

THERMODYNAMIK UND STATISTISCHE MECHANIK

Prof. Günter Sigl

II. Institut für Theoretische Physik der Universität Hamburg

Luruper Chaussee 149

D-22761 Hamburg

Germany

email: guenter.sigl@desy.de

tel: 040-8998-2224

3. Dezember 2017

Zusammenfassung

Die Vorlesung gliedert sich in zwei Hauptteile. Der erste Teil handelt die phänomenologische Thermodynamik ab, die historisch zuerst entwickelt wurde und Prozesse beschreibt, bei denen Wärme ausgetauscht wird, ohne Bezug auf eine mikrophysikalische Beschreibung zu nehmen. Der zweite Teil widmet sich der statistischen Mechanik die es ermöglicht, die Gesetze der Thermodynamik mit Hilfe der Statistik einer grossen Zahl von Mikrozuständen zu interpretieren.

web-page zur Vorlesung:

<http://www.desy.de/~sigl/lehre/WS15-16/ThPhysik-III/ThPhysik-III.htm>

Inhaltsverzeichnis

1	Phänomenologische Thermodynamik	3
1.1	Grundlagen und Definitionen	3
1.2	Temperatur, Arbeit und Wärme	4
1.3	Erster Hauptsatz	6
1.4	Entropie und zweiter Hauptsatz	7
1.5	Der Carnotsche Kreisprozess	12
1.6	Zustandsgleichungen	15
1.7	Phasen und chemische Reaktionen	18
1.8	Reale Gase: van-der-Waals-Gleichung	20
1.9	Thermodynamische Potentiale	22
1.10	Maxwell Relationen	27
1.11	Der dritte Hauptsatz: Nernstscher Wärmesatz	29
2	Statistische Mechanik	30
2.1	Mikrozustände und der statistische Zustandsbegriff	30
2.2	Mikrokanonisches, kanonisches und großkanonisches Ensemble	36
2.3	Fluktuationen	42
2.4	Virialsatz	45
2.5	Ideale Quantengase	47
2.6	Das ideale Bosegas	52
2.7	Das ideale Fermigas	54
2.8	Ising und Heisenberg Modell	55
3	Irreversible Thermodynamik	59
3.1	Ausgleichsvorgänge und Onsager-Relationen	59
3.2	Wärmeleitung	62
3.3	Korrelationsfunktionen	63
3.4	Dynamische Suszeptibilität	64
3.5	Das Fluktuations-Dissipations-Theorem	67
3.6	Ausblick: Entropie und Zeitpfeil in der Kosmologie	68

1 Phänomenologische Thermodynamik

1.1 Grundlagen und Definitionen

Die phänomenologische Thermodynamik beschäftigt sich mit der Beschreibung von Zuständen von makroskopischen Systemen durch einige wenige *Zustandsgrößen* und mit allgemeingültigen Beziehungen zwischen diesen Zustandsgrößen. Es gibt dabei eine minimale Zahl von Zustandsgrößen, auch Zustandsvariablen genannt, die den makroskopischen Zustand eindeutig beschreiben und deren Anzahl l mit der Anzahl der Phasen zusammenhängen in denen sich das System befinden kann. Die Zahl l der unabhängigen Zustandsvariablen hängt auch von den möglichen Energieformen ab, die das System aufnehmen oder abgeben kann. Alle anderen Zustandsgrößen können von einer geeignet gewählten Basis von l Zustandsvariablen abgeleitet werden. Die zugehörigen sogenannten *Zustandsgleichungen* hängen im allgemeinen vom vorliegenden physikalischen System ab, abgesehen von einigen universell gültigen Relationen, unter anderem die ausführlich zu diskutierenden *Hauptsätze der Thermodynamik*. Welche Zustandsvariablen dabei als Basis gewählt werden, hängt oft von der praktischen Situation ab. Oft wird man die Zustandsgrößen wählen, die in einem gegebenen System konstant gehalten werden, beispielsweise innere Energie U , Volumen V und Stoffmenge oder Zahl der Moleküle N . Systeme, die aus nur einer chemischen Komponente bestehen werden in der Tat von genau drei Zustandsvariablen vollständig beschrieben. In jedem Falle führen verschiedene Wahlen für die l Zustandsvariablen zu äquivalenten Beschreibungen da sich jede Zustandsgröße durch jeweils l andere Zustandsgrößen ausdrücken lässt.

Man unterscheidet folgende Systeme:

- *isolierte oder abgeschlossene Systeme* sind gegen jeden Austausch mit der Umgebung abgeschlossen.
- *geschlossene Systeme* können nur Energie, aber keine Materie mit der Umgebung austauschen.
- *offene Systeme* können sowohl Energie als auch Materie mit der Umgebung austauschen.

Man unterscheidet zwei Typen von Zustandsgrößen:

- *extensive (additive) Zustandsgrößen* sind proportional zur Stoffmenge. Beispiele: Teilchenzahl N , Masse M , Volumen V , innere Energie U , totales Dipolmoment \mathbf{D} .
- *intensive Zustandsgrößen* sind von der Stoffmenge unabhängig. Beispiele: Temperatur T , Druck p , Dichte ρ , spezifische Energie, Brechungsindex.

Unter den Zuständen spielen *Gleichgewichtszustände* eine besonders wichtige Rolle. Dies sind *stationäre* Zustände, denen abgeschlossene Zustände nach Ablauf einer hinreichend langen Zeit zustreben. In der Praxis sind solche *Relaxationszeitskalen* meist mikroskopisch klein. Zustandsgrößen sind oft nur in Gleichgewichtszuständen eindeutig definiert. Ferner trifft es im allgemeinen nur in Gleichgewichtszuständen zu daß Zustandsfunktionen nur

von den Werten der Zustandsvariablen abhängen, und nicht davon auf welchem Weg der Gleichgewichtszustand erreicht wurde. Wenn $\mathbf{X} = (X_1, \dots, X_l)$ die Zustandsvariablen bezeichnet und $f(\mathbf{X})$ eine Zustandsfunktion, dann gilt damit

$$df = \nabla f \cdot d\mathbf{X} = \sum_{i=1}^l \frac{\partial f}{\partial X_i} dX_i, \quad (1)$$

und df ist damit ein totales Differential. Ein allgemeines Differential $\mathbf{F}(\mathbf{X}) \cdot d\mathbf{X} = \sum_{i=1}^l F_i dX_i$ ist genau dann exakt und damit ein totales Differential wenn es eine Stammfunktion f mit $\mathbf{F}(\mathbf{X}) = \nabla f(\mathbf{X})$ gibt. Auf einfach zusammenhängenden Gebieten der Zustandsvariablen \mathbf{X} ist dies äquivalent mit der Bedingung

$$\nabla \times \mathbf{F} = 0 \Leftrightarrow \frac{\partial F_i}{\partial X_j} - \frac{\partial F_j}{\partial X_i} = 0 \text{ für alle } i, j = 1, \dots, l, \quad (2)$$

Dies wiederum ist äquivalent zur Wegunabhängigkeit des Integrals

$$f(\mathbf{X}_1) - f(\mathbf{X}_2) = \int_{\mathbf{X}_1}^{\mathbf{X}_2} \mathbf{F} \cdot d\mathbf{X} = \int_{\mathbf{X}_1}^{\mathbf{X}_2} \nabla f \cdot d\mathbf{X}. \quad (3)$$

Die *Nichtgleichgewichtsthermodynamik* beschäftigt sich mit dynamischen Zuständen, die sich nicht im Gleichgewicht befinden. Dies ist ein anspruchsvolles Forschungsgebiet, das sich noch in vollem Fluss befindet und über die gegenwärtige Vorlesung teilweise weit hinausgeht. Wir werden in dieser Vorlesung daher nur relativ einfache Aspekte von Nichtgleichgewichtsthermodynamik wie einfache Abschätzungen von Relaxationszeiten, Ausgleichsvorgänge und Wärmeleitung in linearer Näherung ansprechen. Ansonsten beschränken wir uns hauptsächlich auf Gleichgewichtszustände beziehungsweise auf Übergänge zwischen solchen Zuständen. Solche Übergänge können *reversibel* (umkehrbar), auch *quasi-statisch* genannt, sein, aber auch *irreversibel*. Letzteres ist der Fall wenn sich ein Nichtgleichgewichtszustand an einen Gleichgewichtszustand annähert.

1.2 Temperatur, Arbeit und Wärme

Werden zwei abgeschlossene Systeme A und B in den Gleichgewichtszuständen Z_A bzw. Z_B in thermischen Kontakt gebracht, so wird im allgemeinen *Wärme* ausgetauscht und es findet ein im allgemeinen *irreversibler* Übergang in neue Gleichgewichtszustände Z'_A bzw. Z'_B statt. Ähnliches gilt beim Kontakt zweier offener Systeme, bei dem nicht nur Wärme sondern auch Materie ausgetauscht werden kann. Zwei Zustände heißen *koexistenzfähig* wenn sie sich bei Kontakt nicht ändern. Diese Eigenschaft ist transitiv. Koexistenzfähigkeit ermöglicht auch eine qualitative Definition der thermodynamischen Temperatur. Dazu eignet sich jede Zustandsgröße, die in zwei Gleichgewichtszuständen genau dann denselben Wert annimmt wenn die beiden Zustände koexistenzfähig sind.

Beispiel: In einem verdünnten idealen Gas, das aus nur einer chemischen Komponente (idealerweise ohne Wechselwirkungen zwischen den Molekülen) besteht, gilt das ideale Gasgesetz zwischen Druck p , Volumen V , Anzahl der Moleküle N und Temperatur T ,

$$pV = Nk_B T, \quad (4)$$

wobei k_B die Boltzmann Konstante

$$k_B = 1.3807 \times 10^{-16} \text{ erg K}^{-1} \text{ Teilchen}^{-1} \quad (5)$$

ist. Gl. (4) impliziert damit, daß bei konstantem Druck das Volumen $V \propto T$, oder bei konstantem Volumen der Druck $p \propto T$ als Maß der Temperatur verwendet werden kann. Die Teilchenzahl N wird oft in Molen $n = N/N_A$ gemessen, wobei ein Mol der Teilchenzahl

$$N_A = \frac{1 \text{ g}}{1 \text{ u}} = 6.0221367 \times 10^{23} \quad (6)$$

entspricht und $1 \text{ u} = \frac{1}{12} m_{C^{12}}$ die atomare Masseneinheit ist. Die ideale Gasgleichung Gl. (4) wird dann geschrieben als

$$pV = NRT, \quad (7)$$

mit der *idealen Gaskonstante* $R \equiv N_A k_B$.

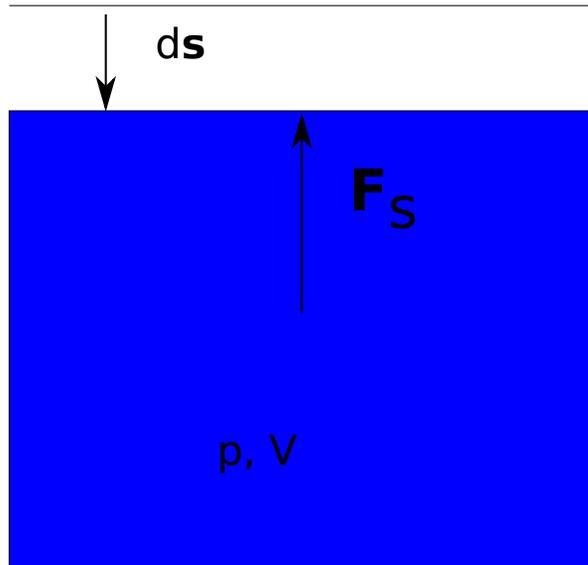


Abbildung 1: Arbeit an einem System.

Legt ein Punkt auf dem Rand (Oberfläche) eines Systems ein kleines Wegstück ds gegen die vom System ausgeübte Kraft \mathbf{F}_s zurück, so ist die am System geleistete Arbeit (W für “work”)

$$\delta W = -\mathbf{F}_s \cdot ds, \quad (8)$$

siehe Fig. 1. Schreibt man die Kraft als $\mathbf{F}_s = p \mathbf{A}$, mit p dem Druck und \mathbf{A} die Fläche als vektorielle Größe die aus dem System heraus zeigt, so kann man Gl. (8) mit $dV = \mathbf{A} \cdot ds$ schreiben als

$$\delta W = -pdV, \quad (9)$$

Diese Ausdrücke haben immer die Form eines Produkts einer intensiven Größe mit dem Differential einer extensiven Größe. Andere Beispiele aus der Elektrodynamik sind

$$\delta W = -\mathbf{E} \cdot d\mathbf{D}_e, \quad \delta W = -\mathbf{B} \cdot d\mathbf{D}_m, \quad (10)$$

wobei \mathbf{E} und \mathbf{B} die elektrische bzw. magnetische Feldstärke und \mathbf{D}_e und \mathbf{D}_m das elektrische bzw. magnetische Dipolmoment sind. In offenen Systemen kann auch Materie ausgetauscht werden. Wenn z.B. dN Teilchen zugefügt werden, so ist die geleistete Arbeit

$$\delta W = \mu dN, \quad (11)$$

wobei μ als *chemisches Potential* bezeichnet wird.

Wird die Temperatur eines Systems um dT erhöht, so muss dazu die Wärme

$$\delta Q = C dT, \quad (12)$$

zugeführt werden, wobei man C als *Wärmekapazität* bezeichnet. Die *spezifische Wärmekapazität* c wird als Wärmekapazität pro Mol Stoffmenge definiert,

$$c = \frac{C}{n}. \quad (13)$$

Je nachdem welche Zustandsvariablen festgehalten werden gibt es verschiedene Wärmekapazitäten. Die bekanntesten beziehen sich auf konstantes Volumen bzw. Druck,

$$C_p \equiv \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_{p, \dots}, \quad C_V \equiv \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_{V, \dots} \quad (14)$$

und werden auch als isobare beziehungsweise isochore Wärmekapazitäten bezeichnet. Wie in der Thermodynamik üblich, haben wir in Gl. (14) die konstant gehaltenen Zustandsvariablen als Index der Ableitung geschrieben.

Arbeit und Wärme sind nicht exakt, d.h. keine totalen Differentiale und ihre Integrale sind damit auch keine Zustandsgrößen, sondern sind prozessabhängig. Aus diesem Grund schreibt man für ihre infinitesimalen Versionen δW bzw. δQ und verwendet *nicht* das Differential d wie z.B. bei dT . Im nächsten Abschnitt werden wir sehen, daß die Summe dieser Differentiale zu einem exakten Differential führt und wie man Wärmekapazitäten als Ableitungen von Zustandsgrößen schreiben kann.

1.3 Erster Hauptsatz

Der *erste Hauptsatz der Thermodynamik* bringt zum Ausdruck daß es eine erhaltene Zustandsgröße gibt, die innere Energie U heißt, deren Differential dU damit exakt ist. Ein System kann mit seiner Umgebung auf verschiedene Art und Weise Energie austauschen, insbesondere durch Arbeit und Wärme:

$$dU = \delta Q + \delta W + \dots. \quad (15)$$

Die Anzahl der möglichen Terme auf der rechten Seite von Gl. (15) ist auch identisch mit der Anzahl l der unabhängigen extensiven Zustandsvariablen. Im einfachsten Fall eines Ein-Komponenten Systems hat man nur drei Terme,

$$dU = \delta Q - pdV + \mu dN = C dT - pdV + \mu dN, \quad (16)$$

siehe Gln. (9), (11) und (12), wobei in dieser Beschreibung Temperatur T , Volumen V und Teilchenzahl N als unabhängige Basisvariablen gewählt sind. Allgemein ist das System folglich durch nur drei Zustandsvariablen beschrieben, üblicherweise drei der vier Variablen Druck p , Volumen V , Stoffmenge N und Temperatur T . Das einfachste Beispiel ist das durch Gl. (4) beschriebene ideale Gas.

Aus Gl. (16) folgt nun auch

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} . \quad (17)$$

Wir definieren nun die *Enthalpie* als

$$H \equiv U + pV . \quad (18)$$

Daraus folgt mit Gl. (16) $dH = Vdp + \mu dN + C_{p,N}dT$, wobei nun $C_{p,N}$ auftritt, da die beiden neben der Temperatur unabhängigen Basisvariablen nun p und N sind. Daraus folgt

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p,N} . \quad (19)$$

1.4 Entropie und zweiter Hauptsatz

Der erste Hauptsatz der Thermodynamik besagt daß bei sämtlichen Wechselwirkungen von thermodynamischen Systemen die Gesamtenergie erhalten ist. Es sind aber nicht alle mit der Energieerhaltung verträglichen Prozesse möglich. Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik schränkt mögliche Zustandsänderungen ein.

Formulierung von Clausius: *Es gibt keine Zustandsänderung, die allein darin besteht, daß Wärme von einem kälteren auf ein wärmeres System übergeht.*

Formulierung von Kelvin: *Es gibt keine Zustandsänderung, die allein darin besteht, daß eine Wärmemenge einem Wärmespeicher entzogen und vollständig in Arbeit umgesetzt wird.* Dies entspricht der Unmöglichkeit eines perpetuum mobiles der zweiten Art.

Die beiden Formulierungen sind äquivalent: Clausius \implies Kelvin: Denn angenommen das Kelvinsche Prinzip ist verletzt, dann können wir dem kälteren System Wärme entziehen, diese in Arbeit verwandeln und damit das wärmere System erwärmen, z.B. durch Reibung. Dann wäre aber das Prinzip von Clausius verletzt, entgegen der Annahme (Widerspruchsbeweis).

Kelvin \implies Clausius: Ein System bei Temperatur T_1 nehme von einem Wärmespeicher gleicher Temperatur eine Wärmemenge $Q_1 > 0$ auf. Daraufhin gebe das System eine Wärmemenge $Q_2 > 0$ an einen Wärmespeicher der Temperatur $T_2 < T_1$ ab und leiste eine Arbeit $W > 0$. Da das System sich nach diesem Zyklus wieder im Ausgangszustand befinden soll muss insbesondere die innere Energie vor und nach dem Zyklus gleich sein, aufgrund des ersten Hauptsatzes also $Q_1 = Q_2 + W$. Angenommen das Prinzip von Clausius ist verletzt, dann könnte man dem Wärmespeicher bei Temperatur T_1 die Wärmemenge Q_2 wieder aus dem Wärmespeicher bei Temperatur $T_2 < T_1$ zuführen. Nach diesem Zyklus wären also das thermodynamische System und der Wärmespeicher bei Temperatur T_2 wieder in ihrem Ausgangszustand und man hätte dem Wärmespeicher bei Temperatur T_1 die Wärmemenge $Q_1 - Q_2 = W$ entzogen und vollständig in Arbeit umgewandelt. Dann wäre aber das Prinzip von Kelvin verletzt, entgegen der Annahme (Widerspruchsbeweis).

Es gibt eine Zustandsgröße, die als Entropie S bezeichnet wird und folgende Eigenschaften besitzt:

1. Die Entropie S ist eine extensive Zustandsgröße. Die Entropie eines zusammengesetzten Systems ist damit die Summe der Entropien der Untersysteme.
2. Die Entropie S kann als Funktion der extensiven Parameter eines beliebigen Systems ausgedrückt werden. Wenn die extensiven Parameter eines beliebigen zusammengesetzten Systems innerhalb eines bestimmten Bereichs variieren, so nehmen diese Parameter im Gleichgewichtszustand diejenigen Werte an, bei denen die Entropie maximal ist. S nimmt damit bei irreversiblen Zustandsänderungen zu und bleibt bei reversiblen Zustandsänderungen konstant.
3. Die Entropie ist stetig und differenzierbar und wächst monoton mit der inneren Energie des Systems an.

Im folgenden werden wir sehen wie die Entropie eines beliebigen Systems systematisch konstruiert werden kann. In Gl. (12) haben wir gesehen, daß δQ kein totales Differential ist. Jedoch muss die Änderung der Entropie proportional zu δQ sein, da bei einer adiabatischen und damit reversiblen Zustandsänderung, bei der $\delta Q = 0$ ist, sich die gesuchte Funktion S nicht ändert. Halten wir sämtliche extensiven Parameter N, \dots außer dem Volumen V konstant, so muss mit einer geeigneten Funktion $\beta(V, N, \dots)$

$$dS = \beta \delta Q_{\text{rev}} = \beta(dU + pdV) \quad (20)$$

gelten, wobei die zweite Identität aus Gl. (16) folgt und δQ_{rev} die ausgetauschte Wärme bei einer reversiblen Zustandsänderung ist. Wenn $\beta(U_0, V_0, N, \dots)$ festgelegt wird, ist β damit auf der ganzen durch $\delta Q = 0$ definierten Kurve, die sogenannte *Adiabate*, durch den Punkt (U_0, V_0, N, \dots) festgelegt: Entlang der durch V parametrisierten Adiabate gilt

$$\left(\frac{d\beta}{dV}\right)_{N,\dots} = \left(\frac{\partial\beta}{\partial V}\right)_{N,\dots} + \left(\frac{\partial\beta}{\partial U}\right)_{N,\dots} \left(\frac{dU}{dV}\right)_{N,\dots} \quad (21)$$

Nun ist aber nach Gl. (20) entlang der Adiabaten

$$\left(\frac{dU}{dV}\right)_{N,\dots} = -p[U(V), V]_{N,\dots}, \quad (22)$$

eine gewöhnliche Differentialgleichung erster Ordnung, die zu gegebener Anfangsbedingung eine eindeutige Lösung $U(V)_{N,\dots}$ hat. Ferner ist $(\partial^2 S / \partial U \partial V)_{N,\dots} = (\partial^2 S / \partial V \partial U)_{N,\dots}$ und damit nach Gl. (20)

$$\left(\frac{\partial\beta}{\partial V}\right)_{N,\dots} = \left(\frac{\partial p\beta}{\partial U}\right)_{N,\dots} = p \left(\frac{\partial\beta}{\partial U}\right)_{N,\dots} + \beta \left(\frac{\partial p}{\partial U}\right)_{N,\dots}.$$

Einsetzen der letzten beiden Gleichungen in Gl. (21) ergibt nun

$$\left(\frac{d\beta}{dV}\right)_{N,\dots} = \beta[U(V), V] \left(\frac{\partial p}{\partial U}\right)_{N,\dots}, \quad (23)$$

was mit der Anfangsbedingung $\beta(U_0, V_0)$ entlang der gegebenen Adiabaten eine eindeutige Lösung hat.

Beispiel ideales Gas: Hier gilt die Zustandsgleichung $p = Nk_B T/V = \frac{2}{3}U/V$ womit man Gl. (22) integrieren kann,

$$U(V)_{N,\dots} = U_0 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3}. \quad (24)$$

Gl. (23) ergibt nun $d\beta/dV = \frac{2}{3}\beta/V$, mit der Lösung

$$\beta [U(V), V]_{N,\dots} = \beta [U_0, V_0]_{N,\dots} \left(\frac{V}{V_0} \right)^{2/3} = \beta [U_0, V_0]_{N,\dots} \left(\frac{U_0}{U} \right) = \beta [U_0, V_0]_{N,\dots} \left(\frac{T_0}{T} \right), \quad (25)$$

wobei Gl. (24) nochmal verwendet wurde. β ist also auf jeder Adiabate indirekt proportional zur Temperatur. Dies gilt auch für ein beliebiges System, da man es stets mit einem idealen Gas in thermisches Gleichgewicht bringen kann.

Werden zwei geschlossene Systeme in thermischen Kontakt gebracht (wir unterdrücken im folgenden die konstant gehaltenen Variablen N, \dots), so stellt sich durch Energieaustausch ein Gleichgewicht ein, in dem die Entropie maximal ist und in dem die Temperaturen der Teilsysteme gleich sind. Da die Entropie des Gesamtsystems $S(U_1, V_1, U_2, V_2) = S_1(U_1, V_1) + S_2(U_2, V_2)$ ist und wegen Energieerhaltung $U_2 = U - U_1$ gilt bei maximaler Entropie

$$\beta_1(U_1, V_1) = \frac{\partial S_1}{\partial U_1} = \frac{\partial S_2}{\partial U_2} = \beta_2(U_2, V_2),$$

wobei Gl. (20) benutzt wurde. Damit muss β eine Funktion der Temperatur sein. Üblicherweise identifiziert man $T \equiv 1/\beta$.

Betrachten wir nun eine andere Adiabate. Wir können auf dieser Adiabate solange das Volumen ändern bis ein mit (U_0, V_0, N, \dots) koexistenzfähiger Zustand erreicht ist, in dem die Temperaturen und damit β gleich sind. Auf allen anderen Punkten der zweiten Adiabaten ist β damit durch Gl. (23) festgelegt. Nach Ausführung dieser Prozedur für alle Werte der Parameter U_0, V_0 und aller anderen Parameter N, \dots ist die Funktion $\beta(U, V, N, \dots)$ damit bis auf einen konstanten Faktor festgelegt.

Man kann sich fragen, ob sich zwei Systeme $i = 1, 2$ die bei gleichem $\beta_0 = \beta(U_i, V_i, N_i, \dots)$, aber unterschiedlichen (U_i, V_i, N_i, \dots) im Gleichgewicht sind und auf unterschiedlichen Adiabaten zu neuen Zuständen mit einem neuen gemeinsamen Wert $\beta' = \beta(U'_i, V'_i, N'_i, \dots)$ überführt werden, auch wieder im thermischen Gleichgewicht befinden. Wenn dies nicht der Fall wäre, dann könnte man bei gemeinsamem β' eine Wärme $\Delta Q_{1,2} = \pm Q$ von einem System zum anderen übertragen, wobei sich die Entropien um $\Delta S_{1,2} = \pm \beta' Q$ ändern würden. Wenn man auf den neuen Adiabaten zu den ursprünglichen Volumina $V_{1,2}$ zurückgeht, wäre die Energieänderung nach Gl. (20) wegen $\Delta V = 0$ gegenüber den Anfangszuständen $\Delta U_{1,2} = \Delta S_{1,2}/\beta_0 = \pm(\beta'/\beta_0)Q$. Damit würde sich die Gesamtenergie also nicht ändern. Da den Systemen insgesamt keine Wärme zugeführt wurde, wurde auch keine Arbeit geleistet. Die einzige Änderung bestünde also darin, daß Wärme von einem System auf ein anderes gleicher Temperatur übergegangen ist. Das ist ein Grenzfall des Prinzips von Clausius und damit nicht möglich. Also müssen sich die Systeme auch bei dem gemeinsamen $\beta' \neq \beta_0$ im Gleichgewicht befinden.

Mit $dS = \delta Q_{\text{rev}}/T$ können wir nun Gl. (16) schreiben als

$$dU = TdS - pdV + \mu dN + \dots \quad (26)$$

Umgekehrt gilt damit

$$\begin{aligned} dS &= \beta(dU + pdV - \mu dN), \\ S(U, V, N, \dots) &= S(U_0, V_0, N_0, \dots) + \int_{\mathcal{C}} \beta(dU + pdV - \mu dN), \end{aligned} \quad (27)$$

wobei \mathcal{C} ein beliebiger Pfad von (U_0, V_0, N_0, \dots) nach (U, V, N, \dots) ist.

Als Beispiel betrachten wir den Fall näher in dem $N = \text{const}$ so daß die Entropie als Funktion von U und V oder von T und V geschrieben werden kann:

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV = \frac{C_V}{T}dT + \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \frac{p}{T} \right] dV, \quad (28)$$

wobei wir in der zweiten Identität Gl. (17) verwendet haben. Da dS ein vollständiges Differential ist, folgt daraus die Bedingung

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \right]_T = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \frac{p}{T} \right]_V, \quad (29)$$

woraus schließlich folgt

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T &= T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \\ dU &= C_V(V, T)dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV \\ dS &= \frac{C_V}{T}dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV. \end{aligned} \quad (30)$$

Da dU ein vollständiges Differential ist folgt die Volumen-Abhängigkeit der isochoren Wärmekapazität aus der Zustandsgleichung gemäß

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = \frac{\partial}{\partial T} \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right]_V. \quad (31)$$

Für das ideale Gas mit der Zustandsgleichung Gl. (4) folgt aus Gl. (28) mit $C_V = \frac{3}{2}Nk_B$ sofort $dS = \frac{3}{2}Nk_B(dT/T) + Nk_B(dV/V)$ und somit

$$\begin{aligned} S(T, V) &= S(T_0, V_0) + Nk_B \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \left(\frac{V}{V_0} \right) \right], \\ S(T, p) &= S(T_0, p_0) + Nk_B \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left(\frac{p_0}{p} \right) \right], \end{aligned} \quad (32)$$

wobei wir in der zweiten Identität $V/V_0 = p_0/p$ aufgrund der Zustandsgleichung Gl. (4) verwendet haben. Da S eine extensive Größe ist muss auch $S(T_0, p_0) = Nk_B s_0(T_0, p_0)$ proportional zu N sein und man kann schreiben

$$S(N, T, p) = Nk_B \left(s_0(T_0, p_0) + \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left(\frac{p_0}{p} \right) \right] \right). \quad (33)$$

Die experimentelle Erfahrung zeigt daß die von einem System bei reversibler Prozessführung geleistete Arbeit $-\delta W_{\text{rev}}$ ist immer größer als die bei irreversibler Prozessführung geleistete Arbeit $-\delta W_{\text{irr}}$,

$$\delta W_{\text{irr}} \geq \delta W_{\text{rev}} = -pdV. \quad (34)$$

Ein Beispiel ist der Vergleich von isothermer Expansion eines Systems mit instantaner Expansion in der sich das System abrupt und ohne Gegenkraft ausdehnt, womit auch keine Arbeit verrichtet wird. Analog muß bei abrupter Kompression mehr Arbeit verrichtet werden als bei isothermer Kompression, da mehr Wärme an das Wärmebad abgegeben wird. Da der erste Hauptsatz sowohl für reversible als auch für irreversible Zustandsänderungen gilt, $dU = \delta W_{\text{rev}} + \delta Q_{\text{rev}} = \delta W_{\text{irr}} + \delta Q_{\text{irr}}$, folgt damit auch

$$\delta Q_{\text{irr}} \leq \delta Q_{\text{rev}}. \quad (35)$$

Damit haben wir

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \geq \frac{\delta Q_{\text{irr}}}{T}. \quad (36)$$

In einem abgeschlossenen System im thermischen Gleichgewicht gilt $\delta Q_{\text{rev}} = 0$ und damit $dS = 0$.

Unterteilen wir ein abgeschlossenes System in zwei Teilsysteme, dann sind die Gesamtenergie, das Gesamtvolumen und die gesamte Stoffmenge erhalten,

$$U_1 + U_2 = U, \quad V_1 + V_2 = V, \quad N_1 + N_2 = N, \dots \quad (37)$$

Ferner gilt wegen Gl. (26)

$$\begin{aligned} dU_1 &= T_1 dS_1 - p_1 dV_1 + \mu_1 dN_1 + \dots \\ dU_2 &= T_2 dS_2 - p_2 dV_2 + \mu_2 dN_2 + \dots \end{aligned} \quad (38)$$

Im thermischen Gleichgewicht haben wir $dS = dS_1 + dS_2 = 0$ und damit wegen Gln. (37) und (38)

$$(T_1 - T_2)dS_1 - (p_1 - p_2)dV_1 + (\mu_1 - \mu_2)dN_1 + \dots = 0, \quad (39)$$

woraus wegen der Unabhängigkeit der Variationen

$$T_1 = T_2, \quad p_1 = p_2, \quad \mu_1 = \mu_2, \dots \quad (40)$$

folgt. Bei einheitlicher Temperatur $T_1 = T_2 = T$ folgt dagegen

$$(p_1 - p_2)dV_1 - (\mu_1 - \mu_2)dN_1 + \dots = T(dS_1 + dS_2) = TdS. \quad (41)$$

Aus Erfahrung wissen wir, daß sich Teilsystem 1 bei Überdruck ausdehnt, $dV_1 > 0$ wenn $p_1 > p_2$ und daß sich die Stoffmenge in Teilsystem 1 verringert wenn das chemische Potential höher ist, $dN_1 < 0$ wenn $\mu_1 > \mu_2$. Alle Erfahrung lehrt daher daß bei Annäherung ans thermodynamische Gleichgewicht tatsächlich immer $dS \geq 0$ gilt.

Die durch Gl. (20) definierte Entropie erfüllt damit tatsächlich die am Anfang von 1.4 geforderten Eigenschaften. Der *zweite Hauptsatz der Thermodynamik* lautet nun also

$$\begin{aligned} &\text{In einem abgeschlossenen System gilt} \\ &dS = 0, \quad S = S_{\max} \quad \text{im Gleichgewicht} \\ &dS > 0, \quad \text{für irreversible Prozesse.} \end{aligned} \quad (42)$$

Als **Beispiel** betrachten wir noch den Temperatenausgleich bei der Mischung zweier Systeme A und B mit temperaturunabhängigen isochoren Wärmekapazitäten C_A und C_B und Anfangstemperaturen T_A bzw. T_B . Bei total irreversibler Prozessführung wird keine Arbeit geleistet, $\delta W = 0$, und die beiden Teilsysteme tauschen Wärme lediglich untereinander und nicht mit der Umgebung aus so daß $dU = \delta Q_A + \delta Q_B = 0$. Mit $\delta Q_A = C_A dT$, $\delta Q_B = C_B dT$, folgt damit für die Endtemperatur T_f , $\int_{T_A}^{T_f} C_A dT = -\int_{T_B}^{T_f} C_B dT$ und damit

$$T_f = \frac{C_A T_A + C_B T_B}{C_A + C_B}. \quad (43)$$

Die Änderung der Gesamtentropie von System A und B ist

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_A + \Delta S_B = \int_{T_A}^{T_f} C_A \frac{dT}{T} + \int_{T_B}^{T_f} C_B \frac{dT}{T} = C_A \ln \frac{T_f}{T_A} + C_B \ln \frac{T_f}{T_B} \geq 0. \quad (44)$$

Für $C_V = \frac{3}{2} N k_B$ ist dies auch konsistent mit Gl. (32) für $S(T, V)$ bei konstantem Volumen, entsprechend $\delta W = -pdV = 0$. Bei reversibler Prozessführung ist dagegen $\Delta S_{\text{tot}} = 0$, woraus aus Gl. (44) folgt

$$\left(\frac{T_f}{T_A}\right)^{C_A} \left(\frac{T_f}{T_B}\right)^{C_B} = 1, \quad T_f = T_A^{\frac{C_A}{C_A+C_B}} T_B^{\frac{C_B}{C_A+C_B}}, \quad (45)$$

also ein geometrischer Mittelwert. Die beiden Systeme nehmen dabei die Wärmemenge $\Delta Q = \int_{T_A}^{T_f} C_A dT + \int_{T_B}^{T_f} C_B dT = C_A(T_f - T_A) + C_B(T_f - T_B)$ aus der Umgebung auf. Stellt dies einen Zyklus einer zwischen A und B laufenden Wärmemaschine dar in dem sich die Gesamtenergie nicht ändert, so ist dies auch die vom System während eines Zyklus geleistete Arbeit.

Wir haben in diesem Kapitel den Entropiebegriff und die damit zusammenhängenden allgemeinen Gesetzmässigkeiten ohne jeglichen Bezug zu einer mikroskopischen Beschreibung entwickelt. Im zweiten Teil der Vorlesung werden wir sehen wie die Entropie als Abzählung von Mikrozuständen interpretiert werden kann. Das Anwachsen der Entropie ist dabei eine Folge gleicher Wahrscheinlichkeiten aller Mikrozustände.

1.5 Der Carnotsche Kreisprozess

Der Carnotsche Kreisprozess mit einem idealen Gas als Arbeitsmedium wurde 1824 von Sadi Carnot betrachtet. Er besteht aus vier aufeinanderfolgenden reversiblen Teilschritten, die in Fig. 2 im $p - V$ Diagramm dargestellt sind:

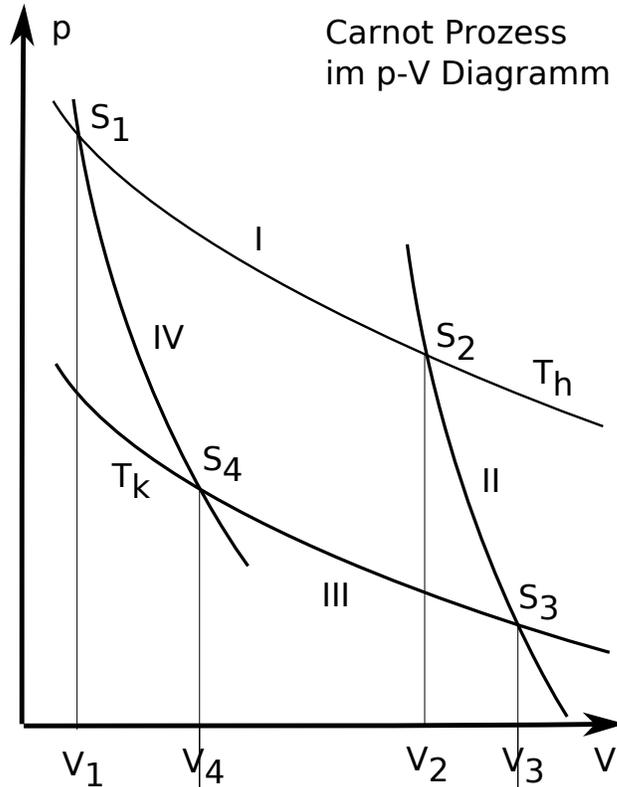


Abbildung 2: Der Carnotsche Kreisprozess.

I.) Isotherme Expansion von V_1 auf $V_2 > V_1$ bei konstanter Temperatur T_h . Aufgrund der Zustandsgleichung (4) folgt

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1}{p_2}, \quad (46)$$

sowie

$$\Delta U_I = 0, \quad -\Delta Q_I = \Delta W_I = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = -Nk_B T_h \ln \frac{V_2}{V_1} < 0, \quad (47)$$

für die am System verrichtete Arbeit ΔW_I , die aufgenommene Wärme ΔQ_I und die Änderung der inneren Energie ΔU_I .

II.) Adiabatische Expansion von V_2 auf $V_3 > V_2$, bei der sich das System von T_h auf T_k abkühlt. Dabei ist $dU = -pdV$. Mit $U = \frac{3}{2}Nk_B T$ und $p = Nk_B T/V$ erhalten wir $dV/V = -\frac{3}{2}dT/T$ und damit

$$\frac{V_3}{V_2} = \left(\frac{T_h}{T_k} \right)^{3/2}, \quad (48)$$

sowie

$$\Delta Q_{II} = 0, \quad \Delta W_{II} = \Delta U_{II} = \frac{3}{2}Nk_B(T_k - T_h) < 0, \quad (49)$$

mit Notation analog zu Gl. (47).

III.) Isotherme Kompression bei Temperatur T_k von V_3 auf $V_4 < V_3$. Analog zu

Gl. (46) gilt dann

$$\frac{V_4}{V_3} = \frac{p_3}{p_4}, \quad (50)$$

und

$$\Delta U_{III} = 0, \quad -\Delta Q_{III} = \Delta W_{III} = - \int_{V_3}^{V_4} p dV = -Nk_B T_k \ln \frac{V_4}{V_3} > 0, \quad (51)$$

IV.) Adiabatische Kompression von V_4 auf $V_1 < V_4$ zurück zum Ausgangszustand, wobei sich die Temperatur wieder auf T_h erhöht. Analog zu Gl. (48) gilt dann

$$\frac{V_1}{V_4} = \left(\frac{T_k}{T_h} \right)^{3/2}, \quad (52)$$

und

$$\Delta Q_{IV} = 0, \quad \Delta W_{IV} = \Delta U_{IV} = \frac{3}{2} Nk_B (T_h - T_k) > 0. \quad (53)$$

Die gesamte Energieänderung nach einem vollen Zyklus ist damit

$$\Delta U_{\text{total}} = \Delta U_I + \Delta U_{II} + \Delta U_{III} + \Delta U_{IV} = \Delta W_{II} + \Delta W_{IV} = 0, \quad (54)$$

wobei Gln. (47), (49), (51) und (53) verwendet wurden. Ferner haben wir

$$\Delta Q_I = Nk_B T_h \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad \Delta Q_{III} = Nk_B T_k \ln \frac{V_4}{V_3}, \quad (55)$$

und wegen Gln. (48) und (52)

$$\frac{V_3}{V_2} = \frac{V_4}{V_1}, \text{ oder } \frac{V_2}{V_1} = \left(\frac{V_4}{V_3} \right)^{-1}, \quad (56)$$

womit wegen Gl. (55) folgt

$$\Delta S_{\text{total}} = \frac{\Delta Q_I}{T_h} + \frac{\Delta Q_{III}}{T_k} = 0. \quad (57)$$

Dies gilt auch für beliebige geschlossene Wege,

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (58)$$

für jeden reversiblen Prozess. Der Carnotprozess ist im $T-S$ Diagramm also ein Rechteck. Insgesamt leistet das System die Arbeit

$$\begin{aligned} -\Delta W &= -\Delta W_I - \Delta W_{II} - \Delta W_{III} - \Delta W_{IV} = -\Delta W_I - \Delta W_{III} \\ &= \Delta Q_I + \Delta Q_{III} = \left(1 - \frac{T_k}{T_h} \right) \Delta Q_I = Nk_B (T_h - T_k) \ln \frac{V_2}{V_1} > 0, \end{aligned} \quad (59)$$

wobei wir Gln. (47)-(53) und Gl. (57) verwendet haben. Der *Wirkungsgrad* des Carnotischen Kreisprozesses ist definiert als das Verhältnis zwischen geleisteter Arbeit $-\Delta W$ und aufgenommener Wärme $\Delta Q_+ = \Delta Q_I$,

$$\eta \equiv \frac{|\Delta W|}{\Delta Q_+} = 1 + \frac{\Delta Q_{III}}{\Delta Q_I} = 1 - \frac{T_k}{T_h}, \quad (60)$$

wo Gl. (59) und wieder Gl. (57) verwendet wurden. Der Wirkungsgrad ist also stets kleiner als Eins aufgrund der Abwärme die das System bei Temperatur T_k abgibt und wird nur gleich Eins für $T_k = 0$.

Dies kann auf beliebige Kreisprozesse verallgemeinert werden: Beschreiben wir einen allgemeinen Prozess durch eine Abfolge reversibler Prozesse bei Wärmeaustausch mit einem Reservoir variabler Temperatur T , so gilt für die aufgenommene Wärme unter Verwendung von Gl. (36) $Q_+ = \int_{c_+} \delta Q = \int_{c_+} T dS$, wobei wir im folgenden mit C_{\pm} die Teile des Weges C bezeichnen auf denen $\delta Q > 0$ bzw. $\delta Q < 0$ und damit $dS > 0$ bzw. $dS < 0$ ist. Ferner gilt für die geleistete Arbeit $-\Delta W = \oint_C p dV$ und wegen $\oint_C dU = 0$ und Gl. (26) auch $-\Delta W = \oint_C T dS = \int_{c_+} T dS + \int_{c_-} T dS$. Wenn $T_k \leq T \leq T_h$ dann gilt wegen $\int_{c_-} dS = -\int_{c_+} dS < 0$

$$\begin{aligned} \int_{c_+} T dS &\leq T_h \int_{c_+} dS \\ \int_{c_-} T dS &\leq T_k \int_{c_-} dS = -T_k \int_{c_+} dS \leq 0 \end{aligned}$$

Damit haben wir

$$\eta(C) = \frac{\oint_C T dS}{\int_{c_+} T dS} = 1 + \frac{\int_{c_-} T dS}{\int_{c_+} T dS} \leq 1 - \frac{T_k \int_{c_+} dS}{\int_{c_+} T dS} \leq 1 - \frac{T_k}{T_h}. \quad (61)$$

1.6 Zustandsgleichungen

Alle thermodynamischen Eigenschaften eines Systems lassen sich aus der Abhängigkeit der Entropie von allen anderen $l = k + 2$ extensiven Zustandsgrößen ableiten:

$$S = S(U, V, N_1, \dots, N_k), \quad (62)$$

wobei wir hier ein System mit k Komponenten und den entsprechenden Stoffmengen N_1, \dots, N_k annehmen. In der Tat gilt in Analogie zu Gl. (27)

$$T dS = dU + p dV - \sum_{i=1}^k \mu_i dN_i + \dots,$$

woraus die Zustandsgleichungen

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U}, \quad \frac{p}{T} = \frac{\partial S}{\partial V}, \quad -\frac{\mu_i}{T} = \frac{\partial S}{\partial N_i}, \dots \quad (63)$$

folgen. Die Funktion Gl. (62) wird daher manchmal auch als *fundamentale Relation* bezeichnet.

Oft benutzt man auch die nach der inneren Energie aufgelöste Form

$$U = U(S, V, N_1, \dots, N_k), \quad (64)$$

deren Differential in Analogie zu Gl. (26) durch

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dN_i + \dots \quad (65)$$

gegeben ist. Daraus resultieren die Zustandsgleichungen in der Form

$$T = \frac{\partial U}{\partial S}, \quad p = -\frac{\partial U}{\partial V}, \quad \mu_i = \frac{\partial U}{\partial N_i}, \dots \quad (66)$$

Zum Beispiel erhält man aus Gl. (33) für ein ideales einkomponentiges ($k = 1$) Gas durch Ausdrücken der intensiven Zustandsgröße T und p durch U und V wegen $T/T_0 = (U/U_0)(N_0/N)$ und $p_0/p = (N_0/N)(T_0/T)(V/V_0) = (U_0/U)(V/V_0)$ die fundamentale Relation

$$S(U, V, N) = Nk_B \left(s_0(U_0, V_0, N_0) + \ln \left[\left(\frac{N_0}{N} \right)^{5/2} \left(\frac{U}{U_0} \right)^{3/2} \left(\frac{V}{V_0} \right) \right] \right). \quad (67)$$

Da innere Energie und Entropie proportional zur Stoffmenge sind, gilt auch

$$\begin{aligned} S(U, V, N_1, \dots, N_k) &= NS(u, v, n_1, \dots, n_k) = Ns(u, v, n_1, \dots, n_k), \\ U(S, V, N_1, \dots, N_k) &= NU(s, v, n_1, \dots, n_k) = Nu(s, v, n_1, \dots, n_k), \end{aligned} \quad (68)$$

wobei $N = N_1 + \dots + N_k$, $n_i = N_i/N$ für $i = 1, \dots, k$, die spezifische innere Energie pro Teilchen oder Mol $u = U/N$, und analog die spezifische Entropie $s = S/N$ und das spezifische Volumen $v = V/N$. Man sagt auch, S und U sind homogene Funktionen erster Ordnung in ihren Argumenten. Andererseits folgt wegen Gl. (66) hieraus sofort, daß die intensiven Zustandsgrößen homogene Funktionen nullter Ordnung ihrer Argumente sein müssen,

$$\begin{aligned} T(S, V, N_1, \dots, N_k) &= T(s, v, n_1, \dots, n_k), \\ p(S, V, N_1, \dots, N_k) &= p(s, v, n_1, \dots, n_k), \\ \mu_i(S, V, N_1, \dots, N_k) &= \mu_i(s, v, n_1, \dots, n_k), \quad i = 1, \dots, k. \end{aligned} \quad (69)$$

Auch gemischte Abhängigkeiten können so skaliert werden, z.B.

$$\begin{aligned} T(S, p, N_1, \dots, N_k) &= T(s, p, n_1, \dots, n_k), \\ U(T, V, N_1, \dots, N_k) &= NU(T, v, n_1, \dots, n_k) = Nu(T, v, n_1, \dots, n_k). \end{aligned} \quad (70)$$

Aus Gl. (68) folgt einerseits für alle ϵ

$$U[(1 + \epsilon)S, (1 + \epsilon)V, (1 + \epsilon)N_1, \dots, (1 + \epsilon)N_k] = U + \epsilon U,$$

wobei wir der Kürze halber die Argumente (S, V, N_1, \dots, N_k) im folgenden unterdrücken. Andererseits folgt durch Taylorentwicklung nach $\epsilon \ll 1$

$$\begin{aligned} &U[(1 + \epsilon)S, (1 + \epsilon)V, (1 + \epsilon)N_1, \dots, (1 + \epsilon)N_k] = \\ &= U + \epsilon \left(\frac{\partial U}{\partial S} S + \frac{\partial U}{\partial V} V + \frac{\partial U}{\partial N_1} N_1 + \dots + \frac{\partial U}{\partial N_k} N_k \right) = U + \epsilon \left(TS - pV + \sum_{i=1}^k \mu_i N_i \right), \end{aligned}$$

wobei die letzte Identität aus Gl. (66) folgt. Durch Vergleich des Koeffizienten von $\epsilon \ll 1$ folgt die *Euler-Gleichung*

$$U = TS - pV + \sum_{i=1}^k \mu_i N_i. \quad (71)$$

Das totale Differential der Euler-Gleichung ist

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dN_i + SdT - Vdp + \sum_{i=1}^k N_i d\mu_i.$$

Vergleich mit Gl. (65) ergibt die *Gibbs-Duhem-Relation*

$$SdT - Vdp + \sum_{i=1}^k N_i d\mu_i = 0. \quad (72)$$

Sie besagt, daß nicht alle der zu den extensiven Zustandsgrößen S, V, N_1, \dots, N_k konjugierten intensiven Zustandsgrößen $T, p, \mu_1, \dots, \mu_k$ voneinander unabhängig sein können. Dies war zu erwarten, da man aus den $l = k + 2$ extensiven Größen nur $l - 1 = k + 1$ unabhängige intensive Größen, wie z.B. $s = S/N, v = V/N$ und $n_i = N_i/N$ für $i = 1, \dots, k - 1$ (da $\sum_{i=1}^k n_i = 1$), bilden kann. Drückt man die extensiven Zustandsgrößen S, V, N_1, \dots, N_k in Gl. (72) als Funktionen der intensiven Größen $T, p, \mu_1, \dots, \mu_k$ aus, so kann man eine dieser intensiven Variablen eliminieren.

Als Beispiel berechnen wir mit Hilfe der Gibbs-Duhem Relation das chemische Potential des idealen Gases: Gl. (72) ergibt zusammen mit der bereits berechneten Entropie Gl. (33) und der Zustandsgleichung Gl. (4)

$$d\mu(p, T) = -k_B \left(s_0(T_0, p_0) + \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left(\frac{p_0}{p} \right) \right] \right) dT + k_B T \frac{dp}{p}.$$

Damit gilt insbesondere $\partial^2 \mu / \partial p \partial T = k_B / p = \partial^2 \mu / \partial T \partial p$ so daß $d\mu$ tatsächlich ein vollständiges Differential ist das entlang eines beliebigen Pfades von p_0, T_0 nach p, T integriert werden kann. Integriert man insbesondere zunächst bei $p = p_0$ von T_0 nach T und sodann bei konstanter Temperatur T von p_0 bis p , so erhält man mit $\int \ln x dx = x(\ln x - 1)$

$$\mu(p, T) = \mu_0(p_0, T_0) - k_B T \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left(\frac{p_0}{p} \right) \right] + \left[\frac{5}{2} - s_0(T_0, p_0) \right] k_B (T - T_0). \quad (73)$$

Wir können nun noch die Konstante $s_0(T_0, p_0)$ durch Verwendung der Euler-Gleichung Gl. (71) eliminieren: Mit $U = \frac{3}{2} N k_B T$ und den Gln. (33) und (4) ergibt sich

$$\mu_0(p_0, T_0) = \left[\frac{5}{2} - s_0(T_0, p_0) \right] k_B T_0,$$

was Gl. (73) schließlich zu

$$\mu(p, T) = k_B T \left(\frac{\mu_0(p_0, T_0)}{k_B T_0} - \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left(\frac{p_0}{p} \right) \right] \right). \quad (74)$$

vereinfacht.

1.7 Phasen und chemische Reaktionen

Wir nehmen an ein abgeschlossenes System bestehe aus einer oder mehreren Teilchensorten (chemische Komponenten) und eventuell weiteren Variablen wie z.B. Dipolmomenten und wird neben Entropie und Volumen durch insgesamt k weitere Zustandsvariablen charakterisiert. Wir nehmen weiterhin an dieses System bestehe aus ϕ Phasen für jede von welcher der erste Hauptsatz in der Form der Gl. (65) gilt, wobei $U^{(\alpha)} = U^{(\alpha)}(S^{(\alpha)}, V^{(\alpha)}, N_1^{(\alpha)}, \dots, N_k^{(\alpha)})$ eine Funktion der $l = k + 2$ extensiven Zustandsvariablen Entropie $S^{(\alpha)}$, Volumen $V^{(\alpha)}$ und "Teilchenanzahlen" $N_j^{(\alpha)}$ mit $j = 1, \dots, k$ ist, für $\alpha = 1, \dots, \phi$. Insgesamt gibt es also $\phi(k + 2)$ extensive Zustandsvariablen. Im thermodynamischen Gleichgewicht müssen nach Gl. (40) die entsprechenden intensiven Zustandsvariablen in allen Phasen gleich sein,

$$\begin{aligned} T^{(1)} &= T^{(2)} = \dots = T^{(\phi)} \\ p^{(1)} &= p^{(2)} = \dots = p^{(\phi)} \\ \mu_j^{(1)} &= \mu_j^{(2)} = \dots = \mu_j^{(\phi)}, \quad \text{für } j = 1, \dots, k, \end{aligned} \tag{75}$$

was insgesamt $(\phi - 1)(k + 2)$ Gleichungen sind. Jede dieser Gleichungen erlaubt die Eliminierung einer extensiven Zustandsvariablen, womit der Gleichgewichtszustand des Gesamtsystems durch

$$\phi(k + 2) - (\phi - 1)(k + 2) = k + 2$$

extensive Variablen beschrieben wird, was nicht von der Anzahl der Phasen abhängt. Berücksichtigt man, daß im Gleichgewicht die relative Größe der Phasen frei variiert werden können, bleiben noch

$$f = k + 2 - \phi \tag{76}$$

intensive Zustandsvariablen übrig, was als *Gibbsche Phasenregel* bezeichnet wird.

Beispiele: Für ein Einphasensystem von nur einer chemischen Komponente, z.B. flüssiges Wasser, ist $k = 1$, $\phi = 1$, also gibt es $1 + 2 = 3$ unabhängige extensive Zustandsvariablen, z.B. S , V , und N , sowie $f = 1 + 2 - 1 = 2$ unabhängige intensive Zustandsvariablen, die das System vollständig beschreiben, z.B. Druck und Temperatur. Alle anderen Größen wie u , s , und n liegen dann fest und bei Spezifizierung z.B. des Volumens V dann auch U , S , und N .

Für ein Zweiphasensystem mit einer Komponente, z.B. Dampf und flüssiges Wasser, gibt es nur noch eine unabhängige intensive Variable, z.B. die Temperatur. Der Dampfdruck steht dann in eindeutiger Relation zur Temperatur. Wir können dazu eine Differentialgleichung, die *Clausius-Clapeyron-Gleichung* folgendermaßen ableiten: Seien die Phasen mit 1 und 2 bezeichnet so gilt im Gleichgewicht gemäß Gl. (75) $d\mu_1(p, T) = d\mu_2(p, T)$ und aufgrund der Gibbs-Duhem Relation Gl. (72) $(v_1 - v_2)dp = (s_1 - s_2)dT$, oder

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} = \frac{\Delta Q_{1 \rightarrow 2}}{T(v_2 - v_1)}, \tag{77}$$

wobei $\Delta Q_{1 \rightarrow 2} = T(S_2/N_2 - S_1/N_1)$ die *spezifische Übergangswärme* ist. Dies charakterisiert einen *Phasenübergang erster Ordnung*, an dem die Entropie unstetig ist. Ist die

Übergangswärme zum Beispiel näherungsweise unabhängig von Druck und Temperatur und kann eine der Phasen näherungsweise durch die ideale Gasgleichung beschrieben werden, $v_2 = v_{\text{gas}} = V_2/N_2 \simeq k_B T/p$, und hat ein spezifisches Volumen sehr viel grösser als in der anderen Phase, $v_2 \gg v_1$, wie zum Beispiel beim Übergang Flüssigkeit-Dampf aber auch bei der Sublimation einer Flüssigkeit, so kann Gl. (77) integriert werden zu

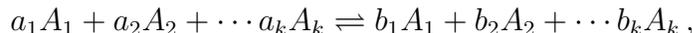
$$p(T) = p_0(T_0) \exp \left[-\frac{\Delta Q_{1 \rightarrow 2}}{k_B} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right]. \quad (78)$$

Dieser Druck steigt sehr schnell mit der Temperatur an. Andererseits ist für die Schmelzdruckkurve im allgemeinen $v_{\text{fest}} \simeq v_{\text{flüssig}}$ und $p(T)$ ist praktisch senkrecht im $p - T$ Diagramm. Die Steigung ist dabei wegen $v_{\text{fest}} < v_{\text{flüssig}}$ und $\Delta Q_{\text{fest} \rightarrow \text{flüssig}} > 0$ im allgemeinen positiv, ausser für Wasser für welches $v_{\text{fest}} > v_{\text{flüssig}}$ gilt. Die Kurven für den Dampfdruck, den Sublimationsdruck und den Schmelzdruck schneiden sich im *Tripelpunkt*.

Für ein Einkomponenten-System mit drei Phasen, z.B. Wasser im festen, flüssigen und gasförmigen Zustand im Gleichgewicht ist $f = 0$ und alle intensiven Variablen liegen fest. Dies ist der *Tripelpunkt* des Systems. Lediglich die absolute Größe und die relative Ausdehnung der Phasen können variieren.

Für ein System bestehend aus mehreren Phasen gilt die Gibbs-Duhem-Relation Gl. (72) für jede Phase separat, wobei die intensiven Größen $T, p, \mu_1, \dots, \mu_k$ nach Gl. (75) für alle Phasen gleich sind. Dies ergibt Differentialgleichungen, die es erlauben, $\phi - 1$ intensive Variablen an den Phasengrenzen als Funktion der $f = k + 2 - \phi$ unabhängigen intensiven Variablen auszudrücken.

Betrachten wir nun chemische Reaktionen bei denen sich a_i Teilchen der Sorte i in b_i Teilchen der Sorte i umwandeln, wobei $i = 1, \dots, k$,



wobei wir die Teilchen der Sorte i mit A_i bezeichnen. Bei dN solcher Einzelreaktionen ändern sich die Teilchenzahlen daher gemäß

$$dN_i = (b_i - a_i)dN, \quad i = 1, \dots, k. \quad (79)$$

Bei konstanter Energie und Volumen ist die Entropieänderung daher gemäß Gl. (65) $dS = -\sum_{i=1}^k \mu_i dN_i/T = -\sum_{i=1}^k \mu_i (b_i - a_i) dN/T$ woraus folgt daß im Gleichgewicht

$$\sum_{i=1}^k a_i \mu_i = \sum_{i=1}^k b_i \mu_i \quad (80)$$

gelten muss. Jede Reaktion verringert also die Anzahl der unabhängigen intensiven und extensiven Zustandsvariablen um Eins und für r Reaktionen erhält man die *erweiterte Gibbsche Phasenregel*

$$f = k + 2 - \phi - r. \quad (81)$$

Betrachten wir nun eine Mischung von k verschiedenen idealen Gasen bestehend aus den Stoffmengen N_i , mit den Partialdrücken p_i , $i = 1, \dots, k$ und mit chemischen Bindungsenergien E_i bei gleicher Temperatur T in einem Volumen V , so daß

$$U_i(N_i, p_i, T) = N_i E_i + \frac{3}{2} N_i k_B T, \quad p_i V = N_i k_B T. \quad (82)$$

Mit $p = \sum_i p_i$, $N = \sum_i N_i$ und den Konzentrationen $x_i \equiv N_i/N = p_i/p$ gilt $pV = Nk_B T$ und das chemische Potential von Komponente i kann nach Gl. (74) geschrieben werden als

$$\mu_i(p_i, T) = \mu_{i,0}(p, T) + k_B T \ln x_i = \mu_i(p, T, x_i = 1) + k_B T \ln x_i, \quad (83)$$

mit

$$\mu_{i,0}(p, T) = E_i + k_B T \left(\frac{\mu_0(p_0, T_0)}{k_B T_0} - \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left(\frac{p_0}{p} \right) \right] \right). \quad (84)$$

Aus Gl. (80) folgt dann

$$\sum_{i=1}^k a_i \mu_{i,0}(p, T) - \sum_{i=1}^k b_i \mu_{i,0}(p, T) = k_B T \left(\sum_{i=1}^k b_i \ln x_i - \sum_{i=1}^k a_i \ln x_i \right), \quad (85)$$

was nach Division durch $k_B T$ und Potenzierung zu dem aus der Chemie wohlbekannten *Massenwirkungsgesetz* führt,

$$\frac{x_{A_1}^{b_1} \cdots x_{A_k}^{b_k}}{x_{A_1}^{a_1} \cdots x_{A_k}^{a_k}} = K(p, T) \equiv \exp \left[\frac{\sum_{i=1}^k a_i \mu_{i,0}(p, T) - \sum_{i=1}^k b_i \mu_{i,0}(p, T)}{k_B T} \right]. \quad (86)$$

Mit Gl. (83) und (84) kann die Druck- und Temperaturabhängigkeit von $K(p, T)$ als

$$K(p, T) \equiv K(p_0, T_0) \exp \left[-\Delta E \left(\frac{1}{k_B T} - \frac{1}{k_B T_0} \right) \right] \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left(\frac{p_0}{p} \right) \right]^{\sum_{i=1}^k b_i - \sum_{i=1}^k a_i} \quad (87)$$

geschrieben werden, wobei $\Delta E \equiv \sum_{i=1}^k b_i E_i - \sum_{i=1}^k a_i E_i$ die *Reaktionswärme* ist. *Exotherme Reaktionen*, für die $\Delta E < 0$, verschieben bei niedrigen Temperaturen das Gleichgewicht in Richtung der Reaktionsprodukte, während *endotherme Reaktionen*, für die $\Delta E > 0$, bei niedrigen Temperaturen das Gleichgewicht in Richtung der Ausgangsstoffe der Reaktion verschieben, wie erwartet.

1.8 Reale Gase: van-der-Waals-Gleichung

Die Zustandsgleichung des van-der-Waals-Gases ist gegeben durch

$$\left[p + a \left(\frac{N}{V} \right)^2 \right] (V - bN) = Nk_B T, \quad (88)$$

wobei a und b empirische Konstanten sind. Der Term proportional zu b beschreibt das Eigenvolumen der Moleküle, während der Term proportional zu a für $a > 0$ eine Druckminderung aufgrund der gegenseitigen Anziehungskraft der Moleküle parametrisiert. Die Zustandsgleichung (88) ist aber nicht für sämtliche Werte der Zustandsvariablen N, V, T physikalisch. Insbesondere sind negative Drücke und Bereiche mit $\partial p / \partial V > 0$, in denen sich das Gas spontan komprimieren würde, unphysikalisch.

Oberhalb einer *kritischen Temperatur*, $T \geq T_{\text{cr}}$, ist $\partial p/\partial V \leq 0$ und es gibt nur eine Lösung von Gl. (88) für das Volumen V als Funktion von T und p . Am *kritischen Punkt* ist $T = T_{\text{cr}}$, $p = p_{\text{cr}}$, $V = V_{\text{cr}}$ und

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_{\text{cr}}, V_{\text{cr}}} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T_{\text{cr}}, V_{\text{cr}}} = 0, \quad (89)$$

Daraus folgt $Nk_{\text{B}}T_{\text{cr}}/(V_{\text{cr}} - bN)^2 = 2aN^2/V_{\text{cr}}^3$ und $Nk_{\text{B}}T_{\text{cr}}/(V_{\text{cr}} - bN)^3 = 3aN^2/V_{\text{cr}}^4$ woraus durch Division folgt

$$V_{\text{cr}} = 3bN. \quad (90)$$

Einsetzen ergibt dann

$$T_{\text{cr}} = \frac{8a}{27k_{\text{B}}b}, \quad (91)$$

und mit der van-der-Waals Gleichung (88)

$$p_{\text{cr}} = \frac{a}{27b^2}. \quad (92)$$

In der Praxis werden T_{cr} , p_{cr} und V_{cr} gemessen, woraus mit den Gleichungen (90), (91) und (92) die empirischen Konstanten a und b bestimmt werden können. Nach diesen Beziehungen sollte demnach für alle Gase

$$\frac{p_{\text{cr}}V_{\text{cr}}}{Nk_{\text{B}}T_{\text{cr}}} = \frac{3}{8} \quad (93)$$

gelten, was experimentell tatsächlich recht gut erfüllt ist.

Für $T < T_{\text{cr}}$ gibt es jedoch drei solcher Lösungen und die Teilstücke, auf der Isotherme auf denen $\partial p/\partial V > 0$ ist, sind unphysikalisch. Dies deutet auf einen Phasenübergang gasförmig \rightarrow flüssig hin. Nach Gl. (75) sind während des Phasenübergangs Druck, Temperatur und chemisches Potential konstant und in den beiden Phasen identisch, während das Volumen zwischen zwei Extremwerten $V_1 < V_2$ variiert. Zwischen diesen Extremwerten ändern sich die Dichten in der gasförmigen und in der flüssigen Phase nicht, es wird bei Kompression lediglich mehr und mehr Gas in die dichtere flüssige Phase überführt. Für $V_1 \leq V \leq V_2$ muss die unphysikalische van-de-Waals Isotherme durch eine physikalische Isotherme mit $p_{\text{phys}}(T) = p_{\text{gas}}(T) = p_{\text{flüssig}}(T) = \text{const}$ ersetzt werden. Um $p(T)$ und V_1, V_2 zu bestimmen, beachten wir daß gemäß der Gibbs-Duhem Relation Gl. (72) bei konstanter Gesamtteilchenzahl (in beiden Phasen zusammengenommen)

$$\mu(V_2, T, p) - \mu(V_1, T, p) = \int_{V_1, T, p}^{V_2, T, p} v dp = 0 \quad (94)$$

gelten muss, wobei der Integrationspfad entlang der van-der-Waals Isothermen in drei Teilstücke zerlegt wird, auf denen V eine eindeutige Funktion von p ist. Anhand von Fig. 3 sehen wir sofort daß diese Bedingung äquivalent ist zu

$$p_{\text{phys}}(T)(V_2 - V_1) = \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV, \quad (95)$$

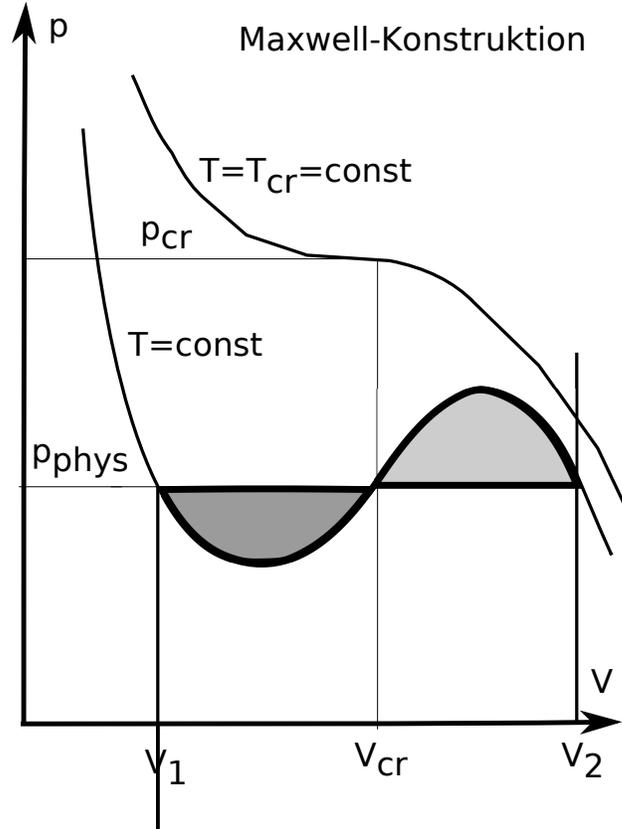


Abbildung 3: Die Maxwell Konstruktion für ein van-der-Waals Gas.

wobei $p(V)$ die unphysikalische van-der-Waals Isotherme von Gl. (88) ist. Dies ist als *Maxwell Konstruktion* bekannt und ergibt für das van-der-Waals Gas

$$p_{\text{phys}}(T)(V_2 - V_1) = Nk_B T \ln \frac{V_2 - bN}{V_1 - bN} + aN^2 \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right). \quad (96)$$

Zusammen mit $p_{\text{phys}}(T) = p(T, V_1) = p(T, V_2)$ und der van-der Waals -Gleichung für $p(T, V_1)$ und $p(T, V_2)$ ergibt das drei Gleichungen für die drei Unbekannten $p_{\text{phys}}(T)$, $V_1(T)$, und $V_2(T)$. Für $T > T_{\text{cr}}$ sind Flüssigkeit und Gas nicht mehr unterscheidbar.

1.9 Thermodynamische Potentiale

Im Abschnitt 1.6 haben wir gesehen daß ein thermodynamisches System vollständig durch die *fundamentale Relation* $S = S(U, V, N_1, \dots, N_k)$ oder ihre Umkehrung $U = U(S, V, N_1, \dots, N_k)$ beschrieben wird; insbesondere folgen daraus die Zustandsgleichungen Gl. (63) und (66). Energie und Entropie werden daher auch als *thermodynamische Potentiale* bezeichnet. Die extensiven Zustandsvariablen U, S, V, N_1, \dots, N_k sind zweckmäßig für die Beschreibung abgeschlossener Systeme, jedoch ist es experimentell manchmal einfacher, intensive Zustandsvariablen wie Temperatur oder Druck zu kontrollieren. Wir werden hier daher alternative thermodynamische Potentiale einführen, die von geeigneten intensiven Zustandsvariablen abhängen. Dazu wird die aus der klassischen Mechanik bekannte *Legendre Transformation* verwendet. Dort wurden mit der von Koordinaten q_i und

deren Zeitableitungen \dot{q}_i abhängenden *Lagrangefunktion* $L(q_i, \dot{q}_i)$ die zu den Koordinaten q_i konjugierten Impulse $p_i \equiv \partial L / \partial \dot{q}_i$ eingeführt. Damit konstruiert man die *Hamiltonfunktion*

$$H(q_i, p_i) = \sum_i \dot{q}_i p_i - L(q_i, \dot{q}_i), \quad (97)$$

deren Differential

$$dH = \sum_i \left(p_i d\dot{q}_i + \dot{q}_i dp_i - \frac{\partial L}{\partial q_i} dq_i - \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} d\dot{q}_i \right) = \sum_i \left(\dot{q}_i dp_i - \frac{\partial L}{\partial q_i} dq_i \right) \quad (98)$$

von dq_i und dp_i abhängt. Die Beschreibungen des Systems durch die Lagrange- oder die Hamiltonfunktion sind völlig äquivalent.

Sei $f(x, \dots)$ eine Funktion von x und anderen durch \dots symbolisierten Variablen. Nehmen wir an daß man die partielle Ableitung $u \equiv (\partial f / \partial x)(x, \dots)$ nach x eindeutig auflösen kann, $x = x(u, \dots)$, dann ist die bezüglich x *Legendre-Transformierte* definiert durch

$$g(u, \dots) \equiv f[x(u, \dots), \dots] - ux(u, \dots). \quad (99)$$

Man beachte daß für den Übergang vom Lagrange zum Hamilton Formalismus in Gl. (97) die Legendre-Transformation mit umgekehrter Vorzeichenkonvention benutzt wird. Bei konstant gehaltenen anderen Variablen kann $g(u, \dots)$ als der zum Punkt $x, f(x, \dots)$ gehörende y -Achsenabschnitt der Tangente

$$T(t) = f(x, \dots) + \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) (x, \dots)(t - x) \quad (100)$$

bei $t = 0$ aufgefasst werden. Aus Gl. (99) folgt

$$dg = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) dx - u dx - x du = -x du, \quad (101)$$

wobei wir im letzten Schritt die Definition von u eingesetzt haben. Man zeigt leicht, daß nochmalige Legendre-Transformation bezüglich u zu der ursprünglichen Funktion $f(x, \dots)$ zurückführt.

Beispiel: $f(x) = x^2$. Dann ist $u = f'(x) = 2x$, also $x = u/2$, und die Legendre-Transformierte lautet

$$g(u) = f[x(u)] - ux(u) = \left(\frac{u}{2} \right)^2 - \frac{u^2}{2} = -\frac{u^2}{4},$$

so daß $dg = -(u/2)du = -xdu$, was mit Gl. (101) konsistent ist.

Wir wenden nun die Legendre-Transformation auf die innere Energie $U(S, V, N_1, \dots, N_k)$ bezüglich der Entropie S an und erhalten daraus wegen Gl. (66) die Temperatur $T = (\partial U / \partial S)$ als konjugierte Variable und damit die *freie Energie*

$$F = F(T, V, N_1, \dots, N_k) = U - TS = -pV + \sum_{i=1}^k \mu_i N_i, \quad (102)$$

wobei wir im letzten Schritt die Euler-Gleichung Gl. (71) verwendet haben. Aufgrund von Gl. (65), $dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dN_i$ folgt $dF = dU - SdT - TdS = -SdT - pdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dN_i$, also

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}, \quad p = -\frac{\partial F}{\partial V}, \quad \mu_i = \frac{\partial F}{\partial N_i}. \quad (103)$$

Zunächst ist bei konstanter Temperatur $dT = 0$,

$$dF|_T = d(U - TS)|_T = dU - TdS = dU - \delta Q_{\text{rev}} = \delta W_{\text{rev}} \leq \delta W_{\text{irr}}, \quad (104)$$

wobei wir Gl. (36), den ersten Hauptsatz Gl. (15) und schließlich den zweiten Hauptsatz in der Form Gl. (34) verwendet haben. Die Änderung der freien Energie bei konstanter Temperatur ist also gerade die bei reversibler Prozessführung am System geleistete Arbeit, die immer kleiner oder gleich der bei irreversiblen Prozessen geleisteten Arbeit ist. Damit folgt insbesondere für isotherme Systeme, die mit ihrer Umgebung nur Wärme, aber keine Arbeit austauschen

$$dF = d(U - TS) = dU - TdS \leq 0 \quad \text{für } \delta W = 0 \text{ und } T = \text{const}. \quad (105)$$

Das System strebt gleichzeitig an, die innere Energie zu minimieren und die Entropie zu maximieren ! Dabei kann es auch vorkommen daß sich die innere Energie des Systems erhöht, solange dies durch Entropieerhöhung im Term $-TdS$ überkompensiert wird. Es laufen so lange irreversible Prozesse ab bis die freie Energie minimal wird,

$$dF = 0, \quad F = F_{\text{min}}. \quad (106)$$

Die physikalische Beziehung der freien Energie zur Entropie wird klar wenn wir ein geschlossenes System bei konstanter Temperatur T betrachten, das sich in einem Wärmebad befindet. Im folgenden bezeichnen wir thermodynamische Größen, die das System, das Wärmebad und das Gesamtsystem beschreiben mit den Indizes s bzw. b. bzw. tot. Dann gilt gemäß Gl. (42)

$$TdS_{\text{tot}} = TdS_s + TdS_b = TdS_s + \delta Q_b = TdS_s - \delta Q_s = TdS_s - (dU_s - \delta W_s),$$

wobei $\delta Q_{\text{tot}} = \delta Q_s + \delta Q_b = 0$ und der erste Hauptsatz angewandt wurden. Für einen allgemeinen isothermen Prozess mit $\delta W_s = \delta W_{s,\text{irr}}$ folgt damit wegen $dF = dU - TdS$

$$TdS_{\text{tot}}|_T = -dF_s + \delta W_{s,\text{irr}} \geq 0, \quad (107)$$

wobei die Ungleichung aus Gl. (104) folgt und konsistent mit dem zweiten Hauptsatz angewandt auf das Gesamtsystem ist. Dies besagt daß wenn keine Arbeit eingesetzt wird, $\delta W_s = 0$, die Entropie des abgeschlossenen Gesamtsystems genau dann maximal ist wenn die freie Energie des isothermen Teilsystems minimal ist.

Beispiel: freie Energie des einkomponentigen idealen Gases. Aus Gl. (67) folgt zunächst

$$U(S, V, N) = U_0 \left(\frac{N}{N_0} \right)^{5/3} \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \exp \left[\frac{2}{3} \left(\frac{S}{Nk_b} - s_0 \right) \right], \quad (108)$$

Zunächst müssen wir S durch T ausdrücken. Dazu bilden wir gemäß Gl. (66) $T = (\partial U/\partial S) = 2U/(3Nk_B)$ was wir nach S auflösen,

$$S(T, V, N) = Nk_B \left(s_0 + \ln \left[\left(\frac{3Nk_B T}{2U_0} \right)^{3/2} \left(\frac{N_0}{N} \right)^{5/2} \left(\frac{V}{V_0} \right) \right] \right).$$

Mit $U = \frac{3}{2}Nk_B T$ folgt damit

$$F(T, V, N) = Nk_B T \left(\frac{3}{2} - s_0 - \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \left(\frac{N_0}{N} \right) \left(\frac{V}{V_0} \right) \right] \right). \quad (109)$$

Wir betonen daß dies *nicht* gleich $U(T, V, N)$ ist. In einem isothermen System ist *nicht* $U(T, V, N)$ minimal, sondern $F(T, V, N)$. Ferner enthält nur $F(T, V, N)$ die vollständige thermodynamische Information eines Systems.

Wir wenden nun die Legendre-Transformation auf die innere Energie $U(S, V, N_1, \dots, N_k)$ bezüglich des Volumens V an und erhalten daraus wegen Gl. (66) den Druck $p = -(\partial U/\partial S)$ als konjugierte Variable und damit die bereits in Gl. (18) eingeführte *Enthalpie*

$$H = H(S, p, N_1, \dots, N_k) = U + pV = TS + \sum_{i=1}^k \mu_i N_i, \quad (110)$$

wobei wir im letzten Schritt die Euler-Gleichung Gl. (71) verwendet haben. Aufgrund von Gl. (65), $dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dN_i$ folgt $dH = dU + Vdp + pdV = TdS + Vdp + \sum_{i=1}^k \mu_i dN_i$, also

$$T = \frac{\partial H}{\partial S}, \quad V = \frac{\partial H}{\partial p}, \quad \mu_i = \frac{\partial H}{\partial N_i}. \quad (111)$$

Wir nehmen nun an daß neben der Volumenarbeit $-pdV$ auch noch andere Formen von Arbeit $\delta W'$ am System geleistet werden können,

$$\delta W = -pdV + \delta W'. \quad (112)$$

Bei konstantem Druck $dp = 0$ haben wir dann gemäß dem ersten Hauptsatz Gl. (15)

$$dH|_p = d(U + pV)_p = dU + pdV = \delta Q + \delta W'. \quad (113)$$

Wenn nur Volumenarbeit geleistet wird, $\delta W' = 0$, dann gilt natürlich $dH|_p = \delta Q|_p = C_p dT$, was wir bereits in Gl. (19) gesehen hatten. Andererseits folgt aus Gl. (113) für isobare Systeme, die mit ihrer Umgebung nur Arbeit, aber keine Wärme austauschen

$$dH = d(U + pV) = \delta W'_{\text{rev}} \leq \delta W'_{\text{irr}} \quad \text{für } \delta Q = 0 \text{ und } p = \text{const}, \quad (114)$$

wobei wieder Gl. (34) verwendet wurde. Wird gar keine Arbeit ausgetauscht, so ist

$$dH \leq 0 \quad (115)$$

und es laufen so lange irreversible Prozesse ab bis die Enthalpie minimal wird,

$$dH = 0, \quad H = H_{\text{min}}. \quad (116)$$

Die Enthalpie spielt eine wichtige Rolle in der Chemie wo Prozesse oft unter Bedingungen konstanten Drucks und so schnell ablaufen, daß keine Wärme ausgetauscht wird, $\delta Q = 0$. Dann laufen Reaktionen für die die Enthalpie abnimmt, $\Delta H < 0$, spontan d.h. irreversibel ab.

Für Systeme bei konstanter Temperatur *und* Druck kombinieren wir die Legendre-Transformationen Gl. (102) und Gl. (110) und erhalten die *freie Enthalpie*

$$G = G(T, p, N_1, \dots, N_k) = U - TS + pV = \sum_{i=1}^k \mu_i N_i, \quad (117)$$

wobei wir wieder die Euler-Gleichung Gl. (71) verwendet haben. Die freie Enthalpie ist daher einfach die Summe der chemischen Potentiale. Mit $dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dN_i$ folgt $dG = dU - SdT - TdS + Vdp + pdV = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^k \mu_i dN_i$, also

$$S = -\frac{\partial G}{\partial T}, \quad V = \frac{\partial G}{\partial p}, \quad \mu_i = \frac{\partial G}{\partial N_i}. \quad (118)$$

Die Änderung der freien Enthalpie bei isothermen und isobaren Prozessen ist nun im wesentlichen gleich der Änderung der freien Energie minus der Volumenarbeit, also gemäß Gl. (104) und Gl. (112)

$$dG|_{T,p} = d(U - TS + pV)_{T,p} = dU - TdS + pdV = dU - \delta Q_{\text{rev}} + pdV = \delta W'_{\text{rev}} \leq \delta W'_{\text{irr}}. \quad (119)$$

Die Änderung der freien Enthalpie ist also die bei reversibler, isothermer und isobarer Prozessführung ausgetauschte Arbeit abzüglich der Volumenarbeit. Auch diese durch andere Formen als Volumenänderung am System geleistete Arbeit ist immer kleiner oder gleich der bei irreversiblen Prozessen geleisteten Arbeit. Damit folgt insbesondere für isotherme und isobare Systeme, die mit ihrer Umgebung nur Wärme und Volumenarbeit austauschen

$$dG = d(U - TS + pV) = dU - TdS + pdV \leq 0 \quad \text{für } \delta W' = 0, T = \text{const}, p = \text{const}. \quad (120)$$

Das System strebt gleichzeitig an, die innere Energie und das Volumen zu minimieren und die Entropie zu maximieren ! Es laufen so lange irreversible Prozesse ab bis die freie Enthalpie minimal wird,

$$dG = 0, \quad G = G_{\text{min}}. \quad (121)$$

Ferner gilt für die Gesamtentropie eines aus einem Wärmebad und einem isothermen und isobaren System bestehenden Gesamtsystems analog zu Gl. (107)

$$TdS_{\text{tot}}|_{T,p} = -dG_s + \delta W'_{s,\text{irr}} \geq 0. \quad (122)$$

Wir wollen nun noch das *großkanonische Potential* betrachten, das durch Legendre Transformation bezüglich der Stoffmengen N_i entsteht. Da bei Teilchenaustausch im allgemeinen auch Wärme ausgetauscht wird, wollen wir das großkanonische Potential als Funktion der Temperatur definieren,

$$\Phi = \Phi(T, V, \mu_1, \dots, \mu_k) = U - TS - \sum_{i=1}^k \mu_i N_i = -pV, \quad (123)$$

wobei wieder die Euler-Gleichung Gl. (71) verwendet wurde. Mit den ersten Hauptsatz folgt $d\Phi = dU - TdS - SdT - \sum_{i=1}^k \mu_i dN_i - \sum_{i=1}^k N_i d\mu_i = -SdT - pdV - \sum_{i=1}^k N_i d\mu_i$, also

$$S = -\frac{\partial\Phi}{\partial T}, \quad p = -\frac{\partial\Phi}{\partial V}, \quad N_i = -\frac{\partial\Phi}{\partial\mu_i}. \quad (124)$$

Vertauschen wir in Gl. (119)-(121) nun Volumenarbeit $-pdV$ gegen durch Teilchenaustausch verrichtete Arbeit, $\sum_{i=1}^k \mu_i dN_i$, so erhalten wir für die Änderung des großkanonischen Potentials bei isothermen Prozessen mit konstanten chemischen Potentialen

$$\begin{aligned} d\Phi|_{T,\mu_i} &= d\left(U - TS - \sum_{i=1}^k \mu_i N_i\right)_{T,\mu_i} = dU - TdS - \sum_{i=1}^k \mu_i dN_i = \\ &= dU - \delta Q_{\text{rev}} - \sum_{i=1}^k \mu_i dN_i = \delta W'_{\text{rev}} \leq \delta W'_{\text{irr}}, \end{aligned} \quad (125)$$

wobei $\delta W'$ nun für alle Arbeitsformen außer die durch Teilchenaustausch bewirkte steht. Insbesondere ist damit für isotherme Systeme bei konstanten chemischen Potentialen, die mit ihrer Umgebung nur Wärme und Teilchen austauschen,

$$\begin{aligned} d\Phi &= d\left(U - TS - \sum_{i=1}^k \mu_i N_i\right) = \\ &= dU - TdS - \sum_{i=1}^k \mu_i dN_i \leq 0 \quad \text{für } \delta W' = 0, T = \text{const}, \mu_i = \text{const}. \end{aligned} \quad (126)$$

Das System strebt gleichzeitig an, die innere Energie zu minimieren und die Teilchenzahlen und die Entropie zu maximieren ! Es laufen so lange irreversible Prozesse ab bis das großkanonische Potential minimal wird,

$$d\Phi = 0, \quad \Phi = \Phi_{\text{min}}. \quad (127)$$

Würden wir Legendre-Transformationen bezüglich aller extensiven Variablen durchführen, so erhielte man wegen der Euler-Gleichung Gl. (71) das Potential $U - TS - \sum_{i=1}^k \mu_i N_i + pV \equiv 0$. Dies liegt natürlich an der Gibbs-Duhem-Relation Gl. (72), die besagt daß es nur $l - 1 = k + 1$ unabhängige intensive Variablen so daß es keinen Sinn macht, alle l Variablen zu transformieren.

1.10 Maxwell Relationen

Die *Maxwell Relationen* sind die Identitäten, die aus der Symmetrie der zweiten Ableitungen der thermodynamischen Potentiale folgen. Für drei unabhängige Variablen, Kombinationen der drei extensiven Variablen S, V, N und der drei intensiven Variablen T, p, μ erhält man die Kombinationen in Tab. 1. Weitere Maxwell Relationen folgen wenn zusätzliche Zustandsvariablen auftreten, weil zum Beispiel weitere Formen von Arbeit wie beispielsweise in Gl. (10) geleistet werden können, die von extensiven Größen wie magnetische und elektrische Dipolmomente und den zugehörigen intensiven Variablen wie Magnetfelder und elektrische Felder abhängen.

Potential	2.Ableitungen nach	Maxwell Relation
$U(S, V, N)$ $dU = TdS - pdV + \mu dN$	S, V S, N V, N	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{V,N}$ $\left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{V,N}$ $\left(\frac{\partial p}{\partial N}\right)_{S,V} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{S,N}$
$F(T, V, N) = U - TS$ $dF = -SdT - pdV + \mu dN$	T, V T, N V, N	$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N}$ $\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,V} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,N}$ $\left(\frac{\partial p}{\partial N}\right)_{T,V} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,N}$
$H(S, p, N) = U + pV$ $dH = TdS + Vdp + \mu dN$	S, p S, N p, N	$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{S,N} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{p,N}$ $\left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,p} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{p,N}$ $\left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{S,p} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_{S,N}$
$G(T, p, N) = U - TS + pV$ $dG = -SdT + Vdp + \mu dN$	T, p T, N p, N	$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,N} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N}$ $\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,p} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{p,N}$ $\left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_{T,N}$
$\Phi(T, V, \mu) = U - TS - \mu N$ $d\Phi = -SdT - pdV - Nd\mu$	T, V T, μ V, μ	$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,\mu} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,\mu}$ $\left(\frac{\partial S}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{V,\mu}$ $\left(\frac{\partial p}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_{T,\mu}$

Tabelle 1: Maxwell Relationen, die aus den 5 besprochenen thermodynamischen Potentialen resultieren.

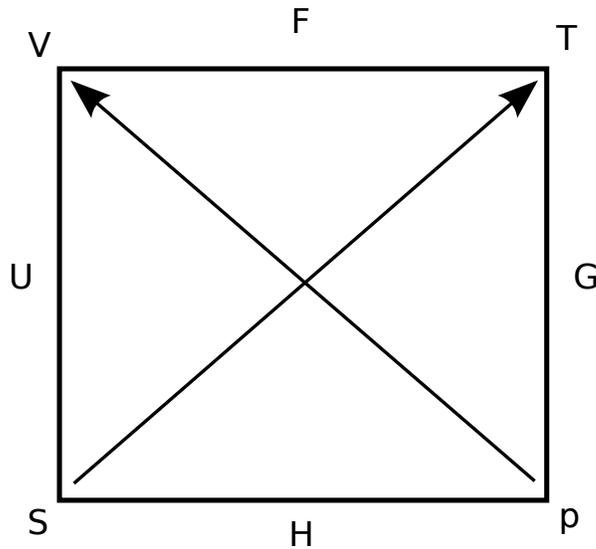


Abbildung 4: Das thermodynamische Viereck.

Wenn die Teilchenzahl konstant ist, $dN = 0$, und nur die extensiven Variablen S, V und

die intensiven Variablen T, p auftreten, kann man sich die Maxwell Relationen mit Hilfe des *thermodynamischen Vierecks* in Fig. 4 merken, in dem diese Variablen an den Ecken auftauchen während die thermodynamischen Potentiale U, F, H, G an den Kanten stehen, die die beiden Ecken verbinden an denen die zugehörigen unabhängigen Variablen des Potentials stehen. Die Ableitung eines Potentials nach einer Variablen (Ecke) ist durch die an der gegenüberliegenden Ecke liegenden Variable gegeben, wobei das Vorzeichen positiv bzw. negativ ist wenn der Verbindungspfeil in Richtung bzw. gegen die Richtung auf diese gegenüberliegende Variable zeigt, z.B. $(\partial F/\partial V)_T = -p$. Die Maxwell Relationen erhält man dann wie folgt: Die Ableitung einer Variablen nach einer Variablen an einer benachbarten Ecke, bei der die der abgeleiteten Variablen gegenüberliegende Variable konstant gehalten wird, ist gleich der korrespondierenden Ableitung auf der anderen Seite des Rechtecks. Das Vorzeichen ist positiv wenn beide Pfeile auf die abgeleiteten Variablen entweder zu- oder wegläufen und negativ wenn einer der Pfeile auf eine der abgeleiteten Variablen zuläuft und der andere Pfeil von der anderen abgeleiteten Variablen wegläuft. Zum Beispiel folgt so $(\partial V/\partial S)_p = (\partial T/\partial p)_S$ und $(\partial S/\partial V)_T = (\partial p/\partial T)_V$, aber $(\partial S/\partial p)_T = -(\partial V/\partial T)_p$.

1.11 Der dritte Hauptsatz: Nernstscher Wärmesatz

Die Entropie ist durch unsere bisherigen makroskopischen Überlegungen nur bis auf eine additive Konstante bestimmt, siehe z.B. Gl. (27). Empirisch wurde von Nernst in 1905 beobachtet daß die Entropie am absoluten Nullpunkt der Temperatur eine universelle Konstante ist. Diese Konstante kann daher zweckmäßigerweise gleich Null gesetzt werden, womit der dritte Hauptsatz der Thermodynamik besagt daß

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T, \dots) = 0, \quad (128)$$

wobei \dots für die anderen unabhängigen Zustandsvariablen steht. Dieser Satz kann quantenstatistisch verstanden werden wenn es nur einen Grundzustand ergibt, den das System am absoluten Nullpunkt einnehmen kann. Er kann jedoch verletzt sein wenn der Grundzustand entartet ist.

Der dritte Hauptsatz impliziert auch daß der absolute Nullpunkt nicht durch eine adiabatische Zustandsänderung, bei der $dS = 0$ ist, erreicht werden kann.

Ferner folgt damit mit Gl. (28)

$$S(T, V, \dots) = S(0, V, \dots) + \int_0^T \frac{C_V(T', V, \dots)}{T'} dT'.$$

Die Konvergenz des Integrals impliziert dann

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_V(T, \dots) = 0. \quad (129)$$

Wir können weitere Eigenschaften der Wärmekapazitäten ableiten indem wir den Wärmeaustausch folgendermaßen ausdrücken:

$$\begin{aligned} \delta Q &= TdS = C_V dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \\ \delta Q &= TdS = C_p dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp = C_p dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV \right]. \end{aligned}$$

Da dS ein vollständiges Differential ist, müssen die Koeffizienten von dT identisch sein, woraus folgt

$$C_p - C_V = -T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T, \quad (130)$$

wobei wir die Maxwell Relation $(\partial p/\partial T)_V = (\partial S/\partial V)_T$ von Tab. 1 verwendet haben. Wenn Differentiation von Gl. (128) nach V oder p mit dem Grenzwert kommutiert, so folgt daraus

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{C_p(T, \dots) - C_V(T, \dots)}{T} = 0. \quad (131)$$

2 Statistische Mechanik

2.1 Mikrozustände und der statistische Zustandsbegriff

In der klassischen Physik ist ein *Zustand* zum Zeitpunkt t vollständig durch seine generalisierten Koordinaten $q_\nu(t)$ und die zugehörigen *konjugierten Impulse* $p_\nu(t)$ charakterisiert, mit $1 \leq \nu \leq D$. Für dreidimensionale Bewegung von N Teilchen ist z.B. $D = 3N$. Die zeitliche Entwicklung beschreibt dann eine Kurve $[q_\nu(t), p_\nu(t)]$ im Phasenraum. Für die die Dynamik des Systems charakterisierende *Hamiltonfunktion* $H[t, q_\nu(t), p_\nu(t)]$ ist diese Kurve gegeben durch die *Hamiltonsche Bewegungsgleichungen*

$$\dot{q}_\nu = \frac{\partial H}{\partial p_\nu}, \quad \dot{p}_\nu = -\frac{\partial H}{\partial q_\nu}. \quad (132)$$

Falls H nicht explizit von der Zeit abhängt, dann ist die Energie

$$U = H[q_\nu(t), p_\nu(t)]. \quad (133)$$

eine Erhaltungsgröße, die entlang der Phasenraumtrajektorie konstant ist. Gl. (133) definiert eine $2D - 1$ -dimensionale *Hyperfläche* im Phasenraum. Die zeitliche Entwicklung einer beliebigen Observablen $A[t, q_\nu(t), p_\nu(t)]$ ist dann gegeben durch

$$\frac{dA}{dt} = \frac{\partial A}{\partial t} + \sum_{\nu=1}^D \left(\frac{\partial A}{\partial q_\nu} \frac{\partial H}{\partial p_\nu} - \frac{\partial A}{\partial p_\nu} \frac{\partial H}{\partial q_\nu} \right) \equiv \frac{\partial A}{\partial t} + \{A, H\}, \quad (134)$$

wobei wir die *Poisson-Klammer* $\{A, H\}$ verwendet wurde. Das Volumenelement des Phasenraums ist gegeben durch

$$d\Omega \equiv \frac{\prod_{\nu=1}^D dq_\nu dp_\nu}{\Delta\Omega} = \frac{d^D \mathbf{q} d^D \mathbf{p}}{\Delta\Omega}, \quad (135)$$

wobei $\Delta\Omega$ eine Normierungskonstante ist, die dem Phasenraumvolumen eines Mikrozustands entspricht. Wegen der Unschärferelation $\Delta q \Delta p \geq h$ nimmt in der Quantenmechanik jeder Mikrozustand das Phasenraumvolumen $h^D = (2\pi\hbar)^D$ ein so daß

$$\Delta\Omega = h^D = (2\pi\hbar)^D. \quad (136)$$

Man verwendet oft das von allen Mikrozuständen mit Energie kleiner einer gegebenen Energie U eingeschlossene Phasenraumvolumen,

$$\Omega_H(U) = \int_{H(q_\nu, p_\nu) \leq U} d\Omega = \int_{H(q_\nu, p_\nu) \leq U} \frac{d^D \mathbf{q} d^D \mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^D}. \quad (137)$$

Die Fläche der *Energiehyperfläche* $H(q_\nu, p_\nu) = U$ ist damit durch die Ableitung dieser kumulativen Zahl von Zuständen gegeben,

$$\sigma(U) = \int_{H(q_\nu, p_\nu) = U} d\sigma = \frac{\partial \Omega_H}{\partial U}. \quad (138)$$

Von einem Makrozustand weiß man im allgemeinen nicht in welchem Mikrozustand er sich befindet, da sehr viele dieser Mikrozustände mit dem nur durch wenige makroskopische Zustandsvariablen charakterisierten makroskopischen Zustand kompatibel sind. Man verwendet daher die *Dichtematrix* oder *Phasenraumdichte* $\rho(q_\nu, p_\nu)$ welche die Wahrscheinlichkeitsdichte im Phasenraum darstellt. Die Wahrscheinlichkeit daß sich die Koordinaten und Impulse des Systems in den D -dimensionalen Intervallen $d^D \mathbf{q} d^D \mathbf{p}$ befinden ist damit

$$\rho(q_\nu, p_\nu) \frac{\prod_{\nu=1}^D dq_\nu dp_\nu}{(2\pi\hbar)^D} = \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \frac{d^D \mathbf{q} d^D \mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^D}, \quad (139)$$

so daß die Dichtematrix ρ ein *Ensemble* von Mikrozuständen beschreibt. Die Phasenraumdichte ist im allgemeinen auf Eins normiert, $\int \rho(q_\nu, p_\nu) d^D \mathbf{q} d^D \mathbf{p} / (2\pi\hbar)^D = 1$.

Der *Mittelwert* oder *Erwartungswert* einer beliebigen von Koordinaten und Impulsen abhängigen Observablen $f(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ ist damit

$$\langle f \rangle = \int f(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \frac{d^D \mathbf{q} d^D \mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^D}, \quad (140)$$

was auch als *Ensemblemittel* bezeichnet wird. Dies ist zu unterscheiden vom *Zeitmittel*

$$\bar{f} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T f[q_\nu(t), p_\nu(t)] dt \quad (141)$$

entlang einer Phasenraumtrajektorie, die den Bewegungsgleichungen Gl. (132) genügt. Für die Dichtematrix $\rho(q_\nu, p_\nu)$ gilt die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0, \quad (142)$$

wobei $\mathbf{v} = (\dot{q}_\nu, \dot{p}_\nu)$ die Geschwindigkeit der Phasenraumtrajektorie und

$$\begin{aligned} \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) &= \sum_{\nu=1}^D \left[\frac{\partial \rho}{\partial q_\nu} \dot{q}_\nu + \frac{\partial \rho}{\partial p_\nu} \dot{p}_\nu + \rho \left(\frac{\partial \dot{q}_\nu}{\partial q_\nu} + \frac{\partial \dot{p}_\nu}{\partial p_\nu} \right) \right] = \\ &= \sum_{\nu=1}^D \left[\frac{\partial \rho}{\partial q_\nu} \frac{\partial H}{\partial p_\nu} - \frac{\partial \rho}{\partial p_\nu} \frac{\partial H}{\partial q_\nu} + \rho \left(\frac{\partial^2 H}{\partial q_\nu \partial p_\nu} - \frac{\partial^2 H}{\partial p_\nu \partial q_\nu} \right) \right] = \{\rho, H\} \end{aligned} \quad (143)$$

sind, wobei wir die Hamiltongleichungen (132) benutzt haben. Bewegt man sich entlang der Phasenraumtrajektorien $[q_\nu(t), p_\nu(t)]$ so ändert sich andererseits die Dichtematrix gemäß Gl. (134) für $A = \rho(q_\nu, p_\nu)$. Damit folgt aus Gl. (134), Gl. (142) und Gl. (143) das *Liouville Theorem*

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial\rho}{\partial t} + \{\rho, H\} = 0, \quad (144)$$

welches besagt daß die totale Zeitableitung der Phasenraumdichte entlang der Phasenraumtrajektorie verschwindet. Für *stationäre* Ensembles, $\partial\rho/\partial t = 0$, ist insbesondere

$$\{\rho, H\} = \sum_{\nu=1}^D \left(\frac{\partial\rho}{\partial q_\nu} \frac{\partial H}{\partial p_\nu} - \frac{\partial\rho}{\partial p_\nu} \frac{\partial H}{\partial q_\nu} \right) = 0. \quad (145)$$

Für $\rho = \rho[H(q_\nu, p_\nu)]$ ist dies wegen $(\partial\rho/\partial q_\nu) = (\partial\rho/\partial H)(\partial H/\partial q_\nu)$ etc. offensichtlich. Quantenmechanische Zustände sind durch Dichtematrizen ρ charakterisiert, die hermitesche Operatoren im zugrunde liegenden Hilbertraum sind und deren Spur gleich Eins ist,

$$\text{Tr}(\rho) = \sum_i \rho_{ii} = 1. \quad (146)$$

Ferner wird in einem Gleichgewichtszustand in der klassischen Gleichung (145) die Poissonklammer mit dem *Kommutator* ersetzt,

$$[\rho, H] = 0. \quad (147)$$

Ferner sind die Erwartungswerte einer durch einen Operator A repräsentierten Observablen im Zustand ρ definiert durch

$$\langle A \rangle = \text{Tr}(A\rho) = \sum_{ij} A_{ij} \rho_{ji}. \quad (148)$$

Wir betrachten nun ein System, das sich mit Wahrscheinlichkeit p_i in einem Zustand i aus \mathcal{N} Zuständen befindet, $1 \leq i \leq \mathcal{N}$, oder bei dem ein Ereignis i aus \mathcal{N} möglichen Ereignissen mit Wahrscheinlichkeit p_i eintritt. Wir suchen nun eine *Unsicherheitsfunktion* $H(p_1, \dots, p_{\mathcal{N}}) = H(p_i)$, die folgende Eigenschaften haben soll:

1. $H(p_i)$ ist stetig und differenzierbar in allen p_i .
2. $H(1/\mathcal{N}, \dots, 1/\mathcal{N})$ ist monoton wachsend mit \mathcal{N} .
3. Kompositionsregel: H ist invariant unter Zusammenfassung von Zuständen/Ereignissen zu Teilmengen: Es werden z.B. die Zustände $1 \leq i \leq j$ zur Teilmenge \mathcal{M}_1 und die Zustände $j+1 \leq i \leq \mathcal{N}$ zur Teilmenge \mathcal{M}_2 zusammengefasst. Mit den Gesamtwahrscheinlichkeiten $w_1 \equiv \sum_{i=1}^j p_i$ und $w_2 \equiv \sum_{i=j+1}^{\mathcal{N}} p_i$ daß einer der Zustände/Ereignisse in \mathcal{M}_1 bzw. \mathcal{M}_2 realisiert ist und mit den bedingten Wahrscheinlichkeiten $p_i^{(1)} \equiv p_i/w_1$ und $p_i^{(2)} \equiv p_i/w_2$ daß Zustand i realisiert ist wenn bekannt ist daß \mathcal{M}_1 bzw. \mathcal{M}_2 realisiert ist, soll gelten,

$$H(p_1, \dots, p_{\mathcal{N}}) = H(w_1, w_2) + w_1 H(p_1^{(1)}, \dots, p_j^{(1)}) + w_2 H(p_{j+1}^{(2)}, \dots, p_{\mathcal{N}}^{(2)}).$$

Man kann zeigen daß $H(p_i)$ durch diese Eigenschaften bis auf eine multiplikative Konstante bestimmt ist und die Form

$$H(p_i) = - \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} p_i \ln p_i \quad (149)$$

hat. Diese Unsicherheitsfunktion hat zusätzlich folgende Eigenschaften

1. Es ist $H(p_i) \geq 0$ da $0 \leq p_i \leq 1$ und damit $\ln p_i \leq 0$. Ferner ist $H(p_i) = 0$ genau dann wenn für ein i existiert für das $p_i = 1$, d.h. man hat bereits maximale Kenntnis des Systems.

2. $H(p_i)$ wird maximiert für die Gleichverteilung, $p_i = 1/\mathcal{N}$, für $1 \leq i \leq \mathcal{N}$, also

$$H(1/\mathcal{N}, \dots, 1/\mathcal{N}) = \ln \mathcal{N} \geq H(p_i). \quad (150)$$

Dazu zeigen wir zuerst daß

$$\sum_{i=1}^{\mathcal{N}} p'_i \ln \frac{p'_i}{p_i} \geq 0$$

für zwei beliebige Wahrscheinlichkeitsverteilungen $\{p_1, \dots, p_{\mathcal{N}}\}$ und $\{p'_1, \dots, p'_{\mathcal{N}}\}$. Wir benutzen daß $\ln x \geq 1 - 1/x$ für alle $x > 0$. Für $x = 1$ ist das offensichtlich und für $x \geq 1$ hat man $d \ln x / dx = 1/x \geq 1/x^2 = d(1 - 1/x) / dx$ sowie $d \ln x / dx = 1/x \leq 1/x^2 = d(1 - 1/x) / dx$ für $x \leq 1$. Damit ist $\ln(p'_i/p_i) \geq 1 - p_i/p'_i$. Multiplikation mit p'_i und Summation über i ergibt damit $\sum_{i=1}^{\mathcal{N}} p'_i \ln(p'_i/p_i) \geq \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} (p'_i - p_i) = 0$.

Damit können wir nun Gl. (150) wie folgt beweisen:

$$\begin{aligned} H(1/\mathcal{N}, \dots, 1/\mathcal{N}) &= - \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} \frac{1}{\mathcal{N}} \ln \frac{1}{\mathcal{N}} + \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} p'_i \ln p'_i + H(p'_i) = \\ &= - \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} p'_i \ln \frac{1}{\mathcal{N}} + \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} p'_i \ln p'_i + H(p'_i) = \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} p'_i \ln \frac{p'_i}{1/\mathcal{N}} + H(p'_i) \\ &\geq H(p'_i). \end{aligned}$$

3. Genügen die Wahrscheinlichkeiten p_i einer *Ratengleichung*,

$$\frac{dp_i}{dt} = \sum_{j=1}^{\mathcal{N}} w_{j \rightarrow i} p_j - p_i \sum_{j=1}^{\mathcal{N}} w_{i \rightarrow j}, \quad (151)$$

wobei die Übergangswahrscheinlichkeiten $w_{i \rightarrow j}$ zeitumkehrsymmetrisch seien, $w_{i \rightarrow j} = w_{j \rightarrow i}$, so kann man eine Version des *Boltzmannschen H-Theorems* zeigen welches besagt daß $dH/dt \geq 0$:

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} &= - \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} \frac{d}{dt} (p_i \ln p_i) = - \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} (1 + \ln p_i) \frac{dp_i}{dt} = \\ &= - \sum_{i,j=1}^{\mathcal{N}} w_{i \rightarrow j} (p_j - p_i) (1 + \ln p_i) = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{\mathcal{N}} w_{i \rightarrow j} (p_i - p_j) (\ln p_i - \ln p_j) \geq 0, \end{aligned} \quad (152)$$

wobei wir im vorletzten Schritt bezüglich i, j symmetrisiert haben und im letzten Schritt benutzt haben, daß der Logarithmus monoton wächst. Zeitumkehrinvariante Mikrophysik kann also zu einer Änderung, nämlich zu einem Anwachsen, der Unkenntnis über eine System führen.

4. Der Informationsgewinn bei Beobachtung eines Ereignisses mit Wahrscheinlichkeit p_i ist $I(p_i) = -\ln p_i$ und ist damit umso größer je kleiner die Wahrscheinlichkeit p_i ist. Man kann demnach die Unsicherheitsfunktion auffassen als den *mittleren Kenntnisgewinn* bei Eintreten eines der Ereignisse mit der Wahrscheinlichkeitsverteilung $\{p_1, \dots, p_N\}$,

$$H(p_i) = \sum_{i=1}^N p_i I(p_i).$$

5. Für eine kontinuierliche Phasenraumdichte Gl. (139) kann man Gl. (149) verallgemeinern zu

$$H[\rho(q_\nu, p_\nu)] \equiv -\langle \ln \rho \rangle = - \int \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \ln \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \frac{d^D \mathbf{q} d^D \mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^D}. \quad (153)$$

Es ist nun naheliegend, die Entropie mit der Unsicherheitsfunktion Gl. (153) zu identifizieren,

$$S[\rho(q_\nu, p_\nu)] \equiv k_B H[\rho(q_\nu, p_\nu)] = -k_B \langle \ln \rho \rangle = -k_B \int \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \ln \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \frac{d^D \mathbf{q} d^D \mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^D}. \quad (154)$$

Diese Definition ist dann auf jeden beliebigen auch Nichtgleichgewichts-Zustand anwendbar. In einem Gleichgewichtszustand ist wegen Gl. (150)

$$S \equiv k_B \max_{\rho(q_\nu, p_\nu)} H[\rho(q_\nu, p_\nu)] = k_B \ln \mathcal{N}, \quad (155)$$

wobei die Maximierung über alle mit den in den Argumenten der Entropiefunktion auftretenden makroskopischen Zustandsvariablen kompatiblen Phasenraumverteilungen $\rho(q_\nu, p_\nu)$ vollzogen wird und \mathcal{N} die Anzahl der mit diesen makroskopischen Zustandsvariablen kompatiblen Mikrozustände ist. Daraus folgt insbesondere der *Gleichverteilungssatz* der besagt daß alle mit dem gegebenen Makrozustand kompatiblen Mikrozustände gleich wahrscheinlich sind.

Die Dichtematrix von Gleichgewichtszuständen sollte insbesondere nur vom Hamiltonian H abhängen. Man kann diese Forderung mit *Stabilität* unter kleinen Störungen der Dynamik in Beziehung setzen: In Quantensystemen sollte die Dichtematrix ρ so beschaffen sein, daß sich bei Änderung des Hamiltonoperators H um eine kleine Störung $\lambda H'$ mit $\lambda \ll 1$ die Erwartungswerte von Observablen A zu allen Zeiten nur wenig ändern,

$$\left| \left\langle e^{i(H+\lambda H')t} A e^{-i(H+\lambda H')t} \right\rangle_\rho - \langle A \rangle_\rho \right| \leq \text{const} |\lambda|, \quad (156)$$

wobei die Konstante zeitunabhängig ist. Wir betrachten dazu zwei Fälle:

Das einfachste nichttriviale Quantensystem ist ein System mit nur zwei Zuständen dessen allgemeinste Dichtematrix daher nach Pauli-Matrizen $\boldsymbol{\sigma}$ entwickelt werden kann,

$$\rho = \frac{1}{2} (1 + \mathbf{P} \cdot \boldsymbol{\sigma}) ,$$

wobei \mathbf{P} ein konstanter Vektor mit $|\mathbf{P}| \leq 1$ ist. Der ungestörte Hamiltonoperator sei nun $H = 0$. Ohne Einschränkung der Allgemeinheit können wir nun die Störung als $H' = \sigma_3$ wählen und die Observable

$$A = a_0 + a_2 \sigma_2 + a_3 \sigma_3$$

betrachten. Dann folgt

$$\begin{aligned} \langle A(t) \rangle_\rho &= \frac{1}{2} \text{Tr} [(1 + \mathbf{P} \cdot \boldsymbol{\sigma}) e^{i\lambda\sigma_3 t} (a_0 + a_2 \sigma_2 + a_3 \sigma_3) e^{-i\lambda\sigma_3 t}] = \\ &= \frac{1}{2} \text{Tr} [(1 + \mathbf{P} \cdot \boldsymbol{\sigma}) (a_0 + a_3 \sigma_3 + a_2 \cos(2\lambda t) \sigma_2 + a_2 \sin(2\lambda t) \sigma_1)] = \\ &= a_0 + P_3 a_3 + P_2 a_2 \cos(2\lambda t) + P_1 a_2 \sin(2\lambda t) , \end{aligned}$$

wobei wir $\text{Tr}(\sigma_i) = 0$ und $\text{Tr}(\sigma_i \sigma_j) = \delta_{ij}$ und die Tatsache, daß $e^{i\lambda\sigma_3 t}$ eine Rotation um den Winkel $2\lambda t$ um die z -Achse ist, verwendet haben. Die Stabilitätsbedingung Gl. (156) ist nur dann erfüllt wenn $P_1 = P_2 = 0$ ist. Wählt man nun z.B. $H' = \sigma_1$, so kann man analog $P_2 = P_3 = 0$ zeigen, also insgesamt $\mathbf{P} = 0$, $\rho = \frac{1}{2}$, d.h. die Dichtematrix muss tatsächlich eine Funktion von H sein und damit insbesondere einer Gleichverteilung von Zuständen gleicher Energie entsprechen.

Als zweites Beispiel zeigen wir in einem Spezialfall daß $\rho = f(H)$ der Stabilitätsbedingung genügt. Wir betrachten einen n -dimensionalen Raum von Eigenzuständen zu einem Energieeigenwert E eines Hamiltonoperators H mit diskretem Spektrum. Wir wählen die Dichtematrix

$$\rho = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |\psi_i\rangle \langle \psi_i| ,$$

wobei $|\psi_i\rangle$, $i = 1, \dots, n$ eine Orthonormalbasis von Eigenzuständen ist. Unter einer kleinen Störung $\lambda H'$ sind die Eigenzustände im allgemeinen nicht mehr entartet sondern entsprechen anderen Eigenwerten $E_i(\lambda)$. Die zugehörigen orthonormierten Eigenzustände $|\psi_i(\lambda)\rangle$ können stetig differenzierbar in λ gewählt werden. Die neue Dichtematrix

$$\rho(\lambda) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |\psi_i(\lambda)\rangle \langle \psi_i(\lambda)|$$

ist invariant unter der gestörten Zeitentwicklung. Für eine beschränkte Observable A mit $A(t) = e^{i(H+\lambda H')t} A e^{-i(H+\lambda H')t}$ gilt nun

$$\left| \langle A(t) \rangle_\rho - \langle A \rangle_\rho \right| \leq \left| \langle A(t) \rangle_\rho - \langle A(t) \rangle_{\rho(\lambda)} \right| + \left| \langle A \rangle_{\rho(\lambda)} - \langle A \rangle_\rho \right| \leq \text{const} |\lambda|$$

mit einer von t unabhängigen Konstanten, da $\rho(\lambda)$ stetig differenzierbar ist. Damit ist die Stabilitätsbedingung Gl. (156) erfüllt.

2.2 Mikrokanonisches, kanonisches und großkanonisches Ensemble

Ein wichtiges Beispiel, das dem Gleichverteilungssatz bei fixierter innerer Energie U genügt, ist das *mikrokanonische Ensemble* ρ_U ,

$$\rho_U(q_\nu, p_\nu) = \frac{\delta [H(q_\nu, p_\nu) - U]}{(\partial\Omega_H/\partial U)}. \quad (157)$$

Diese Dichtematrix ist auf Eins normiert, $\text{Tr}(\rho_U) = \int \rho_U(\mathbf{q}, \mathbf{p}) d^D \mathbf{q} d^D \mathbf{p} / (2\pi\hbar)^D = 1$. Die *Ergodenhypothese* besagt daß das Ensemblemittel Gl. (140) einer beliebigen Observablen $f(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ im mikrokanonischen Ensemble gleich dem Zeitmittel Gl. (141) ist, $\langle f \rangle_{\rho_U} = \bar{f}$. Als **Beispiel** betrachten wir die Entropie $S(U, V, N)$ des idealen Gases als Funktion der inneren Energie U , Volumen V , und Teilchenzahl N . Für einen rechteckigen Kasten der Länge $L = V^{1/3}$ und Molekülen der Masse m ist der Hamiltonian z.B. gegeben durch

$$H(q_\nu, p_\nu) = H(p_\nu) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_{x,i}^2 + p_{y,i}^2 + p_{z,i}^2}{2m} \right) = \frac{(\pi\hbar)^2}{2mL^2} \sum_{i=1}^N (n_{x,i}^2 + n_{y,i}^2 + n_{z,i}^2), \quad (158)$$

wobei $n_{x,i}$ etc. die Quantenzahlen für Bewegung der N Teilchen in die drei Richtungen sind. Gemäß Gl. (150) müssen wir die Anzahl \mathcal{N} der Mikrozustände mit $H(p_\nu) = U$ bei gegebener innerer Energie U berechnen. Nach Gl. (138) gilt

$$S(U, V, N) = k_B \ln \sigma(U, V, N) = k_B \ln \frac{\partial\Omega_H}{\partial U}, \quad (159)$$

wobei nach Gl. (137)

$$\Omega_H(U) = \frac{V^N \int_{\sum_{i=1}^N (p_{x,i}^2 + p_{y,i}^2 + p_{z,i}^2) \leq 2mU} d^{3N} \mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^{3N}} = \frac{V^N V_{3N} [(2mU)^{1/2}]}{(2\pi\hbar)^{3N}}, \quad (160)$$

mit $V_N(R)$ dem Volumen einer N -dimensionalen Kugel mit Radius R . Um dies zu berechnen, schreiben wir $V_N(R) = R^N C_N$. Wegen $\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-x^2) dx = \pi^{1/2}$ hat man $\left(\prod_{i=1}^N \int_{-\infty}^{+\infty} \right) \exp(-\sum_{i=1}^N x_i^2) \prod_{i=1}^N dx_i = \pi^{N/2}$. Da nun $\prod_{i=1}^N dx_i = dV_N(R) = NC_N R^{N-1} dR$ folgt $NC_N \int_0^\infty R^{N-1} \exp(-R^2) dR = \pi^{N/2}$ und mit der Substitution $y = R^2$,

$$C_N = \frac{2\pi^{N/2}}{N \int_0^\infty y^{N/2-1} \exp(-y) dy} = \frac{2\pi^{N/2}}{N\Gamma(N/2)},$$

nach Definition der Γ -Funktion, $\Gamma(z) \equiv \int_0^\infty x^{z-1} \exp(-x) dx$. Damit ergibt Gl. (160)

$$\Omega_H(U) = \frac{2V^N (2\pi mU)^{3N/2}}{3N\Gamma(3N/2)(2\pi\hbar)^{3N}}, \quad (161)$$

und damit nach Gl. (159)

$$S(U, V, N) = k_B \ln \left[\frac{V^N (2\pi mU)^{3N/2}}{U\Gamma(3N/2)(2\pi\hbar)^{3N}} \right]. \quad (162)$$

Mit Hilfe der für $N \gg 1$ gültigen *Stirlingschen Formel*

$$\ln \Gamma(N) \simeq (N-1) \ln(N-1) - (N-1) \simeq N \ln N - N \quad (163)$$

und mit $U^{3N/2-1} \simeq U^{3N/2}$ folgt schließlich

$$S(U, V, N) = Nk_B \left(\frac{3}{2} + \ln \left[\frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \left(\frac{4\pi mU}{3N} \right)^{3/2} \right] \right). \quad (164)$$

Allerdings ist diese Grösse nicht extensiv, da das Argument des Logarithmus proportional zur Stoffmenge ist! Wir haben bei der Abzählung der Zustände vergessen, daß die einzelnen Moleküle quantenmechanisch ununterscheidbar sind! Wir müssen daher das Argument des Logarithmus in Gl. (162) durch den *Gibbschen Korrekturfaktor* $N!$ dividieren und erhalten damit mit Hilfe von Gl. (163)

$$S(U, V, N) = Nk_B \left(\frac{5}{2} + \ln \left[\frac{V}{(2\pi\hbar)^3 N} \left(\frac{4\pi mU}{3N} \right)^{3/2} \right] \right). \quad (165)$$

Dies stimmt schließlich mit der im Rahmen der phänomenologischen Thermodynamik erhaltenen Gl. (67) überein, wobei wir nun auch die Konstante s_0 erhalten haben!

Das Auftreten des Gibbschen Korrekturfaktor lässt sich auch mit Hilfe des *Gibbschen Paradoxons* demonstrieren: Ein abgeschlossenes System sei durch eine Trennwand in zwei Teile der Volumina V_A und V_B aufgeteilt, die mit idealem Gas der Teilchenzahl N_A bzw. N_B unter gleichem Druck p und Temperatur T gefüllt sind. Mit $U = \frac{3}{2}Nk_B T$ erhalten wir

$$S(T, V, N) = Nk_B \left(\frac{3}{2} + \ln \left[\frac{V}{(2\pi\hbar)^3} (2\pi mk_B T)^{3/2} \right] \right) \quad (166)$$

$$S(T, V, N) = Nk_B \left(\frac{5}{2} + \ln \left[\frac{V}{(2\pi\hbar)^3 N} (2\pi mk_B T)^{3/2} \right] \right), \quad (167)$$

für die unkorrigierte Entropie Gl. (164) bzw. die korrekte Entropie Gl. (165). Vor Herausnahme der Trennwand ist die Gesamtentropie $S_{\text{tot}}^{(0)} = S(T, V_A, N_A) + S(T, V_B, N_B)$. Nach Herausnahme der Trennwand ist die Gesamtentropie $S_{\text{tot}}^{(1)} = S(T, V_A + V_B, N_A) + S(T, V_A + V_B, N_B)$ wenn es sich um zwei *unterscheidbare* Gase handelt und $S_{\text{tot}}^{(1)} = S(T, V_A + V_B, N_A + N_B)$ für identische Gase. Verwendung der unkorrigierten Entropie Gl. (166) ergibt dann für die als *Mischentropie* bezeichnete Entropiedifferenz zwischen Anfangs- und Endzustand

$$S_M \equiv S_{\text{tot}}^{(1)} - S_{\text{tot}}^{(0)} = N_A k_B \ln \frac{V_A + V_B}{V_A} + N_B k_B \ln \frac{V_A + V_B}{V_B} \quad (168)$$

unabhängig davon ob die Gase unterscheidbar oder nicht sind! Für identische Gase sind aber Anfangs- und Endzustand identisch und sollten damit gleiche Entropie haben, $S_M = 0$. Dies ist als *Gibbschen Paradoxon* bekannt. Es wird gelöst durch Verwenden der um den Gibbschen Faktor korrigierten Entropie Gl. (165). Für unterscheidbare Gase gilt dann nach wie vor Gl. (166), aber für identische Gase ist aufgrund des Druckgleichgewichts $V_A/N_A = V_B/N_B = (V_A + V_B)/(N_A + N_B)$, $(N_A + N_B) \ln [(V_A + V_B)/(N_A + N_B)] - N_A \ln(V_A/N_A) - N_B \ln(V_B/N_B) = 0$ und damit $S_M = 0$, wie es sein muss.

Allgemein gilt für ein System bestehend aus N Teilchen, die sich im dreidimensionalen Ortsraum bewegen folgende Aussage: Wenn die Hamiltonfunktion $H(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$ symmetrisch unter Austausch der Ortskoordinaten \mathbf{r}_i und Impulse \mathbf{p}_i von beliebigen Paaren von Teilchen ist, d.h. wenn

$$H(\mathbf{r}_{P1}, \dots, \mathbf{r}_{PN}, \mathbf{p}_{P1}, \dots, \mathbf{p}_{PN}) = H(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) \quad (169)$$

für beliebige Permutationen P , so ist der Gibbsche Korrekturfaktor anzuwenden, d.h. der Phasenraum ist gegeben durch

$$d\Omega \equiv \frac{\prod_{i=1}^N d\mathbf{r}_i^3 d\mathbf{p}_i^3}{N!(2\pi\hbar)^{3N}}. \quad (170)$$

Zum Beispiel erfüllt ein System von nicht-relativistischen Teilchen der Masse m , die über eine Zentralkraft mit dem Potential $V(\mathbf{r}) = V(r)$ miteinander wechselwirken,

$$H(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N V(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j), \quad (171)$$

die Bedingung Gl. (169). Die nicht-wechselwirkenden Teilchen eines idealen Gases Gl. (158) sind davon natürlich ein Spezialfall.

Wir betrachten nun wieder ein System, das an ein Wärmebad konstanter Temperatur T gekoppelt ist so daß System und Wärmebad zusammen ein abgeschlossenes System bilden. Größen, die das Wärmebad und das Gesamtsystem charakterisieren versehen wir wieder mit den Indizes b. bzw. tot, während die innere Energie des Systems in einem Zustand i mit U_i bezeichnet wird. Dann ist insbesondere die Gesamtenergie konstant,

$$U_i + U_b = U_{\text{tot}}. \quad (172)$$

Nach dem Gleichverteilungssatz muss die Wahrscheinlichkeit p_i daß sich das System in einem Mikrozustand i mit innerer Energie U_i befindet proportional sein zur Anzahl der Mikrozustände des Wärmebads mit Energie $U_{\text{tot}} - U_i$,

$$p_i \propto \sigma_b(U_b) = \sigma_b(U_{\text{tot}} - U_i). \quad (173)$$

Wegen $U_i \ll U_{\text{tot}}$ können wir Taylor-entwickeln,

$$\ln \sigma_b(U_{\text{tot}} - U_i) - \ln \sigma_b(U_{\text{tot}}) \simeq -\frac{\partial \ln \sigma_b}{\partial U}(U_{\text{tot}}) U_i = -\frac{\partial S_b}{\partial U} \frac{U_i}{k_B} = -\frac{U_i}{k_B T}, \quad (174)$$

wobei wir Gl. (159) und Gl. (63) verwendet haben. Da $\sigma_b(U_{\text{tot}})$ eine Konstante ist, folgt nun sofort

$$p_i = \frac{\exp\left(-\frac{U_i}{k_B T}\right)}{Z}, \quad (175)$$

wobei die Normierungskonstante Z die Summe der Wahrscheinlichkeiten auf Eins normiert. In kontinuierlicher Schreibweise erhalten wir daraus die *kanonische Phasenraum-dichte*

$$\rho_k(q_\nu, p_\nu) = \frac{\exp[-\beta H(q_\nu, p_\nu)]}{Z}, \quad (176)$$

wobei wir die bereits von Gl. (25) bekannte Abkürzung $\beta \equiv 1/(k_B T)$ verwendet haben. Dabei ist in diskreter bzw. kontinuierlicher Form die in Gl. (175) bzw. Gl. (176) verwendete Normierungskonstante

$$Z(\beta) = \sum_i \exp(-\beta U_i) = \int \frac{d^D \mathbf{q} d^D \mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^D} \exp[-\beta H(q_\nu, p_\nu)] , \quad (177)$$

als *Zustandssumme* bekannt, die über alle Zustände des Systems läuft. Wenn $D = 3N$ und die Teilchen ununterscheidbar sind, so muss Z noch durch $N!$ dividiert werden. Aufgrund von Gl. (137) und (138) kann dies auch als

$$Z(\beta) = \int_0^\infty \sigma(U) \exp(-\beta U) dU \quad (178)$$

durch die *Zustandsdichte* $\sigma(U)$ ausgedrückt werden. Diese Relation kann durch eine Laplacetransformation auch nach $\sigma(U)$ aufgelöst werden: Wir schreiben $\beta = \beta_r + i\beta_i$ in der komplexen Ebene. Wegen $\int_{\beta_r - i\infty}^{\beta_r + i\infty} \exp[\beta(U' - U)] d\beta = i \int_{-\infty}^\infty \exp[(\beta_r + i\beta_i)(U' - U)] d\beta_i = \exp[\beta_r(U' - U)] 2\pi i \delta(U' - U) = 2\pi i \delta(U' - U)$ gilt

$$\sigma(U) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\beta_r - i\infty}^{\beta_r + i\infty} \exp(\beta U) Z(\beta) d\beta , \quad (179)$$

wobei $\beta_r > 0$ gewählt werden muss um Analytizität des Integranden der Energie-Integration in Gl. (178) zu gewährleisten.

Wegen ihrer Wichtigkeit wollen wir die kanonische Phasenraumdicke in der Form Gl. (175) noch einmal anders herleiten: Dazu maximieren wir die Unsicherheitsfunktion Gl. (149) unter den Nebenbedingungen $\sum_i p_i = 1$ und $U = \langle U_i \rangle = \sum_i p_i U_i$. Letztere Bedingung besagt daß die mittlere innere Energie des Systems vorgegeben ist. Nach Einführung von Lagrange Multiplikatoren λ und β suchen wir ein Extremum der Funktion

$$f(p_i, \lambda, \beta) = - \sum_i p_i \ln p_i + \lambda \left(1 - \sum_j p_j \right) + \beta \left(U - \sum_j p_j U_j \right) .$$

Nullsetzen der Ableitungen nach λ und β gibt die Nebenbedingungen zurück, die an einem Extremum damit automatisch erfüllt sind. Nullsetzen der Ableitungen nach p_i ergibt $-\ln p_i - 1 - \lambda - \beta U_i = 0$ und damit

$$p_i = \exp(-1 - \lambda - \beta U_i) = \frac{\exp(-\beta U_i)}{Z}$$

mit der Zustandssumme

$$Z = \exp(1 + \lambda) = \sum_i \exp(-\beta U_i) .$$

Der Lagrangeparameter β wird dann durch die Gleichung

$$U = \frac{\sum_i U_i \exp(-\beta U_i)}{Z} \quad (180)$$

festgelegt, welche für $\min(U_i) \leq U \leq \max(U_i)$ eine eindeutige Lösung hat. In der kontinuierlichen Schreibweise von Gl. (178) ist

$$U = \frac{\int_0^\infty U' \sigma(U') \exp(-\beta U') dU'}{Z} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}. \quad (181)$$

Einsetzen der kanonischen Verteilung Gl. (176) in Gl. (154) ergibt aufgrund der Normierung von $\rho_k(q_\nu, p_\nu)$

$$S(\beta, V, N) = k_B \beta U + k_B \ln Z, \quad (182)$$

wobei U die über das kanonische Ensemble gemittelte innere Energie aus Gl. (180) ist. Damit können wir $\beta = 1/(k_B T)$ noch einmal explizit verifizieren: Aus Gl. (181) folgt wegen Gl. (182) $1/(k_B T) = (\partial S/\partial U)/k_B = U(\partial \beta/\partial U) + \beta - U(\partial \beta/\partial U) = \beta$. Schließlich folgt aus Gl. (182)

$$F(T, V, N) = U - TS = -k_B T \ln Z. \quad (183)$$

Diese Gleichung im kanonischen Ensemble entspricht Gl. (159) im mikrokanonischen Ensemble.

Betrachten wir nun ein System bestehend aus N nicht-wechselwirkender Teilchen dessen Hamiltonfunktion die Summe von Ein-Teilchen Hamiltonfunktionen ist,

$$H(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) = \sum_{i=1}^N h(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i). \quad (184)$$

Dann ist die Zustandssumme gemäß Gl. (177) mit dem Phasenraum für ununterscheidbare Teilchen Gl. (170)

$$\begin{aligned} Z(T, V, N) &= \int \frac{\prod_{i=1}^N d^3 \mathbf{r}_i d^3 \mathbf{p}_i}{N! (2\pi\hbar)^{3N}} \exp[-\beta H(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)] = \frac{1}{N!} \prod_{i=1}^N \int \frac{d^3 \mathbf{r}_i d^3 \mathbf{p}_i}{(2\pi\hbar)^3} \exp[-\beta h(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)] = \\ &= \frac{1}{N!} [Z(T, V, 1)]^N, \end{aligned} \quad (185)$$

wobei die Zustandssumme für ein Teilchen durch

$$Z(T, V, 1) = \int \frac{d^3 \mathbf{r}_i d^3 \mathbf{p}_i}{(2\pi\hbar)^3} \exp[-\beta h(\mathbf{r}, \mathbf{p})] \quad (186)$$

gegeben ist.

Wir betrachten nun noch den Fall des *großkanonischen Ensembles* in dem mit dem Reservoir auch Teilchen ausgetauscht werden können. Zusätzlich zu Gl. (172) haben wir dann

$$N + N_b = N_{\text{tot}}, \quad (187)$$

wo die Teilchenzahl im betrachteten System mit N bezeichnet wird. Die Wahrscheinlichkeit $p_{i,N}$ daß sich das System in einem Mikrozustand i mit innerer Energie U_i und Teilchenzahl N befindet ist dann proportional zur Anzahl der Mikrozustände des Wärmebads mit Energie $U_{\text{tot}} - U_i$ und Teilchenzahl $N_{\text{tot}} - N$

$$p_{i,N} \propto \sigma_b(U_b, N_b) = \sigma_b(U_{\text{tot}} - U_i, N_{\text{tot}} - N). \quad (188)$$

Mit $U_i \ll U_{\text{tot}}$ und $N \ll N_{\text{tot}}$ wird die Taylor-Entwicklung Gl. (174) nun erweitert zu

$$\begin{aligned} & \ln \sigma_b(U_{\text{tot}} - U_i, N_{\text{tot}} - N) - \ln \sigma_b(U_{\text{tot}}, N_{\text{tot}}) \simeq \\ & \simeq -\frac{\partial \ln \sigma_b}{\partial U}(U_{\text{tot}}, N_{\text{tot}})U_i - \frac{\partial \ln \sigma_b}{\partial N}(U_{\text{tot}}, N_{\text{tot}})N = -\frac{\partial S_b}{\partial U} \frac{U_i}{k_B} - \frac{\partial S_b}{\partial N} \frac{N}{k_B} = \\ & -\frac{U_i - \mu N}{k_B T}, \end{aligned} \quad (189)$$

wobei wieder Gl. (159) und Gl. (63) verwendet wurden. Damit folgt

$$p_{i,N} = \frac{\exp\left(-\frac{U_i - \mu N}{k_B T}\right)}{\mathcal{Z}}, \quad (190)$$

wobei die Normierungskonstante \mathcal{Z} die Summe der Wahrscheinlichkeiten auf Eins normiert. In kontinuierlicher Schreibweise erhalten wir daraus die *großkanonische Phasenraumdichte*

$$\rho_{gk}(q_\nu, p_\nu) = \frac{\exp[-\beta(H(q_\nu, p_\nu) - \mu N)]}{\mathcal{Z}}. \quad (191)$$

Dabei ist in diskreter bzw. kontinuierlicher Form die in Gl. (190) bzw. Gl. (191) verwendete Normierungskonstante

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}(\beta, \mu) &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_i \exp[-\beta(U_i - \mu N)] = \sum_{N=0}^{\infty} \int \frac{d^{3N} \mathbf{q} d^{3N} \mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^{3N}} \exp[-\beta(H(q_\nu, p_\nu) - \mu N)] = \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \left[\exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \right]^N Z(T, V, N), \end{aligned} \quad (192)$$

als *großkanonische Zustandssumme* bekannt, die über alle Zustände des Sytems bei gegebener Teilchenzahl N und über alle Teilchenzahlen N läuft. Das Gewicht der Zustände mit N Teilchen ist dabei die N -te Potenz der *Fugazität*

$$z \equiv \exp(\beta\mu) = \exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right). \quad (193)$$

Wenn die Teilchen ununterscheidbar sind, so muss das Phasenraumintegral noch durch $N!$ dividiert werden. Wenn in diesem Falle die Teilchen auch nicht wechselwirken, so vereinfacht sich wegen Gl. (185) die großkanonische Zustandssumme weiter zu

$$\mathcal{Z}(\beta, V, \mu) = \exp[z Z(\beta, V, N=1)]. \quad (194)$$

Einsetzen der großkanonischen Verteilung Gl. (191) in Gl. (154) ergibt aufgrund der Normierung von $\rho_{gk}(q_\nu, p_\nu)$

$$S(\beta, V, \mu) = k_B \beta U - k_B \beta \mu N + k_B \ln \mathcal{Z}, \quad (195)$$

wobei wir unter U und N nun die über das großkanonische Ensemble gemittelte innere Energie bzw. Teilchenzahl verstehen. Schliesslich folgt aus Gl. (195) und (123)

$$\Phi(T, V, \mu) = U - TS - \mu N = -pV = -k_B T \ln \mathcal{Z}. \quad (196)$$

Diese Gleichung im großkanonischen Ensemble entspricht Gl. (183) im kanonischen Ensemble.

2.3 Fluktuationen

Die Wahrscheinlichkeit einer kleiner Fluktuation um einen Gleichgewichtszustand in einem abgeschlossenen System ist gegeben durch

$$w \propto \exp(\Delta S_{\text{tot}}/k_B), \quad (197)$$

wenn $\Delta S_{\text{tot}} \leq 0$ die damit verbundene Entropieverminderung ist. Wir wollen klassische Fluktuationen betrachten, die groß im Vergleich zu Quantenfluktuationen sind. Aufgrund der Unschärferelation $\Delta U \Delta t \geq \hbar$ zwischen Energie- und Zeitfluktuationen muss deshalb $\Delta U \gg \hbar/\Delta t$ gelten, und damit wegen $\partial S/\partial U = 1/T$

$$\Delta S \gg \frac{\hbar}{T\Delta t}, \quad (198)$$

Weil Fluktuationen klein sein sollen, $\Delta S \leq k_B$, folgt

$$k_B T \gg \frac{\hbar}{\Delta t}, \quad \text{oder } \Delta t \gg \frac{\hbar}{k_B T}. \quad (199)$$

Oft werden wir uns für Fluktuationen in einem kleinen Teilbereich eines Systems interessieren. In diesem Fall ist das Teilsystem nicht vom Rest des Systems isoliert und es ist zweckmässig, es als ein in einem Wärmebad befindliches System zu betrachten, dessen mittlere Temperatur T und mittlerer Druck p vorgegeben sind. Ferner nehmen wir zunächst an daß die Teilchenzahl des Systems konstant ist. Wenn keine Arbeit geleistet wird, dann gilt nach Gl. (120) und (122)

$$w \propto \exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta U - T\Delta S + p\Delta V}{k_B T}\right). \quad (200)$$

Wir entwickeln nun $\Delta U(S, V)$ bis zur zweiten Ordnung,

$$\Delta U = \frac{\partial U}{\partial S} \Delta S + \frac{\partial U}{\partial V} \Delta V + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \Delta S^2 + 2 \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \Delta S \Delta V + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \Delta V^2 \right).$$

Wegen $\partial U/\partial S = T$ und $\partial U/\partial V = -p$ folgt

$$\begin{aligned} \Delta G &= \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \Delta S^2 + 2 \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \Delta S \Delta V + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \Delta V^2 \right) = \\ &= \frac{1}{2} \left[\Delta \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right) \Delta S + \Delta \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right) \Delta V \right] = \frac{1}{2} (\Delta S \Delta T - \Delta p \Delta V), \end{aligned}$$

und damit nach Gl. (200)

$$w \propto \exp\left(\frac{\Delta p \Delta V - \Delta T \Delta S}{2k_B T}\right). \quad (201)$$

Man beachte daß sich alle fluktuierenden Größen auf das Teilsystem beziehen, während Temperatur und Druck des sehr viel größeren Wärmebads natürlich nicht nennenswert fluktuieren.

Wählen wir T und V als unabhängige Variablen, so ist

$$\begin{aligned}\Delta S &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \Delta V = \frac{C_V}{T} \Delta T + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Delta V \\ \Delta p &= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \Delta V,\end{aligned}$$

wobei wir die Definition von C_V und die Maxwell Relation für $(\partial S/\partial V)_T$ von Tab. 1 verwendet haben. Einsetzen in Gl. (201) ergibt

$$w \propto \exp \left[-\frac{C_V}{2k_B T^2} (\Delta T)^2 + \frac{1}{2k_B T} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T (\Delta V)^2 \right], \quad (202)$$

oder

$$\sigma_T \equiv \langle (\Delta T)^2 \rangle^{1/2} = \left(\frac{k_B}{C_V}\right)^{1/2} T, \quad (203)$$

$$\sigma_V \equiv \langle (\Delta V)^2 \rangle^{1/2} = \left[-k_B T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \right]^{1/2} = (k_B T V \kappa_T)^{1/2}. \quad (204)$$

mit der Kompressibilität $\kappa_T \equiv -(\partial V/\partial p)_{T,N}/V$. Da diese Ausdrücke positiv definit sind, folgt auch noch einmal $C_V > 0$ und $(\partial V/\partial p)_T < 0$. Da im Exponenten in Gl. (202) kein Mischterm $\propto \Delta T \Delta V$ vorkommt, sind die Fluktuationen von T und V insbesondere statistisch unabhängig, d.h.

$$\langle \Delta T \Delta V \rangle = 0. \quad (205)$$

Wählen wir nun S und p als unabhängige Variablen, so ist

$$\begin{aligned}\Delta V &= \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S \Delta p + \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \Delta S = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S \Delta p + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \Delta S \\ \Delta T &= \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p \Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \Delta p = \frac{T}{C_p} \Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \Delta p,\end{aligned}$$

wobei wir die Definition von C_p und die Maxwell Relation für $(\partial V/\partial S)_p$ von Tab. 1 verwendet haben. Einsetzen in Gl. (201) ergibt

$$w \propto \exp \left[\frac{1}{2k_B T} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S (\Delta p)^2 - \frac{1}{2k_B C_p} (\Delta S)^2 \right], \quad (206)$$

oder

$$\sigma_S \equiv \langle (\Delta S)^2 \rangle^{1/2} = \left(\frac{k_B}{C_p}\right)^{1/2}, \quad (207)$$

$$\sigma_p \equiv \langle (\Delta p)^2 \rangle^{1/2} = \left[-k_B T \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S \right]^{1/2}, \quad (208)$$

woraus auch $C_p > 0$ folgt. Ferner sind die Fluktuationen von S und p statistisch unabhängig, d.h.

$$\langle \Delta S \Delta p \rangle = 0. \quad (209)$$

Mit den so abgeleiteten Relationen kann man auch die Fluktuationen von abhängigen Variablen berechnen. Zum Beispiel sind die Fluktuationen der inneren Energie gegeben durch

$$\langle \Delta U \rangle = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \Delta V + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \Delta T = \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] \Delta V + C_V \Delta T, \quad (210)$$

wobei Gl. (30) verwendet wurde. Mit Hilfe von Gl. (203), Gl. (204) und (205) folgt sofort

$$\sigma_U^2 = \langle (\Delta U)^2 \rangle = - \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right]^2 k_B T \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T + C_V k_B T^2. \quad (211)$$

Falls das Volumen konstant gehalten wird, $\Delta V = 0$, folgt

$$(\sigma_U)_V = (C_V k_B)^{1/2} T. \quad (212)$$

Man beachte daß wegen $C_V \propto N$ die relativen Fluktuationen für große Systeme gegen Null gehen, $\sigma_T/T \propto N^{-1/2}$, $\sigma_V/V \propto N^{-1/2}$, $\sigma_U/U \propto N^{-1/2}$, $\sigma_S/S \propto N^{-1/2}$ und $\sigma_p/p \propto N^{-1/2}$. In diesen Grenzfall werden mikrokanonisches, kanonisches und großkanonisches Ensemble somit identisch.

Wenn Volumen und Teilchenzahl oder Volumen konstant gehalten werden, können Fluktuationen auch direkt aus dem kanonischen bzw. großkanonischen Ensemble berechnet werden. Wir führen dies zunächst für die Fluktuationen der inneren Energie aus bei konstantem Volumen und konstanter Teilchenzahl: Aus Gl. (181) folgt

$$\frac{\partial U}{\partial \beta} = -\frac{1}{Z} \int_0^\infty U^2 \sigma(U) \exp(-\beta U) dU + \frac{1}{Z^2} \left(\int_0^\infty U \sigma(U) \exp(-\beta U) dU \right)^2 = -\langle (\Delta U)^2 \rangle,$$

und somit

$$(\sigma_U)_{V,N} \equiv \langle (\Delta U)^2 \rangle^{1/2} = \left(-\frac{\partial U}{\partial \beta} \right)^{1/2} = \left[k_B T^2 \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} \right]^{1/2} = (C_V k_B)^{1/2} T,$$

was mit Gl. (212) übereinstimmt.

Aus dem großkanonischen Ensemble leiten wir nun noch die Fluktuationen der Teilchenzahl für ein System ab, das bei konstanter Temperatur und chemischem Potential gehalten wird. Nach Gl. (190) und (192) gilt für die mittlere Teilchenzahl

$$\langle N \rangle = \sum_{i,N} N p_{i,N} = \frac{1}{Z} \sum_{i,N} N \exp[-\beta (U_i - \mu N)] = \frac{k_B T}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial \mu} \right)_{T,V}.$$

Analog ist

$$\begin{aligned} \langle N^2 \rangle &= \sum_{i,N} N^2 p_{i,N} = \frac{1}{Z} \sum_{i,N} N^2 \exp[-\beta (U_i - \mu N)] = \left(\frac{(k_B T)^2 \partial^2 Z}{Z \partial \mu^2} \right)_{T,V} = \\ &= \frac{k_B T}{Z} \left[\frac{\partial (Z \langle N \rangle)}{\partial \mu} \right]_{T,V} = \langle N \rangle^2 + k_B T \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right)_{T,V}. \end{aligned}$$

Daraus folgt schließlich

$$\sigma_N \equiv \langle (\Delta N)^2 \rangle^{1/2} = \left[k_B T \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right)_{T,V} \right]^{1/2}. \quad (213)$$

Wir drücken nun noch die Ableitung $(\partial \langle N \rangle / \partial \mu)_{T,V}$ durch die Kompressibilität $\kappa_T \equiv -(\partial V / \partial p)_{T,N} / V$ aus. Mit Hilfe der Gibbs-Duhem Relation Gl. (72) in der Form $d\mu = v dp - s dT$ folgt zunächst $(\partial \mu / \partial N)_{T,V} = v (\partial p / \partial N)_{T,V}$. Da ferner $p(T, V, N)$ eine intensive Größe ist kann man ferner leicht zeigen daß $(\partial p / \partial N)_{T,V} = -(V/N)(\partial p / \partial V)_{T,N}$, so daß schließlich

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,V} = - \left(\frac{V}{N} \right)^2 \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,N} = \frac{V}{N^2} \frac{1}{\kappa_T}. \quad (214)$$

Damit kann man Gl. (213) in der Form

$$\sigma_N = N \left(\frac{k_B T}{V} \kappa_T \right)^{1/2}, \quad (215)$$

woraus ersichtlich ist daß auch hier $\sigma_N / N \propto N^{-1/2}$ indirekt proportional zur Wurzel der Stoffmenge ist. Dies gilt allerdings nur wenn κ_T endlich bleibt. An einem Phasenübergang erster Ordnung ist aber $\kappa_T \rightarrow \infty$, da wir im Rahmen der Maxwell-Konstruktion gesehen haben, daß sich bei Phasenkoexistenz das Volumen bei gleichbleibendem Druck verändern kann. In diesem Falle wird σ_N also vergleichbar mit N .

Ein System der Masse M kann sich auch als ganzes mit Geschwindigkeit v bewegen, was bei konstanter Entropie und Volumen gemäß Gl. (200) mit der Wahrscheinlichkeit

$$w \propto \exp \left(- \frac{M v^2}{2 k_B T} \right). \quad (216)$$

Dies entspricht einer mittleren Geschwindigkeit $\langle v \rangle = 0$ und

$$\langle v^2 \rangle = \frac{k_B T}{M}. \quad (217)$$

2.4 Virialsatz

Wir betrachten eine Phasenraumdichte $\rho(q_\nu, p_\nu)$, die nur von der Hamiltonfunktion abhängt, $\rho = f(H)$. Dann ist

$$F(H) = - \int_H^\infty f(H') dH' \quad (218)$$

eine Stammfunktion von $f(H)$. Sei nun u_i eine der Koordinaten q_ν oder einer der Impulse p_ν . Damit betrachten wir Erwartungswerte der Form

$$\begin{aligned} \left\langle u_i \frac{\partial H}{\partial u_i} \right\rangle &= \int \rho [H(q_\nu, p_\nu)] u_i \frac{\partial H(q_\nu, p_\nu)}{\partial u_i} d\Omega = \int u_i \frac{\partial F [H(q_\nu, p_\nu)]}{\partial u_i} d\Omega = \\ &= - \int F [H(q_\nu, p_\nu)] d\Omega, \end{aligned} \quad (219)$$

wobei wir im letzten Schritt partielle Integration in u_i durchgeführt haben unter der Annahme verschwindender Randterme. Das Ergebnis hängt nicht von i ab. Für das mikrokanonische Ensemble Gl. (157) wird aus Gl. (218)

$$F_U(H) = \begin{cases} -\frac{1}{(\partial\Omega_H/\partial U)} & \text{für } H < U \\ 0 & \text{für } H > U \end{cases} . \quad (220)$$

Damit wird aus Gl. (219)

$$\left\langle u_i \frac{\partial H}{\partial u_i} \right\rangle = \frac{\Omega_H(U)}{(\partial\Omega_H/\partial U)} = \left(\frac{\partial \ln \Omega_H}{\partial U} \right)^{-1} \simeq \left(\frac{\partial \ln \sigma}{\partial U} \right)^{-1} = \frac{k_B}{\partial S/\partial U} = k_B T, \quad (221)$$

wobei wir den Grenzfall großer Systeme betrachtet haben, für den $\Omega_H(U) \simeq \sigma(U)$ gilt, und Gl. (159) und (66) verwendet haben. Für das kanonische Ensemble Gl. (176) wird aus Gl. (218)

$$F(H) = -\frac{\rho_k [H(q_\nu, p_\nu)]}{\beta} = -\frac{\exp(-\beta H)}{\beta Z}. \quad (222)$$

Damit wird aus Gl. (219)

$$\left\langle u_i \frac{\partial H}{\partial u_i} \right\rangle = \frac{1}{\beta} \int \rho_k [H(q_\nu, p_\nu)] d\Omega = k_B T \quad (223)$$

in Übereinstimmung mit Gl. (221).

Wenn die kinetische Energie die übliche quadratische Form Gl. (158) hat, so ist

$$U_{\text{kin}} = \frac{1}{2} \sum_{\nu=1}^D p_\nu \frac{\partial U}{\partial p_\nu},$$

woraus folgt

$$\langle U_{\text{kin}} \rangle = \frac{3}{2} N k_B T, \quad (224)$$

unabhängig von der Form etwaiger Wechselwirkungen. Analoges gilt für die potentielle Energie U_{pot} wenn diese ebenfalls eine quadratische Funktion der Koordinaten ist. Andererseits gilt für eine Coulomb-artige Wechselwirkung der Form $U_{\text{pot}} \propto \sum_{i \neq j} |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^{-1}$ in Gl. (171)

$$U_{\text{pot}} = - \sum_{\nu=1}^D q_\nu \frac{\partial U}{\partial q_\nu}, \quad (225)$$

womit für den Fall Gl. (224) für die Gesamtenergie folgt

$$\langle U \rangle = -\frac{3}{2} N k_B T. \quad (226)$$

Diese Gleichung hat Anwendungen in der Astrophysik und Kosmologie von gravitativ gebundenen Systemen. Beachte daß damit Potentiale $\propto 1/r$ wie die Gravitation oder die Elektrostatik zu einer negativen Wärmekapazität führen !

2.5 Ideale Quantengase

Wir betrachten nun die Quantenmechanik von Systemen bestehend aus N nichtwechselwirkender Teilchen deren Hamiltonoperator H sich analog zu Gl. (184) als Summe identischer Einteilchen-Hamiltonoperatoren schreiben lässt,

$$H(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) = \sum_{i=1}^N h(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i). \quad (227)$$

Die Einteilchen-Zustände seien charakterisiert durch eine Quantenzahl \mathbf{n} welche für einen drei-dimensionalen Ortsraum im allgemeinen aus drei Komponenten besteht und welche Eigenzustände des Einteilchen-Hamiltonians sind,

$$h(\mathbf{r}, \mathbf{p})\psi_{\mathbf{n}}(\mathbf{r}) = \epsilon_{\mathbf{n}}\psi_{\mathbf{n}}(\mathbf{r}). \quad (228)$$

Diese Eigenzustände können als Orthonormal-Basis gewählt werden, d.h.

$$\langle \mathbf{n}' | \mathbf{n} \rangle = \int \psi_{\mathbf{n}'}^\dagger(\mathbf{r})\psi_{\mathbf{n}}(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} = \delta_{\mathbf{n}', \mathbf{n}}, \quad (229)$$

wobei wir im ersten Ausdruck die *Dirac-Schreibweise* verwendet haben. Sind die Teilchen unterscheidbar, so ist der Hilbertraum \mathcal{H}_N der N -Teilchenzustände gleich dem Tensorprodukt des Einteilchen-Hilbertraums \mathcal{H}_1 ,

$$\mathcal{H}_N = \bigotimes_{i=1}^N \mathcal{H}_1.$$

Die zugehörigen Energie-Eigenzustände sind

$$\begin{aligned} \psi_{\underline{n}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) &= \prod_{i=1}^N \psi_{\mathbf{n}_i}(\mathbf{r}_i) \\ H(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)\psi_{\underline{n}}(\mathbf{r}_i) &= U_{\underline{n}}\psi_{\underline{n}}(\mathbf{r}_i) \quad \text{mit} \quad U_{\underline{n}} = \sum_{i=1}^N \epsilon_{\mathbf{n}_i}, \end{aligned} \quad (230)$$

wobei wir die N -Teilchen Quantenzahl

$$\underline{n} = (\mathbf{n}_1, \dots, \mathbf{n}_N) \quad (231)$$

eingeführt haben. Sämtliche N -Teilchen-Wellenfunktionen können in die Basiszustände Gl. (230) entwickelt werden, welche auch orthonormal sind,

$$\langle \underline{n}' | \underline{n} \rangle = \delta_{\underline{n}', \underline{n}} = \prod_{i=1}^N \delta_{\mathbf{n}'_i, \mathbf{n}_i}. \quad (232)$$

Der Hamiltonoperator Gl. (227) vertauscht mit dem unitären Permutationsoperator

$$U(P)\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi(\mathbf{r}_{P1}, \dots, \mathbf{r}_{PN}). \quad (233)$$

Die Projektoren

$$P_+ \equiv \frac{1}{N!} \sum_p U(P) \quad (234)$$

$$P_- \equiv \frac{1}{N!} \sum_p \text{sign}(P) U(P), \quad (235)$$

angewandt auf die Zustände Gl. (230), führen daher zu Energie-Eigenfunktionen, die symmetrisch bzw. total anti-symmetrisch unter Permutationen von Einteilchen-Zuständen sind. Diese Zustände sind daher vollständig durch die *Besetzungszahlen*

$$N_{\mathbf{n}}(\underline{n}) = \# \{i \in \{1, \dots, N\}, \mathbf{n}_i = \mathbf{n}\} \quad (236)$$

der Ein-Teilchenzustände $\psi_{\mathbf{n}}$ charakterisiert, für die natürlich $\sum_{\mathbf{n}} N_{\mathbf{n}}(\underline{n}) = N$ gilt. Wir können daher schreiben

$$|\{N_{\mathbf{n}}\}\rangle^+ = \psi_{\{N_{\mathbf{n}}\}}^+(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{(N! \prod_{\mathbf{n}} N_{\mathbf{n}}!)^{1/2}} \sum_P \psi_{\mathbf{n}_{P1}}(\mathbf{r}_1) \cdots \psi_{\mathbf{n}_{PN}}(\mathbf{r}_N) \quad (237)$$

$$|\{N_{\mathbf{n}}\}\rangle^- = \psi_{\{N_{\mathbf{n}}\}}^-(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{(N!)^{1/2}} \sum_P \text{sign}(P) \psi_{\mathbf{n}_{P1}}(\mathbf{r}_1) \cdots \psi_{\mathbf{n}_{PN}}(\mathbf{r}_N), \quad (238)$$

wobei es gleichgültig ist, ob die Permutation auf den Index oder das Argument der Ein-Teilchen Wellenfunktionen angewandt wird. Der anti-symmetrische Zustand hat die Form einer Determinante und ist auch als *Slater-Determinante* bekannt. Es ist offensichtlich, daß die Besetzungszahlen $N_{\mathbf{n}}$ in einem total anti-symmetrischen Zustand nur 0 oder 1 sein können, während symmetrische Zustände beliebige nicht-negative ganzzahlige Besetzungszahlen für jeden Einteilchenzustand aufweisen können. Daraus ergeben sich auch die Normierungsfaktoren in Gl. (237): Für den anti-symmetrischen Zustand sind alle $N!$ Zustände in der Summe orthonormal. Für den symmetrischen Zustand sind die $\prod_{\mathbf{n}} N_{\mathbf{n}}!$ Permutationen der Einteilchen-Zustände mit der gleichen Quantenzahl \mathbf{n} unter der Summe identisch, während die $N! / (\prod_{\mathbf{n}} N_{\mathbf{n}}!)$ möglichen Aufteilungen der $N_{\mathbf{n}}$ Einteilchen-Zustände zu den Quantenzahlen \mathbf{n} auf die verschiedenen Teilchen zu orthogonalen Zuständen führen, weshalb das Quadrat der Norm der Summe in $|\{N_{\mathbf{n}}\}\rangle^+$ gleich $(N! / \prod_{\mathbf{n}} N_{\mathbf{n}}!) (\prod_{\mathbf{n}} N_{\mathbf{n}}!)^2 = N! \prod_{\mathbf{n}} N_{\mathbf{n}}!$ ist. Für das Phasenraumvolumen $\Omega_H^+(U)$ und $\Omega_H^-(U)$ der symmetrischen bzw. anti-symmetrischen Zustände folgt daraus weiterhin, daß

$$\Omega_H^+(U) = \int_{H(q_\nu, p_\nu) \leq U} \frac{\prod_{\mathbf{n}} N_{\mathbf{n}}!}{N!} d\Omega, \quad (239)$$

und

$$\Omega_H^-(U) \leq \frac{\Omega_H(U)}{N!} \leq \Omega_H^+(U), \quad (240)$$

wobei $d\Omega$ und $\Omega_H(U)$ das Phasenraum Volumenelement Gl. (135) bzw das Phasenraumvolumen Gl. (137) für unterscheidbare Teilchen ist. Dabei gilt in Gl. (240) für sehr hohe Energien U , wenn die Besetzungszahlen sehr klein sind, näherungsweise das Gleichheitszeichen.

Die großkanonische Zustandssumme für die klassische Maxwell-Boltzmann Verteilung in diskreter Schreibweise ist

$$\begin{aligned}
\mathcal{Z}^{\text{MB}} &= \sum_{\{N_{\mathbf{n}}=0\}}^{\{\infty\}} \frac{1}{\prod_{\mathbf{n}} N_{\mathbf{n}}!} \exp \left[-\beta \sum_{\mathbf{n}} N_{\mathbf{n}} (\epsilon_{\mathbf{n}} - \mu) \right] = \prod_{\mathbf{n}} \left(\sum_{N_{\mathbf{n}}=0}^{\infty} \frac{[e^{-\beta(\epsilon_{\mathbf{n}} - \mu)}]^{N_{\mathbf{n}}}}{N_{\mathbf{n}}!} \right) = \\
&= \prod_{\mathbf{n}} \exp [z \exp (-\beta \epsilon_{\mathbf{n}})] = \exp \left[z \sum_{\mathbf{n}} \exp (-\beta \epsilon_{\mathbf{n}}) \right] = \\
&= \exp [z Z(\beta, V, N = 1)] , \tag{241}
\end{aligned}$$

wobei in der ersten Summe über die Besetzungszahlen aller Einteilchen-Zustände summiert wird und der kombinatorische Faktor gleich dem Produkt der Anzahl der $N_{\mathbf{n}}!$ ($\prod_{\mathbf{n}} N_{\mathbf{n}}!$) möglichen Aufteilungen der $N_{\mathbf{n}}$ Einteilchen-Zustände zu den Quantenzahlen \mathbf{n} auf die N verschiedenen Teilchen und dem Gibbschen Korrekturfaktor $1/N_{\mathbf{n}}!$ ist. Das Resultat stimmt natürlich mit Gl. (194) überein.

Im Rahmen der Quantenmechanik und der Quantenfeldtheorie müssen jedoch alle Zustände entweder symmetrisch oder anti-symmetrisch unter Teilchenaustausch sein, was *Bosonen* bzw. *Fermionen* entspricht. Im großkanonischen Formalismus ist der Hilbertraum damit die Summe über alle N -Teilchen Hilberträume,

$$\mathcal{H}^{\pm} = \bigoplus_{N=0}^{\infty} (P_{\pm} \mathcal{H}_N) ,$$

mit zugehörigen Zuständen $|\psi\rangle = \sum_{N=0}^{\infty} |\psi_N\rangle$, wobei die Komponenten $|\psi_N\rangle$ die oben diskutierten N -Teilchen Zustände sind. Das zugehörige Skalarprodukt ist

$$\langle \psi' | \psi \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} \langle \psi'_N | \psi_N \rangle .$$

Man kann auf diesem Hilbertraum Vernichtungsoperatoren $a(\psi)$ und die adjungierten Erzeugungsoperatoren $a^{\dagger}(\psi)$, die jeweils ein Teilchen mit der Einteilchenwellenfunktion $\psi(\mathbf{r})$ erzeugt bzw. vernichtet, wie folgt definieren:

$$[a(\psi)\psi_{N+1}](\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \equiv (N+1)^{1/2} \int \psi^{\dagger}(\mathbf{r}) \psi_{N+1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) d^3\mathbf{r} , \tag{242}$$

$$[a^{\dagger}(\psi)\psi_{N-1}](\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \equiv \frac{1}{N^{1/2}} \sum_{i=1}^N (\pm 1)^{i-1} \psi(\mathbf{r}_i) \psi_{N-1}(\mathbf{r}_1, \dots, \hat{\mathbf{r}}_i, \dots, \mathbf{r}_N) , \tag{243}$$

wobei $\psi_N \in \mathcal{H}_N$ jeweils eine N -Teilchenwellenfunktion mit $N \geq 0$ sei, \pm wieder auf Bosonen bzw. Fermionen zutrifft, und der Hut über \mathbf{r}_i in der zweiten Gleichung bedeutet, daß diese Variable ausgelassen wird. Wir wollen nun den Kommutator $[a(\psi), a^{\dagger}(\psi')]$ berechnen, indem wir seine Wirkung auf eine beliebige N -Teilchen Wellenfunktion ψ_N , $N \geq 0$, untersuchen:

$$[a(\psi)a^{\dagger}(\psi')\psi_N](\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = (N+1)^{1/2} \int \psi^{\dagger}(\mathbf{r}) [a^{\dagger}(\psi')\psi_N](\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) d^3\mathbf{r} =$$

$$\begin{aligned}
&= \langle \psi | \psi' \rangle \psi_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \pm \sum_{i=1}^N (\pm 1)^{i-1} \psi'(\mathbf{r}_i) \int \psi^\dagger(\mathbf{r}) \psi_N(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \dots, \hat{\mathbf{r}}_i, \dots, \mathbf{r}_N) d^3 \mathbf{r}, \\
[a^\dagger(\psi') a(\psi) \psi_N](\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) &= \frac{1}{N^{1/2}} \sum_{i=1}^N (\pm 1)^{i-1} \psi'(\mathbf{r}_i) [a(\psi) \psi_N](\mathbf{r}_1, \dots, \hat{\mathbf{r}}_i, \dots, \mathbf{r}_N) = \\
&= \sum_{i=1}^N (\pm 1)^{i-1} \psi'(\mathbf{r}_i) \int \psi^\dagger(\mathbf{r}) \psi_N(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \dots, \hat{\mathbf{r}}_i, \dots, \mathbf{r}_N) d^3 \mathbf{r}.
\end{aligned}$$

Daraus und aus Gl. (242) folgt sofort

$$[a(\psi), a^\dagger(\psi')]_{\mp} = \langle \psi | \psi' \rangle \quad (244)$$

$$[a(\psi), a(\psi')]_{\mp} = 0, \quad (245)$$

wobei $[A, B]_{\mp} = AB \mp BA$ der Kommutator bzw. Anti-Kommutator für Bosonen bzw. Fermionen ist. Wir wenden diese Relationen insbesondere auf die Energie-Eigenzustände $\psi_{\mathbf{n}}$ an und erhalten mit $a_{\mathbf{n}} \equiv a(\psi_{\mathbf{n}})$, $a_{\mathbf{n}}^\dagger \equiv a^\dagger(\psi_{\mathbf{n}})$ aus Gl. (244)

$$[a_{\mathbf{n}}, a_{\mathbf{n}'}^\dagger]_{\mp} = \delta_{\mathbf{n}, \mathbf{n}'} \quad (246)$$

$$[a_{\mathbf{n}}, a_{\mathbf{n}'}]_{\mp} = 0. \quad (247)$$

Daraus folgt

$$a_{\mathbf{n}'} a_{\mathbf{n}}^\dagger a_{\mathbf{n}} = \delta_{\mathbf{n}, \mathbf{n}'} a_{\mathbf{n}} \pm a_{\mathbf{n}}^\dagger a_{\mathbf{n}'} a_{\mathbf{n}} = \delta_{\mathbf{n}, \mathbf{n}'} a_{\mathbf{n}} + a_{\mathbf{n}}^\dagger a_{\mathbf{n}} a_{\mathbf{n}'}$$

und damit

$$[a_{\mathbf{n}'}, a_{\mathbf{n}}^\dagger a_{\mathbf{n}}] = \delta_{\mathbf{n}, \mathbf{n}'} a_{\mathbf{n}}, \quad (248)$$

für den Kommutator $[A, B] = [A, B]_- = AB - BA$, so daß wir

$$N_{\mathbf{n}} = a_{\mathbf{n}}^\dagger a_{\mathbf{n}} \quad (249)$$

als *Anzahloperator* für den Zustand \mathbf{n} identifizieren können. Der Gesamtanzahloperator ist damit natürlich

$$N = \sum_{\mathbf{n}} N_{\mathbf{n}}. \quad (250)$$

Den Hamiltonoperator können wir damit schreiben als

$$H = \sum_{\mathbf{n}} \epsilon_{\mathbf{n}} N_{\mathbf{n}}, \quad (251)$$

woraus auch die Kommutationsrelationen

$$[a_{\mathbf{n}}, N] = a_{\mathbf{n}} \quad (252)$$

$$[a_{\mathbf{n}}, H] = \epsilon_{\mathbf{n}} a_{\mathbf{n}} \quad (253)$$

folgen. Wir können nun Erwartungswerte im großkanonischen Ensemble gemäß der allgemeinen Gl. (148) betrachten,

$$\langle a_{\mathbf{n}'}^\dagger a_{\mathbf{n}} \rangle = \frac{\text{Tr} [a_{\mathbf{n}'}^\dagger a_{\mathbf{n}} e^{-\beta(H - \mu N)}]}{\mathcal{Z}} = \frac{\text{Tr} [a_{\mathbf{n}}^\dagger e^{-\beta(H - \mu N)} a_{\mathbf{n}'}(\beta)]}{\mathcal{Z}} \quad (254)$$

mit

$$a_{\mathbf{n}}(\beta) = e^{\beta(H-\mu N)} a_{\mathbf{n}} e^{-\beta(H-\mu N)}. \quad (255)$$

Dieser Operator genügt der Differentialgleichung

$$\frac{\partial}{\partial \beta} a_{\mathbf{n}}(\beta) = -[a_{\mathbf{n}}(\beta), H - \mu N] = -(\epsilon_{\mathbf{n}} - \mu) a_{\mathbf{n}}(\beta),$$

mit der Anfangsbedingung $a_{\mathbf{n}}(0) = a_{\mathbf{n}}$, wobei wir im zweiten Schritt die Kommutationsrelationen Gl. (252) verwendet haben. Diese Differentialgleichung hat die Lösung

$$a_{\mathbf{n}}(\beta) = e^{-\beta(\epsilon_{\mathbf{n}} - \mu)} a_{\mathbf{n}}. \quad (256)$$

Damit folgt aus der Invarianz der Spur in Gl. (254) unter zyklischer Vertauschung die *Kubo-Martin-Schwinger (KMS)*-Relation

$$\langle a_{\mathbf{n}'}^\dagger a_{\mathbf{n}} \rangle = e^{-\beta(\epsilon_{\mathbf{n}} - \mu)} \langle a_{\mathbf{n}} a_{\mathbf{n}'}^\dagger \rangle. \quad (257)$$

Aus den Vertauschungsrelationen Gl. (246) folgt schließlich

$$\langle a_{\mathbf{n}'}^\dagger a_{\mathbf{n}} \rangle = \delta_{\mathbf{n}, \mathbf{n}'} \frac{1}{\exp[\beta(\epsilon_{\mathbf{n}} - \mu)] \mp 1} = \delta_{\mathbf{n}, \mathbf{n}'} \langle N_{\mathbf{n}} \rangle. \quad (258)$$

Die großkanonische Zustandssumme für Bosonen bzw. Fermionen ist dann gegeben durch

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}^\pm &= \sum_{\{N_{\mathbf{n}}\}} \exp \left[-\beta \sum_{\mathbf{n}} N_{\mathbf{n}} (\epsilon_{\mathbf{n}} - \mu) \right] = \prod_{\mathbf{n}} \left(\sum_{N_{\mathbf{n}}} [e^{-\beta(\epsilon_{\mathbf{n}} - \mu)}]^{N_{\mathbf{n}}} \right) = \\ &= \begin{cases} \prod_{\mathbf{n}} [1 - e^{-\beta(\epsilon_{\mathbf{n}} - \mu)}]^{-1} & \text{für Bosonen} \\ \prod_{\mathbf{n}} [1 + e^{-\beta(\epsilon_{\mathbf{n}} - \mu)}] & \text{für Fermionen} \end{cases}, \end{aligned} \quad (259)$$

wobei die letzte Identität aus der Tatsache folgt daß für Bosonen die Summe über $0 \leq N_{\mathbf{n}} \leq \infty$ und für Fermionen über 0 und 1 läuft. Daraus erhält man wiederum die mittleren Besetzungszahlen,

$$\langle N_{\mathbf{n}} \rangle = -k_{\text{B}} T \left. \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \epsilon_{\mathbf{n}}} \right|_{\beta, V, \mu, \epsilon_{\mathbf{n}' \neq \mathbf{n}}} = \frac{1}{\exp[\beta(\epsilon_{\mathbf{n}} - \mu)] \mp 1} = \frac{1}{z^{-1} \exp(\beta \epsilon_{\mathbf{n}}) \mp 1}, \quad (260)$$

wobei z wieder die Fugazität von Gl. (193) ist. Ferner gilt natürlich aufgrund von Gl. (124) und (195)

$$N(T, V, \mu) = \langle N \rangle = \sum_{\mathbf{n}} \langle N_{\mathbf{n}} \rangle = k_{\text{B}} T \left. \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \mu} \right|_{\beta, V} = - \left. \frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \right|_{\beta, V}, \quad (261)$$

wie es sein muss, und

$$U(T, V, \mu) = \langle U \rangle = \sum_{\mathbf{n}} \epsilon_{\mathbf{n}} \langle N_{\mathbf{n}} \rangle = - \left. \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta} \right|_{z, V} = \left. \frac{\partial \beta \Phi}{\partial \beta} \right|_{z, V}. \quad (262)$$

Es genügt also im folgenden, das großkanonische Potential

$$\Phi(T, V, \mu) = -pV = -k_B T \ln \mathcal{Z} = \pm k_B T \sum_{\mathbf{n}} \ln [1 \mp e^{-\beta(\epsilon_{\mathbf{n}} - \mu)}] \quad (263)$$

zu berechnen, wobei wir Gl. (196) und (259) verwendet haben. Im Limes großer Volumina können wir dabei die Zustandssumme über freie Einteilchen- Zustände in Analogie zu Gl. (160) für $N = 1$ schreiben als

$$\sum_{\mathbf{n}} \rightarrow \{\mathbf{n} = 0\} + \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3\mathbf{p} = \{\mathbf{n} = 0\} + \frac{V}{2\pi^2} \int_0^\infty dp p^2, \quad (264)$$

wobei der diskrete Grundzustand $\mathbf{n} = 0$ eventuell separat zu betrachten ist.

2.6 Das ideale Bosegas

Wir betrachten zunächst das ideale, nicht-relativistische Gas von Bosonen der Masse m . Unter Verwendung der kinetischen Energie $\epsilon = \mathbf{p}^2/(2m)$ als Integrationsvariablen wird dann aus Gl. (263) mit Gl. (264)

$$\begin{aligned} \Phi(T, V, z) &= \frac{k_B T V}{(2\pi)^2 \hbar^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \epsilon^{1/2} \ln [1 - z e^{-\beta\epsilon}] d\epsilon + k_B T \ln(1 - z) = \\ &= -\frac{V(2m)^{3/2}}{6\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{3/2}}{z^{-1} \exp(\beta\epsilon) - 1} d\epsilon + k_B T \ln(1 - z), \end{aligned} \quad (265)$$

wobei im zweiten Ausdruck partiell integriert wurde und der letzte Term den Beitrag des Grundzustands, $\epsilon = 0$, darstellt. Dieser Ausdruck muss im allgemeinen noch mit der Anzahl der Freiheitsgrade g multipliziert werden; für Photonen ist zum Beispiel $g = 2$, entsprechend den zwei Polarisationsfreiheitsgraden. Aus Gl. (265) folgt ferner daß $\mu \leq \epsilon_0 = 0$ oder $0 \leq z \leq 1$, ansonsten würden die Besetzungszahlen negativ werden. Wir definieren nun die Integrale

$$g_a(z) \equiv \frac{1}{\Gamma(a)} \int_0^\infty \frac{x^{a-1}}{z^{-1} \exp(x) - 1} dx = \sum_{n=1}^\infty \frac{z^n}{n^a}, \quad 0 \leq z \leq 1, a \in \mathbb{R}, \quad (266)$$

wobei die zweite Form aus Reihenentwicklung des Integranden nach $z \exp(-x)$ und der Definition der Gamma-Funktion folgt und welche damit die nützliche Rekursionsformel

$$\frac{\partial}{\partial z} g_a(z) = \frac{g_{a-1}(z)}{z} \quad (267)$$

erfüllen. Damit lässt sich Gl. (265) nun durch Transformation zur Integrationsvariablen $\beta\epsilon$ vereinfachen zu

$$\Phi(T, V, z) = -\frac{1}{\beta} \left[\frac{V}{\lambda^3} g_{5/2}(z) - \ln(1 - z) \right], \quad (268)$$

wobei wir noch die *de Broglie-Wellenlänge*

$$\lambda \equiv \hbar \left(\frac{2\pi}{mk_B T} \right)^{1/2} = \hbar \left(\frac{2\pi\beta}{m} \right)^{1/2} \quad (269)$$

und $\Gamma(3/2) = \pi^{1/2}/2$ verwendet haben. Aus Gl. (261) erhalten wir mit Hilfe von Gl. (267) und $(\partial z/\partial \mu)_\beta = \beta z$ damit

$$N(T, V, z) = \frac{V}{\lambda^3} g_{3/2}(z) + \frac{z}{1-z}. \quad (270)$$

Diese Gleichung enthält nun den Effekt der *Bose-Kondensation*: Wegen $0 \leq z \leq 1$ ist $0 \leq g_{3/2}(z) \leq \zeta(3/2) \simeq 2.612$, und daher gilt im thermodynamischen Limes, $N, V \rightarrow \infty$ mit $n = N/V = \text{const}$,

$$\begin{aligned} n_{>0} &= \begin{cases} n & \text{falls } n < \zeta(3/2)\lambda^{-3} \\ \zeta(3/2)\lambda^{-3} & \text{falls } n \geq \zeta(3/2)\lambda^{-3} \end{cases}, \\ n_0 &= \begin{cases} 0 & \text{falls } n < \zeta(3/2)\lambda^{-3} \\ n - \zeta(3/2)\lambda^{-3} & \text{falls } n \geq \zeta(3/2)\lambda^{-3} \end{cases}, \end{aligned} \quad (271)$$

wobei $n_{>0}$ und n_0 die Dichte der Bosonen in angeregten Zuständen bzw. im Grundzustand ist. Falls $n < \zeta(3/2)\lambda^{-3}$, gilt also $\lambda^3 n = g_{3/2}(z)$ und der zweite Term in Gl. (270) ist im thermodynamischen Limes vernachlässigbar. Andererseits gilt für $n \geq \zeta(3/2)\lambda^{-3}$ daß $z = 1$ und ein endlicher Anteil der Bosonen befindet sich im Grundzustand. Bei gegebener Teilchendichte n kann man damit auch eine kritische Temperatur T_c definieren,

$$k_B T_c = \left[\frac{n}{\zeta(3/2)} \right]^{2/3} \frac{2\pi\hbar^2}{m}, \quad (272)$$

mit deren Hilfe man für die Anteile der Bosonen in angeregten Zuständen bzw. im Grundzustand schreiben kann

$$\begin{aligned} \frac{N_{>0}}{N} &= \begin{cases} 1 & \text{falls } T \geq T_c \\ \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} & \text{falls } T < T_c \end{cases}, \\ \frac{N_0}{N} &= \begin{cases} 0 & \text{falls } T \geq T_c \\ 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} & \text{falls } T < T_c \end{cases}, \end{aligned} \quad (273)$$

so daß es für $T < T_c$ zu einer Bose-Kondensation kommt.

Nach Gl. (270) ist $1 - z \geq N^{-1}$ und damit wächst der logarithmische Term vom Bosekondensat in Gl. (268) höchstens logarithmisch mit N und ist daher im thermodynamischen Limes in jedem Fall vernachlässigbar. Damit folgt mit Gl. (263)

$$p(T, z) = \frac{k_B T}{\lambda^3} g_{5/2}(z). \quad (274)$$

Wenn kein Kondensat vorhanden ist, also für $n < \zeta(3/2)\lambda^{-3}$, folgt daraus mit Gl. (270)

$$\frac{pV}{Nk_B T} = \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} = 1 + \sum_{i=1}^{\infty} a_i (\lambda^3 n)^i, \quad (275)$$

wobei die Reihenentwicklung aus Auflösung von $\lambda^3 n = g_{3/2}(z)$ nach z resultiert und die ersten Terme durch

$$a_1 = -\frac{1}{42^{1/2}}, \quad a_2 = -\left(\frac{2}{93^{1/2}} - \frac{1}{8}\right) \dots \quad (276)$$

gegeben sind. Diese Reihenentwicklung beschreibt die Abweichung vom idealen klassischen Gas. Für $n \ll \lambda^{-3}$ oder $T \gg T_c$ erhält man also das klassische ideale Gas. Schließlich folgt aus Gl. (262), (268) und (269) noch

$$U = \frac{3}{2} k_B T \frac{V}{\lambda^3} g_{5/2}(z) = \frac{3}{2} pV. \quad (277)$$

Die letzte Relation kann man auch durch die Beobachtung erhalten, daß Φ in Gl. (265) bei konstantem z proportional zu $\beta^{-5/2}$ ist wenn im thermodynamischen Limes der Kondensat-Term vernachlässigbar ist, so daß $U = \partial(\beta\Phi)/\partial\beta = -\frac{3}{2}\Phi = \frac{3}{2}pV$. Man beachte, daß Gl. (277) nicht die Ruhemasse der Teilchen enthält. Wegen $\lambda^3 n = g_{3/2}(z) \simeq z$ für $T \gg T_c$ ist $U \simeq \frac{3}{2} N k_B T$, was wiederum mit dem klassischen idealen Gas übereinstimmt. Im entgegengesetzten Grenzfall, $T \rightarrow 0$ ist $z = 1$ und $U = \frac{3}{2} \zeta(5/2) k_B T V / \lambda^3 \propto T^{5/2}$ und damit $C_V \propto T^{3/2}$. Im Gegensatz zum klassischen idealen Gas erfüllt das Bosegas also den Nernstschen Wärmesatz Gl. (129).

Wir betrachten nun noch das ideale, ultra-relativistische Gas von Bosonen verschwindender Masse, z.B. Photonen. Wegen $\epsilon = c_0 p$ ($c_0 = \text{Vakuumlichtgeschwindigkeit}$) wird dann aus Gl. (263) mit Gl. (264)

$$\begin{aligned} \Phi(T, V) &= \frac{k_B T V}{2\pi^2 (\hbar c_0)^3} \int_0^\infty \epsilon^2 \ln [1 - e^{-\beta\epsilon}] d\epsilon = \\ &= -\frac{V}{6\pi^2 (\hbar c_0)^3} \int_0^\infty \frac{\epsilon^3}{\exp(\beta\epsilon) - 1} d\epsilon = -\frac{\pi^2}{90 (\hbar c_0)^3} (k_B T)^4 V, \end{aligned} \quad (278)$$

wobei benutzt wurde daß masselose Bosonen im Grundzustand weder zu Druck noch zur inneren Energie beitragen so daß $\mu = 0$, $z = 1$, und im zweiten Ausdruck partiell integriert wurde und $g_4(1) = \pi^4/90$ benutzt wurde. Ferner folgt aus Gl. (262) und Gl. (278) durch Vergleich mit $pV = -\Phi$

$$p(T) = \frac{1}{3} \frac{U(T, V)}{V} = -\frac{\Phi(T, V)}{V} = \frac{\pi^2}{90 (\hbar c_0)^3} (k_B T)^4. \quad (279)$$

Schließlich ist wegen $\mu = 0$, $F = \Phi = U - TS = -pV = -U/3$ und damit $S = 4U/(3T)$

$$S(T, V) = \frac{4}{3} \frac{U(T, V)}{T} = 4 \frac{pV}{T} = \frac{4\pi^2}{90 (\hbar c_0)^3} k_B (k_B T)^3 V. \quad (280)$$

2.7 Das ideale Fermigas

Die Berechnungen für Fermionen sind nun völlig analog zum Fall von Bosonen, mit folgenden Unterschieden: Aufgrund der Beschränkung der Besetzungszahlen auf 0 und 1 liefert der Grundzustand keinen Beitrag mehr, das chemische Potential kann nun alle Werte $-\infty < \mu < +\infty$ annehmen und daher ist $0 \leq z \leq \infty$. Für nicht-relativistische Fermionen ist damit in Analogie zu Gl. (265)

$$\Phi(T, V, \mu) = -\frac{gV(2m)^{3/2}}{6\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{3/2}}{\exp[\beta(\epsilon - \mu)] + 1} d\epsilon, \quad (281)$$

wobei g die Anzahl der Freiheitsgrade ist. Für Fermionen mit Spin J ist im allgemeinen $g = 2J + 1 > 1$. Die Integrale Gl. (266) werden nun zu

$$f_a(z) \equiv \frac{1}{\Gamma(a)} \int_0^\infty \frac{x^{a-1}}{z^{-1} \exp(x) + 1} dx = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \frac{z^n}{n^a}, \quad 0 \leq z \leq \infty, a \in \mathbb{R}. \quad (282)$$

modifiziert und erfüllen wieder die Rekursionsformel

$$\frac{\partial}{\partial z} f_a(z) = \frac{f_{a-1}(z)}{z}. \quad (283)$$

Damit erhalten wir

$$\begin{aligned} N(T, V, z) &= \frac{V}{\lambda^3} f_{3/2}(z) \\ U(T, V, z) &= \frac{3}{2} p(T, z) V = -\frac{3}{2} \Phi(T, V, z) = \frac{3}{2} k_B T \frac{V}{\lambda^3} f_{5/2}(z) = \frac{3}{2} N k_B T \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)}. \end{aligned} \quad (284)$$

Es ist noch interessant, den Grenzfall $T \rightarrow 0$, $\beta \rightarrow \infty$ zu betrachten: Dann sind die Besetzungszahlen unterhalb bzw. oberhalb der *Fermienergie* $\epsilon_F \equiv \mu > 0$ gleich 1 bzw. 0, so daß sich Gl. (281) vereinfacht zu

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Phi(T, V, \mu) = -\frac{gV(2m)^{3/2}}{15\pi^2 \hbar^3} \mu^{5/2} \quad (285)$$

und damit

$$\begin{aligned} N(T=0, V, \mu) &= -\left. \frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \right|_V = \frac{gV(2m\mu)^{3/2}}{6\pi^2 \hbar^3} \\ U(T=0, V, \mu) &= -\frac{3}{2} \Phi(T=0, V) = \frac{gV(2m)^{3/2}}{10\pi^2 \hbar^3} \mu^{5/2} = \frac{\pi^{4/3} 6^{5/3}}{10} \frac{V}{g^{2/3}} \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{N}{V} \right)^{5/3}. \end{aligned} \quad (286)$$

Der Druck ist also selbst bei $T = 0$ endlich und proportional zu $(N/V)^{5/3}$. Da er von den *entarteten Fermionen* unterhalb der Fermienergie herrührt heißt er auch *Entartungsdruck* und spielt für Elektronen bzw. Neutronen eine wichtige Rolle in *weißen Zwergen* bzw. *Neutronensternen*. Die Ausdrücke in Gl. (285) werden häufig auch als Funktion des *Fermiimpulses* p_F ausgedrückt der für nicht-relativistische Fermionen über $\epsilon_F = \mu = p_F^2/(2m)$ zusammenhängt. Man kann ferner zeigen, daß für $T \rightarrow 0$ gilt $C_V \propto T$ so daß auch das Fermigas den Nernstschen Wärmesatz erfüllt.

2.8 Ising und Heisenberg Modell

Wir betrachten N spins s_i bzw. \mathbf{s}_i mit magnetischem Moment μ_B in einem externen Magnetfeld \mathbf{B} , sowie mit symmetrischen Kopplungskonstanten $I_{ij} = I_{ji}$ zwischen den Spins i und j . Dabei seien im Ising Modell $s_i = \pm 1$ und im Heisenberg Modell seien die \mathbf{s}_i quantenmechanische Spin-Operatoren. Der allgemeinste Hamiltonian für das Ising Modell lautet dann

$$H(s_i) = -\mu_B B \sum_{i=1}^N s_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N I_{ij} s_i s_j, \quad (287)$$

während für das Heisenberg Modell gilt

$$H(\mathbf{s}_i) = -\mu_B \mathbf{B} \cdot \sum_{i=1}^N \mathbf{s}_i - \sum_{i,j=1}^N I_{ij} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j. \quad (288)$$

Dabei gilt mit $\mathbf{S} = \mathbf{s}_i + \mathbf{s}_j$ aufgrund der Eigenschaften quantenmechanischer Spins

$$2\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j = \mathbf{S}^2 - \mathbf{s}_i^2 - \mathbf{s}_j^2 = S(S+1) - 2s(s+1). \quad (289)$$

Für $s = \frac{1}{2}$ ist $S = 0, 1$ und für parallele Spins, $S = 1$, hat man $2\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j = \frac{1}{2}$, während für antiparallele Spins, $S = 0$, $2\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j = -\frac{3}{2}$ ist. Die Energiedifferenz der Wechselwirkung ist also in dieser Normierung im Ising und Heisenberg-Modell gleich. Oft wird dabei nur der Fall $I_{ij} \equiv I = \text{const}$ betrachtet und zusätzlich angenommen, daß nur die nächsten Nachbarn wechselwirken, also $I_{ij} = 0$ außer für $j = i \pm 1$. Bei gitterförmigen Anordnungen werden ferner häufig periodische Randbedingungen verwendet.

Im Falle einer eindimensionalen Anordnung von N Spins, die nur mit ihren nächsten Nachbarn wechselwirken und periodischen Randbedingungen unterliegen, d.h. $s_{N+1} = s_1$, kann man das Ising Modell exakt lösen. In diesem Fall kann man mit $I_{ij} = I(\delta_{i,j+1} + \delta_{i,j-1})$ Gl. (287) schreiben als

$$H(s_i) = -\frac{1}{2}\mu_B B \sum_{i=1}^N (s_i + s_{i+1}) - I \sum_{i=1}^N s_i s_{i+1}, \quad (290)$$

mit der zugehörigen Zustandssumme

$$Z(T, B, N) = \sum_{s_1=\pm 1} \cdots \sum_{s_N=\pm 1} \exp \left(\beta \sum_{i=1}^N \left[I s_i s_{i+1} + \frac{1}{2} \mu_B B (s_i + s_{i+1}) \right] \right). \quad (291)$$

Man kann nun schreiben

$$\exp \left(\beta \left[I s_i s_{i+1} + \frac{1}{2} \mu_B B (s_i + s_{i+1}) \right] \right) = \langle s_i | \mathcal{O} | s_{i+1} \rangle$$

mit der 2×2 Matrix

$$\mathcal{O} = \begin{pmatrix} \exp[\beta(I + \mu_B B)] & \exp(-\beta I) \\ \exp(-\beta I) & \exp[\beta(I - \mu_B B)] \end{pmatrix}. \quad (292)$$

Da $s_i = \pm 1$ ein Orthogonalsystem bilden, folgt sofort

$$\begin{aligned} Z(T, B, N) &= \text{Tr}(\mathcal{O}^N) = \lambda_1^N + \lambda_2^N \\ F(T, B, N) &= -k_B T \ln Z(T, B, N) = -k_B T \ln(\lambda_1^N + \lambda_2^N), \end{aligned} \quad (293)$$

wobei $\lambda_{1,2}$ die Eigenwerte der Matrix Gl. (292) sind. Mit den Abkürzungen

$$x \equiv \beta \mu_B B, \quad y \equiv \beta I \geq 0 \quad (294)$$

ergibt sich

$$\lambda_{1,2} = e^y \cosh x \pm (e^{-2y} + e^{2y} \sinh^2 x)^{1/2} \geq 0. \quad (295)$$

Im thermodynamischen Limes, $N \rightarrow \infty$, ist wegen $\lambda_1 > \lambda_2$

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{F(T, B, N)}{N} = -k_B T \ln \lambda_1. \quad (296)$$

Daraus kann man nun die mittlere Magnetisierung berechnen,

$$M(T, B, N) = N \mu_B \langle s_i \rangle = - \left. \frac{\partial F}{\partial B} \right|_{T, N} = -\beta \mu_B \frac{\partial F}{\partial x}. \quad (297)$$

Eine kurze Rechnung ergibt

$$M(T, B, N) = \frac{N \mu_B \sinh x}{(\exp(-4y) + \sinh^2 x)^{1/2}} \frac{\lambda_1^N - \lambda_2^N}{\lambda_1^N + \lambda_2^N}. \quad (298)$$

Aus diesem Ausdruck folgt, daß $\lim_{B \rightarrow 0} M(T, B, N) = 0$, so daß in diesem Falle in Abwesenheit eines äußeren Magnetfelds keine spontane Magnetisierung eintritt. Dies trifft auch zu in beliebigen endlichen Gittern von Spins. Im thermodynamischen Limes geht der letzte Faktor in Gl. (298) gegen Eins. In Abwesenheit von Wechselwirkungen zwischen den Spins, $I = 0$, ist $\lambda_1 = 2 \cosh x$, $\lambda_2 = 0$, und damit

$$M(T, B, N)_{I=0} = N \mu_B \tanh \beta \mu_B B, \quad (299)$$

was dem *paramagnetischen Fall* entspricht.

In vielen Fällen können das Ising und Heisenberg Modell nicht exakt in analytisch geschlossener Form gelöst werden. In solchen Fällen kommen Näherungsmethoden wie die *mean-field Näherung* zum tragen. Dazu nehmen wir an, daß alle I_{ij} entweder gleich einer Konstanten I oder gleich Null sind, wobei für jedes gegebene i für genau q nächste Nachbarn $j \in \Lambda_i$ mit $I_{ij} = I$ existieren. In diesem Falle können wir Gl. (287) umschreiben in

$$H(s_i) = -\mu_B B \sum_{i=1}^N s_i - Iq \langle s \rangle \sum_{i=1}^N s_i + \frac{I}{2} Nq \langle s \rangle^2 - \frac{I}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \in \Lambda_i} (s_i - \langle s \rangle)(s_j - \langle s \rangle), \quad (300)$$

wobei $\langle s \rangle$ as gemittelter Spin aufgefasst wird. Die mean field Näherung besteht nun darin, den letzten Term in Gl. (300), der die Fluktuationen der Spins der nächsten Nachbarn beschreibt, zu vernachlässigen, also zu schreiben

$$H_{\text{mf}}(s_i) = \frac{I}{2} Nq \langle s \rangle^2 - \mu_B \left(B + \frac{I}{\mu_B} q \langle s \rangle \right) \sum_{i=1}^N s_i, \quad (301)$$

so da man $B + Iq \langle s \rangle / \mu_B$ als effektives Magnetfeld auffassen kann. Daraus folgt für die Zustandssumme

$$\begin{aligned} Z_{\text{mf}}(T, B, N, \langle s \rangle) &= \exp \left(-\beta \frac{I}{2} Nq \langle s \rangle^2 \right) \left(\sum_{s=\pm 1} \exp \left[\beta \mu_B \left(B + \frac{I}{\mu_B} q \langle s \rangle \right) s \right] \right)^N = \\ &= \exp \left(-\beta \frac{I}{2} Nq \langle s \rangle^2 \right) \left(2 \cosh \left[\beta \mu_B \left(B + \frac{I}{\mu_B} q \langle s \rangle \right) \right] \right)^N \end{aligned}$$

und damit für die freie Energie

$$F_{\text{mf}}(T, B, N, \langle s \rangle) = \frac{I}{2} N q \langle s \rangle^2 - N k_{\text{B}} T \ln \left(2 \cosh \left[\beta \mu_B \left(B + \frac{I}{\mu_B} q \langle s \rangle \right) \right] \right). \quad (302)$$

Aus Gl. (297) folgt nun

$$\langle s \rangle = \tanh \left[\beta \mu_B \left(B + \frac{I}{\mu_B} q \langle s \rangle \right) \right]. \quad (303)$$

Wir betrachten nun insbesondere den Fall $B = 0$, der relevant für die Frage ist ob es bei hinreichend starker Kopplung I zu spontaner Magnetisierung kommen kann. Da die Steigung von \tanh , $\tanh' x \leq 1$ für $x \geq 0$ ist, hat Gl. (303) in diesem Falle nur die Lösung $\langle s \rangle = 0$ solange $T > T_c$, wobei die kritische Temperatur

$$T_c = \frac{qI}{k_{\text{B}}}. \quad (304)$$

Für $T \leq T_c$ erhält man dagegen eine nicht-triviale Lösung, die in niedrigster Ordnung in $\langle s \rangle$ lautet

$$\langle s \rangle \simeq \frac{T}{T_c} \left[3 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right) \right]^{1/2} \quad \text{für } T \leq T_c, T_c - T \ll T_c. \quad (305)$$

Man erhält also bei $T = T_c$ einen Phasenübergang von paramagnetischem zu *ferromagnetischem* Verhalten für $T < T_c$. Wir wissen allerdings aufgrund der für $q = 2$ exakten Lösung Gl. (298) daß für $q \leq 2$ keine spontane Magnetisierung auftreten kann. Es stellt sich heraus daß die mean field Näherung nur für $q \gg 2$ eine gute Näherung ist. Bei sehr niedrigen Temperaturen erhält man die Näherung

$$\langle s \rangle \simeq 1 - 2 \exp \left(-2 \frac{T_c}{T} \right) \quad \text{für } \frac{T}{T_c} \ll 1. \quad (306)$$

Ferner folgt aus Gl. (301) für die innere Energie bei $B = 0$

$$U(\langle s \rangle, B = 0, N) = -\frac{I}{2} N q \langle s \rangle^2 \quad (307)$$

und damit für die Wärmekapazität

$$C(B = 0, N) = -N k_{\text{B}} T_c \langle s \rangle \frac{\partial \langle s \rangle}{\partial T}. \quad (308)$$

Für $T > T_c$ ist damit natürlich $C(B = 0, N) = 0$. Für $T \leq T_c$ erhält man dagegen aus Gl. (303)

$$\frac{\partial \langle s \rangle}{\partial T} = \frac{1 - \langle s \rangle^2}{1 - \langle s \rangle^2 - \frac{T}{T_c}} \frac{\langle s \rangle}{T}.$$

Damit zeigt man leicht daß

$$\lim_{T \rightarrow T_c, T < T_c} C(B = 0, N) = \frac{3}{2} N k_{\text{B}}. \quad (309)$$

Die Wärmekapazität ist also am Phasenübergang unstetig. Dies zeichnet einen Phasenübergang erster Ordnung aus.

Für $B > 0$ betrachten wir noch den Grenzfall $T \gg T_c$ für den wir in Gl. (303) nach dem Argument des tanh entwickeln können und erhalten

$$M(T, B, N) \simeq \frac{N\mu_B^2 B}{k_B(T - T_c)} \quad \text{für } T \gg T_c, k_B T \gg \mu_B B. \quad (310)$$

Bei verschwindender Wechselwirkung, $I = 0$, ist $T_c = 0$ und Gl. (310) geht in den paramagnetischen Fall Gl. (299) über.

3 Irreversible Thermodynamik

3.1 Ausgleichsvorgänge und Onsager-Relationen

Die irreversible Thermodynamik beschäftigt sich mit der Beschreibung von Prozessen, die bei der Annäherung ans thermodynamische Gleichgewicht auftreten. Man erweitert dazu die Postulate der Thermostatik um die *Zeitumkehrinvarianz* der physikalischen Gesetze. Letzteres bedeutet daß die Gesetze der Physik invariant sind wenn in den Gleichungen die Zeit t durch $-t$, Axialvektorfelder (auch Pseudovektoren genannt) wie Magnetfelder \mathbf{B} mit negativem Vorzeichen versehen und, falls Teilchenphysikprozesse eine Rolle spielen, Teilchenzustände durch die Ladungs- und Paritätskonjugierten (*CP-konjugierten*) Zustände ersetzt werden.

Betrachten wir wieder zwei in thermischem Kontakt befindliche Systeme A und B, die durch extensive Parameter X_i bzw. X'_i mit $i = 1, \dots, k$ beschrieben werden und deren Summe erhalten ist,

$$X_i + X'_i = X_i^0 = \text{const}, \quad (311)$$

so daß das Gesamtsystem z.B. durch die X_i vollständig charakterisiert ist. Dann gilt für die totale Entropie $S = S_A + S_B$

$$\dot{S} = \frac{dS}{dt} = \sum_{i=1}^k \frac{\partial S}{\partial X_i} \frac{dX_i}{dt} = \sum_{i=1}^k f_i J_i, \quad (312)$$

wobei die zu den extensiven Größe X_i zugehörigen konjugierten intensiven Größen

$$f_i \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial X_i} \right)_{X_i^0} = \frac{\partial S_A}{\partial X_i} - \frac{\partial S_B}{\partial X'_i} \quad (313)$$

als *Affinitäten* bezeichnet werden und $J_i \equiv dX_i/dt$ die *Flüsse* der extensiven Größe X_i sind. Im Gleichgewicht ist $f_i = 0$. Ist X_i z.B. die innere Energie, $X_i = U_A$, dann ist gemäß Gl. (63) $f_i = 1/T_A - 1/T_B$ und Wärme und damit innere Energie fließt nur bei einer Temperaturdifferenz zwischen den beiden Teilsystemen. Ist X_i z.B. das Volumen, $X_i = V_A$, dann ist gemäß Gl. (63) $f_i = p_A/T_A - p_B/T_B$.

Betrachten wir nun kontinuierliche thermodynamische Systeme deren lokale Eigenschaften vom Ort \mathbf{r} abhängen, jedoch immer noch durch lokale Gleichgewichtszustände beschrieben werden können, d.h. insbesondere sollen alle thermodynamischen Relationen zwischen

den lokalen Zustandsgrößen wie im Gleichgewicht gelten. Im folgenden werden wir Volumendichten mit Kleinbuchstaben schreiben (bisher hatten wir damit spezifische Größen pro Stoffmenge bezeichnet), insbesondere die Entropiedichte s und die Dichten x_i der extensiven Größen X_i . Dann gilt

$$ds = \sum_{i=1}^k \tilde{f}_i dx_i \quad (314)$$

mit $\tilde{f}_i \equiv (\partial s / \partial x_i)$. Die Änderungsrate der lokalen Entropiedichte ist nun gleich der Summe der aus der Umgebung einfließenden Entropie und der lokalen Produktionsrate von Entropie:

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \dot{s} - \nabla \cdot \mathbf{j}_s, \quad (315)$$

wobei die Entropieflussdichte \mathbf{j}_s durch die Flussdichte \mathbf{j}_i der extensiven Größen X_i durch

$$\mathbf{j}_s = \sum_{i=1}^k \tilde{f}_i \mathbf{j}_i, \quad (316)$$

ausgedrückt werden kann. Da wir annehmen daß die extensiven Größen X_i erhalten sind, gelten die *Kontinuitätsgleichungen*

$$\frac{\partial x_i}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}_i = 0. \quad (317)$$

Ferner folgt aus Gl. (314)

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \sum_{i=1}^k \tilde{f}_i \frac{\partial x_i}{\partial t}. \quad (318)$$

Nun folgt aus Gl. (315), Gl. (316) und Gl. (318) $\dot{s} = \sum_{i=1}^k [\tilde{f}_i (\partial x_i / \partial t) + (\nabla \tilde{f}_i) \cdot \mathbf{j}_i + \tilde{f}_i \nabla \cdot \mathbf{j}_i]$. Bei Verwendung von Gl. (317) kürzen sich der erste und der dritte Term und man erhält schließlich

$$\dot{s} = \sum_{i=1}^k (\nabla \tilde{f}_i) \cdot \mathbf{j}_i \equiv \sum_{i=1}^k \mathbf{f}_i \cdot \mathbf{j}_i, \quad (319)$$

d.h. die *Affinität* \mathbf{f}_i für die Dichte der extensiven Größe X_i ist in diesem Fall gleich dem Gradienten der zugehörigen konjugierten intensiven Größe $(\partial s / \partial x_i)$. Ist x_i z.B. die innere Energiedichte, $x_i = u$, dann ist wegen $(\partial s / \partial u) = 1/T$, $\mathbf{f}_i = \nabla(1/T)$ und Wärme und damit innere Energie fließt nur bei ortsabhängiger Temperatur. Ist x_i z.B. die Stoffdichte der i -ten chemischen Komponente, $x_i = n_i$, dann ist in Analogie zu Gl. (63) $(\partial s / \partial n_i) = -\mu_i/T$ und damit $\mathbf{f}_i = -\nabla(\mu_i/T)$. Gl. (315) und Gl. (319) bedeuten daß die Entropie von inhomogenen Systemen infolge der Ausgleichsprozesse im allgemeinen nicht erhalten ist. Gl. (319) hat die gleiche allgemeine Form wie Gl. (312) zu der wir im folgenden abstrahieren werden. Die Affinitäten f_i können dabei als verallgemeinerte Kräfte aufgefasst werden. Für *resistive* Systeme hängen die Flüsse J_i , die sich als Antwort auf die verallgemeinerten Kräfte f_i einstellen, nur von diesen Affinitäten *zum gleichen Zeitpunkt* ab. Da im Gleichgewicht, $f_i = 0$ und $J_i = 0$ sein muss, können wir für kleine verallgemeinerte Kräfte in

linearer Näherung schreiben

$$J_i = \dot{X}_i = \sum_{j=1}^k \gamma_{ij} f_j, \quad (320)$$

mit den *kinetischen Koeffizienten* $\gamma_{ij} \equiv (\partial J_i / \partial f_j)$. Das bedeutet gemäß Gl. (312) auch

$$0 \leq \dot{S} = \sum_{i,j=1}^k f_i \gamma_{ij} f_j, \quad (321)$$

Wir werden sehen daß die Matrix γ_{ij} symmetrisch ist und somit aufgrund des zweiten Hauptsatzes auch positiv semi-definit ist.

Wir wollen nun Gl. (320) auf Fluktuationen δX_i der Grössen X_i um den Gleichgewichtszustand herum anwenden, der durch $X_i \equiv 0$, $i = 1, \dots, k$ charakterisiert sei. Die Erwartungswerte der Fluktuationen verschwinden, $\langle \delta X_i(t) \rangle = 0$, aber die Erwartungswerte von Bilinearen verschwinden im allgemeinen nicht. Ferner gilt aufgrund der Zeitumkehrinvarianz

$$\langle \delta X_i(t) \delta X_j(0) \rangle = \langle \delta X_i(0) \delta X_j(t) \rangle, \quad (322)$$

wobei die Vorzeichen von Pseudovektoren wie dem Magnetfeld oder der Winkelgeschwindigkeit gleichzeitig geändert werden. Differentiation von Gl. (322) nach t ergibt im Limes $t \rightarrow 0$

$$\langle \dot{\delta X}_i(t) \delta X_j(0) \rangle = \langle \delta X_i(0) \dot{\delta X}_j(t) \rangle. \quad (323)$$

Ausdrücken der Zeitableitungen durch die Relationen Gl. (320) ergibt schließlich

$$\sum_{l=1}^k \gamma_{il} \langle \delta f_l \delta X_j \rangle = \sum_{l=1}^k \gamma_{jl} \langle \delta X_i \delta f_l \rangle. \quad (324)$$

Wir können die Erwartungswerte berechnen indem wir verwenden daß bei gegebener innerer Energie U die Wahrscheinlichkeit für einen Mikrozustand $p \propto \exp(S/k_B)$ ist. Dies hatten wir in Kapitel 2.3 gesehen und ist offensichtlich in der statistischen Interpretation der Entropie, in der die Entropie bei fixierter innerer Energie U gleich dem Logarithmus der Anzahl der Mikrozustände ist, deren Wahrscheinlichkeit nach dem Gleichverteilungssatz alle gleich sind. Im Gleichgewicht ist S maximal und eine Entwicklung nach den kleinen Fluktuationen δX_i beginnt demnach in niedrigster Näherung mit quadratischen Termen,

$$S(\delta X_1, \dots, \delta X_k) = S(0) - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^k \beta_{ij} \delta X_i \delta X_j, \quad (325)$$

wobei wir die quadratische Matrix als positiv semi-definit und symmetrisch, $\beta_{ij} = \beta_{ji}$, annehmen können. Damit gilt für die Affinitäten

$$\delta f_l = \frac{\partial S}{\partial \delta X_l} = - \sum_{j=1}^k \beta_{lj} \delta X_j. \quad (326)$$

Daraus folgt (der Kürze halber schreiben wir im folgenden X_i statt δX_i und analog für δf_i)

$$\begin{aligned}\langle f_l X_j \rangle &= \frac{\int \cdots \int f_l X_j \exp [S(X_1, \dots, X_k)/k_B] dX_1 \cdots dX_k}{\int \cdots \int \exp [S(X_1, \dots, X_k)/k_B] dX_1 \cdots dX_k} \\ &= -\frac{(\det[\beta_{ij}])^{1/2}}{(2\pi k_B)^{k/2}} \int \cdots \int X_j \sum_{i=1}^k \beta_{li} X_i \exp \left[-\frac{1}{2k_B} \sum_{a,b=1}^k \beta_{ab} X_a X_b \right] dX_1 \cdots dX_k.\end{aligned}\quad (327)$$

Differentiation der Identität

$$\frac{(\det[\beta_{ij}])^{1/2}}{(2\pi k_B)^{k/2}} \int \cdots \int X_j \exp \left[-\frac{1}{2k_B} \sum_{a,b=1}^k \beta_{ab} (X_a - X_{a,0})(X_b - X_{b,0}) \right] dX_1 \cdots dX_k = X_{j,0}$$

nach $X_{l,0}$ und anschliessendes Setzen von $X_{i,0} = 0$ für $i = 1, \dots, k$ vereinfacht Gl. (327) nun zu

$$\langle f_l X_j \rangle = -k_B \delta_{lj}.\quad (328)$$

Einsetzen in Gl. (324) ergibt nun sofort

$$\gamma_{ij} = \gamma_{ji}.\quad (329)$$

Dies sind die berühmten *Onsager Relationen*. Sie sind äquivalent zur Aussage von Prigogine nach der der Strom J_i genau dann verschwindet wenn die Entropieerzeugungsrate \dot{S} als Funktion von X_i minimal ist, also $\sum_{j=1}^k \gamma_{ij} X_j = 0$ genau dann wenn $\partial \dot{S} / \partial X_i = (\gamma_{ij} + \gamma_{ji}) X_j = 0$.

3.2 Wärmeleitung

Für die Wärmeleitung hat Gl. (320) wegen $\mathbf{f}_i = \nabla(\partial s / \partial x_i)$ mit $x_i = u$ die Form

$$\mathbf{j} = \gamma \nabla \left(\frac{1}{T} \right) = -\gamma T^{-2} \nabla T,\quad (330)$$

was die Form des Wärmeleitungsgesetzes $\mathbf{j} = -\kappa \nabla T$ für $\kappa \equiv \gamma T^{-2}$ hat. Einsetzen in die Kontinuitätsgleichung Gl. (317) ergibt nun mit $\partial u / \partial t = (\partial u / \partial T)_V (\partial T / \partial t) = c_V (\partial T / \partial t)$ die *Wärmeleitungsgleichung*

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} - \lambda \Delta \right) T = 0,\quad (331)$$

mit dem Laplaceoperator Δ und $\lambda = \kappa / c_V > 0$. Für ein homogenes System mit $\lambda = \text{const}$ wird diese *Diffusionsgleichung* für eine beliebige Anfangsverteilung $T(0, \mathbf{r})$ gemäß

$$T(t, \mathbf{r}) = \int G(t, \mathbf{r} - \mathbf{r}') T(0, \mathbf{r}') d^3 \mathbf{r}',\quad (332)$$

gelöst, wobei die *Greensfunktion* $G(t, \mathbf{r})$ die Diffusionsgleichung Gl. (331) mit der Anfangsbedingung $G(0, \mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r})$ und den der gegebenen Geometrie entsprechenden Randbedingungen löst. Zum Beispiel hat man auf dem \mathbb{R}^3 im Fourierraum $(\partial_t + \lambda |\mathbf{k}|^2) \tilde{G}(t, \mathbf{k}) = 0$

was zusammen mit der Anfangsbedingung $\tilde{G}(t=0, \mathbf{k}) = (2\pi)^{-3/2}$ ergibt daß $\tilde{G}(t, \mathbf{k}) = \exp(-\lambda|\mathbf{k}|^2 t)/(2\pi)^{3/2}$ und damit

$$G(t, \mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \lambda|\mathbf{k}|^2 t) d^3\mathbf{k} = \frac{\exp\left(-\frac{|\mathbf{r}|^2}{4\lambda t}\right)}{(4\pi\lambda t)^{3/2}}. \quad (333)$$

3.3 Korrelationsfunktionen

Wir erinnern uns da der Erwartungswert eines Operators \mathcal{O} durch

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \sum_n p(n) \langle n | \mathcal{O} | n \rangle = \text{Tr}(\rho \mathcal{O}),$$

mit der *Dichtematrix*

$$\rho = \sum_n p(n) |n\rangle \langle n|. \quad (334)$$

definiert ist. Zum Beispiel hat man für einen zeit-unabhängigen Hamilton-Operator H_0 im thermischen Gleichgewicht bei Temperatur T die *kanonische Verteilung* bei gegebener Teilchenzahl N

$$\rho = \frac{1}{Z} e^{-\beta H_0}, \quad Z = \text{Tr}(e^{-\beta H_0}) = \sum_m e^{-\beta E_m(N)} \quad (335)$$

mit $\beta = 1/T$ und $E_m(N)$ den Energie-Eigenwerten bei Teilchenzahl N , oder bei Temperatur T und chemischem Potential μ die *großkanonische Verteilung*

$$\rho = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-\beta(H_0 - \mu N)}, \quad \mathcal{Z} = \text{Tr}(e^{-\beta(H_0 - \mu N)}) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_m e^{-\beta[E_m(N) - \mu N]}, \quad (336)$$

falls die Teilchenzahl N wegen Austausch mit dem Wärmebad fluktuiert.

Wir betrachten nun die allgemeine *Korrelationsfunktion* von Operatoren $A(t)$ und $B(t)$ in der Heisenberg-Darstellung,

$$C(t, t') \equiv \langle A(t) B(t') \rangle = \text{Tr} \left(\rho e^{iH_0(t-t')/\hbar} A e^{-iH_0(t-t')/\hbar} B \right) = C(t - t', 0) \quad (337)$$

wobei die zyklische Invarianz der Spur und $[H_0, \rho] = 0$ verwendet wurden. Die Korrelationsfunktionen sind also invariant unter einer Zeitverschiebung. Wir definieren nun

$$G_{AB}^>(t) \equiv \langle A(t) B(0) \rangle, \quad (338)$$

$$G_{AB}^<(t) \equiv \langle B(0) A(t) \rangle, \quad (339)$$

mit der Fourier-Transformierten

$$G_{AB}^{\geq}(\omega) \equiv \int dt e^{i\omega t} G_{AB}^{\geq}(t). \quad (340)$$

Mit Hilfe von $A(t) = e^{iH_0 t/\hbar} A e^{-iH_0 t/\hbar}$ und der Vollständigkeitsrelation für die Eigenzustände $|n\rangle$ von H_0 zum Eigenwert E_n erhält man daraus die *Spektraldarstellungen*

$$G_{AB}^>(\omega) = \frac{2\pi}{Z} \sum_{m,n} e^{-\beta(E_n - \mu N_n)} \langle n|A|m\rangle \langle m|B|n\rangle \delta\left(\frac{E_n - E_m}{\hbar} + \omega\right), \quad (341)$$

$$G_{AB}^<(\omega) = \frac{2\pi}{Z} \sum_{m,n} e^{-\beta(E_n - \mu N_n)} \langle n|B|m\rangle \langle m|A|n\rangle \delta\left(\frac{E_m - E_n}{\hbar} + \omega\right), \quad (342)$$

Diese haben die Eigenschaften

$$G_{AB}^>(-\omega) = G_{BA}^<(\omega), \quad (343)$$

$$G_{AB}^<(\omega) = G_{AB}^>(\omega) e^{-\beta(\hbar\omega - \mu\Delta N_B)}. \quad (344)$$

Die erste Relation folgt durch Invertierung des Vorzeichens des Arguments der Delta-Funktion und für die zweite Relation vertauscht man in der Darstellung von $G_{AB}^<(\omega)$ in Gl. (341) n mit m und verwendet die Delta-Funktion um E_m im Exponenten durch E_n auszudrücken, wobei angenommen wird daß der Operator B die Teilchenzahl um $\Delta N_B = N_m - N_n$ ändert. Daraus folgt auch

$$G_{AB}^>(-\omega) = G_{BA}^>(\omega) e^{-\beta(\hbar\omega - \mu\Delta N_A)},$$

3.4 Dynamische Suszeptibilität

Ein System werde durch einen ungestörten, zeitunabhängigen Hamiltonian H_0 beschrieben und befinde sich in einem Zustand, der durch eine Dichtematrix ρ_0 beschrieben wird, die nur von H_0 abhängt und damit auch mit H_0 kommutiert, $[\rho_0, H_0] = 0$. Beispiele sind die Dichtematrizen der kanonischen und großkanonischen Verteilungen Gl. (335) bzw. (336). Wir interessieren uns nun für den zeitabhängigen Erwartungswert $\langle A \rangle(t)$ eines nicht explizit zeitabhängigen Operators A in der Gegenwart einer im allgemeinen zeitabhängigen Störung $V(t)$ welche zur Zeit $t = t_0$ eingeschaltet werde, d.h. für einen Hamiltonian

$$H(t) = H_0 + V(t) = H_0 - Bf(t), \quad (345)$$

wobei B ein zeitunabhängiger Operator und $f(t)$ eine reelle Funktion mit $f(t) = 0$ für $t < t_0$ sei. Zunächst gilt allgemein für beliebigen Hamiltonian $H(t)$

$$\langle A \rangle(t) = \text{Tr} [\rho(t)A] = \text{Tr} [\rho_0 A_H(t)], \quad (346)$$

wobei die Zeitabhängigkeit entweder auf die Dichtematrix

$$\rho(t) = U(t, t_0) \rho_0 U^\dagger(t, t_0) \quad (347)$$

oder auf den Operator A in der Heisenberg Darstellung abgewälzt werden kann,

$$A_H(t) = U^\dagger(t, t_0) A(t_0) U(t, t_0), \quad (348)$$

mit dem zu H gehörigen unitären Entwicklungsoperator $U(t, t_0) = T \exp \left[-(i/\hbar) \int_{t_0}^t dt' H(t') \right]$.
 Man beachte daß U und U^\dagger in Gl. (347) und (348) vertauscht sind. In Abwesenheit der Störung ist $\langle A \rangle(t)$ zeitunabhängig,

$$\langle A \rangle(t) \equiv \langle A \rangle_0 = \text{Tr} [\rho_0 A] ,$$

da $[U(t, t_0), \rho_0] = 0$.

Der Zeitentwicklungsoperator in Wechselwirkungsdarstellung $U_I(t, t_0)$ ist definiert durch

$$U_I(t, t_0) = e^{iH_0(t-t_0)/\hbar} U(t, t_0) . \quad (349)$$

und steht damit in dem Zusammenhang

$$|\psi(t)\rangle_I = U_I(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle \quad (350)$$

mit dem Zustand $|\psi(t)\rangle_I$ in Wechselwirkungsdarstellung. Aus

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle_I = V_I(t) |\psi(t)\rangle_I , \quad (351)$$

mit der Störung in Wechselwirkungsdarstellung

$$V_I(t) \equiv e^{iH_0(t-t_0)/\hbar} V(t) e^{-iH_0(t-t_0)/\hbar} . \quad (352)$$

folgt damit die Differentialgleichung für die Evolution von $U_I(t, t_0)$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} U_I(t, t_0) = V_I(t) U_I(t, t_0) , \quad (353)$$

welche zu

$$\begin{aligned} U_I(t, t_0) &= T \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' V_I(t') \right] = \\ &= \mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' V_I(t') - \frac{1}{\hbar^2} \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' V_I(t') V_I(t'') + \dots , \end{aligned} \quad (354)$$

iteriert werden kann, mit dem Zeitordnungs-Operator T . Aus Gl. (346), (348), (349) und (354) folgt nun in erster Ordnung in der kleinen Störung B ,

$$\langle A \rangle(t) = \langle A \rangle_0 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' \langle [A_I(t), V_I(t')] \rangle_0 = \langle A \rangle_0 + \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' \langle [A_I(t), B_I(t')] \rangle_0 f(t') , \quad (355)$$

wobei der Index 0 bedeutet daß der Erwartungswert mit der ungestörten Dichtematrix ρ_0 berechnet wird. Dies schreibt man gewöhnlich als Integral

$$\langle A \rangle(t) - \langle A \rangle_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} dt' \chi_{AB}(t-t') f(t') \quad (356)$$

der *dynamischen kausalen Suszeptibilität* oder *linearen Response-Funktion*

$$\chi_{AB}(t-t') = \frac{i}{\hbar} \Theta(t-t') \langle [A_I(t), B_I(t')] \rangle_0 , \quad (357)$$

wobei die Theta-Funktion Kausalität sicherstellt. Damit ist auch die Fourier-Transformierte für $z \in \mathbb{C}$

$$\chi_{AB}(z) \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{izt} \chi_{AB}(t) \quad (358)$$

analytisch in der oberen Halbebene. Mit ihrer Hilfe kann man die Antwort auf eine langsam eingeschaltete periodische Störung, $\epsilon \rightarrow 0+$,

$$V(t) = - (Bf e^{-i\omega t} + B^\dagger f^* e^{i\omega t}) e^{\epsilon t} \quad (359)$$

schreiben als

$$\langle A \rangle(t) - \langle A \rangle_0 = \chi_{AB}(\omega) f e^{-i\omega t} + \chi_{AB}(-\omega) f^* e^{i\omega t}. \quad (360)$$

Der Cauchysche Integralsatz besagt

$$\chi_{AB}(z) = \frac{1}{2\pi i} \oint_C dz' \frac{\chi_{AB}(z')}{z' - z}, \quad (361)$$

wobei C eine beliebige geschlossene im Gegen-Uhrzeigersinn zu durchlaufende Kurve im Analytizitätsgebiet ist. Beispielsweise kann man C aus der Integration entlang der reellen Achse von $-R$ bis $+R$ und einem Halbkreis in der oberen Halbebene mit Zentrum im Ursprung und Radius R zusammensetzen. Wächst $\chi_{AB}(t)$ für große t höchstens wie eine Potenz von t an, so trägt der Halbkreis für $R \rightarrow \infty$ nichts bei und man erhält

$$\chi_{AB}(z) = \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{+\infty} dx' \frac{\chi_{AB}(x')}{x' - z}, \quad (362)$$

Für $z = x$ reell folgt daraus

$$\begin{aligned} \chi_{AB}(x) &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0+} \chi_{AB}(x + i\epsilon) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0+} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx'}{2\pi i} \frac{\chi_{AB}(x')}{x' - x - i\epsilon} = \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx'}{2\pi i} \left[\text{P} \frac{1}{x' - x} + i\pi \delta(x' - x) \right] \chi_{AB}(x'), \end{aligned} \quad (363)$$

wobei für eine reelle Funktion mit einer Singularität bei $x = x_0$ der *Hauptwert* für $a < x_0 < b$ als

$$\text{P} \int_a^b dx f(x) \equiv \lim_{\epsilon \rightarrow 0+} \int_a^{x_0 - \epsilon} dx f(x) + \int_{x_0 + \epsilon}^b dx f(x) \quad (364)$$

definiert ist, falls der Grenzwert existiert. Aus Gl. (363) folgt

$$\chi_{AB}(x) = \frac{1}{\pi i} \text{P} \int_{-\infty}^{+\infty} dx' \frac{\chi_{AB}(x')}{x' - x}. \quad (365)$$

Daraus folgen die *Dispersionsrelationen*, oder *Kramers-Kronig-Relationen*

$$\begin{aligned} \text{Re} \chi_{AB}(\omega) &= \frac{1}{\pi} \text{P} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' \frac{\text{Im} \chi_{AB}(\omega')}{\omega' - \omega}, \\ \text{Im} \chi_{AB}(\omega) &= -\frac{1}{\pi} \text{P} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' \frac{\text{Re} \chi_{AB}(\omega')}{\omega' - \omega}. \end{aligned} \quad (366)$$

Die *dissipative Antwort* ist definiert als

$$\chi''_{AB}(t) \equiv \frac{1}{2\hbar} \langle [A_I(t), B(0)] \rangle_0 . \quad (367)$$

Mit Hilfe des Residuensatzes erhält man leicht die Fourier-Darstellung der Stufenfunktion

$$\Theta(t) = - \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{2\pi i} e^{-i\omega t} \frac{1}{\omega + i\epsilon} . \quad (368)$$

Damit folgt aus Gl. (357) wegen $\chi_{AB}(t) = 2i\Theta(t)\chi''_{AB}(t)$ für Gl. (358) für $z = \omega$ reell

$$\chi_{AB}(\omega) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' \frac{\chi''_{AB}(\omega')}{\omega' - \omega - i\epsilon} = \frac{1}{\pi} \text{P} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' \frac{\chi''_{AB}(\omega')}{\omega' - \omega} + i\chi''_{AB}(\omega) . \quad (369)$$

Dies schreibt man kurz als

$$\chi_{AB}(\omega) = \chi'_{AB}(\omega) + i\chi''_{AB}(\omega) \quad (370)$$

mit

$$\chi'_{AB}(\omega) = \frac{1}{\pi} \text{P} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' \frac{\chi''_{AB}(\omega')}{\omega' - \omega} . \quad (371)$$

Man zeigt leicht daß wenn $A^\dagger = B$, $\chi'_{AB}(\omega)$ und $\chi''_{AB}(\omega)$ reell sind, womit Gl. (371) einer Zerlegung in Real- und Imaginärteil entspricht und mit Gl. (366) identisch ist.

3.5 Das Fluktuations-Dissipations-Theorem

Aus den Definitionen Gl. (367) und Gl. (338) folgt nun sofort das *Fluktuations-Dissipations-Theorem*

$$\chi''_{AB}(\omega) = \frac{1}{2\hbar} [G_{AB}^>(\omega) - G_{AB}^<(\omega)] = \frac{1}{2\hbar} G_{AB}^>(\omega) [1 - e^{-\beta(\hbar\omega - \mu\Delta N_B)}] , \quad (372)$$

wobei die letzte Identität aus Gl. (343) folgt. Die Funktion $G_{AB}^>$ beschreibt per Definition die zeitliche Korrelation von Fluktuationen von A und B . Andererseits induziert eine Störung der Form

$$H' = \Theta(t) (A^\dagger F e^{-i\omega t} + A F^* e^{i\omega t}) ,$$

mit F einer komplexen Zahl, gemäß Fermi's goldener Regel übergänge von einem Zustand n in einen Zustand m mit der Rate

$$\Gamma_{n \rightarrow m} = \frac{2\pi}{\hbar} [\delta(E_m - E_n - \hbar\omega) |\langle m | A^\dagger F | n \rangle|^2 + \delta(E_m - E_n + \hbar\omega) |\langle m | A F^* | n \rangle|^2] .$$

Mit Hilfe von Gl. (341) wird damit die absorbierte Leistung

$$P = \sum_{n,m} \frac{e^{-\beta(E_n - \mu N_n)}}{Z} (E_m - E_n) \Gamma_{n \rightarrow m} = \frac{\omega}{\hbar} |F|^2 [G_{AA^\dagger}^>(\omega) - G_{AA^\dagger}^<(\omega)] = 2\omega \chi''_{AA^\dagger}(\omega) |F|^2 , \quad (373)$$

wobei wir im letzten Schritt Gl. (372) verwendet haben.

Im klassischen Grenzfall $\beta\hbar\omega \ll 1$, welcher dem Hochtemperatur-Limes entspricht, folgt aus Gl. (372) für $\Delta N_B = 0$,

$$\chi''_{AB}(\omega) = \frac{\beta\omega}{2} G_{AB}^>(\omega). \quad (374)$$

Im klassischen Grenzfall ist ferner auch $G_{AB}^>(\omega) = 0$ für $\beta\hbar|\omega| \gtrsim 1$, so daß aus der Integraldarstellung Gl. (369) folgt

$$\chi_{AB}(0) \simeq \beta \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega'}{2\pi} G_{AB}^>(\omega') = \beta G_{AB}^>(t=0). \quad (375)$$

Die statische Suzeptibilität ist damit ungefähr gleich der gleichzeitigen Korrelationsfunktion von A und B dividiert durch $k_B T$.

3.6 Ausblick: Entropie und Zeitpfeil in der Kosmologie

Für einen thermischen Zustand in einem Volumen V bei einer Temperatur T ist die Entropie auf kosmischen Skalen von der Strahlung dominiert. Aufgrund der zwei Freiheitsgrade von Photonen (zwei Polarisationszustände) ist nach Gl. (280) die Entropie

$$S_{\text{rad}}(T, V) = \frac{16\sigma_B}{3c_0} T^3 V,$$

und die innere Energie

$$U_{\text{rad}}(T, V) = \frac{4\sigma_B}{c_0} T^4 V,$$

wobei $\sigma_B = \pi^2 k_B^4 / (60 c_0^2 \hbar^3)$ die *Stefan-Boltzmann Konstante* ist. Im folgenden verwenden wir natürliche Einheiten, $c_0 = k_B = \hbar = 1$, so daß $\sigma_B = \pi^2/60$ und wir die Vorfaktoren von der Größenordnung Eins vernachlässigen können. Damit das System stabil gegen Gravitationskollaps ist, muss die lineare Ausdehnung $R \simeq V^{1/3}$ des Systems größer als der Schwarzschildradius sein, $R \gg R_S = 2G_N U$. Daraus folgt $T \simeq U_{\text{rad}}^{1/4} R^{-3/4} \ll c_0 / (2G_N R^2)^{1/4}$ und damit

$$S_{\text{rad}} \lesssim (m_{\text{Pl}} R)^{3/2} \simeq \left(\frac{A}{l_{\text{Pl}}^2} \right)^{3/4}, \quad (376)$$

wobei wir die Newtonsche Konstante durch die Planck-Masse ausgedrückt haben, $G_N = 1/m_{\text{Pl}}^2$, und die Plancklänge $l_{\text{Pl}} \equiv 1/m_{\text{Pl}}$ eingeführt haben und $A \simeq R^2$ die Begrenzungsfläche ist.

Andererseits ist die *Bekenstein Hawking* Entropie von schwarzen Löchern proportional zu ihrer Fläche, für ein nicht-rotierendes, ungeladenes schwarzes Loch

$$S_{\text{BH}} = \frac{A}{4l_{\text{Pl}}^2} = \frac{4\pi^2 R_S^2}{4l_{\text{Pl}}^2} = \pi (m_{\text{Pl}} R_S)^2 = \pi \left(\frac{M}{m_{\text{Pl}}} \right)^2, \quad (377)$$

was in etwa einem Freiheitsgrad pro Planckfläche entspricht. Für makroskopische Systeme, $A \gg l_{\text{Pl}}^2$, gilt daher stets $S_{\text{BH}} \gg S_{\text{rad}}$ gilt. Gl. (377) erfüllt beim Verschmelzen zweier schwarzer Löcher der Masse M_1 und M_2 zu einem schwarzen Loch der Masse $M_1 + M_2$ auch den zweiten Hauptsatz, denn

$$\Delta S_{\text{BH}} = \frac{(M_1 + M_2)^2 - M_1^2 - M_2^2}{m_{\text{Pl}}^2} = \frac{2M_1 M_2}{m_{\text{Pl}}^2} > 0.$$

Entropie wird daher maximiert für ein maximal großes schwarzes Loch !
 Der Mikrowellenhintergrund hat eine Entropie pro Baryon von

$$\frac{S_{\text{CMB}}}{N_b} \simeq \frac{n_\gamma}{n_b} \sim 10^9.$$

Unsere Milchstra hat $N_b \sim 10^{68}$ Baryonen und im Zentrum ein schwarzes Loch der Masse $M \simeq 3.6 \times 10^6 M_\odot \simeq 3 \times 10^{63} \text{ GeV}$. Seine Entropie zum heutigen Zeitpunkt ist daher $S_{\text{heute}} \sim (3 \times 10^{63} \text{ GeV} / 10^{19} \text{ GeV})^2 \sim 10^{89}$, und damit gilt für die heutige Entropie pro Baryon in unserer Galaxie,

$$\frac{S_{\text{heute}}}{N_b} \sim 10^{21} \gg \frac{S_{\text{CMB}}}{N_b}.$$

Das sichtbare Universum besteht aus $N_b \sim 10^{80}$ Baryonen. Seine maximale Entropie ist daher $S_{\text{max}} \sim (10^{80} \text{ GeV} / 10^{19} \text{ GeV})^2 \sim 10^{122}$, und damit

$$\frac{S_{\text{max}}}{N_b} \sim 10^{42} \gg \frac{S_{\text{heute}}}{N_b} \gg \frac{S_{\text{CMB}}}{N_b}.$$

Beim Urknall war das Universum also in einem thermischen, Entropie-maximierenden Zustand bezüglich der nicht-gravitativen Wechselwirkungen, aber in einem flachen, Entropie-minimierenden Zustand bezüglich der Gravitation. Da die Gravitation die Entropie dominiert, war nur so eine nicht-triviale Evolution möglich, die den zweiten Hauptsatz erfüllt! Der zweite Hauptsatz hat daher schlussendlich kosmologischen Ursprung ! Wie kann man das erklären ? Durch das *anthropische Prinzip* ?

Literatur

- [1] Herbert B. Callen, *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*, New York, NY [u.a.] : Wiley, 1985. Eine detaillierte Darstellung sowohl der Thermodynamik als auch der statistischen Physik.
- [2] Walter Greiner, Ludwig Neise, Horst Stöcker, *Thermodynamik und statistische Mechanik*, Thun und Frankfurt am Main: Harri Deutsch, 1993. Enthält viele Beispiele und Aufgaben mit Lösungen.
- [3] Frederic Reif, *Statistical Physics*, Berkeley Physics Course Band 5, deutsche Ausgabe Braunschweig: Vieweg & Sohn 1981. Fokussiert auf statistische Physik mit vielen anschaulichen Beispielen.
- [4] Wolfgang Nolting, *Grundkurs Theoretische Physik 4: Spezielle Relativitätstheorie, Thermodynamik*, Springer-Lehrbuch 7., aktualisierte Auflage, Springer 2009.
- [5] Torsten Fliessbach, *Lehrbuch zur Theoretischen Physik IV: Statistische Physik*, Spektrum Lehrbuch, 4. Auflage, Spektrum-Akademischer Verlag 2006.
- [6] Wolfgang Nolting, *Grundkurs Theoretische Physik 6: Statistische Physik*, Springer-Lehrbuch 6. Auflage, Springer 2007.
- [7] Franz Schwabl, *Statistische Mechanik*, Springer-Lehrbuch 3., aktualisierte Auflage, Springer 2006.