1828), 161–173.
- [17] A. Einstein. *Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen*. Annalen der Physik **322** (1905), 549–560.
- [18] G. Gallavotti, W. Reiter und J. Yngvason. *Boltzmann's Legacy*. ESI lectures in mathematics and physics. Zürich: European Mathematical Society, 2008.
- [19] O. Penrose. *Foundations of Statistical Mechanics: A Deductive Treatment*. International series of monographs in natural philosophy. Pergamon Press, 1969.
- [20] O. Penrose. *Foundations of Statistical Mechanics: A Deductive Treatment*. Dover Publications, 2014.
- [21] L. Boltzmann. *Vorlesungen über Gastheorie: Th. Theorie des Gase mit einatomigen Molekülen, deren Dimensionen gegen die mittlere Weglänge verschwinden*. Vorlesungen über Gastheorie. J. A. Barth, 1896.

- [22] L. Boltzmann. *Lectures on Gas Theory*. University of California Press, 1964.
- [23] O. Sackur. *Die universelle Bedeutung des sog. elementaren Wirkungsquantums*. Ann. Phys. **40** (1913), 67–86.
- [24] R. Penrose. *The Emperor's New Mind: Concerning Computers, Minds, and the Laws of Physics*. Penguin books. Penguin Books, 1989.
- [25] S. Hjalmar. *Evidence for Boltzmann's H as a capital eta*. Am. J. Phys. **45** (1977), 214–215.
- [26] C. Dellago und H. A. Posch. *Realizing Boltzmann's dream: computer simulations in modern statistical mechanics*. In: *Boltzmann's Legacy*. Hrsg. von G. Gallavotti, W. Reiter und J. Yngvason. Zuerich, Switzerland: European Mathematical Society Publishing House, Okt. 2008, 171–202.
- [27] W. Grimus. *On the 100th anniversary of the Sackur-Tetrode equation*. arXive (2011), 1112.3748.
- [28] P. Duren. *Changing faces: The mistaken portrait of Legendre*. Not. Am. Math. Soc. **56** (2009), 1440–1443.
- [29] M. Planck. *Vorlesungen über Thermodynamik*. 5. Aufl. Leipzig: Verlag von Veit & Comp., 1917, 1–293.
- [30] W. Nernst. *Über die Beziehung zwischen Wärmeentwicklung und maximaler Arbeit bei kondensierten Systemen*. Ber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. (1906), 933–940.
- [31] R. Rosenberg. *Why Is Ice Slippery?* Phys. Today **58** (2005), 50–55.
- [32] T. Andrews. *The Bakerian Lecture: On the Continuity of the Gaseous and Liquid States of Matter*. Phil. Trans. R. Soc. Lond. **159** (Jan. 1869), 575–590.
- [33] H. Stanley. *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*. International series of monographs on physics. Oxford University Press, 1971.
- [34] C. A. Gearhart. *“Astonishing Successes” and “Bitter Disappointment”: The Specific Heat of Hydrogen in Quantum Theory*. Arch. Hist. Exact Sci. **64** (2010), 113–202.
- [35] K. F. Bonhoeffer und P. Harteck. *Über Para- und Orthowasserstoff (Para- and ortho-hydrogen)*. Zeitschrift für Physikalische Chemie, Abteilung B **4** (1929), 113–141.
- [36] J. Jewett und R. Serway. *Serway's Principles of Physics: A Calculus-based Text*. Thomson Brooks/Cole, 2006.
- [37] G. Lewis und M. Randall. *Thermodynamics*. MacGraw-Hill Series in Advanced Chemistry. McGraw-Hill Book Company, 1961.
- [38] C. Kittel und H. Kroemer. *Thermal Physics*. W. H. Freeman, 1980.
- [39] M. H. Anderson, J. R. Ensher, M. R. Matthews, C. E. Wieman und E. A. Cornell. *Observation of bose-einstein condensation in a dilute atomic vapor*. Science (New York, N.Y.) **269** (1995), 198–201.
- [40] K. B. Davis, M. O. Mewes, M. R. Andrews, N. J. Van Druten, D. S. Durfee, D. M. Kurn und W. Ketterle. *Bose-Einstein condensation in a gas of sodium atoms*. Phys. Rev. Lett. **75** (1995), 3969–3973.
- [41] P. Chaikin und T. Lubensky. *Principles of Condensed Matter Physics*. Cambridge University Press, 2000.
- [42] E. Ising. *Beitrag zur Theorie des Ferromagnetismus*. Z. Phys. **31** (1925), 253–258.
- [43] W. L. Bragg und E. J. Williams. *The Effect of Thermal Agitation on Atomic Arrangement in Alloys*. Proc. Roy. Soc. London A **145** (Juli 1934), 699–730.
- [44] W. L. Bragg und E. J. Williams. *The Effect of Thermal Agitation on Atomic Arrangement in Alloys. II*. Proc. Roy. Soc. London A **151** (Okt. 1935), 540–566.
- [45] E. J. Williams. *The Effect of Thermal Agitation on Atomic Arrangement in Alloys. III*. Proc. Roy. Soc. London A **152** (Okt. 1935), 231–252.

- [46] M. Campostrini, A. Pelissetto, P. Rossi und E. Vicari. *25th order high temperature expansion results for three-dimensional Ising like systems on the simple cubic lattice*. Phys. Rev. E **65** (2002), 066127.