

*Susanne Reffert*

# *Statistische Thermodynamik I*

*Institut für theoretische Physik - Universität Bern*



# Inhaltsverzeichnis

	<i>Einleitung</i>	5
1	<i>Einführung in die klassische Thermodynamik</i>	7
	1.1 <i>Grundlegende Konzepte der Thermodynamik</i>	7
	1.2 <i>Die Hauptsätze der Thermodynamik</i>	12
	1.2.1 <i>Der nullte Hauptsatz der Thermodynamik und der Temperaturbegriff</i>	12
	1.2.2 <i>Der erste Hauptsatz der Thermodynamik</i>	13
	1.2.3 <i>Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik und die Entropie</i>	16
	1.2.4 <i>Die thermodynamischen Potenziale</i>	27
	1.2.5 <i>Der dritte Hauptsatz der Thermodynamik</i>	34
2	<i>Einführung in die statistische Mechanik</i>	37
	2.1 <i>Grundlegende Konzepte der Statistik</i>	37
	2.2 <i>Theorie der statistischen Gesamtheiten</i>	42
	2.2.1 <i>Grundlegende Konzepte der statistischen Mechanik</i>	42
	2.2.2 <i>Abgeschlossene Systeme: Das mikrokanonische Ensemble</i>	43
	2.2.3 <i>Systeme mit fester Temperatur: Das kanonische Ensemble</i>	51
	2.2.4 <i>Systeme mit fester Temperatur und festem chemischen Potenzial</i>	54
	2.2.5 <i>Verallgemeinerte Gesamtheiten und Zusammenfassung</i>	56
3	<i>Anwendungen</i>	61
	3.1 <i>Die Zustandssumme des idealen Gases</i>	61
	3.1.1 <i>Die mikrokanonische Zustandssumme des idealen Gases</i>	62

## 4 | INHALTSVERZEICHNIS

3.1.2	<i>Die kanonische Zustandssumme des idealen Gases</i>	65
3.1.3	<i>Die grosskanonische Zustandssumme des idealen Gases</i>	68
3.2	<i>Korrekturen zum idealen Gasgesetz: verdünntes klassisches Gas</i>	68
3.3	<i>Das zweiatomige ideale Gas</i>	74
3.3.1	<i>Auswertung der Zustandssumme</i>	78
3.4	<i>Ideales Spinsystem</i>	84
 <i>Epilog</i>		 89



## Einleitung

Heutzutage ist uns die atomare Struktur der Materie intuitiv klar, und wir wissen, dass Wärme nichts anderes als die ungeordnete Bewegung der Atome ist, und somit eine Form von kinetischer Energie. Als die Thermodynamik im 19. Jahrhundert entwickelt wurde, glaubte man jedoch noch, dass Wärme eine Art selbstabstossende Flüssigkeit sei, welche von einem Körper höherer Temperatur zum einem Körper mit niedrigerer Temperatur fließt.

Die Aussagen der Thermodynamik sind phänomenologischer Natur. Es ist jedoch heute möglich, diese Aussagen mithilfe der Quantenmechanik und statistischer Aussagen zu begründen.

Betrachten wir z.B. einen mit Gas gefüllten Behälter. Was sind die makroskopischen Messgrößen, die wir bestimmen können? Welche Eigenschaften dieses Gases sind für uns überhaupt interessant? Was wissen wir über die mikroskopische Struktur dieses Systems? Und was können wir daraus über die makroskopischen Eigenschaften dieses Systems lernen?

Der Kurs *Statistische Thermodynamik I*, welcher an der Universität Bern im 4. Semester des Bachelorstudiums Major Physik angeboten wird, behandelt die statistischen Grundlagen der Thermodynamik. Die Übungsserien sind integraler Bestandteil des Kurses und beinhalten unter anderem Herleitungen, welche im Skript nicht durchgeführt werden.

Wir beginnen mit einer Einführung in die klassische Thermodynamik und ihre wichtigsten Konzepte. Die *Thermodynamik* oder Wärmelehre befasst sich mit *makroskopischen* Systemen. Sie ist eine phänomenologische Theorie, welche direkt durch experimentelle Resultate motiviert ist und via Experimenten überprüfbar ist. Obschon sie in keiner Weise von der atomaren Struktur der Materie Gebrauch macht, sind ihre Aussagen allgemein gültig.

Die Hauptsätze der Thermodynamik sind Erfahrungssätze, von welchen ausgehend die klassische Thermodynamik konsistent entwickelt werden kann, in diesem Sinne gleichen sie mathematischen Axiomen. Die Thermodynamik wurde grossteils im 19. Jahrhundert entwickelt. Man sollte sie daher vor dem Hintergrund der Dampf-

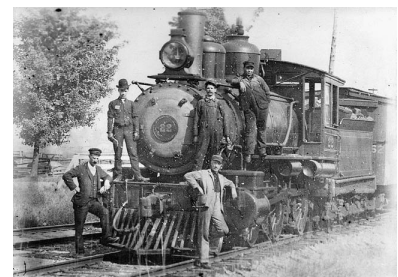


Abbildung 1: Dampflokomotive

maschine und ähnlichen Apparaten verstehen, was den Fokus auf Gase und Flüssigkeiten und Messgrößen wie Temperatur, Druck und Volumen erklärt. Ihre Konzepte sind jedoch nach wie vor von praktischer und theoretischer Bedeutung. Vom Standpunkt der Renormierungsgruppe aus gesehen hat die Thermodynamik eine moderne Interpretation als eine effektive Theorie welche bei niedrigen Energieskalen die Phänomenologie makroskopischer Systeme korrekt beschreibt.

Die *statistische Mechanik* auf der anderen Seite geht vom atomaren Bild der Materie aus und verwendet die Erkenntnisse der Quantenmechanik in Verbindung mit statistischen Methoden. Mittels der statistischen Mechanik lassen sich die Hauptsätze der Thermodynamik begründen, und die thermodynamischen Gesetze eines makroskopischen Systems aus seinen mikroskopischen Eigenschaften herleiten. Bereits ein Mol eines Gases enthält ca.  $10^{23}$  Teilchen. Ihre Positionen und Geschwindigkeiten zu verfolgen ist einerseits praktisch völlig ausgeschlossen und andererseits theoretisch uninteressant. In der statistischen Mechanik wird von der Tatsache Gebrauch gemacht, dass bei makroskopischen Systemen die statistischen Mittelwerte mit den experimentellen Messwerten übereinstimmen.

Die Modelle, die man diesen Argumenten zugrunde legt, sind zwangsläufig immer starke Vereinfachungen des tatsächlichen Sachverhalts. So betrachtet man zum Beispiel oft ein einatomiges Gas ohne Wechselwirkungen (ideales Gas), welches sich natürlich von einem realen (mehratomigen und wechselwirkenden) Gas mehr oder weniger stark unterscheidet. Trotzdem sind diese Modellbetrachtungen unter gewissen Bedingungen realistisch und für unser generelles Verständnis wertvoll. Nach einer kurzen Einführung in die Statistik werden wir im zweiten Teil der Vorlesung verschiedene statistische Ensembles (oder Gesamtheiten) diskutieren und jeweils die Verbindung zur klassischen Thermodynamik herstellen. Wir werden sehen, dass im thermodynamischen Limes alle diskutierten Ensembles zu den gleichen thermodynamischen Resultaten führen.

Im dritten Teil der Vorlesung werden wir Anwendungen der statistischen Thermodynamik studieren, insbesondere das ideale Gas und verschiedene Verallgemeinerungen, nämlich das verdünnte klassische Gas und das zweiatomige ideale Gas. Schliesslich werden wir auch ein ideales Spinsystem behandeln, welches ein Modell für das Verhalten eines Paramagneten darstellt.

Ich möchte mich bei meinen Tutoren Monika Hager, Laetitia Laub und Robin Rickenbach für Korrekturen zu diesem Skript bedanken, sowie bei allen Studierenden, welche mich auf Tippfehler aufmerksam gemacht haben.

# 1 Einführung in die klassische Thermodynamik

Die Thermodynamik ist eine phänomenologische Theorie der Materie, ihre Konzepte sind experimentell motiviert. Als **klassische Thermodynamik** bezeichnen wir die Gesamtheit der Aussagen, die aus dem ersten und zweiten Hauptsatz der Thermodynamik folgen.

## 1.1 Grundlegende Konzepte der Thermodynamik

Im folgenden führen wir eine Reihe von Begriffen ein, die sich im Studium der Thermodynamik als nützlich erwiesen haben.

- Ein **thermodynamisches System** ist ein beliebiges makroskopisches System.

*Beispiele:* ein Gas, eine Flüssigkeit oder ein Festkörper stellen jeweils ein homogenes System dar, während ein Gasgemisch oder ein Phasengleichgewicht (z.B. gasförmige+flüssige Phase) aus mehreren homogenen Systemen bestehende Systeme sind.

- **Thermodynamische Zustandsgrößen** sind messbare makroskopische Größen des Systems, welche experimentell bestimmt werden können.

*Beispiele:* Druck  $P$ , Volumen  $V$ , Temperatur  $T$ , Magnetfeld  $B$ .

- Ein **thermodynamischer Zustand** (auch Makrozustand) wird durch einen Satz von Werten aller thermodynamischen Zustandsgrößen festgelegt, die für die Beschreibung des Systems notwendig sind.

*Beispiel:* Der Zustand eines homogenen Gases in einem Behälter mit Volumen  $V$  wird des weiteren durch seine Temperatur  $T$  und die Stoffmenge (Teilchenzahl)  $N$  angegeben.

- Wenn sich der thermodynamische Zustand des Systems bei gleichbleibenden äusseren Bedingungen nicht mit der Zeit ändert, ist das System im **thermodynamischen Gleichgewicht**. Wenn nicht

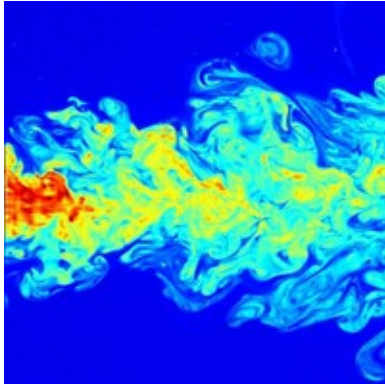


Abbildung 1.1: Zustand, welcher *nicht* im thermodynamischen Gleichgewicht ist

ausdrücklich anders angegeben, verstehen wir in der Thermodynamik einen Zustand immer als Gleichgewichtszustand.

*Beispiel:* Heizen wir einen Gasbehälter von unten durch eine Flamme, so ist das System nicht im Gleichgewicht (Temperaturgradient und Strömungen im Innern des Behälters). Lassen wir nach dem Entfernen der Flamme genug Zeit verstreichen, erreicht das System einen Gleichgewichtszustand (thermisches Gleichgewicht wird erreicht).

- Die einen Gleichgewichtszustand festlegenden makroskopischen Größen nennen wir **Zustandsvariable** und bezeichnen sie mit  $y$ .

*Beispiele:* Mögliche Zustandsvariable für ein homogenes System sind  $y = (T, V, N)$ , oder  $y = (T, P, N)$ .

- Die **Zustandsgleichung** ist ein funktionaler Zusammenhang zwischen den Zustandsgrößen eines Systems *im Gleichgewicht*. In anderen Worten, die Zustandsgrößen sind alle physikalische Größen, welche in einem Gleichgewichtszustand eine eindeutige Funktion der Zustandsvariablen sind. Welche der Größen man als Variable wählt, ist eine Frage der Zweckmässigkeit (z.B. experimentell leicht zu kontrollierende Größen).

Sind z.B.  $P, V, T$  die thermodynamischen Zustandsgrößen, so hat die Zustandsgleichung die Form

$$f(P, V, T) = 0, \quad (1.1)$$

und die Anzahl der unabhängigen Variablen des Systems reduziert sich von drei auf zwei.  $f$  wird als Teil der Spezifikation des Systems angegeben.

Die Beziehung

$$P = P(T, V, N) \quad (1.2)$$

wird als **thermische Zustandsgleichung** bezeichnet, während die Beziehung

$$E = E(T, V, N) \quad (1.3)$$

als **kalorische Zustandsgleichung** bezeichnet wird.

Man kann den Zustand eines solchen Systems durch einen Punkt im  $P, V, T$ -Raum darstellen. Die Zustandsgleichung definiert eine Fläche in diesem Raum, und jeder Punkt auf dieser Fläche stellt einen Gleichgewichtszustand dar, siehe Abbildung 1.2.

- Eine **thermodynamische Zustandsänderung** ist ein Übergang von einem thermodynamischen Zustand in einen anderen. Ist der Anfangszustand ein Gleichgewichtszustand, so kann eine

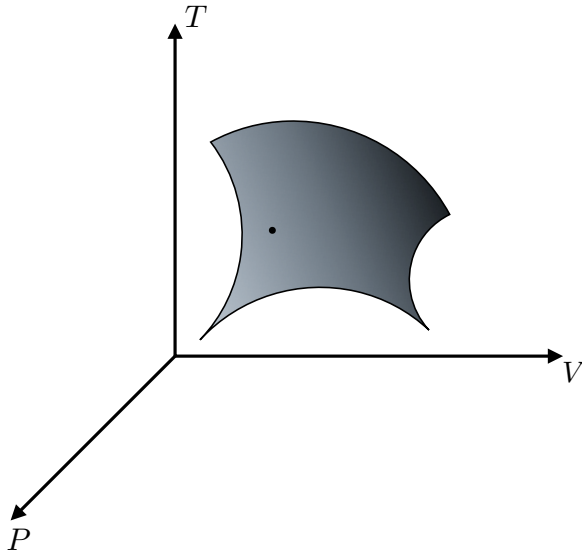


Abbildung 1.2:  $PVT$ -Diagramm mit Zustandsfläche auf der ein Gleichgewichtszustand eingezeichnet ist.

Zustandsänderung nur durch eine Änderung der äusseren Bedingungen des Systems herbeigeführt werden.

*Beispiel:* Zuführen von Wärme oder Änderung des Volumens des Behälters unseres Gases rufen eine Zustandsänderung des Systems hervor.

- Eine Folge von Zustandsänderungen, bei der am Ende wieder der Anfangszustand erreicht wird, nennt man einen **Kreisprozess**.
- Eine **quasistatische** Zustandsänderung findet so langsam statt, dass das System in jedem Moment näherungsweise im Gleichgewicht ist.

*Beispiel:* Die langsame Expansion eines Gases, welches sich in sich infinitesimal ändernde Volumenelemente ausdehnt (z.B. durch extrem langsames Herausziehen eines Kolbens aus einem Behälter).

- Eine Zustandsänderung ist **reversibel** wenn eine zeitliche Umkehr der Änderung der äusseren Bedingungen einer zeitlichen Umkehr der Folge der durchlaufenen Zustände entspricht.

Reversible Zustandsänderungen sind immer quasistatisch, während es quasistatische Prozesse gibt, welche nicht reversibel sind (siehe obiges Beispiel der infinitesimalen Expansion). Schnell ablaufende Zustandsänderungen sind immer irreversibel (z.B. schnelles Herausziehen des Kolbens im obigen Gas, welches turbulente Strömungen im Behälter nach sich zieht), sie können nur in eine Richtung ablaufen.

- Das **P, V-Diagramm** eines Systems ist die Projektion der Zustandsfläche auf die  $P, V$ -Ebene. Jeder Punkt im  $P, V$ -Diagramm stellt einen Gleichgewichtszustand dar und eine reversible Zustandsänderung ist eine stetige Kurve im  $P, V$ -Diagramm. Nicht-reversible Zustandsänderungen können auf diese Weise nicht dargestellt werden.
- Der Begriff der **Arbeit**  $W$  ist gleich wie in der Mechanik:

$$\delta W = \zeta dX, \quad (1.4)$$

wobei  $\zeta$  die verallgemeinerte Kraft darstellt und  $X$  den verallgemeinerten Weg.  $\delta W$  bedeutet die *am* System geleistete Arbeit (die zugeführte Arbeit).<sup>1</sup>

*Beispiel:* Die Arbeit  $\delta W$ , welche von einem  $P, V, T$ -System bei infinitesimaler Volumenänderung  $dV$  geleistet wird, ist

$$\delta W = -P dV. \quad (1.5)$$

- **Wärme**  $Q$  wird von einem homogenen System dann aufgenommen, wenn sich seine Temperatur erhöht, ohne dass es Arbeit leistet.

Die (veraltete) Wärmeeinheit **Kalorie** ist definiert als die Wärmemenge welche die Temperatur von 1g Wasser von 14.5°C auf 15.5°C erhöht. Mechanische oder elektrische Energie kann bei jeder Temperatur vollständig in Wärme überführt werden:

$$1 \text{ Kalorie} = 4.184 \text{ Joule. (Joule'sches Wärmeäquivalent)} \quad (1.6)$$

- Die **Wärmekapazität**  $C$  ist durch

$$\delta Q = C \delta T \quad (1.7)$$

definiert, wobei  $\delta Q$  eine kleine Menge aufgenommener Wärme ist und  $\delta T$  die kleine Temperaturänderung ist, welche die Wärmeaufnahme begleitet.

Die Wärmekapazität hängt von den speziellen Eigenschaften des Systems ab und ist Teil der Systemspezifikation. Da  $\delta Q$  von der Art der Erwärmung des Systems abhängt, betrachtet man die Wärmekapazitäten  $C_V$  und  $C_P$ , welche der Erwärmung bei *konstantem Volumen*, bzw. *konstantem Druck* entsprechen.

- Die **spezifische Wärme**  $c$  einer Substanz ist die Wärmekapazität pro Masseneinheit.

*Beispiel:*  $c_V = \frac{C_V}{N}$ .

<sup>1</sup> Wir betrachten also die dem System zugeführte Arbeit als positiv, die vom System geleistete Arbeit hingegen als negativ. In der Literatur existiert auch die umgekehrte Vorzeichenkonvention (d.h.  $\delta W$  ist die vom System geleistete Arbeit).

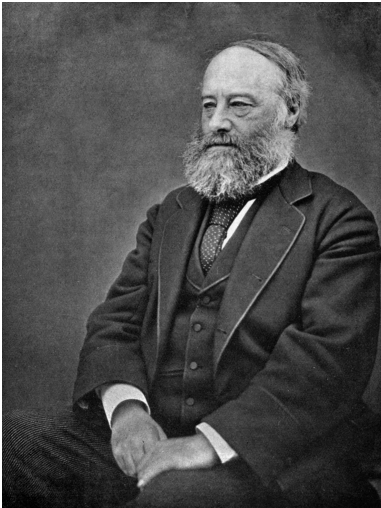


Abbildung 1.3: James Prescott Joule (1818 – 1889), englischer Physiker und Mathematiker

- Ein **Wärmespeicher** oder **Wärmereservoir** ist ein System, welches so gross ist (also so hohe Wärmekapazität hat), dass seine Temperatur bei Entnahme oder Zufuhr einer endlichen Wärmemenge konstant bleibt.

Will man ein System auf konstanter Temperatur halten, so bringt man es in thermischen Kontakt mit einem Wärmespeicher der gewünschten Temperatur.

*Beispiel:* See als Wärmereservoir für die Kühlung einer Bierflasche.

- Ein System ist **thermisch isoliert**, wenn keinerlei Wärmeübertragung zwischen ihm und der Umgebung stattfinden kann.

*Beispiel:* Isolierung eines Gasbehälters in einem Styroporcontainer.

- Eine Zustandsänderung eines thermisch isolierten Systems ( $\delta Q = 0$ ) wird **adiabatisch** genannt.
- Eine Zustandsänderung eines mit konstanter Temperatur wird **isotherm** genannt.
- Eine **extensive** Zustandsgrösse ist proportional zur Stoffmenge, während eine **intensive** Grösse unabhängig von der Stoffmenge ist.

Teilt man ein homogenes System in zwei Teile  $A$  und  $B$ , so gilt für die Zustandsgrösse  $f$ :

$$f \text{ ist extensiv, falls } f = f_A + f_B, \quad (1.8)$$

$$f \text{ ist intensiv, falls } f = f_A = f_B. \quad (1.9)$$

Der Quotient zweier extensiver Variablen ist eine intensive Variable.

*Beispiele:* Extensive Grössen: Energie, Masse/Teilchenzahl, Wärmekapazität, Volumen, etc.

Intensive Grössen: Energiedichte, Teilchendichte, spezifische Wärme, Temperatur, Druck, etc.

- Alle hinreichend verdünnten Gase verhalten sich im Experiment gleich. Das **ideale Gas** ist eine Idealisierung dieses Grenzverhaltens. Seine Zustandsgrössen sind  $P, V, T$  und  $N$  und seine Zustandsgleichung ist durch das **Boyle–Mariotte–Gesetz** gegeben:

$$\frac{PV}{N} = \text{const.}, \quad (1.10)$$

wobei der Wert der Konstanten von der gewählten Temperaturskala abhängt.



Abbildung 1.4: Robert Boyle (1627 – 1692), irischer Naturforscher

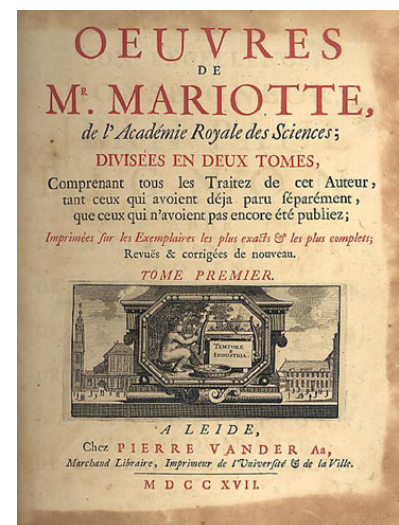


Abbildung 1.5: Edme Mariotte (1620 – 1684), französischer Physiker



## 1.2 Die Hauptsätze der Thermodynamik

Die Hauptsätze der Thermodynamik sind phänomenologische Aussagen, welche die makroskopische Erfahrung sinnvoll widerspiegeln. Von ihnen ausgehend kann die klassische Thermodynamik konsistent entwickelt werden.

### 1.2.1 Der nullte Hauptsatz der Thermodynamik und der Temperaturbegriff



Abbildung 1.6: William Thomson, 1. Baron Kelvin, (1824 – 1907), Schottisch-irischer mathematischer Physiker und Ingenieur

Das **thermische Gleichgewicht** ist ein Spezialfall des thermodynamischen Gleichgewichts. Im thermischen Gleichgewicht ist ein thermischer Kontakt zwischen verschiedenen Systemteilen ohne Zustandsänderung möglich. Das thermische Gleichgewicht wird durch eine eigene Zustandsvariable beschrieben, nämlich die **Temperatur**. Sie ist nur für Systeme im thermischen Gleichgewicht definiert. Systemen und Systemteilen, welche untereinander im thermischen Gleichgewicht sind, wird definitionsgemäss die gleiche Temperatur zugeschrieben. Damit der Temperaturbegriff und das Wärmegleichgewicht überhaupt eine sinnvolle Bedeutung haben, müssen sie die folgende Bedingung erfüllen:

**Nullter Hauptsatz:** *Das thermische Gleichgewicht ist transitiv, d.h. wenn zwei Systeme mit einem dritten System im thermischen Gleichgewicht stehen, dann sind sie auch untereinander im thermischen Gleichgewicht.*

Der nullte Hauptsatz ist nicht ableitbar, ist aber durch die Erfahrung bestätigt.



Abbildung 1.7: Anders Celsius (1701 – 1744), Schwedischer Astronom, Physiker und Mathematiker

### Temperaturskala des idealen Gases

Die Zustandsgleichung des idealen Gases definiert die **Temperaturskala  $T$  des idealen Gases**. Man misst  $\frac{PV}{N}$  am Siedepunkt und am Gefrierpunkt des Wassers bei Druck  $P = 1 \text{ atm}$ , und verbindet die beiden Punkte mit einer Geraden, siehe Abbildung 1.8. Der Ursprung  $T = 0$  ist willkürlich gewählt (wir werden später sehen, dass er tatsächlich absolute Bedeutung hat). Die Intervalle der Temperaturskala werden so gewählt, dass der Abstand zwischen Gefrier- und Siedepunkt in 100 gleiche Teile zerfällt.



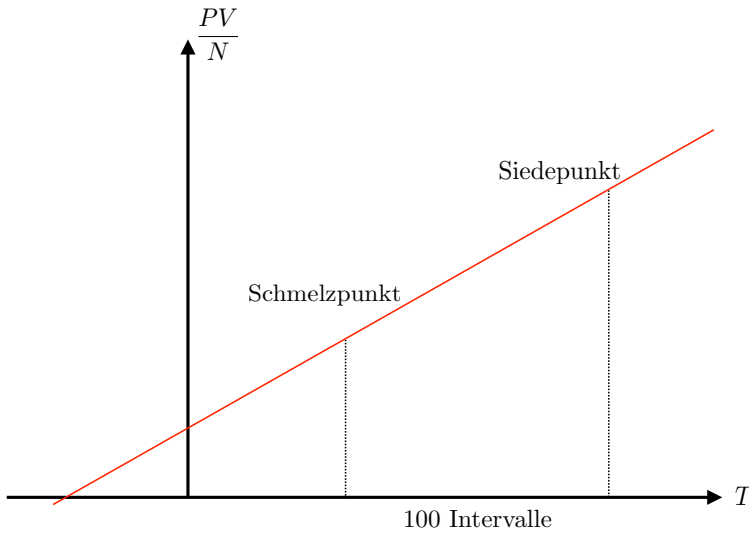


Abbildung 1.8: Temperaturskala des idealen Gases

Die resultierende Skala ist die **Kelvin-Skala**. Die **Celsius-Skala** ist so gewählt, dass  $T = 0$  dem Gefrierpunkt des Wassers entspricht. Dies führt zur Proportionalitätskonstante

$$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \quad \text{Boltzmann-Konstante} \quad (1.11)$$

in

$$PV = N k_B T = nRT. \quad (1.12)$$

Hier ist  $n$  die Anzahl Mole<sup>2</sup>,

$$R = N_A \cdot k_B = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \quad (1.13)$$

die **universale Gaskonstante**, und

$$N_A = N/n = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad (1.14)$$

die **Avogadro-Konstante**.

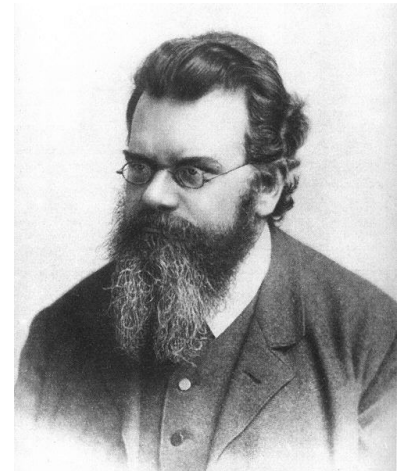


Abbildung 1.9: Ludwig Eduard Boltzmann (1844 – 1906), österreichischer Physiker und Philosoph

Abbildung 1.10: Amedeo Avogadro (1776 – 1856), italienischer Wissenschaftler  
<sup>2</sup> **1 Mol** ist jene Stoffmenge, welche aus ebensovielen Molekülen besteht wie Atome in 12 Gramm des Kohlenstoffisotops <sup>12</sup>C vorhanden sind.

### 1.2.2 Der erste Hauptsatz der Thermodynamik

Im 19. Jahrhundert wurde verstanden, dass man mechanische Energie vollkommen in Wärme umwandeln kann. Der Energieerhaltungssatz muss also erweitert werden, um die Energieform Wärme einzuschließen. Das Joule'sche Wärmeäquivalent (Gl. (1.6)) erlaubt es uns, Arbeit und Wärme in der gleichen Einheit zu messen.

Sei  $\Delta Q$  die bei einer *beliebigen* Zustandsänderung vom System aufgenommene Wärmemenge und  $\Delta W$  die dabei aufgenommene Arbeit.

**Erster Hauptsatz:** Die Energie eines abgeschlossenen Systems ist konstant. Somit ist  $\Delta E$ , definiert durch

$$\Delta E = \Delta W + \Delta Q \quad (1.15)$$

für alle Zustandsänderungen zwischen einem gegebenen Anfangszustand und einem gegebenen Endzustand gleich.

Dies definiert die Zustandsgrösse  $E$ , die **innere Energie** des Systems. Bei infinitesimalen Zustandsänderungen bedeutet dies, dass

$$dE = \delta W + \delta Q \quad (1.16)$$

ein *totales Differential* ist, d.h. dass das Integral  $\int dE$  *unabhängig von Integrationsweg* ist und nur von den Endpunkten der Integration abhängt. Dies ist der Fall für *alle* Zustandsgrössen. Für  $W$  und  $Q$  ist dies nicht der Fall, sie sind wegababhängig und keine Zustandsgrössen, und deshalb verwenden wir für ihre infinitesimalen Grössen hier  $\delta$  und nicht  $d$ .

$E$  ist somit eine eindeutige Funktion der Zustandsvariablen und bis auf eine additive Konstante bestimmt. Für einen Kreisprozess gilt  $\oint dE = 0$ . Ein **perpetuum mobile erster Art** (Maschine, die nur Arbeit leistet) ist also unmöglich.

Wir betrachten ein System mit den Zustandsgrössen  $P$ ,  $V$  und  $T$  ( $N = \text{const.}$ ). Wegen der Zustandsgleichung  $f(P, V, T) = 0$  sind nur zwei Grössen unabhängig und je nach Art des Problems betrachten wir

$$E = E(V, T) \quad \text{oder} \quad E = E(P, T) \quad \text{oder} \quad E = E(P, V). \quad (1.17)$$

Für  $E = E(P, V)$  ist

$$dE = \left( \frac{\partial E}{\partial P} \right)_V dP + \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_P dV. \quad (1.18)$$

Die Forderung, dass  $dE$  ein totales Differenzial sei, führt zur Gleichheit der gemischten Ableitungen,

$$\frac{\partial}{\partial V} \left[ \left( \frac{\partial E}{\partial P} \right)_V \right]_P = \frac{\partial}{\partial P} \left[ \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_P \right]_V. \quad (1.19)$$

Betrachten wir nun die von einem System aufgenommene Wärme  $\delta Q = dE + PdV$  bei einer infinitesimalen Zustandsänderung mit der Expansionsarbeit  $\delta W = -PdV$  für die verschiedenen Variablenkombi-

nationen, so finden wir:

$$\delta Q = \left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_V dP + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_P + P\right] dV, \quad (1.20)$$

$$\delta Q = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_T + P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\right] dP + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right] dT, \quad (1.21)$$

$$\delta Q = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + P\right] dV. \quad (1.22)$$

Da die partiellen Ableitungen meist unbekannt sind, haben die obigen Gleichungen für den Moment wenig praktischen Nutzen. Wir können sie aber benutzen, um die folgenden Ausdrücke für die Wärmekapazitäten herzuleiten:

$$dV = 0: \quad C_V \equiv \left(\frac{\delta Q}{\delta T}\right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V, \quad (1.23)$$

$$dP = 0: \quad C_P \equiv \left(\frac{\delta Q}{\delta T}\right)_P = \left(\frac{\partial(E + PV)}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P, \quad (1.24)$$

wo wir die **Enthalpie**  $H = E + PV$  eingeführt haben.

*Gay-Lussac Versuch [1807] (Joule'sches Expansionsexperiment [1845]).*

Wir betrachten die freie Expansion eines idealen Gases in ein Vakuum, siehe Abbildung 1.12. Zu Anfang des Versuches nimmt es das Volumen  $V_1$  ein, am Ende das Volumen  $V_2$ . Experimentell wird festgestellt, dass  $T_1 = T_2$ . Da das System keine Arbeit leistet ist  $\Delta W = 0$ , und da  $\Delta T = 0$ , ist auch  $\Delta Q = 0$ . Mit dem ersten Hauptsatz folgt, dass hier  $dE(V, T) = 0$ . Zwei Zustände mit gleicher Temperatur aber verschiedenen Volumina haben die gleiche innere Energie.  $E$  ist somit vom Volumen unabhängig und ist nur Funktion der Temperatur.

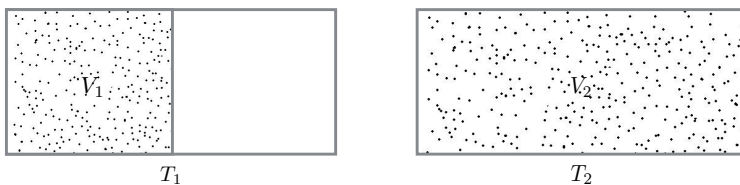


Abbildung 1.11: Joseph Louis Gay-Lussac (1778 – 1850), französischer Chemiker und Physiker

Abbildung 1.12: Freie Expansion eines idealen Gases in ein Vakuum.

Daher sehen wir aus Gl. (1.23), dass  $C_V = \frac{dE}{dT}$ . Im Falle, dass  $C_V$  temperaturunabhängig ist erhalten wir

$$E = C_V T + const. \quad (1.25)$$

Mittels Gl. (1.12) finden wir

$$H = E + PV = (C_V + Nk_B)T, \quad (1.26)$$

auch die Enthalpie hängt somit nur von der Temperatur ab. Aus Gl. (1.24) folgt, dass

$$C_P = \frac{dH}{dT} = C_V + Nk_B \quad \Leftrightarrow \quad C_P - C_V = Nk_B. \quad (1.27)$$

Daraus ersehen wir, dass es vorteilhafter ist, ein ideales Gas bei konstantem Volumen als bei konstantem Druck zu erwärmen.

### 1.2.3 Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik und die Entropie

Es gibt Prozesse, welche vom ersten Hauptsatz der Thermodynamik zugelassen werden, aber in der Natur dennoch nie vorkommen.

*Beispiele:* Ein Stein kühlt sich spontan ab und springt mit der gewonnenen Energie in die Luft; alle Sauerstoffmoleküle im Hörsaal versammeln sich spontan in einer Ecke.

Der Zweck des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik ist es, diese Prozesse auszuschließen. Wie die anderen Hauptsätze ist er in der Erfahrung begründet. Die folgenden beiden Formulierungen sind äquivalent:

**Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik (Kelvin):** *Es gibt keine thermodynamische Zustandsänderung, deren einzige Wirkung darin besteht, dass eine Wärmemenge einem Wärmespeicher entzogen und vollständig in Arbeit umgewandelt wird (Perpetuum mobile zweiter Art).*

**Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik (Clausius):** *Es gibt keine thermodynamische Zustandsänderung, deren einzige Wirkung darin besteht, dass eine Wärmemenge einem kälteren Wärmespeicher entzogen und an einen wärmeren Wärmespeicher abgegeben wird.*

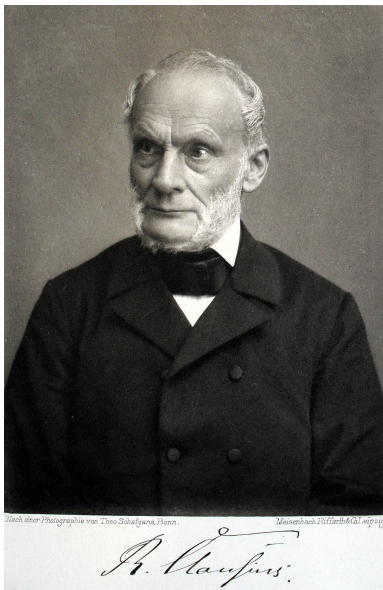


Abbildung 1.13: Rudolf Julius Emanuel Clausius (1822 – 1888), deutscher Physiker und Mathematiker

*Beispiel:* Ein reversibel und isotherm expandierendes ideales Gas leistet bei der Expansion Arbeit. Da  $\Delta E = 0$ , entspricht die geleistete Arbeit der aufgenommenen Wärme. Da aber das Volumen nach der Expansion grösser ist, ist die Arbeitsleistung nicht die einzige Wirkung dieses Prozesses, somit wird er vom zweiten Hauptsatz erlaubt.

Die Äquivalenz der Kelvin'schen und der Clausius'schen Versionen des zweiten Hauptsatzes kann man wie folgt zeigen:

**Wenn (Kelvin) falsch ist, so gilt auch (Clausius) nicht:** Ist (Kelvin) falsch, so können wir aus dem Wärmereservoir mit niedrigerer Temperatur Wärme vollständig in Arbeit verwandeln, und diese wiederum im Reservoir mit höherer Temperatur in Wärme umwandeln (z.B. durch einen Quirl). Dies entspricht aber einem Wärmetransport von einem kälteren zu einem wärmeren Wärmereservoir und widerspricht (Clausius).

**Wenn (Clausius) falsch ist, so gilt auch (Kelvin) nicht:** Ein Kreisprozess entnimmt dem Speicher mit  $T_1$  die Wärmemenge  $Q_1$  und

gibt bei  $T_2$  die Wärmemenge  $-Q_2$  ab, wobei  $T_1 > T_2$ . Die dabei geleistete Arbeit ist  $-\delta W = Q_1 + Q_2$ . Überträgt man anschließend entgegen (Clausius) die Wärmemenge  $Q_2$  aus Speicher 2 in Speicher 1, so bleibt als einzige Änderung die vollständige Umwandlung der Wärme  $Q_1 + Q_2$  in Arbeit, was (Kelvin) widerspricht.

### Die Carnot-Maschine

Eine **Carnot-Maschine** ist ein Kreisprozess, dessen Arbeitsmedium (z.B. ideales Gas) die folgenden zyklischen Zustandsänderungen *reversibel* durchläuft (siehe Abbildung 1.14):

- isotherme Expansion  $\overline{AB}$  bei  $T_1$  unter Aufnahme der Wärme  $Q_1$ .
- adiabatische ( $\Delta Q = 0$ ) Expansion  $\overline{BC}$ .
- isotherme Kompression  $\overline{CD}$  bei  $T_2$  (wobei  $T_2 < T_1$ ) unter Abgabe der Wärme  $-Q_2$ .
- adiabatische Kompression  $\overline{DA}$ .

Schematisch kann der Prozess wie in Abbildung 1.14 dargestellt werden.

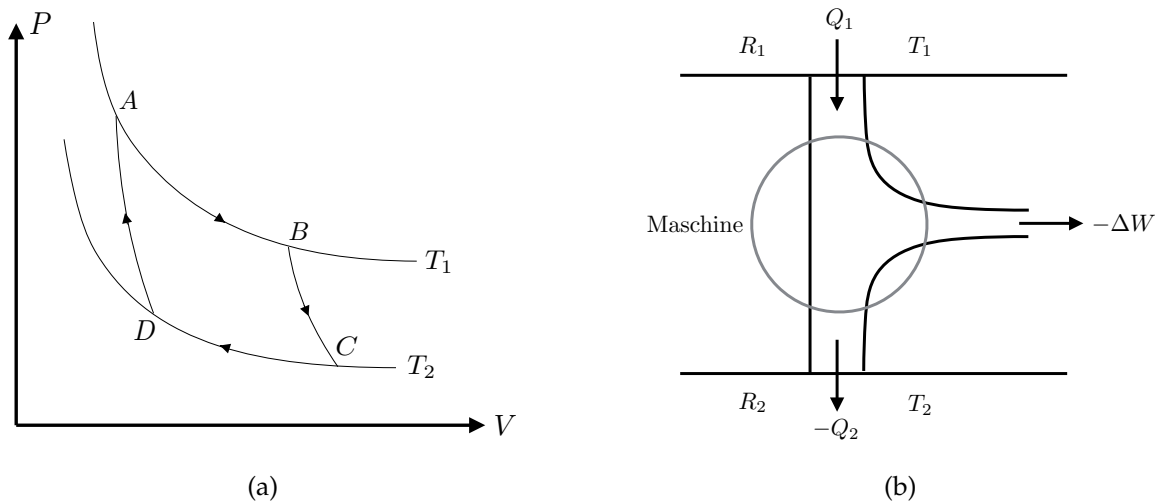


Abbildung 1.14: Kreisprozess der Carnot-Maschine (a). Schematische Darstellung der Carnot-Maschine (b)

Da der Kreisprozess  $\Delta E = 0$  hat, finden wir mit  $\Delta Q = Q_1 + Q_2$  für die geleistete Arbeit

$$-\Delta W = Q_1 + Q_2. \quad (1.28)$$

Wenn die geleistete Arbeit  $-\Delta W > 0$ , so sind zwingend auch die aufgenommene Wärme  $Q_1 > 0$  und die abgegebene Wärme  $-Q_2 > 0$ .





Abbildung 1.15: Nicolas Léonard Sadi Carnot (1796 – 1832), französischer Militäringenieur und Physiker

**Beweis:** Dass  $Q_2 \neq 0$  sein muss, ist klar, da sich sonst ein Widerspruch zu **(Kelvin)** ergibt. Nehmen wir nun an, dass  $-Q_2 < 0$  (also eine positive Wärmemenge  $Q_2$  aus dem Reservoir  $R_2$  aufgenommen wird), während  $-\Delta W = Q_1 + Q_2 > 0$ . Diese Arbeit können wir nun in Wärme umwandeln und ohne eine andere Wirkung auszuüben an das Reservoir  $R_1$  abgeben. Dies entspricht der Übertragung der Wärmemenge  $Q_2 > 0$  von  $R_2$  zu  $R_1$  (wobei  $T_1 > T_2$ ) ohne andere Wirkung und steht im Widerspruch zu **(Clausius)**. Wir sehen also dass  $-Q_2 > 0$ , und damit folgt auch  $Q_1 > 0$ .  $\square$

Der **thermische Wirkungsgrad**  $\eta$  einer Maschine ist der Quotient von erzeugter Arbeit und aufgewendeter Wärme:

$$\eta := 1 + \frac{Q_2}{Q_1}. \quad (1.29)$$

Aus dem zweiten Hauptsatz folgt, dass  $\eta < 1$  sein muss.

Die Carnot-Maschine ist ein Beispiel für eine **Wärmeleistungsmaschine**, welche einen Teil der Wärme, die von einem Reservoir hoher Temperatur abgegeben wird in Arbeit umwandelt. Der Rest der Wärme wird in ein Wärmereservoir mit niedrigerer Temperatur abgegeben. Eine solche Maschine ist mit den Hauptsätzen der Thermodynamik verträglich, nur ihr Wirkungsgrad wird vom zweiten Hauptsatz beschränkt.

*Beispiele:* Sowohl Kohle- als auch Atomkraftwerke benutzen das erreichte hohe Temperaturniveau (aus Verbrennung oder Kernspaltung) zur Betreibung einer Turbine, wobei die Restwärme an die Umgebung abgegeben wird.

Umgekehrt kann Wärme unter Aufwand von Arbeit von einem niedrigeren Temperaturniveau zu einem höheren transportiert werden. Betreibt man eine Carnot-Maschine  $C$  in umgekehrter Richtung, so wirkt sie als **Wärmepumpe**: sie entnimmt die Wärmemenge  $Q_2$  dem Reservoir  $R_2$  mit niedrigerer Temperatur  $T_2$  und gibt unter Aufwendung der Arbeit  $\Delta W_p$  die Wärmemenge  $-Q_1$  an das Reservoir  $R_1$  mit der höheren Temperatur  $T_1$  ab, wobei

$$\Delta W_p = -\eta Q_1 = \frac{\eta}{1 - \eta} Q_2. \quad (1.30)$$

Ihr Wirkungsgrad  $\eta_p$  ist  $\eta_p = 1/\eta > 1$ .

*Beispiele:* Kühlschrank, Wärmepumpe zur Heizung eines Hauses.

Der besondere Stellenwert der Carnot-Maschine ist im Carnot'schen Satz begründet:

**Satz von Carnot (1824):** Keine Maschine, die zwischen zwei Wärmespeichern arbeitet, hat einen besseren Wirkungsgrad als die Carnot-Maschine.

**Beweis:** Wir betreiben eine beliebige Maschine  $X$  mit Wirkungsgrad  $\eta'$  zwischen den Reservoirs  $R_1, R_2$  mit Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$ ,  $T_1 > T_2$ .  $X$  entnimmt  $R_1$  die Wärmemenge  $Q$ , leistet die Arbeit  $-\Delta W' = \eta'Q$  und gibt die Wärmemenge  $(1 - \eta')Q$  an  $R_2$  ab. Nun benutzen wir eine Carnot-Maschine  $C$  in umgekehrter Richtung, um die von  $X$  abgegebene Wärme wieder zu  $R_1$  hochzupumpen. Dazu benötigen wir die Arbeit

$$\Delta W_p = \frac{\eta}{1 - \eta'}(1 - \eta')Q. \quad (1.31)$$

Die gesamte Arbeit ist also

$$-\Delta W_{tot} = -\Delta W' - \Delta W_p = [\eta' - \frac{\eta}{1 - \eta'}(1 - \eta')]Q = \frac{\eta' - \eta}{1 - \eta}Q. \quad (1.32)$$

Laut dem zweiten Hauptsatz ist so ein Prozess aber nur möglich, wenn dem System Arbeit zugeführt wurde, also  $-\Delta W_{tot} \leq 0$ .

Daraus folgt

$$\eta' - \eta \leq 0, \quad (1.33)$$

da  $Q$  positiv ist und  $\eta < 1$ . □

Gleichheit  $\eta' = \eta$  folgt, wenn  $X$  alle Zustandsänderungen *reversibel* durchläuft. D.h. wenn eine beliebige Maschine zwischen zwei Wärmebädern einen reversiblen Kreisprozess durchläuft, ist diese identisch mit einer Carnot-Maschine. Alle Carnot-Maschinen, welche zwischen den gleichen Temperaturen  $T_1, T_2$  arbeiten, haben den gleichen Wirkungsgrad, welcher vom Arbeitsmedium unabhängig ist. Wir sehen also, dass das Konzept der Carnot-Maschine (wenn auch praktisch schwer realisierbar) extrem allgemein ist!

### Die absolute (oder thermodynamische) Temperaturskala

Wie wir gesehen haben, ist der Wirkungsgrad  $\eta$  einer Carnot-Maschine zwischen zwei Wärmespeichern eindeutig bestimmt und kann gemessen werden. Daher können wir ihn zur Definition einer neuen Temperaturskala benutzen, der **absoluten bzw. thermodynamischen Temperatur**  $\theta$ . Die absolute Temperatur der beiden Reservoirs ist durch

$$\frac{\theta_2}{\theta_1} := \frac{-Q_2}{Q_1} \quad (1.34)$$

definiert. Wir benutzen als zweites Reservoir  $R_2$  ein System aus Eis, Wasser und Wasserdampf (Tripelpunkt des Wassers) und setzen für dieses System  $\theta_2$  beliebig fest. Dies definiert die Einheit der Temperaturskala. Durch Messungen von  $Q_1$  und  $-Q_2$  ist nun die

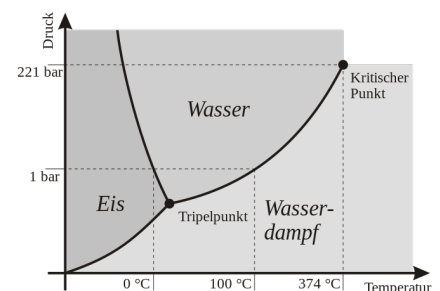


Abbildung 1.16: Phasendiagramm von Wasser

Temperatur des ersten Reservoirs eindeutig festgelegt,

$$\theta_1 = \theta_2 \frac{Q_1}{-Q_2}. \quad (1.35)$$

Diese Temperaturmessung hängt nicht von den spezifischen Eigenschaften irgendeiner Substanz ab, sondern nur vom zweiten Hauptsatz der Thermodynamik, deshalb die Bezeichnung "absolute Temperatur".

Anhand des Carnot-Prozesses des idealen Gases kann man zeigen, dass der Quotient der Gastemperaturen gleich dem der absoluten Temperaturen ist:

$$\frac{\theta_1}{\theta_2} = \frac{T_1}{T_2}. \quad (1.36)$$

Durch Gleichsetzen der Temperaturen beider Skalen am Tripelpunkt des Wassers werden die Temperaturskalen selbst identisch (Tripelpunkt des Wassers = 273.16 K). Von nun an werden wir deshalb auch die absolute Temperatur mit  $T$  bezeichnen. Da  $\eta = 1 - T_2/T_1 < 1$ , kann der **absolute Nullpunkt**  $T = 0$  nur asymptotisch erreicht werden, er existiert nur im Sinne eines Grenzwertes.

### Die Entropie

Dank dem zweiten Hauptsatz können wir eine neue Zustandsfunktion definieren, die Entropie. Das folgt aus dem

**Satz von Clausius:** Bei einem beliebigen Kreisprozess, bei dessen Ablauf dauernd die Temperatur definiert ist, gilt die Ungleichung

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0, \quad (1.37)$$

wobei sich die Integration über einen vollen Zyklus erstreckt. Das Gleichheitszeichen gilt, wenn der Kreisprozess reversibel ist.

**Beweis:** Wir bezeichnen den obigen Kreisprozess mit  $O$  und zerlegen den Zyklus in  $n$  Schritte mit jeweils konstanter Temperatur. Das System sei nacheinander im thermischen Kontakt mit Wärmereservoirs  $R_i$  der Temperaturen  $T_1, T_2, \dots, T_n$ .  $Q_i$  sei die Wärmemenge, welche vom System im  $i$ -ten Schritt aus  $R_i$  aufgenommen wird. Wir konstruieren nun eine Folge von  $n$  Carnot-Maschinen  $\{C_1, C_2, \dots, C_n\}$ , so dass  $C_i$  zwischen  $T_O$  und  $T_i$  arbeitet ( $T_O \geq T_i \forall i$ ), eine Wärmemenge  $Q_i^{(O)}$  von  $R_O$  aufnimmt und eine Wärmemenge  $-Q_i$  an  $R_i$  abgibt. Entsprechend der Definition der Temperaturskala haben wir

$$\frac{Q_i^{(O)}}{-Q_i} = \frac{T_O}{T_i}. \quad (1.38)$$



Wir betrachten nun einen Zyklus des zusammengesetzten Prozesses

$$O + \{C_1, C_2, \dots, C_n\}.$$

Im ganzen wird dem Wärmespeicher  $R_O$  die Wärmemenge

$$Q_O = \sum_{i=1}^n Q_i^{(O)} = T_O \sum_{i=1}^n \frac{-Q_i}{T_i} \quad (1.39)$$

entnommen und ohne weitere Wirkung vollkommen in Arbeit umgewandelt. Laut dem zweiten Hauptsatz ist dies nur möglich für  $Q_O \leq 0$ , d.h. Arbeit wird in Wärme umgewandelt. Somit ist

$$\sum_{i=1}^n \frac{-Q_i}{T_i} \leq 0, \quad (1.40)$$

was im Limes  $n \rightarrow \infty$  den ersten Teil des Satzes beweist. Wenn  $O$  reversibel ist, können wir den Prozess umkehren. Mit den gleichen Argumenten erhalten wir wieder die Ungleichung (1.40), aber mit umgekehrtem Vorzeichen,

$$-\sum_{i=1}^n \frac{-Q_i}{T_i} \leq 0, \quad (1.41)$$

was nur mit Gl. (1.40) kompatibel ist für

$$\sum_{i=1}^n \frac{-Q_i}{T_i} = 0. \quad (1.42)$$

□

**Satz:** Für eine *reversible* Zustandsänderung ist das Integral

$$\int \frac{\delta Q}{T} \quad (1.43)$$

unabhängig vom Integrationsweg; es hängt nur vom Anfangs- und Endzustand des Prozesses ab.

**Beweis:** Wir betrachten einen Prozess mit Anfangszustand  $A$  und Endzustand  $B$ .  $I$  und  $II$  seien zwei beliebige reversible Wege von  $A$  nach  $B$ , und  $II'$  die Umkehrung von  $II$ . Laut dem Satz von Clausius ist

$$\int_I \frac{\delta Q}{T} + \int_{II'} \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (1.44)$$

Da

$$\int_{II'} \frac{\delta Q}{T} = - \int_{II} \frac{\delta Q}{T}, \quad (1.45)$$

gilt

$$\int_I \frac{\delta Q}{T} = \int_{II} \frac{\delta Q}{T}. \quad (1.46)$$

□

Der obige Satz erlaubt es uns nun, eine Zustandsfunktion, die **Entropie**  $S$  zu definieren:

$$S(A) = \int_O^A \frac{\delta Q_{rev}}{T}, \quad (1.47)$$

wobei der Integrationsweg ein beliebiger *reversibler* Weg zwischen dem festzuhaltenden Bezugspunkt  $O$  und dem Zustand  $A$  ist. Die Entropie ist somit bis auf eine willkürliche additive Konstante definiert, welche vom dritten Hauptsatz der Thermodynamik festgelegt wird (Kap. 1.2.5). Die Entropiedifferenz zwischen zwei Zuständen ist jedoch eindeutig bestimmt:

$$S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{\delta Q_{rev}}{T}. \quad (1.48)$$

Bei einer infinitesimalen *reversiblen* Zustandsänderung ist die Änderung von  $S$  somit durch das *totale Differential*

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad (1.49)$$

gegeben. Für eine beliebige Zustandsänderung ergibt sich daraus die Beziehung

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T} \leq S(B) - S(A), \quad (1.50)$$

wobei das Gleichheitszeichen für reversible und die Ungleichung für irreversible Zustandsänderungen gilt.

**Beweis:** Der Beweis erfolgt durch Ergänzung der Zustandsänderung zu einem Kreisprozess:  $R$  sei ein reversibler Weg zwischen  $A$  und  $B$ , während  $I$  reversibel oder irreversibel von  $A$  nach  $B$  führt. Laut dem Satz von Clausius gilt für den Kreisprozess

$$\int_I \frac{\delta Q}{T} - \int_R \frac{\delta Q_{rev}}{T} \leq 0, \quad (1.51)$$

oder wegen Gl. (1.48)

$$\int_I \frac{\delta Q}{T} \leq \int_R \frac{\delta Q_{rev}}{T} = S(B) - S(A). \quad (1.52)$$

Da für ein thermisch abgeschlossenes System  $\delta Q = 0$ , folgt

$$S(B) - S(A) \geq 0 \quad (A \rightarrow B), \quad (1.53)$$

wobei das Gleichheitszeichen für reversible Zustandsänderungen gilt.  $\square$

Wir sehen also, dass die Entropie eines thermisch abgeschlossenen Systems nie abnehmen kann. Ein thermisch abgeschlossenes System, welches nicht im Gleichgewicht ist, strebt dem Gleichgewichtszustand zu, wobei sich die Entropie solange erhöht, bis sie ein Maximum erreicht hat. D.h. dass der Gleichgewichtszustand eines thermisch abgeschlossenen Systems der mit den äusseren Bedingungen verträgliche Zustand mit maximaler Entropie ist.

### Entropieänderung bei isothermer Expansion idealer Gase

Zur Illustration der physikalischen Bedeutung des Entropiebegriffes betrachten wir die *isotherme Expansion* eines idealen Gases sowohl auf *reversible* als auch auf *irreversible* Art vom Volumen  $V_1$  auf das Volumen  $V_2$ .

Der reversible Prozess ist in Abbildung 1.17 dargestellt. Da beim

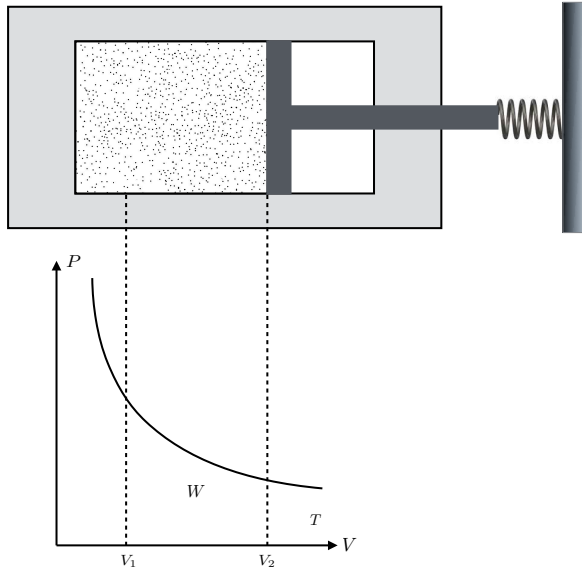


Abbildung 1.17: Reversible isotherme Expansion eines idealen Gases

idealen Gas  $E = E(T)$ , ist bei der isothermen Expansion  $\Delta E = 0$ , und somit

$$\Delta Q = -\Delta W = \int_{V_1}^{V_2} P dV = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \log \frac{V_2}{V_1}. \quad (1.54)$$

Die Entropieänderung des idealen Gases ist daher

$$(\Delta S)_{\text{Gas}} = \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = \frac{\Delta Q}{T} = nR \log \frac{V_2}{V_1}. \quad (1.55)$$

Das Wärmereservoir gibt bei konstanter Temperatur die Wärme  $-\Delta Q$  an das Gas ab und erfährt dabei die Entropieänderung

$$(\Delta S)_{\text{R}} = \frac{-\Delta Q}{T} = -nR \log \frac{V_2}{V_1}. \quad (1.56)$$

Die Änderung der *Gesamtentropie* ist

$$(\Delta S)_{\text{tot}} = (\Delta S)_{\text{Gas}} + (\Delta S)_{\text{R}} = 0 \quad (1.57)$$

für einen reversiblen Prozess.

Die irreversible Expansion findet nach der Anordnung des Gay-Lussac Versuches statt, siehe Abb. 1.12. Der Anfangs- und Endzustand sind gleich wie bei der reversiblen Expansion. Daher können

wir die Entropie längs des reversiblen Weges von zuvor berechnen, selbst wenn der tatsächlich durchlaufene Weg ein anderer war:

$$(\Delta S)_{\text{Gas}} = nR \log \frac{V_2}{V_1}. \quad (1.58)$$

Beim Gay-Lussac Versuch ist jedoch  $\delta Q_{\text{irr}} = 0$ , deshalb erfährt das Wärmereservoir keine Veränderung:

$$(\Delta S)_{\text{R}} = 0. \quad (1.59)$$

Die Änderung der Gesamtentropie ist damit

$$(\Delta S)_{\text{Gas}} + (\Delta S)_{\text{R}} = nR \log \frac{V_2}{V_1} > 0, \quad (1.60)$$

da  $V_2 > V_1$ . Hier hat das Gas keine Arbeit abgegeben, welche zur Umkehrung des Prozesses erforderlich wäre. Die Arbeit

$$-\Delta W = nRT \log \frac{V_2}{V_1} \quad (1.61)$$

(welche im reversiblen Versuch in einer Feder gespeichert wurde) wurde somit verschwendet.

Generell gesprochen wird bei *irreversiblen Zustandsänderungen verwertbare Energie verschwendet*, was durch eine Zunahme der Gesamtentropie des Systems gekennzeichnet wird. Die Entropie eines Zustandes ist daher ein Mass für die *Nichtverfügbarkeit von nützlicher Energie* in diesem Zustand.

### **Folgerungen aus dem zweiten Hauptsatz**

Die folgenden Konsequenzen des zweiten Hauptsatzes basieren auf der Tatsache, dass  $dS$  ein *totales Differenzial* ist, sie sind für alle Stoffe gültig. Handelt es sich um einen irreversiblen Prozess, so gelten die Folgerungen nur für die (auch auf reversiblen Weg verbindbaren) Gleichgewichtsanfangs- und Endzustände, nicht aber für die durchlaufenen Nichtgleichgewichtszustände.

Rufen wir uns den Ausdruck  $\delta Q(T, V)$  in Gl. (1.22) in Erinnerung. Verwendet man  $\delta Q = TdS$ , so erhält man

$$dS = \left(\frac{C_V}{T}\right) dT + \frac{1}{T} \left[ \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + P \right] dV. \quad (1.62)$$

Da  $dS$  ein totales Differenzial ist, muss

$$\left(\frac{\partial}{\partial V}\right)_T \left(\frac{C_V}{T}\right) = \left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_V \left[ \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + \frac{P}{T} \right] \quad (1.63)$$

sein. Mit  $C_V = (\partial E / \partial T)_V$  erhalten wir

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P. \quad (1.64)$$

Setzen wir hier die Zustandsgleichung (1.12) für das ideale Gas ein, so sehen wir, dass

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = \frac{Nk_B T}{V} - P = 0, \quad (1.65)$$

also ist  $E$  nur eine Funktion von  $T$ . Dies deckt sich mit unseren Folgerungen aus dem Gay-Lussac Experiment. Wir sehen nun, dass dies eine logische Folge des zweiten Hauptsatzes ist.

Substitution von Gl. (1.64) in Gl. (1.62) liefert

$$T dS = C_V dT + T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV. \quad (1.66)$$

Ein analoges Argument, welches vom Ausdruck für  $\delta Q(P, T)$  in Gl. (1.21) ausgeht, liefert

$$T dS = C_P dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP. \quad (1.67)$$

Es ist möglich, die beiden obigen Ausdrücke so umzuformen, dass nur *experimentell einfach messbare Größen* darin vorkommen. Dazu brauchen wir den folgenden mathematischen

**Hilfssatz:**  $x, y, z$  seien Größen, welche eine Funktionalrelation  $f(x, y, z) = 0$  erfüllen,  $w$  sei eine Funktion von zwei dieser Größen. Dann ist

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_w \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_w = \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_w, \quad (1.68)$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z}, \quad (1.69)$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1. \quad (1.70)$$

Wir definieren nun folgende experimentell messbaren Größen<sup>3</sup>:

$$\alpha := \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \text{thermischer Expansionskoeffizient} \quad (1.71)$$

$$\kappa_T := -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad \text{isotherme Kompressibilität} \quad (1.72)$$

$$\kappa_S := -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \quad \text{adiabatische Kompressibilität} \quad (1.73)$$

$$\beta := \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad \text{isochorer Spannungskoeffizient.} \quad (1.74)$$

Unter Verwendung des Hilfssatzes finden wir

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{1}{(\partial T/\partial V)_P (\partial V/\partial P)_T} = \frac{(\partial V/\partial T)_P}{-(\partial V/\partial P)_T} = \frac{\alpha}{\kappa_T}. \quad (1.75)$$

<sup>3</sup> Eine **isochore** Zustandsänderung ist eine Zustandsänderung, bei der das Volumen konstant bleibt.

Nun können wir Gl. (1.66) und (1.67) in der gewünschten Form ausdrücken:

$$T dS = C_V dT + \frac{\alpha T}{\kappa_T} dV, \quad (1.76)$$

$$T dS = C_P dT - \alpha TV dP. \quad (1.77)$$

Als nächstes möchten wir  $C_P - C_V$  für eine beliebige Substanz durch andere experimentelle Grössen ausdrücken. Setzen wir die rechte Seite von Gl. (1.66) mit der rechten Seite von (1.67) gleich, so erhalten wir

$$C_V dT + T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV = C_P dT - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP. \quad (1.78)$$

Wählen wir  $P$  und  $V$  als unabhängige Variable, so ist

$$dT = \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV + \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_V dP. \quad (1.79)$$

Nach Substitution in die vorherige Gleichung finden wir

$$\begin{aligned} & \left[ (C_P - C_V) \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_P - T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right] dV \\ & + \left[ (C_P - C_V) \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP = 0. \end{aligned} \quad (1.80)$$

Die Koeffizienten von  $dV$  und  $dP$  müssen jeweils verschwinden, da  $dV$  und  $dP$  voneinander unabhängig sind. Daher ist

$$(C_P - C_V) = \frac{T(\partial P/\partial T)_V}{(\partial T/\partial V)_P} = -T \left[ \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right]^2 \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T, \quad (1.81)$$

wobei Eq. (1.70) benutzt wurde. Somit ist

$$(C_P - C_V) = \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T}, \quad (1.82)$$

d.h.  $C_P - C_V > 0$ , wenn  $\kappa_T \geq 0$ , was für die meisten Stoffe der Fall ist.

Schliesslich wollen wir noch den Quotienten  $\gamma := C_P/C_V$  berechnen. Gleichungen (1.66) und (1.67) gelten auch für adiabatischen Zustandsänderungen, bei welchen  $dS = 0$  ist. Deshalb können wir die folgenden Ausdrücke schreiben:

$$C_V = -T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_S, \quad (1.83)$$

$$C_P = T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_S. \quad (1.84)$$

Nach Division finden wir

$$\frac{C_P}{C_V} = -\frac{(\partial V/\partial T)_P}{(\partial P/\partial T)_V} \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_S = \frac{(\partial V/\partial P)_T}{(\partial V/\partial P)_S}. \quad (1.85)$$

Wir können nun auch nach  $C_P$  und  $C_V$  auflösen:

$$C_V = \frac{TV\alpha^2\kappa_S}{(\kappa_T - \kappa_S)\kappa_T}, \quad (1.86)$$

$$C_P = \frac{TV\alpha^2}{(\kappa_T - \kappa_S)}. \quad (1.87)$$

#### 1.2.4 Die thermodynamischen Potenziale

Im folgenden werden wir zusätzlich zur inneren Energie  $E$  und zur Entropie  $S$  weitere Zustandsfunktionen einführen. Wenn sie als Funktion ihrer *natürlichen* Variablen auftreten, so nennen wir sie *thermodynamische Potenziale*. Ein thermodynamisches Potenzial beschreibt ein System innerhalb seines Definitionsbereiches vollkommen, d.h. dass wir aus einem thermodynamischen Potenzial alle physikalischen Größen in seinem Definitionsbereich bestimmen können.

Um die Analogie zum Potenzial der Mechanik zu illustrieren, betrachten wir die zweidimensionale Bewegung eines Teilchens mit Ortskoordinaten  $(x, y)$  im Potenzial  $V_{mech} = V_{mech}(x, y)$ . Die partiellen Ableitungen des Potenzials sind die Kräfte, welche das Teilchen in  $x$ - oder  $y$ -Richtung drängen:

$$F_x = -\frac{\partial V_{mech}(x, y)}{\partial x}, \quad F_y = -\frac{\partial V_{mech}(x, y)}{\partial y}. \quad (1.88)$$

Dem stellen wir den thermodynamischen Fall gegenüber, für welchen  $\delta W = -P dV$  ist. Aus den Hauptsätzen folgt für die innere Energie  $E$

$$dE = T dS - P dV. \quad (1.89)$$

Wir finden

$$T = \frac{\partial E(S, V)}{\partial S}, \quad P = -\frac{\partial E(S, V)}{\partial V}. \quad (1.90)$$

Die Temperatur ist die treibende Kraft für den Wärmeaustausch, während der Druck die treibende Kraft für den Volumenaustausch ist. In diesem Sinne sind  $T$  und  $P$  die *thermodynamischen* oder verallgemeinerten Kräfte, welche eine Änderung des Systemzustands  $(S, V)$  bewirken, ebenso wie  $F_x, F_y$  eine Änderung der Position  $(x, y)$  des Teilchens bewirken. Da wir in der Thermodynamik quasistatische Zustände behandeln, spielt anders als in der Mechanik die Geschwindigkeit der Variablenänderung keine Rolle.

Aus den Variablenpaaren  $(S, T)$  und  $(P, V)$  lassen sich durch Wahl je einer der beiden Variablen vier Kombinationen bilden. Ihnen sind die folgenden vier Zustandsgrößen zugeordnet, welche jeweils die



Abbildung 1.18: Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz (1821 - 1894), deutscher Physiologe und Physiker

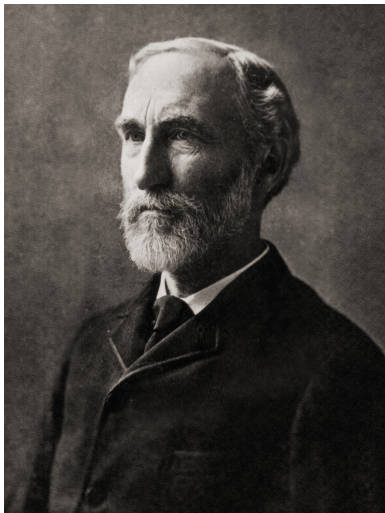


Abbildung 1.19: Josiah Willard Gibbs (1839 - 1903), amerikanischer Wissenschaftler

Dimension einer Energie haben:

$$\text{innere Energie:} \quad E \quad (1.91)$$

$$\text{freie Energie:} \quad F = E - TS \quad (1.92)$$

$$\text{Enthalpie:} \quad H = E + PV \quad (1.93)$$

$$\text{freie Enthalpie:} \quad G = E - TS + PV \quad (1.94)$$

Die freie Energie wird auch **Helmholtz-Potenzial** genannt. Die freie Enthalpie wird auch **Gibbs'sches-Potenzial** genannt.

Aus Gl. (1.89) und

$$d(TS) = T dS + S dT, \quad (1.95)$$

$$d(PV) = P dV + V dP \quad (1.96)$$

ergeben sich die totalen Differenziale der obigen Zustandsgrößen:

$$dE = T dS - P dV, \quad (1.97)$$

$$dF = -S dT - P dV, \quad (1.98)$$

$$dH = T dS + V dP, \quad (1.99)$$

$$dG = -S dT + V dP. \quad (1.100)$$

Die Variablen, welche auf der rechten Seite der obigen Differenziale auftreten sind die **natürlichen Variablen** der respektiven Zustandsgrößen. Die Zustandsgrößen, welche als Funktion ihrer natürlichen Variablen angegeben werden, werden **thermodynamische Potenziale** genannt und haben die Form

$$\text{innere Energie:} \quad E = E(S, V) \quad (1.101)$$

$$\text{freie Energie:} \quad F = F(T, V) \quad (1.102)$$

$$\text{Enthalpie:} \quad H = H(S, P) \quad (1.103)$$

$$\text{freie Enthalpie:} \quad G = G(T, P). \quad (1.104)$$

*Beispiel:* Das thermodynamische Potenzial der freien Energie hat die Form

$$F(T, V) = E(T, V) - TS(T, V). \quad (1.105)$$

### Partielle Ableitungen

Die partiellen Ableitungen der thermodynamischen Potenziale nach den natürlichen Variablen sind jeweils *thermodynamische Kräfte* und



haben die Form einer einfachen Zustandsgröße:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S = -P, \quad (1.106)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P, \quad (1.107)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V, \quad (1.108)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V. \quad (1.109)$$

Ein einfaches Merkschema für diese Relationen ist in Abbildung 1.20 gegeben. Die Ableitung eines der thermodynamischen Potentiale nach einer Variable folgt jeweils einer Diagonale, an deren Ende die resultierende Kraft steht. Geht man entgegen der Pfeilrichtung, so hat die Kraft negatives Vorzeichen.

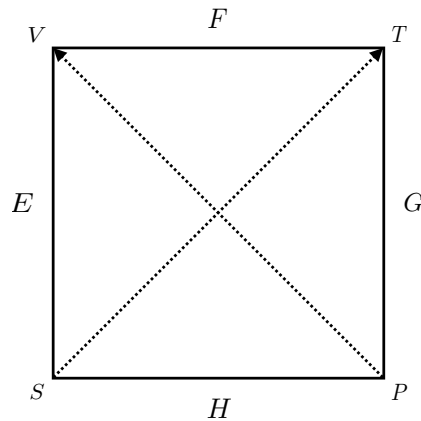


Abbildung 1.20: Merkschema für den Zusammenhang zwischen thermodynamischen Potentialen und Kräften

Der Übergang zwischen den verschiedenen thermodynamischen Potentialen geschieht mittels sogenannter *Legendretransformationen*. So kann man z.B.  $F, H$  und  $G$  als Legendretransformationen von  $E$  erhalten.<sup>4</sup> Beispielsweise ist

$$E - \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V S = F, \quad \text{und} \quad E - \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S V = H. \quad (1.110)$$

Durch Gleichsetzen der gemischten Ableitungen der thermodynamischen Potentiale erhalten wir die **Maxwellrelationen**:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V, \quad (1.111)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \quad (1.112)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P, \quad (1.113)$$

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \quad (1.114)$$

<sup>4</sup> Siehe Vorlesung Mechanik II.



Abbildung 1.21: James Clerk Maxwell (1831 – 1879), schottischer Physiker

### Physikalische Bedeutung

Im folgenden möchten wir kurz die physikalische Bedeutung der freien Energie und der freien Enthalpie erläutern. Sie sind jeweils zur Bestimmung des Gleichgewichtszustands von nicht abgeschlossenen Systemen von Nutzen.

Die physikalische Bedeutung der *freien Energie* folgt aus der Tatsache, dass bei einer *isothermen* Zustandsänderung das Negative der Änderung die freien Energie der maximalen Arbeit entspricht, welche das System leisten kann,

$$-\Delta F = -\Delta W_{\max}. \quad (1.115)$$

Eine isotherme Zustandsänderung findet im thermischen Kontakt mit einem Wärmebad statt, es handelt sich somit um ein offenes System. Für eine isotherme Zustandsänderung ( $A \rightarrow B$ ) folgt aus dem zweiten Hauptsatz

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T} \leq S(B) - S(A), \quad (1.116)$$

oder, da  $T = \text{konst.}$ ,

$$\frac{\Delta Q}{T} \leq \Delta S. \quad (1.117)$$

In Verbindung mit dem ersten Hauptsatz ergibt sich die Ungleichung

$$\delta W \geq dE - TdS = dF, \quad (1.118)$$

für den isothermen Prozess, also

$$-\Delta W \leq -\Delta F, \quad (1.119)$$

wobei das Gleichheitszeichen im reversiblen Fall gilt.

Betrachten wir nun ein *mechanisch isoliertes* System ( $\delta W = 0$ ), das auf konstanter Temperatur gehalten wird ( $dT = 0$ ). Hier finden wir

$$\delta F \leq 0, \quad (1.120)$$

d.h. *die freie Energie wird nie grösser*. In diesem Fall ist der Gleichgewichtszustand derjenige Zustand, bei dem die freie Energie ein Minimum hat. Die Variation von  $F$  muss im Gleichgewicht also Null sein,

$$\delta F = 0 \text{ bei } \delta T = 0, \delta W = 0. \quad (1.121)$$

Die Bedingung  $\delta W = 0$  entspricht konstantem Volumen im Fall, wo nur Volumenarbeit geleistet werden kann.

*Beispiel:* Wir betrachten einen gasgefüllten Zylinder im Wärmebad  $R$  mit einem verschiebbaren Kolben, welcher das Volumen in  $V_1, V_2$

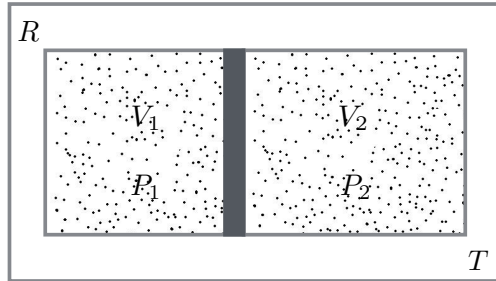


Abbildung 1.22: Gasgefüllter Zylinder mit verschiebbarem Kolben im Wärmebad.

unterteilt, siehe Abbildung 1.22. In den Teilvolumina herrscht der Druck  $P_1$ , respektive  $P_2$ . Was ist der Gleichgewichtszustand dieses Systems? Für das Gesamtsystem gilt  $\delta T = 0$ ,  $\delta V = 0$ , also  $\delta F = 0$  und  $F$  muss ein Minimum sein im Gleichgewicht. Für  $F$  gilt

$$F(T, V_1, V_2) = F_1(T, V_1) + F_2(T, V_2). \quad (1.122)$$

Für konstant gehaltenes  $T$  und  $V$  und insbesondere da für  $V = V_1 + V_2$ ,  $\delta V_1 = -\delta V_2$  finden wir

$$\begin{aligned} \delta F = 0 &= \left( \frac{\partial F}{\partial V_1} \right)_{T, V_2} \delta V_1 + \left( \frac{\partial F}{\partial V_2} \right)_{T, V_1} \delta V_2 \\ &= \left( \frac{\partial F_1}{\partial V_1} \right)_T \delta V_1 + \left( \frac{\partial F_2}{\partial V_2} \right)_T \delta V_2 \\ &= \left[ \left( \frac{\partial F_1}{\partial V_1} \right)_T - \left( \frac{\partial F_2}{\partial V_2} \right)_T \right] \delta V_1, \end{aligned} \quad (1.123)$$

wobei wir unter Verwendung von Gl. (1.107) sehen, dass im Gleichgewichtszustand  $P_1 = P_2$ .

Die Bedeutung der *freien Enthalpie* lässt sich durch die Betrachtung von *isotherm-isobaren* Prozessen illustrieren. Wir werden sehen, dass bei einem System, welches bei konstanter Temperatur und konstantem Druck gehalten wird,  $G$  nie grösser wird. In diesem Fall ist der Gleichgewichtszustand derjenige Zustand, bei dem  $G$  ein Minimum hat.

Wie wir gesehen haben ist für isotherme Prozesse  $-\Delta W \leq -\Delta F$ . Bei konstantem Druck gilt zudem für die zugeführte Arbeit  $\delta W = -PdV = -d(PV)$ . Mit der Ungleichung (1.118) finden wir

$$d(E + PV - TS) = dG \leq 0. \quad (1.124)$$

$G$  nimmt somit bei *isotherm-isobaren* Prozessen stets ab.

Die freie Enthalpie ist besonders für chemische Reaktionen von Bedeutung, welche im allgemeinen bei konstantem Druck verlaufen.

### **Thermodynamische Potenziale mit variabler Molzahl**

Bisher haben wir uns auf Prozesse konzentriert, bei welchen die Stoffmenge (z.B. angegeben durch die Teilchenzahl  $N$  oder die Molzahl

$n$ ) konstant war, weshalb wir sie nicht explizit angeben mussten. Es gibt aber auch Zustandsänderungen, bei welchen die Molzahl des Systems nicht konstant bleibt (z.B. chemische Reaktionen). Im allgemeinen Fall muss also die Stoffmenge berücksichtigt werden. Die thermodynamischen Potenziale hängen also von mindestens drei Variablen ab:

$$\text{innere Energie:} \quad E = E(S, V, n) \quad (1.125)$$

$$\text{freie Energie:} \quad F = F(T, V, n) \quad (1.126)$$

$$\text{Enthalpie:} \quad H = H(S, P, n) \quad (1.127)$$

$$\text{freie Enthalpie:} \quad G = G(T, P, n). \quad (1.128)$$

Das Differential der inneren Energie lautet dann

$$dE = T dS - P dV + \mu dn. \quad (1.129)$$

$\mu$  ist das **chemische Potenzial**, die Energie welche dem System durch Hinzufügen eines Mols des Stoffes bei konstanter Entropie und konstantem Volumen zugeführt wird.  $\mu$  ist eine intensive Grösse.

Unter Verwendung des zweiten Hauptsatzes finden wir

$$dE \leq T dS - P dV + \mu dn, \quad (1.130)$$

und parallel zum letzten Abschnitt

$$dF \leq -S dT - P dV + \mu dn, \quad (1.131)$$

$$dH \leq T dS + V dP + \mu dn, \quad (1.132)$$

$$dG \leq -S dT + V dP + \mu dn. \quad (1.133)$$

Für reversible Zustandsänderungen finden wir zusätzlich zu den partiellen Ableitungen in Gl. (1.106)-(1.109) (welche nun eine zusätzliche  $n$ -Abhängigkeit haben)

$$\left(\frac{\partial E}{\partial n}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial n}\right)_{S,P} = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,P} = \mu. \quad (1.134)$$

Gleich wie zuvor erhalten wir auch die folgenden zusätzlichen Maxwell-Relationen:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial n}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{V,n}, \quad -\left(\frac{\partial P}{\partial n}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{S,n}, \quad (1.135)$$

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,n}, \quad -\left(\frac{\partial P}{\partial n}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,n}, \quad (1.136)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial n}\right)_{S,P} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{P,n}, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{S,P} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{S,n}, \quad (1.137)$$

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{P,n}, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{T,n}. \quad (1.138)$$

In Gl. (1.130) sind  $S$ ,  $V$  und  $n$  extensive Variablen, und auch  $E$  selbst ist extensiv. Daher finden wir die folgende lineare Abhängigkeit:

$$E(\lambda S, \lambda V, \lambda n) = \lambda E(S, V, n), \quad \lambda \text{ ein beliebiger Parameter.} \quad (1.139)$$

Der Satz von Euler besagt, dass für eine homogene Funktion des  $r$ -ten Grades

$$f(\lambda x, \lambda y, \dots) = \lambda^r f(x, y, \dots) \quad (1.140)$$

gilt, dass

$$x \frac{\partial f}{\partial x} + y \frac{\partial f}{\partial y} + \dots = r f. \quad (1.141)$$

In unserem Fall ist der Grad  $r = 1$ , somit

$$E = \left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V,n} S + \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,n} V + \left( \frac{\partial E}{\partial n} \right)_{S,V} n. \quad (1.142)$$

Im Gleichgewicht gilt daher

$$E = TS - PV + \mu n \quad \text{oder} \quad \mu = G/n. \quad (1.143)$$

Es war uns also möglich,  $dE$  direkt zu integrieren ohne besondere Kenntnis der Funktionen  $T$ ,  $P$  und  $n$ . Wir sehen zudem, dass (für homogene Systeme aus einer Stoffart)  $\mu$  die *freie Enthalpie pro Mol* ist. Differenziert man die obige Gleichung und verwendet Gleichung (1.130), so findet man

$$n d\mu = dG = -S dT + V dP \quad \text{Gibbs-Duhem-Beziehung.} \quad (1.144)$$

Diese Beziehung zeigt, dass die intensiven Größen  $T$ ,  $P$  und  $\mu$  nicht voneinander unabhängig sind. Somit dürfen nicht alle drei der Größen, welche gewählt werden um den Systemzustand zu beschreiben intensiv sein.

Für den Fall der nichtkonstanten Stoffmenge ist es dienlich, eine weitere Zustandsfunktion einzuführen, nämlich das **grosse Potenzial** (grand potential)  $J$ :

$$J(T, V, \mu) := E - TS - \mu n = -PV. \quad (1.145)$$

Sein Differenzial ist

$$dJ = dE - T dS - S dT - n d\mu - \mu dn, \quad (1.146)$$

und ähnlich wie zuvor finden wir

$$dJ \leq -S dT - P dV - n d\mu. \quad (1.147)$$

Im Gleichgewicht gilt

$$\left( \frac{\partial J}{\partial T} \right)_{V,\mu} = -S, \quad \left( \frac{\partial J}{\partial V} \right)_{T,\mu} = -P, \quad \left( \frac{\partial J}{\partial \mu} \right)_{T,V} = -n. \quad (1.148)$$

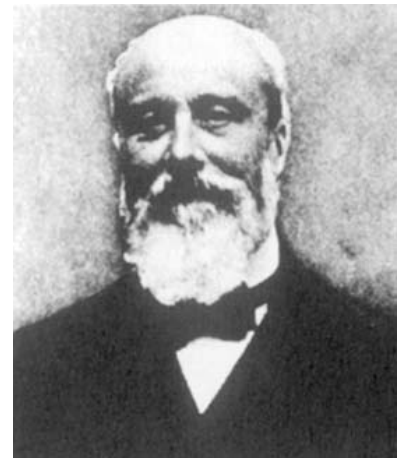


Abbildung 1.23: Pierre Maurice Marie Duhem (1861 - 1916), französischer Physiker und Wissenschaftstheoretiker

Für die Nebenbedingungen  $\delta T = 0$ ,  $\delta V = 0$ ,  $\delta\mu = 0$  wird  $J$  nie grösser. Im Gleichgewicht gilt daher  $\delta J = 0$ ,  $J$  minimal. Im Gegensatz zu den Extremalbedingungen für  $E$ ,  $F$ ,  $G$  und  $H$  gilt die Extremalbedingung für  $J$  auch bei Molaustausch mit der Umgebung.

### 1.2.5 Der dritte Hauptsatz der Thermodynamik



Abbildung 1.24: Walther Nernst (1864 - 1941), deutscher Physiker und Chemiker

Wir haben gesehen, dass in der klassischen Thermodynamik jeweils die Integrationskonstanten der inneren Energie, Entropie und Enthalpie unbestimmt geblieben sind ( $F$  und  $G$  sind sogar nur bis auf lineare Funktionen in  $T$  bestimmt). Die Berechnung dieser Konstanten ist erst im Rahmen der Quantenmechanik möglich. Dank Extrapolationen experimenteller Ergebnisse liess sich aber wenigstens eine Aussage über die Entropie bei  $T = 0$  machen. Dies ist der Inhalt des dritten Hauptsatzes der Thermodynamik, auch Nernst'sches Wärmethorem genannt.

**Dritter Hauptsatz der Thermodynamik (Nernst 1906):** *Die Entropie eines ungemischten kondensierten Stoffes im thermodynamischen Gleichgewicht ist am absoluten Nullpunkt eine universelle Konstante, die Null ist.*

D.h.

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T, V) = 0 \quad \text{oder} \quad \lim_{T \rightarrow 0} S(T, P) = 0, \quad (1.149)$$

somit ist für  $T \rightarrow 0$  die Entropie von allen Parametern ausser  $T$  unabhängig:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = 0, \quad \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = 0. \quad (1.150)$$

Die Allgemeinheit des dritten Hauptsatzes besteht darin, dass er für jeden reinen Stoff gilt und ausser  $T = 0$  keine weitere Spezifizierung der anderen Parameter verlangt. Im Rahmen der Thermodynamik ist er ein approximativer Erfahrungssatz, tatsächlich stellt er aber eine makroskopische Auswirkung von Quanteneffekten dar. Dies ist auch der Grund, warum der dritte Hauptsatz z.B. nicht für das klassische ideale Gas gilt.

Eine unmittelbare Folgerung des dritten Hauptsatzes ist, dass jede Wärmekapazität eines Systems am absoluten Nullpunkt verschwinden muss. Sei  $R$  irgendein reversibler Weg, der einen Zustand des Systems am absoluten Nullpunkt mit dem Zustand  $A$ , dessen Entropie berechnet werden soll verbindet, und  $C_R(T)$  die Wärmekapazität längs dieses Weges  $R$ . Nach dem zweiten Hauptsatz ist

$$S(A) = \int_0^{T_A} C_R(T) \frac{dT}{T}. \quad (1.151)$$

Laut dem dritten Hauptsatz ist jedoch

$$S(A) \xrightarrow{T_A \rightarrow 0} 0. \quad (1.152)$$

Also muss

$$C_R(T) \xrightarrow{T_A \rightarrow 0} 0 \quad (1.153)$$

gelten, wobei  $C_R$  sowohl  $C_V$  als auch  $C_P$  sein kann. Diese Aussage deckt sich (soweit durchgeführt) mit dem Experiment.

Eine weitere Konsequenz des dritten Hauptsatzes ist, dass der thermische Expansionskoeffizient  $\alpha$  (Gl. (1.71)) bei  $T = 0$  verschwindet. Dafür verwenden wir die Maxwell-Relation (1.114) und Gl. (1.150):

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = 0. \quad (1.154)$$

Manchmal wird die *Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes* als alternative Formulierung des dritten Hauptsatzes angegeben. Wir werden sehen, dass ein System nicht durch eine endliche Änderung der thermodynamischen Zustandsgrößen auf den absoluten Nullpunkt abgekühlt werden kann. Aufgrund von Gl. (1.67) können wir ersehen, dass sich bei einer adiabatischen Druckänderung  $dP$  die Temperatur nach

$$dT = \left( \frac{V\alpha}{C_P} \right) T dP \quad (1.155)$$

verändert. Man kann nun aber zeigen, dass

$$\frac{V\alpha}{C_P} \xrightarrow{T \rightarrow 0} \text{endliche Konstante}. \quad (1.156)$$

Somit ist für  $T \rightarrow 0$  bei endlicher Druckänderung immer  $dT = 0$ . Die erforderliche Änderung von  $P$  wächst also unbeschränkt, um für  $T \rightarrow 0$  eine endliche Temperaturänderung zu erzeugen. Der absolute Nullpunkt ist somit unerreichbar.

## Literatur

Dieser Teil folgt [AH88] und [Hua64], mit zusätzlichem Material aus [Fli10]. Beachte, dass [Hua64] die *umgekehrte* Vorzeichenkonvention für die geleistete Arbeit verwendet als dieser Text und [Fli10; AH88].

- [Hua64] K. Huang. *Statistische Mechanik I*. Hochschultaschenbücher. Wien/Mannheim/Zürich: Bibliographisches Institut, 1964.
- [Fli10] T. Fliessbach. *Statistische Physik*. Lehrbuch zur Theoretischen Physik IV. Heidelberg: Spektrum Akademischer Verlag (Springer), 2010. ISBN: 978-3-8274-2527-0.
- [AH88] G. Adam und O. Hittmair. *Wärmethorie*. Braunschweig; Wiesbaden: Vieweg, 1988. ISBN: 3-528-23311-7.





## 2 Einführung in die statistische Mechanik

Eine der Aufgaben der statistischen Mechanik ist es, die Aussagen der Thermodynamik aus den atomaren Eigenschaften der Materie herzuleiten. Im Prinzip ist es möglich, klassische statistische Mechanik zu betreiben, aber da reale Teilchen von der Quantenmechanik regiert werden, ist sie essenziell um gültige makroskopische Aussagen aus der statistischen Mechanik zu gewinnen. Wir beginnen jeweils mit der Hamiltonfunktion des gegebenen Systems. Ausgehend von ihrem Spektrum können wir die Zustandssumme berechnen, und daraus die makroskopischen Eigenschaften des Systems.

Wir werden verschiedene statistische Gesamtheiten oder Ensembles einführen, welche sich durch ihre Nebenbedingungen unterscheiden und welche jeweils ihre eigene Zustandssumme haben. Im thermodynamischen Limes  $N \rightarrow \infty$  ergibt jedoch die statistische Mechanik der verschiedenen Gesamtheiten jeweils das gleiche thermodynamische Verhalten.

Zunächst werden wir kurz einige wichtige Konzepte der Statistik einführen.

### 2.1 Grundlegende Konzepte der Statistik

Zunächst werden einige Konzepte der Statistik präsentiert, welche im Folgenden von Nutzen sein werden, allerdings ohne Herleitungen.

- Wir betrachten eine **Zufallsvariable**  $x$ , deren Wert a priori unbekannt ist. Ihre **Wahrscheinlichkeitsverteilung** ist oftmals bekannt. Im *kontinuierlichen* Fall ist die Verteilung durch eine **Dichtefunktion** oder **Wahrscheinlichkeitsdichte**  $f(x)$  gegeben:

$$dx f(x) : \text{Wahrscheinlichkeit, dass } x \in [x, x + dx], \quad (2.1)$$

$$P(x_1 < x < x_2) = \int_{x_1}^{x_2} dx f(x), \quad (2.2)$$

$$\int dx f(x) = 1 \quad \text{Normierung.} \quad (2.3)$$

Die **Verteilungsfunktion** oder **kumulative Wahrscheinlichkeit**

$P(x < x')$  ist durch

$$F(x') = \int_{-\infty}^{x'} dx f(x) \quad (2.4)$$

gegeben.

Im *diskreten* Fall werden die möglichen Werte  $x_k$  und ihre Wahrscheinlichkeiten  $p_k$  angegeben:

$$P(x = x_k) = p_k, \quad \sum_k p_k = 1, \quad (2.5)$$

und

$$F(x') = P(x < x') = \sum_{x_k < x'} p_k \quad (2.6)$$

ist unstetig.

- Der **Erwartungswert** oder das **Mittel von x** (auch: erstes Moment der Verteilung) ist gegeben durch

$$\langle x \rangle = \bar{x} = \int dx f(x) \cdot x. \quad (2.7)$$

- Der **Erwartungswert von  $x^2$**  (zweites Moment der Verteilung) ist gegeben durch

$$\langle x^2 \rangle = \overline{x^2} = \int dx f(x) \cdot x^2. \quad (2.8)$$

- Die **Varianz** (Streuung, Fluktuation) ist gegeben durch

$$(\Delta x)^2 = \int dx f(x) (x - \langle x \rangle)^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2. \quad (2.9)$$

Die **Standardabweichung**  $\Delta x$  (auch  $\sigma$ ) ist die Quadratwurzel der Varianz.

- Die **Gleichverteilung** im Intervall  $[a, b]$  ist gegeben durch

$$f(x) = \frac{1}{b-a} \quad \forall x \in [a, b], \quad (2.10)$$

siehe Abbildung 2.1.

*Beispiel:* Der Ort eines Teilchens in einem idealen Gas ist gleichverteilt.

- Die **Normalverteilung** oder **Gauss-Verteilung**  $N(x_0, \sigma)$  ist gegeben durch

$$N(x_0, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-(x-x_0)^2/2\sigma^2}, \quad -\infty < x < \infty, \quad (2.11)$$

wobei  $x_0$  der Erwartungswert der Verteilung ist und  $\sigma^2$  die Standardabweichung, siehe Abbildung 2.2. Die Normalverteilung dient



Abbildung 2.1: Gleichverteilung für  $a = 1.5$ ,  $b = 3.5$ .

der Beschreibung zufälliger Vorgänge. Physikalische Größen sind oft normalverteilt, deshalb spielt diese Verteilung eine wichtige Rolle in der statistischen Physik. Für normalverteilte Zufallsvariablen sind jeweils ca. 68,3% der Realisierungen im Intervall  $x_0 \pm \sigma$ .  
*Beispiel:* Zufällige Messfehler sind normalverteilt.

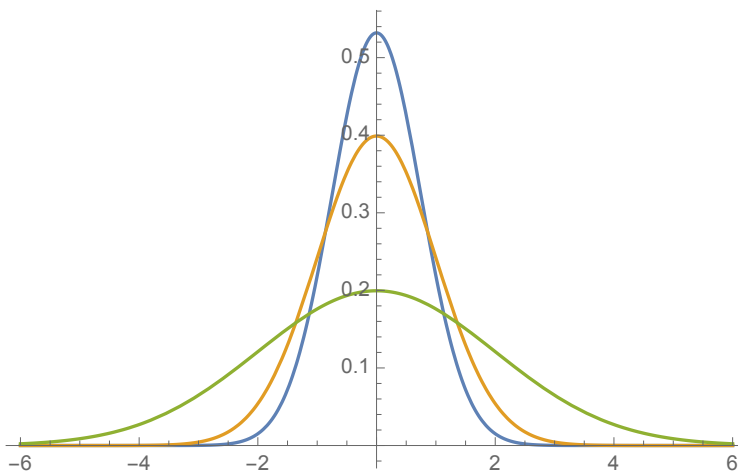


Abbildung 2.2: Normalverteilung für  $x_0 = 0$ ,  $\sigma = 0.75, 1, 2$  (in blau, orange, grün).

- Die **Exponentialverteilung** ist gegeben durch

$$f(x) = \theta(x) \frac{1}{\lambda} e^{-x/\lambda}, \quad \lambda \in \mathbb{R}, \quad (2.12)$$

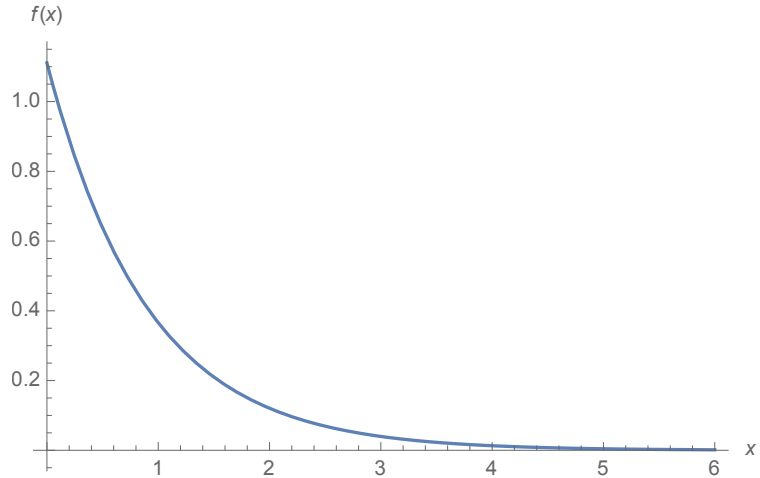
wobei die Heaviside-Funktion  $\theta(x)$  für  $x < 0$  gleich null ist und für  $x \geq 0$  gleich Eins, siehe Abbildung 2.4.

*Beispiel:* Die Lebensdauer eines instabilen Teilchens.



Abbildung 2.3: Johann Carl Friedrich Gauß (1777 - 1855), deutscher Mathematiker, Astronom, Geodät und Physiker

Abbildung 2.4: Exponentialverteilung mit  $\lambda = 0.9$ .

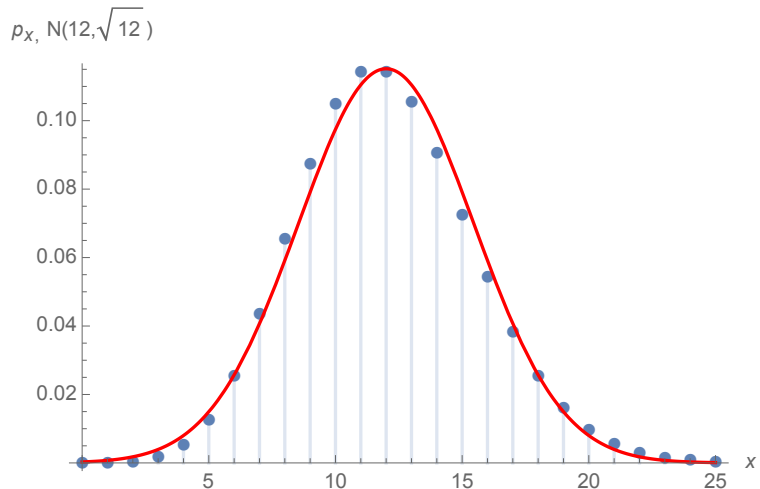


- Die **Poissonverteilung** ist eine diskrete Verteilung gegeben durch

$$p_x = e^{-q} \frac{q^x}{x!}, \quad x \in \mathbb{N}, \quad q > 0. \quad (2.13)$$

Sie beschreibt die Anzahl unabhängiger Ereignisse in einem Intervall. Die Poissonverteilung wird durch die Normalverteilung angenähert, siehe Abbildung 2.5.

Abbildung 2.5: Poissonverteilung mit  $q = 12$  (blau), angenähert durch die Normalverteilung  $N(12, \sqrt{12})$  (rot).



*Beispiel:* Anzahl Teilchen in einem offenen Teilsystem im verdünnten idealen Gas mit festem chemischen Potenzial.

- Die **Binomialverteilung** ist eine diskrete Verteilung gegeben durch

$$W_N(n) = p^n (1 - p)^{N-n} \binom{N}{n}, \quad N \in \mathbb{N}. \quad (2.14)$$

Sie beschreibt die Anzahl  $n$  Erfolge in einer Serie  $N$  gleichartiger, unabhängiger Versuche, die jeweils zwei Ergebnisse haben



Abbildung 2.6: Siméon Denis Poisson (1781 - 1840), französischer Physiker und Mathematiker

(Erfolg/Misserfolg). Der Parameter  $p$  ist die Erfolgswahrscheinlichkeit.

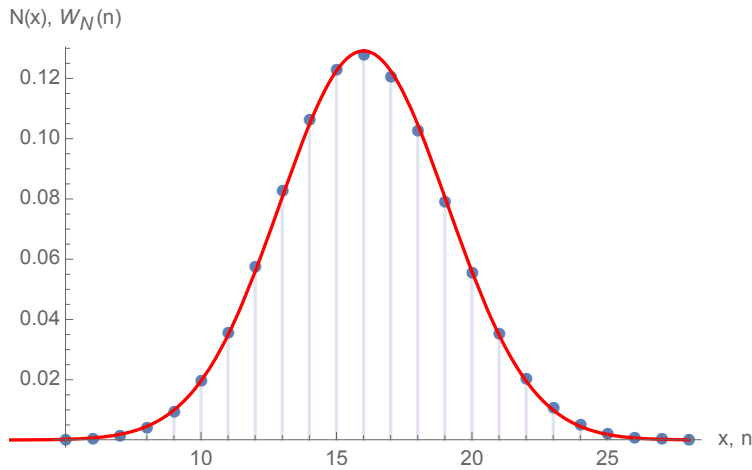


Abbildung 2.7: Binomialverteilung (blau) mit  $p = 0.4$ ,  $N = 40$  und die entsprechende Normalverteilung (rot)  $N(16, 3.09)$ .

- Zwei Zufallsvariablen  $x, y$  sind voneinander **unabhängig**, falls die gemeinsame Dichtefunktion  $f(x, y)$  das Produkt der individuellen Dichtefunktionen ist,

$$f(x, y) = f_x(x) \cdot f_y(y). \quad (2.15)$$

In diesem Fall gilt auch  $\langle x \cdot y \rangle = \langle x \rangle \cdot \langle y \rangle$ .

- Die Abhängigkeit von Zufallsvariablen wird mithilfe der **Korrelation** (Kovarianz) quantifiziert. Seien  $x, y$  Zufallsvariablen mit  $\langle x \rangle = \langle y \rangle = 0$ . Dann ist

$$\langle x \cdot y \rangle = \int dx dy f(x, y) x \cdot y. \quad (2.16)$$

Ist  $\langle x \cdot y \rangle = 0$ , so sind  $x, y$  unkorreliert.

- **Zentraler Grenzwertsatz.** Seien  $s_1, s_2, \dots$  unabhängige Zufallsgrößen und  $w_i(s_i)$  deren Verteilungen, so dass  $\langle s_i \rangle, (\Delta s_i)^2 \neq 0$  existieren.

**Satz (Lindeberg-Lévy):** Für  $N \rightarrow \infty$  strebt die Verteilung von  $z = \sum_i s_i$  gegen eine Normalverteilung,

$$P(z) \xrightarrow{N \rightarrow \infty} N(\langle z \rangle, \sigma_z^2), \quad (2.17)$$

wobei

$$\langle z \rangle = \sum_{i=1}^N \langle s_i \rangle, \quad \sigma_z^2 = \sum_{i=1}^N (\Delta s_i)^2 \equiv (\Delta z)^2. \quad (2.18)$$

Wir sehen also, dass Verteilungen, die durch Überlagerung einer grossen Zahl von unabhängigen Einflüssen entstehen annähernd normalverteilt sind.

- **Gesetz der grossen Zahl:** Die relative Schwankung des Erwartungswertes verhält sich wie

$$\frac{\Delta z}{\langle z \rangle} = \mathcal{O}\left(\frac{1}{\sqrt{N}}\right). \quad (2.19)$$

Dies folgt aus dem zentralen Grenzwertsatz.

## 2.2 Theorie der statistischen Gesamtheiten

### 2.2.1 Grundlegende Konzepte der statistischen Mechanik

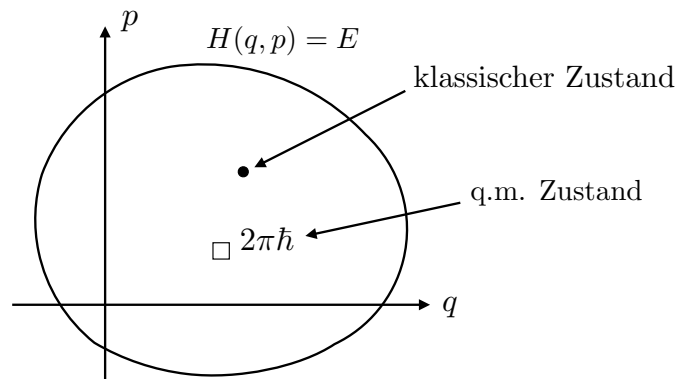
- Ein **Mikrozustand**  $r$  ist durch eine vollständige mikroskopische Beschreibung eines Systems definiert.

*Beispiel:* Für ein System aus  $N$  Würfeln ist ein Mikrozustand durch die Angabe der  $N$  Augenzahlen  $n_i$  definiert:

$$r = (n_1, n_2, \dots, n_N), \quad n_i = 1, 2, \dots, 6. \quad (2.20)$$

- Für ein System mit  $f$  Freiheitsgraden führen wir den  $2f$ -dimensionalen **Phasenraum** ein, welcher durch die  $2f$  kartesischen Koordinatenachsen für die Grössen  $q_i$  und  $p_i$  aufgespannt wird. Jedem klassischen Zustand  $r$  entspricht ein Punkt im Phasenraum. Wegen der Unschärferelation entspricht ein Quantenzustand einem  $2f$ -dimensionalen Volumen  $(2\pi\hbar)^f$ . In Abb. 2.8 ist der Phasenraum eines Systems mit einem Freiheitsgrad dargestellt.

Abbildung 2.8: Phasenraum für ein abgeschlossenes System mit einem Freiheitsgrad. Angegeben ist die Energiefläche  $H(p, q) = E$  und ein klassischer sowie ein quantenmechanischer Zustand.



- Im allgemeinen ist es unmöglich, den tatsächlichen Mikrozustand eines Vielteilchenzustands anzugeben, da einerseits extrem viele Teilchen involviert sind (ca.  $10^{23}$  pro Mol!), und andererseits dauernd Übergänge zwischen den einzelnen Mikrozuständen stattfinden. Der genaue Mikrozustand ist zudem nicht von Interesse. Deshalb beschränken wir uns auf die Beschreibung des Zustands durch die Angabe der Wahrscheinlichkeiten  $P_r$  der verschiedenen

Mikrozustände  $r$ . Der so festgelegte Zustand des Systems ist der **Makrozustand**:

$$\{P_r\} = (P_1, P_2, P_3, \dots). \quad (2.21)$$

- Die Definition dieser Wahrscheinlichkeiten macht dann Sinn, wenn man sich eine grosse Anzahl  $M$  gleichartiger Systeme vorstellt, von denen  $M_r$  im Mikrozustand  $r$  sind:

$$P_r = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{M_r}{M}. \quad (2.22)$$

Die gedachte Gesamtheit dieser  $M$  gleichartigen Systeme ist ein **statistisches Ensemble** oder eine **statistische Gesamtheit**.

- Ein reales makroskopisches System befindet sich zu einem bestimmten Zeitpunkt in einem Mikrozustand  $r$  und durchläuft mit der Zeit in irgendeiner Weise alle möglichen Mikrozustände. Dabei ist das System mit Wahrscheinlichkeit  $P_r$  im Mikrozustand  $r$ . Hier betrachten wir das **Zeitmittel** des Systems. Hier sind die  $M$  gedachten Systeme im Ensemble das konkrete System zu verschiedenen Zeitpunkten.

*Beispiel:*  $M$ -faches Werfen eines Systems mit  $N$  Würfeln.

- Stattdessen können wir uns eine grosse Anzahl gleichartiger Systeme vorstellen, die gleichzeitig vorhanden sind. Hier betrachten wir das **Ensemblemittel**.

*Beispiel:*  $M$  Systeme mit jeweils  $N$  Würfeln, die gleichzeitig geworfen werden (hier  $M \gg 6^N$ , damit  $P_r$  wohldefiniert ist).

- Die **Ergodenhypothese** besagt, dass das Ensemblemittel dem Zeitmittel entspricht. In thermodynamischen Systemen ist dies generell der Fall (siehe Beispiel der  $N$  Würfel), aber es gibt natürlich viele Systeme, auf welche dies nicht zutrifft.

### 2.2.2 Abgeschlossene Systeme: Das mikrokanonische Ensemble

Wir betrachten ein klassisches System bestehend aus einer sehr grossen Teilchenzahl  $N$  und einem sehr grossen Volumen  $V$ . Wir werden daher oft den Grenzfall

$$N \rightarrow \infty, \quad V \rightarrow \infty, \quad \frac{V}{N} \rightarrow v \quad (2.23)$$

betrachten, wobei das spezifische Volumen  $v$  einen gegebenen endlichen Wert hat. Das System soll **abgeschlossen** oder isoliert sein in dem Sinne, dass die Energie eine Konstante der Bewegung ist. Allfällige Wände des Gefässes, welches das System enthält seien als vollkommen reflektierend idealisiert.

Wie besprochen wird ein Mikrozustand des Systems durch  $3N$  kanonische Koordinaten  $q_i$  und  $3N$  kanonische Impulse  $p_i$  vollständig beschrieben. Wir bezeichnen diese  $6N$  Variablen mit  $(p, q)$ . Die Dynamik des Systems ist vollständig in der Hamiltonfunktion  $H(p, q)$  enthalten, aus welcher wir die kanonischen Bewegungsgleichungen

$$\frac{\partial H(p, q)}{\partial p_i} = \dot{q}_i, \quad \frac{\partial H(p, q)}{\partial q_i} = -\dot{p}_i \quad (2.24)$$

erhalten. Diejenigen Punkte im Phasenraum, welche die Bedingung  $H(p, q) = E$  erfüllen, definieren die **Energiefläche** mit Energie  $E$ . Während sich der Zustand des Systems mit der Zeit gemäss den Bewegungsgleichungen ändert, durchläuft ein repräsentativer Punkt eine Bahn im Phasenraum. Wegen der Eindeutigkeit der Bewegungsgleichungen kann sich diese Kurve nie selbst schneiden, genauso können sich die Kurven zweier verschiedener repräsentativer Punkte nicht schneiden. Da die Energie erhalten ist, bleibt diese Bahn immer auf derselben Energiefläche.

Da wir uns nur für einige wenige makroskopische Eigenschaften interessieren, fordern wir nur, dass das System  $N$  Teilchen, Volumen  $V$  und eine Energie zwischen  $E - \delta E$  und  $E$  hat, da die Energie nur mit einer endlichen Genauigkeit  $\delta E$  bestimmt werden kann. Es gelte jedoch  $\delta E \ll E$ .

Wir stellen uns nun wieder eine statistische Gesamtheit solcher Systeme vor. Sie wird durch eine Verteilung von Punkten im Phasenraum dargestellt, welche durch eine Dichtefunktion  $\rho(p, q, t)$  charakterisiert wird:

$$\rho(p, q, t) d^{3N}p d^{3N}q = \text{Anzahl der repräsentativen Punkte zur Zeit } t \text{ im Volumenelement } d^{3N}p d^{3N}q \text{ um den Punkt } (p, q) \text{ im Phasenraum.} \quad (2.25)$$

Aus den Bewegungsgleichungen und der Tatsache, dass  $N$  konstant ist folgt der

**Satz von Liouville:**

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i + \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i \right) = 0, \quad (2.26)$$

wobei  $d\rho/dt$  die totale Dichteänderung ist.

Dieser Satz besagt, dass sich die Verteilung der Punkte im Phasenraum wie eine inkompressible Flüssigkeit bewegt, d.h. dass die Anzahl der repräsentativen Punkte in der Umgebung eines mit der Strömung mitbewegten Punktes konstant bleibt.

Wir beschränken uns auf Dichtefunktionen, die nicht explizit von der Zeit abhängen und von  $(p, q)$  nur über die Hamiltonfunktion:

$$\rho(p, q) = \rho'(H(p, q)), \quad (2.27)$$



Abbildung 2.9: Joseph Liouville (1809 - 1882), französischer Mathematiker



wobei  $\rho'$  eine Funktion von  $H$  ist. In diesem Fall reduziert sich Gl. (2.26) auf

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0, \quad (2.28)$$

und das durch  $\rho$  gegebene Ensemble ist für alle Zeiten dasselbe.

Die statistische Physik ist auf dem Postulat gleicher A-priori-Wahrscheinlichkeiten aufgebaut:

**Grundlegendes Postulat:** *Ein abgeschlossenes System im Gleichgewicht ist mit gleicher Wahrscheinlichkeit in jedem seiner zugänglichen Mikrozustände.*

Dieses Postulat stellt die Verbindung zwischen der mikroskopischen Struktur (den zugänglichen Mikrozuständen  $r$ ) und den makroskopischen Zuständen des Gleichgewichtszustandes (repräsentiert durch die Wahrscheinlichkeiten  $P_r$ ) her. Diese Annahme kann nicht direkt überprüft werden. Es lassen sich daraus jedoch empirisch überprüfbare Aussagen ableiten, deren experimentelle Verifikation das grundlegende Postulat rechtfertigt.

Für beliebige Mikrozustände kann das grundlegende Postulat wie folgt ausgedrückt werden:

$$P_r = \begin{cases} \text{konst.} & \text{alle zugänglichen Zustände} \\ 0 & \text{alle anderen Zustände.} \end{cases} \quad (2.29)$$

Wir erläutern kurz die Bedeutung eines *zugänglichen* Zustandes. Die Hamiltonfunktion (respektive der Hamiltonoperator im quantenmechanischen Fall) kann zusätzlich zu  $(p, q)$  von äusseren Parametern  $x = x_1, \dots, x_n$  abhängen. Beispiele sind die Teilchenzahl und das Volumen für ein Gas, aber auch elektrische oder magnetische Felder sind mögliche äussere Parameter. Im Gleichgewichtsfall setzen wir diese Parameter als konstant voraus. Der Gleichgewichtszustand hängt im allgemeinen sowohl von den äusseren Parametern als auch von anderen Grössen, die die Zugänglichkeit eines Mikrozustands einschränken ab, insbesondere von den Erhaltungsgrössen.

Für abgeschlossene Systeme ist die Energie erhalten, somit sind nur Mikrozustände  $r$  zugänglich, für die  $E_r$  mit der erhaltenen Energie  $E$  übereinstimmt. Im quantenmechanischen Fall sind die Mikrozustände die Eigenzustände des Hamiltonoperators,

$$\hat{H}(x)|r\rangle = E_r(x)|r\rangle, \quad (2.30)$$

wobei die  $E_r(x)$  die Eigenwerte des Hamiltonoperators sind. Für klassische Mikrozustände  $r = (p, q)$  ist die Energie direkt durch die Hamiltonfunktion gegeben,

$$E_r = H(p, q; x). \quad (2.31)$$

Wir bezeichnen die Anzahl der Zustände zwischen  $E - \delta E$  und  $E$  als **mikrokanonische Zustandssumme**  $\Omega(E, x)$ :

$$\Omega(E, x) = \sum_{r: E - \delta E \leq E_r \leq E} 1. \quad (2.32)$$

Für geeignete Wahl von  $\delta E$  hängt  $\Omega$  nur unwesentlich von  $\delta E$  ab. Die Zustandssumme ist sowohl im klassischen als auch im quantenmechanischen Fall definiert, wobei im klassischen Fall jede Phasenraumzelle  $(2\pi\hbar)^f$  als ein Zustand gezählt wird, in Analogie zum quantenmechanischen Fall.

Die Zustandssumme  $\Omega$  ist gleich der Anzahl der zugänglichen Zustände im System. Da nach dem grundlegenden Postulat alle Zustände gleichwahrscheinlich sind, ist

$$P_r(E, x) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega(E, x)} & E - \delta E \leq E_r(x) \leq E \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (2.33)$$

Wir sehen also, dass sich aus  $\Omega$  die Wahrscheinlichkeiten  $P_r$  berechnen lassen und daraus schliesslich alle statistischen Mittelwerte, also die makroskopischen Grössen.  $\Omega$  selbst wird aus den  $E_r$  berechnet, also aus dem Hamiltonoperator bzw. der Hamiltonfunktion.

Unser System ist Bestandteil einer Gesamtheit, welche durch die  $P_r$  definiert ist, der sogenannten **mikrokanonischen Gesamtheit**. Physikalisch wird dieses Ensemble durch die Bedingung definiert, dass das System abgeschlossen ist. Der Gesamtimpuls des Systems verschwindet. Wir haben gesehen, dass der Gleichgewichtszustand ein spezieller Makrozustand ist, für den die  $P_r$  durch Gl. (2.33) gegeben sind.

### **Die Entropie und der Zusammenhang zur Thermodynamik**

Die fundamentale Grösse, welche den Zusammenhang zwischen der mikrokanonischen Gesamtheit und der Thermodynamik liefert, ist die *Entropie*, welche wir im folgenden mikroskopisch definieren werden. Anschliessend werden wir zeigen, dass die mikroskopische Definition der Entropie dieselben Eigenschaften hat, welche man der makroskopischen Entropie Gl. 1.47 in der Thermodynamik zuschreibt.

Wir definieren die **Entropie** eines Gleichgewichtssystems durch

$$S(E, x) = k \log \Omega(E, x) \quad \text{Boltzmann (1877)}, \quad (2.34)$$

wobei für den Moment  $k$  eine universelle Konstante ist. Im folgenden werden wir zeigen, dass die Entropiedefinition Gl. (2.34) tatsächlich die Eigenschaften der Entropie der Thermodynamik erfüllt:

- $S$  ist extensiv.
- $S$  erfüllt die Forderungen des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik.

Um die Extensivität zu zeigen, teilen wir das System in zwei Teilsysteme mit  $N_1, V_1$  und  $N_2, V_2$ . Wir nehmen an, dass wir die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den beiden Teilsystemen vernachlässigen können. Die Hamiltonfunktion des Gesamtsystems kann somit als Summe der Hamiltonfunktionen der Teilsysteme geschrieben werden:

$$H(p, q) = H_1(p_1, q_1) + H_2(p_2, q_2), \quad (2.35)$$

wobei  $(p_i, q_i)$ ,  $i = 1, 2$  die Impulse und Koordinaten der Teilsysteme bezeichnen.

Zunächst betrachten wir die beiden Teilsysteme als voneinander isoliert. Es sei  $E_1 - \delta E \leq E_{r,1} \leq E_1$ ,  $E_2 - \delta E \leq E_{r,2} \leq E_2$  und

$$S_1(E_1, V_1) = k \log \Omega_1(E_1), \quad (2.36)$$

$$S_2(E_2, V_2) = k \log \Omega_2(E_2). \quad (2.37)$$

Betrachten wir nun die mikrokanonische Gesamtheit des Gesamtsystems, wo  $E - 2\delta E \leq E_r \leq E$ , und die Energien der Teilsysteme

$$E - 2\delta E \leq E_{r,1} + E_{r,2} \leq E \quad (2.38)$$

erfüllen. Die Zustandssumme des Gesamtsystems ist durch  $\Omega_1(E_1) \cdot \Omega_2(E_2)$  gegeben.  $E_{1,2}$  müssen nach unten beschränkt sein, da die Systeme sonst instabil wären. Der Einfachheit halber nehmen wir als untere Schranke für  $E_{1,2}$  Null an. Zerlegen wir die beiden Energiespektren in Intervalle der Grösse  $\delta E$  ( $\delta E \ll E$ ), so können wir

$$\Omega(E) = \sum_{i=1}^{E/\delta E} \Omega_1(E_i) \Omega_2(E - E_i) \quad (2.39)$$

schreiben, wobei  $E_i$  die mittlere Energie des jeweiligen Intervalls ist. Somit ist die Entropie des Gesamtsystems mit  $N = N_1 + N_2$ ,  $V = V_1 + V_2$  durch

$$S(E, V) = k \log \sum_{i=1}^{E/\delta E} \Omega_1(E_i) \Omega_2(E - E_i) \quad (2.40)$$

gegeben. Wir werden nun sehen, dass im Limes  $N_1 \rightarrow \infty$ ,  $N_2 \rightarrow \infty$  ein einziger Summand in Gl. (2.40) dominiert. Das grösste Glied der Summe in Gl. (2.40) (welche  $E/\delta E$  positive Glieder enthält) sei  $\Omega_1(\bar{E}_1) \Omega_2(\bar{E}_2)$ , wobei

$$\bar{E}_1 + \bar{E}_2 = E. \quad (2.41)$$

Somit ist

$$\Omega_1(\bar{E}_1)\Omega_2(\bar{E}_2) \leq \Omega(E) \leq \frac{E}{\delta E} \Omega_1(\bar{E}_1)\Omega_2(\bar{E}_2), \quad (2.42)$$

oder

$$k \log[\Omega_1(\bar{E}_1)\Omega_2(\bar{E}_2)] \leq S(E, V) \leq k \log[\Omega_1(\bar{E}_1)\Omega_2(\bar{E}_2)] + k \log \frac{E}{\delta E}. \quad (2.43)$$

Für  $N_1 \rightarrow \infty$  und  $N_2 \rightarrow \infty$  erwarten wir

$$\log \Omega_1 \sim N_1, \quad (2.44)$$

$$\log \Omega_2 \sim N_2, \quad (2.45)$$

$$E \sim N_1 + N_2. \quad (2.46)$$

$\delta E$  ist eine von  $N$  unabhängige Konstante. Wir können somit den letzten Term in Eq. (2.43) vernachlässigen. Somit ist

$$S(E, V) = S_1(\bar{E}_1, V_1) + S_2(\bar{E}_2, V_2) + \mathcal{O}(\log N), \quad (2.47)$$

womit der extensive Charakter von  $S$  bewiesen ist. Aus Gl. (2.47) folgt zudem, dass die Energien der Teilsysteme die bestimmten Werte  $\bar{E}_1$ ,  $\bar{E}_2$  haben. Dies sind genau die Werte von  $E_1$ ,  $E_2$ , welche die Funktion  $\Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2)$  unter der Nebenbedingung  $E_1 + E_2 = E$  maximieren, d.h.

$$\delta[\Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2)] = 0, \quad \delta E_1 + \delta E_2 = 0. \quad (2.48)$$

Dies führt zur Bedingung

$$\left[ \frac{\partial}{\partial E_1} \log \Omega_1(E_1) \right]_{E_1=\bar{E}_1} = \left[ \frac{\partial}{\partial E_2} \log \Omega_2(E_2) \right]_{E_2=\bar{E}_2} \quad (2.49)$$

oder

$$\left[ \frac{\partial S_1(E_1)}{\partial E_1} \right]_{E_1=\bar{E}_1} = \left[ \frac{\partial S_2(E_2)}{\partial E_2} \right]_{E_2=\bar{E}_2}. \quad (2.50)$$

Definieren wir nun die **Temperatur** eines beliebigen Systems durch

$$\frac{\partial S(E, V)}{\partial E} \equiv \frac{1}{T}, \quad (2.51)$$

so sehen wir, dass  $\bar{E}_1$ ,  $\bar{E}_2$  so beschaffen sind, dass die Temperatur der beiden Teilsysteme dieselbe ist,

$$T_1 = T_2, \quad (2.52)$$

und  $S(E, V) = S_1 + S_2$  maximal. Die durch Gl. (2.51) definierte Temperatur ist die absolute Temperatur der Thermodynamik. Wählt man als Einheit für die Temperaturintervalle das Celsius-Grad, so entspricht  $k$  der Boltzmannkonstanten  $k_B$ .

Wir haben also gesehen, dass im abgeschlossenen System die Temperatur der Parameter ist, welcher das Gleichgewicht zwischen

verschiedenen Teilen des Systems bestimmt. *Der nullte Hauptsatz der Thermodynamik folgt also auf natürliche Weise aus der Ensembletheorie.*

Obschon die Bedingung Gl. (2.38) einen ganzen Bereich von Werten von  $(E_1, E_2)$  zulässt, haben wir in Gl. (2.43) gesehen, dass im Grenzfall von grossen Teilchenzahlen die Energieverteilung scharf um die Mittelwerte  $(\bar{E}_1, \bar{E}_2)$  zentriert ist. Diese Tatsache ist grundlegend für den Erfolg der statistischen Mechanik.

Als nächstes wollen wir zeigen, dass  $S$  dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik gehorcht. Der zweite Hauptsatz besagt, dass in einem abgeschlossenen System die Entropie des Endzustandes einer Zustandsänderung nicht kleiner ist, als die Entropie des Anfangszustandes (dies gilt natürlich nur für den Fall, dass Anfangs- und Endzustand beide Gleichgewichtszustände sind). In unserem abgeschlossenen System sind  $N$  und  $E$  fest, somit kann sich nur  $V$  ändern. Im abgeschlossenen System kann  $V$  aber nur zunehmen (im Falle einer Kompression wäre das System nicht abgeschlossen). Der zweite Hauptsatz besagt also in unserem Fall, dass  $S$  eine nichtabnehmende Funktion von  $V$  ist. Eine (bis auf eine additive Konstante  $\leq \mathcal{O}(\log N)$ ) zu Gl. (2.34) äquivalente Definition der Entropie ist

$$S(E, x) = k \log \Sigma(E, x), \quad (2.53)$$

wobei  $\Sigma(E, x)$  das Volumen im Phasenraum ist, welches von der Energiefläche  $E$  eingeschlossen wird,

$$\Sigma(E, x) = \int_{H(p,q,x) < E} d^{3N} p d^{3N} q. \quad (2.54)$$

Dass  $\Sigma(E, x)$  eine nichtabnehmende Funktion von  $V$  ist, ist klar, da sich das obige Integral für  $V_2 > V_1$  über ein Integrationsgebiet erstreckt, welches das kleinere Volumen  $V_1$  einschliesst.

Wir schliessen somit, dass die in Gl. (2.34) definierte Funktion  $S(E, x)$  tatsächlich der makroskopischen Entropie eines Systems mit Volumen  $V$  und innerer Energie  $E$  entspricht.

Wir sehen zudem, dass die *Entropie ein Mass für die Unordnung des Systems ist*. Vollkommene Ordnung herrscht dann, wenn es nur einen möglichen Mikrozustand gibt:  $\Omega = 1$ ,  $S = 0$ . Je mehr Mikrozustände zugänglich sind, desto ungeordneter ist der Gleichgewichtszustand, da im Gleichgewichtszustand alle  $\Omega$  Zustände gleichberechtigt vertreten sind.

Wir haben bereits gesehen wie der nullte Hauptsatz aus dem mikrokanonischen Ensemble folgt und dass der zweite Hauptsatz erfüllt ist. Im folgenden wollen wir nun die volle Thermodynamik eines Systems ableiten.

Das Analogon einer **quasistatischen Zustandsänderung** in der Thermodynamik entspricht einer langsamen Änderung von  $E$  und  $V$  hervorgerufen durch eine Änderung der äusseren Nebenbedingungen. Diese Änderung soll so langsam sein, dass die Gesamtheit, welche durch eine Menge repräsentativer Punkte in einem sich langsam ändernden Gebiet im Phasenraum dargestellt wird, in jedem Moment eine mikrokanonische Gesamtheit ist. Dementsprechend können wir die Änderung der Entropie bei einer infinitesimalen Zustandsänderung durch

$$dS(E, V) = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_V dE + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_E dV \quad (2.55)$$

angeben. Oben hatten wir den Koeffizienten von  $dE$  bereits als inverse Temperatur definiert. Wir definieren nun den **Druck** des Systems durch

$$T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_E \equiv P. \quad (2.56)$$

Somit ist

$$dS(E, V) = \frac{1}{T}(dE + PdV) \quad \text{oder} \quad dE = T dS - P dV. \quad (2.57)$$

Hiermit haben wir also den *ersten Hauptsatz* der Thermodynamik reproduziert.

Zusammenfassend geben wir nochmals die Schritte an, mit denen wir die thermodynamischen Funktionen eines abgeschlossenen Systems finden können, welches das Volumen  $V$  einnimmt und die Energie  $E$  innerhalb einer kleinen Unschärfe  $\delta E \ll E$  besitzt:

1. Aus dem Hamiltonoperator (Hamiltonfunktion)  $H(p, q, x)$  bestimmen wir die Energien  $E_r$  der Mikrozustände.
2. Aus diesen berechnen wir die Zustandssumme  $\Omega(E, x)$ .
3. Wir definieren die Entropie (bis auf eine willkürliche, additive Konstante) durch  $S(E, x) = k_B \log \Omega(E, x)$ .
4. Nun können wir nach  $E$  als Funktion von  $S$  und  $V$  auflösen und erhalten die **innere Energie** des Systems:

$$E = E(S, V). \quad (2.58)$$

5. Die anderen thermodynamischen Funktionen erhalten wir aus Gl. (2.51), (2.56), bzw. den Formeln der Thermodynamik, welche auf  $E$  und  $S$  basieren, z.B. Gl. (1.92), (1.94).
6. Um das Gleichgewichtsverhalten des Systems zu untersuchen, verwenden wir die Thermodynamik.

### 2.2.3 Systeme mit fester Temperatur: Das kanonische Ensemble

Bisher haben wir abgeschlossene Systeme betrachtet. Wir möchten nun Systeme mit *fester Temperatur* betrachten, also Systeme, welche mit einem Wärmereservoir (d.h. einem grösseren System) im thermischen Gleichgewicht sind. Das zu diesem Fall passende statistische Ensemble ist das **kanonische Ensemble**, definiert durch die Wahrscheinlichkeiten  $P_r(T, x)$ . Um die statistische Gesamtheit zu bestimmen, müssen wir die Wahrscheinlichkeit bestimmen, dass das System die Energie  $E$  hat. Diese Wahrscheinlichkeit ist proportional zur Dichtefunktion der gesuchten Gesamtheit im Phasenraum.

Im Gegensatz zum Fall des letzten Kapitels möchten wir nun zwei Teilsysteme eines Gesamtsystems betrachten, wobei ein Teilsystem sehr viel grösser als das andere ist.

Gegeben sei ein System mit Teilsystemen von makroskopischer Grösse mit  $N_1$  und  $N_2$  Teilchen, wobei  $N_2 \gg N_1$ , und Hamiltonfunktionen  $H_1(p_1, q_1)$ ,  $H_2(p_2, q_2)$ . Wir betrachten das mikrokanonische Ensemble für das Gesamtsystem mit Gesamtenergie zwischen  $E - 2\delta E$  und  $E$ . Wie zuvor müssen die Energien der Teilsysteme die Bedingung

$$E - 2\delta E \leq E_1 + E_2 \leq E \quad (2.59)$$

erfüllen. Im folgenden interessieren wir uns nur für System 1, System 2 erfüllt die Funktion des Wärmebades. Die Energien der Mikrozu-  
stände  $r$  des Systems 1 erfüllen

$$E_r \ll E. \quad (2.60)$$

System 1 sei nun im Mikrozustand  $r$ . In diesem Fall gibt es  $\Omega_2(E - E_r)$  Zustände des Gesamtsystems, welche gleich wahrscheinlich sind. Die Wahrscheinlichkeit, unter den total  $\Omega(E)$  Zuständen einen der  $\Omega_2(E - E_r)$  Zustände zu finden, ist

$$P_r = \frac{\Omega_2(E - E_r)}{\Omega(E)}. \quad (2.61)$$

Wegen Eq. (2.60) können wir die Funktion  $\log \Omega_2(E - E_r)$  nach Potenzen von  $E_r$  entwickeln:

$$\begin{aligned} \log \Omega_2(E - E_r) &= \log \Omega_2(E) - \frac{\partial \log \Omega_2(E)}{\partial E} E_r + \dots \\ &= \log \Omega_2(E) - \beta E_r + \dots, \end{aligned} \quad (2.62)$$

wobei wir die Temperaturdefinition Gl. (2.51) benutzt haben und die Grösse

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad (2.63)$$

eingeführt haben.  $T$  ist die Temperatur des grösseren Teilsystems, welches hier die Rolle des Wärmereservoirs spielt. Die weiteren Terme haben die Grössenordnung  $\mathcal{O}(E_r/E)$  und können vernachlässigt

werden:

$$\Omega_2(E - E_r) = \Omega_2(E) \exp(-\beta E_r(x)). \quad (2.64)$$

Für die Wahrscheinlichkeiten erhalten wir somit

$$P_r(T, x) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E_r(x)}{k_B T}\right). \quad (2.65)$$

Den Vorfaktor  $\Omega_2(E)/\Omega(E)$  (welcher von  $r$  unabhängig ist) haben wir mit  $1/Z$  abgekürzt. Der **Boltzmannfaktor**  $\exp(-\beta E_r(x))$  bestimmt die relativen Wahrscheinlichkeiten der Mikrozustände  $r$  bei gegebener Temperatur. Aus

$$\sum_r P_r(T, x) = 1 \quad (2.66)$$

folgt

$$Z(T, x) = \sum_r e^{-\beta E_r(x)}. \quad (2.67)$$

Die Grösse  $Z$  ist die **kanonische Zustandssumme**. Das zugehörige Ensemble ist das kanonische oder auch **Gibbs-Ensemble**.

Mithilfe der  $P_r$  können wir alle relevanten Mittelwerte berechnen. Die thermodynamische Energie ist insbesondere

$$E(T, x) = \overline{E} = \sum_r P_r(T, x) E_r(x). \quad (2.68)$$

Im Falle des kanonischen Ensembles ist der Zusammenhang zur Thermodynamik durch die Formel

$$Z(T, x) = e^{-\beta F(T, x)}, \quad \text{oder} \quad F(T, x) = -k_B T \log Z \quad (2.69)$$

gegeben, wobei  $F$  die freie Energie (Gl. (1.92)) ist. Um diese Identifizierung zu rechtfertigen, müssen wir zeigen, dass

- $F$  eine extensive Grösse ist und dass
- $F$  mit der inneren Energie  $E = \langle E \rangle$  und der Entropie  $S := -(\partial F / \partial T)_V$  über

$$F(T, x) = E - TS \quad (2.70)$$

zusammenhängt.

Die Extensivität folgt daraus, dass für ein System, welches aus zwei Teilsystemen  $A, B$  besteht, deren Wechselwirkung vernachlässigt werden kann, die Zustandssumme das Produkt aus zwei Faktoren ist,  $Z = Z_A \cdot Z_B$ . Somit

$$F(T, x) = -k_B T \log Z = -k_B T (\log Z_A + \log Z_B) = F_A + F_B. \quad (2.71)$$

Um den zweiten Punkt zu beweisen, betrachten wir die Identität

$$\sum_r e^{\beta(F - E_r)} = \frac{Z}{Z} = 1. \quad (2.72)$$



Differenzieren wir beide Seiten nach  $\beta$ , so erhalten wir

$$\sum_r e^{\beta(F-E_r)} \left( F + \beta \left( \frac{\partial F}{\partial \beta} \right)_V - E_r \right) = 0. \quad (2.73)$$

Dies ist gleichbedeutend mit

$$F - T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V - E = 0, \quad (2.74)$$

wobei wir

$$\sum_r e^{\beta(F-E_r)} E_r = \sum_r \frac{1}{Z} e^{-\beta E_r} E_r = \langle E \rangle = E \quad (2.75)$$

benutzt haben.

Alle anderen thermodynamischen Funktionen können nun aus  $F$  mithilfe der Maxwell-Relationen abgeleitet werden:

$$P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T, \quad S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad (2.76)$$

$$G = F + PV, \quad E = F + TS. \quad (2.77)$$

Alle Rechnungen in der kanonischen Gesamtheit beginnen somit mit der Berechnung der Zustandssumme Gl. (2.67).

Um die Unterschiede und Gemeinsamkeiten zwischen den beiden bisher betrachteten Ensembles zu verdeutlichen, betrachten wir die Energieschwankungen in beiden Fällen.

Im Falle eines einzelnen Teilchens ist die Energie  $\varepsilon_r$  im mikrokanonischen Fall scharf um den Mittelwert  $\bar{\varepsilon}_r$  verteilt. Es können alle möglichen Orte und Impulsrichtungen vorkommen.

Im Falle des Teilchens im Wärmebad (kanonisches Ensemble) ist die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Energie des Teilchens durch den Boltzmannfaktor bestimmt,

$$w(\varepsilon_r) \propto \exp(-\beta \varepsilon_r). \quad (2.78)$$

Diese Verteilung ist unscharf, die Energie eines einzelnen Teilchens unterliegt bei gegebener Temperatur starken Fluktuationen. Alle möglichen Orte und Impulse kommen vor.

Das mikrokanonische und das kanonische Ensemble beschreiben im mikroskopischen Fall also sehr verschiedene Situationen.

Nun betrachten wir den Fall eines makroskopischen Systems mit  $N$  unabhängigen, gleichartigen Teilchen mit Quantenzahlen  $r_\nu$ . Das System hat die Quantenzahlen  $r = (r_1, \dots, r_N)$  und die Energie

$$E_r = \sum_{\nu=1}^N \varepsilon_{r_\nu}. \quad (2.79)$$

Im mikrokanonischen Ensemble ist die Energie gleich  $E$  innerhalb der kleinen Unschärfe  $\delta E$ . Im Falle des kanonischen Ensembles (Kasten

mit  $N$  Teilchen im Wärmebad), ist die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Energie

$$W(E_r) \propto \exp(-\beta E_r) = \exp[-\beta(\varepsilon_{r_1} + \dots + \varepsilon_{r_N})] = \prod_{v=1}^N w(\varepsilon_{r_v}), \quad (2.80)$$

wobei  $w(\varepsilon_v)$  die unscharfe Verteilung Gl. (2.78) ist. Nach dem Gesetz der grossen Zahl ist diese Verteilung jedoch scharf, die Fluktuationen um die Gesamtenergie sind vernachlässigbar klein:

$$\frac{\Delta E}{E_r} = \frac{\mathcal{O}(1)}{\sqrt{N}} \approx 0. \quad (2.81)$$

Wir haben gesehen, dass obschon die kanonische Gesamtheit Systeme aller Energien enthält, die überwiegende Mehrheit von ihnen die gleiche Energie hat, nämlich die Energie, welche der inneren Energie eines Systems bei gegebener Temperatur  $T$  entspricht. *Die kanonische Gesamtheit ist somit im makroskopischen Fall äquivalent zur mikrokanonischen Gesamtheit.* Wir sehen also, dass es unerheblich ist, ob wir die Energie eines Systems vorgeben oder seine Temperatur, da die Vorgabe der einen Grösse die andere festlegt und das thermodynamische Verhalten in beiden Fällen das gleiche ist. Das verdeutlicht die Unempfindlichkeit der thermodynamischen Resultate bezüglich der Methoden ihrer Ableitung.

#### 2.2.4 Systeme mit fester Temperatur und festem chemischen Potenzial: Das grosskanonische Ensemble

Im Folgenden möchten wir ein Ensemble einführen, welches dem Fall von vorgegebener Temperatur und vorgegebenem chemischen Potenzial entspricht, praktisch gesprochen also einem System im Gleichgewicht mit einem Wärme- und einem Teilchenreservoir. Einer der äusseren Parameter ist somit  $N$ , als weiteren wählen wir  $V$  (was aber im allgemeinen Fall durch einen anderen Parameter ersetzt werden kann). Die Gesamtheit welche durch die Wahrscheinlichkeiten  $P_r(T, V, \mu)$  beschrieben wird, ist die **grosskanonische Gesamtheit**.

Unser Vorgehen entspricht dem Fall des kanonischen Ensembles. Wir betrachten wieder ein System bestehend aus zwei Teilsystemen (wobei das eine viel grösser als das andere ist) welche nun nicht nur Wärme, sondern auch Teilchen austauschen können. Bei der Beschreibung des Mikrozustandes muss nun insbesondere auch  $N$  angegeben werden. Wie zuvor bestimmen wir die  $P_r$ . Wenn System 1 im Mikrozustand  $r$  ist, so gibt es  $\Omega_2(E - E_r, N - N_r)$  zugängliche Zustände im System 2, und somit im Gesamtsystem. Die Wahrscheinlichkeit, unter den total  $\Omega(E, N)$  Zuständen einen der  $\Omega_2(E - E_r, N - N_r)$  Zustände zu finden, ist

$$P_r = \frac{\Omega_2(E - E_r, N - N_r)}{\Omega(E, N)}. \quad (2.82)$$

Da System 2 konstante Werte von  $T$  und  $\mu$  vorgeben soll, verlangen wir

$$E_r \ll E \quad \text{und} \quad N_r \ll N. \quad (2.83)$$

Wir entwickeln  $\log \Omega_2(E - E_r, N - N_r)$  nach Potenzen von  $E_r$  und  $N_r$ :

$$\log \Omega_2(E - E_r, N - N_r) = \log \Omega_2(E, N) - \frac{\partial \log \Omega_2}{\partial E} E_r - \frac{\partial \log \Omega_2}{\partial N} N_r + \dots \quad (2.84)$$

Die jeweils folgenden Terme sind von der relativen Grösse  $\mathcal{O}(E_r/E)$  und  $\mathcal{O}(N_r/N)$  und können vernachlässigt werden. Die partiellen Ableitungen von  $\log \Omega_2$  ergeben mit

$$\mu = -T \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V}, \quad (2.85)$$

was aus dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik bei variabler Teilchenzahl folgt,

$$\beta = \frac{1}{k_B T} = \frac{\partial \log \Omega_2(E, N)}{\partial E} \quad \text{und} \quad -\beta \mu = \frac{\partial \log \Omega_2(E, N)}{\partial N}. \quad (2.86)$$

Somit erhalten wir

$$\Omega_2(E - E_r, N - N_r) = \Omega_2(E, N) \exp(-\beta [E_r(V, N) - \mu N_r]). \quad (2.87)$$

Für die  $P_r$  finden wir nun

$$P_r(T, V, \mu) = \frac{1}{Y} \exp(-\beta [E_r(V, N) - \mu N_r]). \quad (2.88)$$

Die Normierung  $\sum_r P_r(T, V, \mu) = 1$  bestimmt  $Y$ :

$$Y(T, V, \mu) = \sum_r e^{-\beta [E_r(V, N) - \mu N_r]}. \quad (2.89)$$

Diese Grösse ist die **grosskanonische Zustandssumme**. Wenn wir die Teilchenzahl explizit von den anderen Quantenzahlen welche den Mikrozustand beschreiben separieren, gemäss  $r = (r', N_r)$ , und berücksichtigen, dass die Anzahl Teilchen im System 1 bei möglichem Teilchenaustausch beliebig sein kann, so können wir  $Y$  wie folgt ausdrücken:

$$Y(T, V, \mu) = \sum_{r'} \sum_{N_r=0}^N e^{-\beta [E_{r'}(V, N_r) - \mu N_r]} = \sum_{N'=0}^{\infty} Z(T, V, N') e^{\beta \mu N'}. \quad (2.90)$$

Nach dem zweiten Gleichheitszeichen haben wir die obere Summationsgrenze gleich unendlich gesetzt, da im System 1 nur Werte mit  $N_r \ll N$  wesentlich zur Zustandssumme beitragen. Die obige Formel stellt den Zusammenhang zwischen der grosskanonischen und der kanonischen Zustandssumme her.

Mithilfe der  $P_r$  können wir wiederum alle relevanten Mittelwerte berechnen. Die thermodynamische innere Energie und mittlere Teilchenzahl sind insbesondere

$$E(T, V, \mu) = \overline{E_r} = \sum_r P_r(T, V, \mu) E_r(V, N_r), \quad (2.91)$$

$$N(T, V, \mu) = \overline{N_r} = \sum_r P_r(T, V, \mu) N_r. \quad (2.92)$$

Der Zusammenhang zur Thermodynamik ergibt sich für das grosskanonische Ensemble durch die Relation

$$Y(T, V, \mu) = e^{-\beta J(T, V, \mu)}, \quad \text{oder} \quad J(T, V, \mu) = -k_B T \log Y(T, V, \mu), \quad (2.93)$$

wobei  $J$  das grosse Potential ist.<sup>1</sup> Mithilfe von Gl. (1.145) erhalten wir zudem

$$\log Y(T, V, \mu) = \frac{PV}{k_B T}. \quad (2.94)$$

Für die Entropie ergibt sich

$$S = k_B (\log Y + \beta E - \beta \mu N). \quad (2.95)$$

Wie zuvor möchten wir noch kurz die Unterschiede und Gemeinsamkeiten der grosskanonischen Gesamtheit zu den anderen Gesamtheiten diskutieren. Die grosskanonische und die kanonische Gesamtheit sind dann trivialerweise äquivalent, wenn fast alle Systeme in der grosskanonischen Gesamtheit die gleiche Teilchenzahl haben. Für  $N = \overline{N_r}$  gilt

$$Y(T, V, \mu) \approx Z(T, V, N) e^{\beta \mu N}. \quad (2.96)$$

Da das Volumen aller Systeme gleich ist, bedeutet das, dass die *Dichteschwankungen* gering sind.

Für makroskopische Systeme sind im grosskanonischen Ensemble die Fluktuationen der Energie und der Teilchenzahl vernachlässigbar klein:

$$\frac{\Delta E}{\overline{E_r}} = \frac{\mathcal{O}(1)}{\sqrt{\overline{N_r}}}, \quad \frac{\Delta N}{\overline{N_r}} = \frac{\mathcal{O}(1)}{\sqrt{\overline{N_r}}}. \quad (2.97)$$

Für makroskopische Systeme macht es daher kaum einen Unterschied, ob  $(E, V, N)$ ,  $(T, V, N)$  oder  $(T, V, \mu)$  vorgegeben ist, bzw. welches der drei diskutierten Ensembles man verwendet.

### 2.2.5 Verallgemeinerte Gesamtheiten und Zusammenfassung

Die statistischen Gesamtheiten, welche wir bisher betrachtet haben, waren jeweils den äusseren Nebenbedingungen angepasst (feste Energie, feste Temperatur, bzw. feste Temperatur und festes chemisches Potenzial). Dabei hatten wir jeweils die extensiven Grössen  $E$

<sup>1</sup> In diesem Kapitel ist  $\mu$  das chemische Potenzial pro Molekül, und nicht wie in Teil 1 pro Mol. Somit ersetzen wir hier  $n$  jeweils mit  $N$ , wenn wir die Formeln aus Kapitel 1.2.4 verwenden.

und  $N$  durch die intensiven Kontrollparameter  $T$  bzw.  $\mu$  ersetzt. Als weitere extensive Grösse steht uns in der Regel jedoch auch noch das Volumen zur Verfügung, daher ist die Frage berechtigt, was für eine Gesamtheit dem Fall eines Systems angemessen ist, welches sowohl Wärme als auch Volumen austauschen kann.

Die entsprechende Gesamtheit ist die **kanonisch-harmonische Gesamtheit** und der Austausch von Volumen wird durch den intensiven Parameter  $P$  kontrolliert. Analog zu den bereits diskutierten Fällen können wir die Wahrscheinlichkeiten  $P_r$  aus der mikrokanonischen Zustandssumme des Gesamtsystems herleiten. Wir erhalten

$$P_r(T, P) = \frac{1}{Z(T, P)} \exp(-\beta [E_r + PV_r]), \quad (2.98)$$

wobei die **kanonisch-harmonische Zustandssumme** über die Normierung der Wahrscheinlichkeiten gegeben ist:

$$Z(T, P) = \sum_r e^{-\beta [E_r + PV_r]}, \quad (2.99)$$

wobei wir keinen neuen Buchstaben für diese Zustandssumme eingeführt haben, sondern nur die Parameter  $(T, P)$  angegeben haben. Der Erwartungswert des Volumens ist

$$V(T, P) = \bar{V}_r = \sum_r P_r(T, P) V_r = \frac{1}{Z(T, P)} \sum_r e^{-\beta (E_r + PV_r)} V_r, \quad (2.100)$$

und für die Entropie erhalten wir

$$S = \frac{1}{T} (E + PV + k_B T \log Z(T, P)), \quad (2.101)$$

wobei  $E$  und  $V$  als Erwartungswerte zu verstehen sind. Analog zur Entropie im mikrokanonischen Fall, der freien Energie im kanonischen und dem grossen Potenzial im grosskanonischen Fall hat auch diese Gesamtheit ihr zugeordnetes Potenzial, welches den Zusammenhang zur Thermodynamik herstellt, und zwar die **freie Enthalpie**  $G$ :

$$Z(T, P) = e^{-\beta G(T, P)}, \quad \text{oder} \quad G(T, P) = -k_B T \log Z(T, P). \quad (2.102)$$

Wir können also schreiben

$$G(T, P) = E - TS + PV, \quad (2.103)$$

womit der Zusammenhang zur Thermodynamik gegeben ist.

Es liegt nahe, nun auch den Fall der grosskanonischen Gesamtheit zu verallgemeinern, indem wir zusätzlich auch hier den Volumenaustausch zulassen. Nun können also  $E$ ,  $N$  und  $V$  fluktuieren. Die Wahrscheinlichkeiten  $P_r$  sind gegeben durch

$$P_r(T, P, \mu) = \frac{1}{Y(T, P, \mu)} \exp(-\beta [E_r + PV_r - \mu N_r]), \quad (2.104)$$

wobei die **verallgemeinerte grosskanonische Zustandssumme** über die Normierung der Wahrscheinlichkeiten gegeben ist:

$$Y(T, P, \mu) = \sum_r e^{-\beta [E_r + PV_r - \mu N_r]}. \quad (2.105)$$

Das thermodynamische Potenzial  $K$  der **verallgemeinerten grosskanonischen Gesamtheit** definieren wir durch

$$Y(T, P, \mu) = e^{-\beta K(T, P, \mu)}, \quad \text{oder} \quad K(T, P, \mu) = -k_B T \log Y(T, P, \mu). \quad (2.106)$$

Die Entropie lässt sich nun schreiben als

$$S = \frac{1}{T} (E + PV - \mu N - K), \quad (2.107)$$

und wir erhalten

$$K(T, P, \mu) = E + PV - \mu N - TS. \quad (2.108)$$

In Tabelle 2.1 sind die wichtigsten Merkmale und Eigenschaften aller behandelten statistischen Gesamtheiten noch einmal zusammengefasst.

Ensemble	mikrokanonisch	kanonisch	kanonisch-harmonisch	grosskanonisch	verallg. grosskanonisch
System	abgeschlossen	Kontakt mit Wärmespeicher	Kontakt mit Wärme- und Volumenspeicher	Kontakt mit Wärme- und Teilchenspeicher	Kontakt mit Wärme-, Teilchen- und Volumenspeicher
Fluktuierende Grösse (extensiv)	–	$E$	$E, V$	$E, N$	$E, V, N$
Kontrollparameter (intensiv)	–	$T$	$T, P$	$T, \mu$	$T, P, \mu$
Zustandssumme	$\Omega(E, V, N)$	$Z(T, V, N)$	$Z(T, P, N)$	$Y(T, V, \mu)$	$Y(T, P, \mu)$
Zugeordnete thermodynamische Grösse	$S = k \log \Omega$	$F = -k_B T \log Z$	$G = -k_B T \log Z$	$J = -k_B T \log Y$	$K = -k_B T \log Y$
Extremalbedingung	$S$ maximal	$F$ minimal	$G$ minimal	$J$ minimal	$K$ minimal

Tabelle 2.1: Zusammenfassung: Die verschiedenen statistischen Ensembles

## Literatur

Dieser Teil folgt in groben Zügen [Hua64] und [Fli10], siehe auch das Skript [Wen16] und [AH88; PB94] welche das Material auf andere Art präsentieren.

- [Hua64] K. Huang. *Statistische Mechanik II*. Hochschultaschenbücher. Wien/Mannheim/Zürich: Bibliographisches Institut, 1964.
- [Fli10] T. Fließbach. *Statistische Physik*. Lehrbuch zur Theoretischen Physik IV. Heidelberg: Spektrum Akademischer Verlag (Springer), 2010. ISBN: 978-3-8274-2527-0.
- [AH88] G. Adam und O. Hittmair. *Wärmetheorie*. Braunschweig; Wiesbaden: Vieweg, 1988. ISBN: 3-528-23311-7.
- [Wen16] U. Wenger. *Statistische Thermodynamik I*. Skript. Universität Bern, 2016. ISBN: 3-528-23311-7.
- [PB94] M. Plischke und B. Bergersen. *Equilibrium Statistical Physics*. Singapore, New Jersey, London, Hong Kong: World Scientific Publishing, 1994. ISBN: 9810216416.



## 3 Anwendungen

Im Folgenden werden wir das bisher gelernte konkret anwenden, zunächst für den Fall des idealen Gases.

### 3.1 Die Zustandssumme des idealen Gases

In Kapitel 2.2.2 hatten wir das Rezept angegeben, um von der mikroskopischen Beschreibung eines Systems zur Thermodynamik des Systems zu gelangen. Wir führen die Schritte zur Berechnung der verschiedenen Zustandssummen im Folgenden für das ideale Gas durch.

Da wir nun von den mikroskopischen Eigenschaften des idealen Gases ausgehen, ist es angebracht die Unterschiede zum realen Gas hervorzuheben:

- Beim idealen Gas werden die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen vernachlässigt. Beim realen Gas ist das zulässig, wenn die Dichte gering und die Temperatur hoch ist.
- Rotationen und Vibrationen der Gasmoleküle werden nicht berücksichtigt, d.h. die Diskussion bezieht sich auf ein einatomiges Gas.
- Die inneren Freiheitsgrade der Atome werden nicht berücksichtigt. Bei Zimmertemperatur ist diese Näherung gerechtfertigt, da die Anregungsenergien dieser Freiheitsgrade erst bei sehr hohen Temperaturen erreicht werden.

Der Hamiltonoperator des idealen, einatomigen Gases aus  $N$  Teilchen lautet

$$\hat{H}(V, N) = \sum_{\nu=1}^N \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\nu} + U(\hat{\mathbf{r}}_{\nu}) \right) = \sum_{\nu=1}^N \hat{h}(\hat{\mathbf{r}}_{\nu}, \hat{\mathbf{p}}_{\nu}; V), \quad (3.1)$$

wobei  $\Delta_{\nu}$  der Laplaceoperator ist,  $\hat{\mathbf{r}}_{\nu}$  der Ortsoperator und  $\hat{\mathbf{p}}_{\nu}$  der Impulsoperator für das  $\nu$ -te Teilchen. Das Kastenpotenzial  $U(\hat{\mathbf{r}}_{\nu})$  sei null im Inneren des Volumens  $V$  und unendlich ausserhalb, es beschränkt also die Teilchen auf das Volumen  $V$ .  $\hat{H}$  ist eine Summe

der  $N$  Einteilchenoperatoren  $\hat{h}(\hat{\mathbf{x}}_v, \hat{\mathbf{p}}_v; V)$ . Die Lösung von (3.1) reduziert sich also auf das quantenmechanische Einteilchenproblem des Teilchens im unendlich hohen Potenzialtopf. Der Einfachheit halber nehmen wir einen kubischen Potenzialtopf mit  $V = L^3$  an. Die Teilchen können sich in seinem Inneren frei bewegen, doch ihre Wellenfunktionen müssen am Rand verschwinden. Diese Bedingung ergibt die Impulsquantisierung,

$$p_k = p_{3v+j-3} = \frac{\pi\hbar}{L} n_k, \quad \text{wobei } \begin{cases} v = 1, 2, \dots, N \\ j = 1, 2, 3 \\ k = 1, 2, \dots, 3N. \end{cases} \quad (3.2)$$

Der Mikrozustand  $r$  ist durch die Quantenzahlen

$$r = (n_1, n_2, \dots, n_{3N}), \quad n_k = 1, 2, \dots \quad (3.3)$$

eindeutig bestimmt. Er hat den Energieeigenwert

$$E_r(V, N) = \sum_{v=1}^N \frac{\mathbf{p}_v^2}{2m} = \sum_{k=1}^{3N} \frac{(\pi\hbar)^2}{2mL^2} n_k^2. \quad (3.4)$$

Das Wandpotenzial liefert keinen Beitrag zur Energie.

### 3.1.1 Die mikrokanonische Zustandssumme des idealen Gases

Wir möchten nun die mikrokanonische Zustandssumme des idealen Gases berechnen. Zunächst berechnen wir die Anzahl Zustände  $\Sigma(E)$ , deren Energie kleiner gleich  $E$  ist,

$$\Sigma(E) = \sum_{r: E_r(V, N) \leq E} 1. \quad (3.5)$$

Die Zustandssumme ist dann durch

$$\Omega(E) = \Sigma(E) - \Sigma(E - \delta E) \quad (3.6)$$

gegeben. Die Summe über  $r$  ist eine Mehrfachsumme über die  $n_k$ :

$$\sum_{r: E_r(V, N) \leq E} 1 = \underbrace{\sum_{n_1=1, 2, \dots} \cdots \sum_{n_{3N}=1, 2, \dots}}_{E_r \leq E} 1. \quad (3.7)$$

Wir werten die einzelnen Summen für den **klassischen Grenzfall** aus:

$$\overline{p}_k = \frac{\pi\hbar}{L} \overline{n}_k \gg \frac{\hbar}{L}, \quad (3.8)$$

also  $\overline{n}_k \gg 1$ , d.h die Impulse sollen viel grösser als der quantenmechanische Minimalwert  $\pi\hbar/L$  sein. Berücksichtigt man die Ununterscheidbarkeit der Teilchen, so kommt man zur stärkeren Bedingung

$$\overline{p}_k \gg \frac{N^{1/3}\hbar}{L}, \quad (3.9)$$

welche für gewöhnliche Gase auch fast immer erfüllt ist. Wegen Bedingung (3.8) können wir die Summen in Gl. (3.5) durch Integrale ersetzen. Wir lassen dabei auch negative Werte von  $n_k$  zu und korrigierten dies durch einen Faktor von  $1/2$ :

$$\sum_{r: E_r(V,N) \leq E} 1 \approx \frac{1}{2^{3N}} \underbrace{\int \underbrace{dn_1 \cdots dn_{3N}}_{E_r \leq E}}_1. \quad (3.10)$$

Wir ersetzen nun die Integrationsvariablen  $n_k$  durch  $p_k = (\pi\hbar/L)n_k$  und setzen  $V = L^3$  ein:

$$\Sigma(E, V, N) = \frac{V^N}{(2\pi\hbar)^{3N}} \underbrace{\int \underbrace{dp_1 \cdots dp_{3N}}_{\Sigma_k p_k^2 \leq 2mE}}_1. \quad (3.11)$$

Übereinstimmung mit dem klassischen Resultat ergibt sich, wenn wir den Faktor  $V^N = L^{3N}$  durch Ortsintegrale über den Kasten ausdrücken:

$$\begin{aligned} \Sigma(E, V, N) &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \underbrace{\int \underbrace{dp_1 \cdots dp_{3N}}_{\Sigma_k p_k^2 \leq 2mE}}_{\text{Phasenraumvolumen}} \int_0^L dx_1 \cdots \int_0^L dx_{3N} 1 \\ &= \frac{\text{Phasenraumvolumen}}{(2\pi\hbar)^{3N}}. \end{aligned} \quad (3.12)$$

Wir werten nun Gl. (3.11) aus. Die Integration ergibt das Volumen einer  $3N$ -dimensionalen Kugel (siehe Abbildung 3.1) mit dem Radius

$$R = \sqrt{2mE} \quad (3.13)$$

und ist proportional zu  $R^{3N}$ .

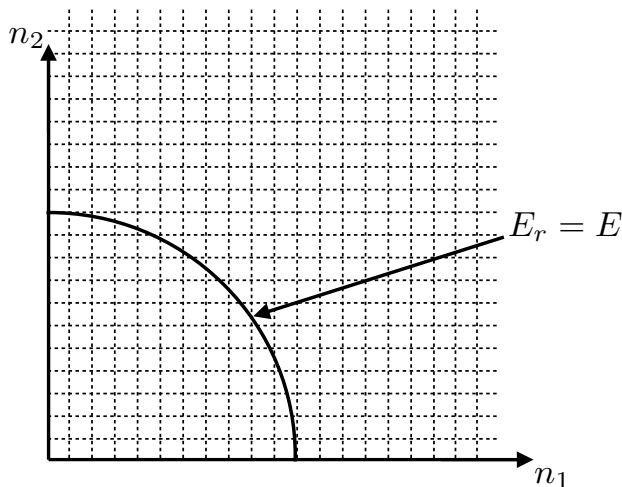


Abbildung 3.1: Jeder Gitterpunkt im  $(n_1, n_2, \dots, n_{3N})$ -Raum entspricht einem quantenmechanischen Zustand. Die Energie eines Zustandes  $r$  ist  $E_r = \text{konst.} \cdot \sum n_i^2$ . Die Energiefläche  $E_r = E$  entspricht einer  $3N$ -dimensionalen Kugel in diesem Raum. Die Anzahl Zustände mit  $E_r \leq E$  ist gleich dem Volumen dieser Kugel, da sich im Einheitsvolumen genau ein Gitterpunkt befindet.

Die vollständige  $E$ - und  $V$ -Abhängigkeit ist bis auf einen numerischen Vorfaktor durch

$$\Sigma(E, V) = cV^N E^{3N/2} \quad (3.14)$$

gegeben. Die  $N$ -Abhängigkeit werden wir in Kürze bestimmen.

Um  $\Omega$  in Gl. (3.6) im makroskopischen Fall auszuwerten vergleichen wir nun  $\Sigma(E)$  mit  $\Sigma(E - \delta E)$  für  $3N/2 = 10^{24}$  und  $\delta E/E = 10^{-5}$ :

$$\begin{aligned} \Sigma(E) &= \text{const.} \cdot E^{10^{24}} = \text{const.} \cdot \left( \frac{E}{E - \delta E} \right)^{10^{24}} (E - \delta E)^{10^{24}} \\ &= \left( \frac{1}{1 - 10^{-5}} \right)^{10^{24}} \Sigma(E - \delta E) \geq \left( \exp(10^{-5}) \right)^{10^{24}} \Sigma(E - \delta E) \\ &= \exp(10^{19}) \Sigma(E - \delta E) \gg \Sigma(E - \delta E). \end{aligned} \quad (3.15)$$

Die Zustandssumme Gl. (3.6) ist somit in ausgezeichnete Näherung

$$\Omega(E, V) \approx \Sigma(E, V). \quad (3.16)$$

Wir sehen also, dass die mikrokanonische Zustandssumme für realistische Werte von  $\delta E$  kaum von  $\delta E$  abhängt. Aus Gl. (3.14) können wir nun die Zustandssumme des idealen Gases bestimmen:

$$\log \Omega(E, V) = \frac{3N}{2} \log E + N \log V + \log c. \quad (3.17)$$

Um die korrekte  $N$ -Abhängigkeit von  $\Omega$  zu bestimmen, müssen wir die folgenden Punkte beachten:

- Das Volumen einer  $3N$ -dimensionalen Kugel mit Radius  $R = \sqrt{2mE}$  ist

$$V_{3N}(R) = \frac{\pi^{3N/2}}{(3N/2)!} R^{3N} \approx a^{3N/2} \left( \frac{R^2}{N} \right)^{3N/2}, \quad (3.18)$$

wobei  $a = \text{const.}$  und die Fakultät durch die Stirling'sche Formel  $n! \approx (n/e)^n$  angenähert wurde. Diese  $N$ -Abhängigkeit kann in Gl. (3.17) durch die Ersetzungen  $E \rightarrow E/N$  und  $\log c \rightarrow N \log c'$  berücksichtigt werden.

- In der quantenmechanischen Behandlung sind gleichartige Atome *ununterscheidbar*. Bei Vertauschung zweier Teilchen erhält die Wellenfunktion lediglich einen Faktor von  $+1$  für Bosonen und einen Faktor von  $-1$  für Fermionen. Die Vertauschung  $\mathbf{p}_v \leftrightarrow \mathbf{p}_{v'}$  in  $r$  ergibt daher keinen neuen Zustand. Für den Zustand  $r$  in Gl. (3.3) haben wir jedoch in der Zustandssumme  $\Omega$  die  $N!$  Zustände, die aus der Vertauschung entstehen getrennt gezählt. Durch die Ersetzung

$$\Omega \rightarrow \frac{\Omega}{N!} \quad (3.19)$$

berücksichtigen wir, dass jeweils  $N!$  der Zustände gleich sind. Unter Benutzung der Stirling'schen Formel können wir diese Abhängigkeit in Gl. (3.17) durch die Ersetzungen  $V \rightarrow V/N$  und  $\log c \rightarrow N \log c''$  berücksichtigen.

Zusammengenommen erhalten wir somit für die Zustandssumme des idealen Gases

$$\log \Omega(E, V, N) = \frac{3N}{2} \log \frac{E}{N} + N \log \frac{V}{N} + N \log c, \quad (3.20)$$

mit einer neuen Konstanten  $c$ , also

$$\Omega(E, V, N) = c^N \left( \frac{E}{N} \right)^{\frac{3N}{2}} \left( \frac{V}{N} \right)^N. \quad (3.21)$$

Die Anzahl Zustände pro Atom ist also proportional zu  $V/N$  und zu  $(E/N)^{3/2}$ . Durch die Anzahl Freiheitsgrade  $f = 3N$  ausgedrückt ist die Energieabhängigkeit von  $\Omega(E)$  durch

$$\Omega(E) \propto \left( \frac{E}{N} \right)^{\frac{3N}{2}} \propto \left( \frac{E}{f} \right)^{\gamma f} \quad (3.22)$$

gegeben. In dieser Form gilt die Energieabhängigkeit auch für andere Systeme mit vielen Freiheitsgraden (unter der Voraussetzung, dass mit höherer Energie immer mehr Zustände zur Verfügung stehen).

Wir erinnern uns nun daran, dass  $S = k_B \log \Omega$ , und dass wir aus den partiellen Ableitungen von  $S$  die Temperatur und den Druck erhalten können, siehe Gl. (2.51) und (2.56). Aus Gl. (3.21) erhalten wir somit die thermische Zustandsgleichung

$$P = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \log \Omega}{\partial V} = \frac{Nk_B T}{V}, \quad (3.23)$$

was unserem Resultat Gl. (1.12) aus der Thermodynamik entspricht. Weiter erhalten wir

$$\frac{1}{k_B T} = \frac{\partial \log \Omega}{\partial E} = \frac{3N}{2E}, \quad \text{oder} \quad k_B T = \frac{E}{\gamma f}. \quad (3.24)$$

Wir sehen also, dass bis auf die Konstante  $k_B$  und den numerischen Faktor  $\gamma$  die Temperatur gleich der *Energie pro Freiheitsgrad* ist. Die Energie pro Teilchen ist  $E/N = \frac{3k_B}{2} T$ .

### 3.1.2 Die kanonische Zustandssumme des idealen Gases

Als nächstes möchten wir nun die kanonische Zustandssumme des idealen einatomigen Gases berechnen. Wenn die Hamiltonfunktion oder der Hamiltonoperator die Form  $H = \sum_v h(v)$  hat, so gilt

$$\begin{aligned} Z(T, V, N) &= \frac{1}{N!} \sum_{r_1} \cdots \sum_{r_N} \exp(-\beta[h(r_1) + \cdots + h(r_N)]) \\ &= \frac{1}{N!} \prod_{v=1}^N \sum_{r_v} \exp[-\beta h(r_v)] = \frac{1}{N!} [z(T, V)]^N. \end{aligned} \quad (3.25)$$

Hier bezeichnet  $r_\nu = (\mathbf{r}_\nu, \mathbf{p}_\nu)$  den Ort und Impuls des  $\nu$ -ten Teilchens und  $z$  bezeichnet die Zustandssumme des einzelnen Teilchens. Der Faktor  $1/N!$  vermeidet wie im letzten Kapitel die Mehrfachzählung von Zuständen im Falle von ununterscheidbaren Teilchen.

Die obige Gleichung gilt für jeden Hamiltonoperator der Form  $H = \sum_\nu h(\nu)$  und wir haben in Gl. (3.1) gesehen, dass dies für das ideale Gas der Fall ist. Immer wenn die Teilsysteme eines Systems voneinander unabhängig sind, lässt sich die Zustandssumme  $Z$  auf die Zustandssummen der Teilsysteme reduzieren. Als ersten Schritt müssen wir also die kanonische Zustandssumme eines einzelnen Teilchens berechnen.

*Kanonische Zustandssumme eines einzelnen Teilchens.* Wir betrachten den klassischen Fall, wo wie bereits besprochen, der Mikrozustand durch  $r = (q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f)$  festgelegt ist und  $E_r = H(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f)$ . Im klassischen Grenzfall ist das Volumen  $(2\pi\hbar)^f$  eines Zustandes im  $2f$ -dimensionalen Phasenraum sehr klein im Vergleich mit dem zugänglichen Phasenraumvolumen, daher kann wie bereits im mikrokanonischen Fall (Gl. (3.10)) die Summation über die Mikrozustände durch Integrale ersetzt werden:

$$\sum_r \dots = \frac{1}{(2\pi\hbar)^f} \int dq_1 \dots \int dq_f \int dp_1 \dots \int dp_f \dots, \quad (3.26)$$

wobei die Integration über alle möglichen Werte der Koordinaten und Impulse läuft. Die Zustandssumme  $Z = \sum_r \exp(-\beta H(p, q))$  lautet also

$$Z = \frac{1}{(2\pi\hbar)^f} \int dq_1 \dots \int dq_f \int dp_1 \dots \int dp_f \exp(-\beta H(p, q)). \quad (3.27)$$

Im Falle des einzelnen Teilchens ist

$$r = (\mathbf{r}, \mathbf{p}) = (x, y, z, p_x, p_y, p_z), \quad (3.28)$$

und

$$z = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3r \int d^3p \exp(-\beta h(\mathbf{r}, \mathbf{p})). \quad (3.29)$$

Die Hamiltonfunktion eines Teilchens, welches sich im Volumen  $V$  frei bewegen kann ist

$$h(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + U(\mathbf{r}), \quad (3.30)$$

wobei  $U(\mathbf{r})$  das bereits besprochene Kastenpotential ist, welches Null innerhalb des Volumens ist und unendlich ausserhalb. Die

Zustandssumme dieses Teilchens ist nun

$$\begin{aligned}
 z &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3r \exp(-\beta U(\mathbf{r})) \int d^3p \exp(-\beta \mathbf{p}^2/2m) \\
 &= \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p \exp\left(-\frac{p^2}{2mk_B T}\right) \\
 &= \frac{V(2mk_B T)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} 4\pi \int_0^\infty dx x^2 \exp(-x^2) \\
 &= \frac{V(2\pi mk_B T)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{V}{\lambda^3}.
 \end{aligned} \tag{3.31}$$

Die Ortsintegration ergibt  $V$ . Da der Integrand nur vom Betrag des Impulses abhängt, konnten wir zu Kugelkoordinaten übergehen und das Winkelintegral direkt ausführen,  $d^3p = 4\pi p^2 dp$ . Für die verbleibende Impulsintegration haben wir die dimensionslose Integrationsvariable  $x^2 = p^2/(2mk_B T)$  eingeführt. Im Ergebnis haben wir die **thermische Wellenlänge**  $\lambda$  eingeführt,

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2\pi mk_B T}}. \tag{3.32}$$

Dies ist die quantenmechanische Wellenlänge eines Teilchens mit der kinetischen Energie  $\mathbf{p}^2/2m = \pi k_B T$ .

*Kanonische Zustandssumme von  $N$  Teilchen.* Nun können wir die kanonische Zustandssumme des Gesamtsystems berechnen:

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N!} [z(T, V)]^N = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{\lambda^{3N}}. \tag{3.33}$$

Der Logarithmus der Zustandssumme ist durch

$$\log Z(T, V, N) = N \log\left(\frac{V}{N\lambda^3}\right) + N \tag{3.34}$$

gegeben. Wir hatten gesehen, dass die freie Energie durch  $F(T, V, N) = -k_B T \log Z$  gegeben ist und die partiellen Ableitungen von  $F$  ergeben  $S$  und  $P$ :

$$P = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \log Z}{\partial V} = \frac{Nk_B T}{V}, \tag{3.35}$$

$$E = -\frac{\partial \log Z}{\partial \beta} = N \frac{\partial \log \lambda^3}{\partial \beta} = \frac{3N}{2} \frac{\partial \log \beta}{\partial \beta} = \frac{3}{2} Nk_B T, \tag{3.36}$$

wobei wir  $\lambda = \text{const.} \cdot \beta^{1/2}$  benutzt haben. Wie erwartet haben wir die Ergebnisse aus der Thermodynamik auch unter Verwendung der kanonischen Zustandssumme reproduziert.

### 3.1.3 Die grosskanonische Zustandssumme des idealen Gases

Wenn die kanonische Zustandssumme bereits bekannt ist, so lässt sich die grosskanonische Zustandssumme aus

$$Y(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} Z(T, V, N) e^{\beta\mu N} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \frac{V^N}{\lambda^{3N}} e^{\beta\mu N}, \quad (3.37)$$

berechnen, siehe Gl. (2.96). Wenn wir  $y = (V/\lambda^3)e^{\beta\mu}$  setzen, so sehen wir, dass wir die Summe ausführen können:

$$Y(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{y^N}{N!} = e^y = \exp\left(\frac{V e^{\beta\mu}}{\lambda^3}\right). \quad (3.38)$$

Das grosse Potenzial ist durch  $J(T, V, \mu) = -k_B T \log Y$  gegeben, und durch partielle Ableitungen erhalten wir

$$N = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \log Y}{\partial \mu} = \frac{V}{\lambda^3} e^{\beta\mu} = \log Y, \quad (3.39)$$

$$P = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \log Y}{\partial V} = k_B T \frac{e^{\beta\mu}}{\lambda^3} = \frac{N k_B T}{V}, \quad (3.40)$$

$$\begin{aligned} E &= -\frac{\partial \log Y}{\partial \beta} + \mu N = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left( \frac{V}{\lambda^3} e^{\beta\mu} \right) + \mu N = \frac{3}{2\beta} \frac{V}{\lambda^3} e^{\beta\mu} \\ &\quad - \mu \frac{V}{\lambda^3} e^{\beta\mu} + \mu N = \frac{3}{2} N k_B T. \end{aligned} \quad (3.41)$$

Wir haben also am Beispiel des idealen einatomigen Gases konkret gezeigt, dass die verschiedenen Zustandssummen zu den gleichen Zustandsgleichungen führen. Zur Herleitung der thermodynamischen Relationen sind sie also gleichwertig.

## 3.2 Korrekturen zum idealen Gasgesetz: verdünntes klassisches Gas

Bisher hatten wir das ideale, also wechselwirkungsfreie Gas betrachtet. Im folgenden werden wir nun ein Gas betrachten, in welchem die Teilchen miteinander wechselwirken. Wir werten dazu die klassische Zustandssumme aus. Die klassische Behandlung der Translationsbewegung ist für gewöhnliche Gase keine wesentliche Einschränkung.

Wenn wir ein *verdünntes* Gas betrachten, können wir bestimmte Näherungen verwenden, welche die Behandlung des allgemeinen Problems stark vereinfachen. Ein Gas wird als **verdünnt** bezeichnet, wenn

$$\frac{\text{Volumen}}{\text{Atom}} \gg V_{\text{Atom}}. \quad (3.42)$$

Wir betrachten ein einatomiges Gas mit der Hamiltonfunktion

$$H = \sum_{v=1}^N \frac{\mathbf{p}_v^2}{2m} + \sum_{v=2}^N \sum_{v'=1}^{v-1} w(|\mathbf{r}_v - \mathbf{r}_{v'}|), \quad (3.43)$$



wobei das Potenzial  $w$  nur vom Abstand zwischen den jeweiligen Atomen  $|\mathbf{r}_\nu - \mathbf{r}_{\nu'}|$  abhängt. Der attraktive Teil des Potenzials soll so schwach sein, dass es nicht zur Molekülbildung kommt.<sup>1</sup> Im Folgenden werten wir nun die klassische kanonische Zustandssumme für Gl. (3.43) aus, was zu Korrekturen zum idealen Gasgesetz führen wird.

Wir betrachten zunächst die kanonischen Zustandssummen für ein und zwei Teilchen im Volumen  $V$ ,  $Z(1) = Z(T, V, 1)$  und  $Z(2) = Z(T, V, 2)$ . Da die Wechselwirkung für ein Teilchen keine Rolle spielt, erhalten wir das Ergebnis (3.31),  $Z(1) = V/\lambda^3$  mit der thermischen Wellenlänge  $\lambda = 2\pi\hbar/\sqrt{2\pi mk_B T}$ . Für zwei Teilchen tritt die Wechselwirkung  $w(r_{12}) = w(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$  auf:

$$\begin{aligned} Z(2) &= \frac{1/2!}{(2\pi\hbar)^6} \int_V d^3r_1 \int_V d^3r_2 \int d^3p_1 \int d^3p_2 \exp\left(-\frac{p_1^2 + p_2^2}{2m} + w(r_{12})\right) \\ &= \frac{1}{2!} \frac{1}{\lambda^6} \int_V d^3r_1 \int_V d^3r_2 \exp[-\beta w(r_{12})]. \end{aligned} \quad (3.44)$$

Wir hatten gesehen, dass sich die kanonische Zustandssumme des idealen Gases auf diejenige des einzelnen Teilchens reduzieren lässt. Wenn wir nur die Wechselwirkung zwischen zwei Atomen berücksichtigen, so sollte es möglich sein, die Zustandssumme  $Z(N)$  auf  $Z(2)$  und  $Z(1)$  zu reduzieren. In der nächsten Ordnung werden dann mit  $Z(3)$  Dreiteilcheneffekte berücksichtigt. Im Falle des verdünnten Gases ist dieser Beitrag jedoch klein, da die Wahrscheinlichkeit, drei Atome nahe beieinander anzutreffen gering ist.

*Die Virialentwicklung.* Diese Idee kann quantitativ mittels der sogenannten Virialentwicklung (Kamerlingh Onnes 1901) ausgewertet werden. Dazu gehen wir von der Beziehung der grosskanonischen Zustandssumme zur kanonischen Zustandssumme aus (Gl. (2.96)):

$$\begin{aligned} Y(T, V, \mu) &= \sum_{N=0}^{\infty} Z(N) e^{\beta\mu N} \\ &= 1 + Z(1)e^{\beta\mu} + Z(2)e^{2\beta\mu} + \dots \end{aligned} \quad (3.45)$$

Ist dies eine brauchbare Reihenentwicklung? Für das ideale Gas (siehe Gl. (3.39)) gilt

$$\exp(\beta\mu) = \frac{\lambda^3}{N/V} \ll 1, \quad (3.46)$$

wobei die Ungleichung für ein verdünntes Gas mit  $v = V/N \gg \lambda^3$  gilt. Allerdings wachsen die Koeffizienten von  $(e^{\beta\mu})^N$  in (3.45) exponentiell an, wie wir im Fall des idealen Gases bereits gesehen haben. Deshalb betrachten wir statt dessen die analoge Entwicklung

<sup>1</sup> Dies ist z.B. bei Edelgasen der Fall.

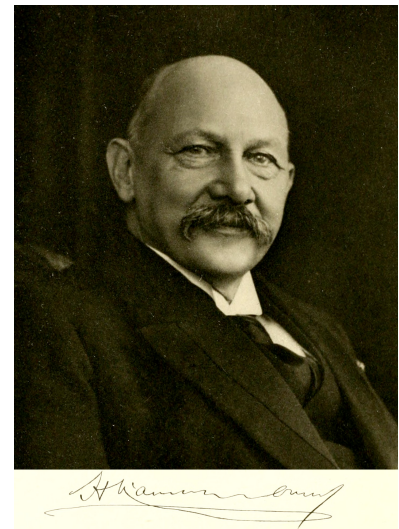


Abbildung 3.2: Heike Kamerlingh Onnes (1853 – 1926), holländischer Physiker, Nobelpreis 1913

für  $\log Y$ . Dazu schreiben wir  $Y = 1 + x$  und schreiben die ersten Terme der Reihenentwicklung,  $\log Y \approx x - x^2/2$ :

$$\log Y(T, V, \mu) = Z(1)e^{\beta\mu} + \left( Z(2) - \frac{Z(1)^2}{2} \right) e^{2\beta\mu} + \dots \quad (3.47)$$

Für  $w = 0$  verschwindet der Klammerausdruck und auch die höheren Terme. Die Reihenentwicklung Gl. (3.47) macht also Sinn, da auch für schwache Wechselwirkung die höheren Koeffizienten klein bleiben. Der erste Term beschreibt das ideale Gas, der nächste die Wechselwirkung zwischen zwei Teilchen. Die folgenden Terme beschreiben Wechselwirkungen zwischen drei oder mehr Atomen, sofern sich diese nicht wieder auf Wechselwirkungen zwischen zwei Atomen reduzieren.

Aus Gl. (2.94) folgt

$$P(T, V, \mu) = \frac{k_B T}{V} \log Y(T, V, \mu), \quad (3.48)$$

und

$$N(T, V, \mu) = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \log Y(T, V, \mu)}{\partial \mu}. \quad (3.49)$$

Setzen wir in diese Ausdrücke Gl. (3.47) ein, so erhalten wir

$$\frac{PV}{k_B T} = \log Y = Z_1 e^{\beta\mu} + Z_2 e^{2\beta\mu} + \dots \quad (3.50)$$

$$N = Z_1 e^{\beta\mu} + 2Z_2 e^{2\beta\mu} + \dots, \quad (3.51)$$

wobei wir die Abkürzungen

$$Z_1 = Z(1) = \frac{V}{\lambda^3}, \quad Z_2 = Z(2) - \frac{Z(1)^2}{2} \quad (3.52)$$

verwendet haben. Aus diesen Gleichungen folgt

$$\log Y = N - Z_2 e^{2\beta\mu} + \dots \quad (3.53)$$

$$e^{\beta\mu} = \frac{N}{Z_1} - \frac{2Z_2}{Z_1} e^{2\beta\mu} + \dots \quad (3.54)$$

Der jeweils erste Term auf der rechten Seite reproduziert die Ergebnisse für das ideale Gas, der zweite Term ist der führende Korrekturterm. Terme höherer Ordnung werden im Folgenden vernachlässigt. Es genügt, nur die niedrigste Näherung von Gl. (3.54),

$$e^{\beta\mu} \approx \frac{N}{Z_1} = \frac{N}{V/\lambda^3} = n\lambda^3 \quad (3.55)$$

in Gl. (3.53) einzusetzen:

$$\frac{PV}{k_B T} = \log Y \approx N - Z_2 \left( \frac{N}{Z_1} \right)^2 = N \left( 1 - \frac{V Z_2}{Z_1^2} n \right) = N (1 + nB(T)). \quad (3.56)$$

Wir sehen, dass die obige Gleichung nun effektiv eine Entwicklung in der Teilchendichte  $n = N/V$  ist. Dehnt man die Entwicklung formal auf weitere Terme aus, so hat sie die Form

$$\frac{PV}{Nk_B T} = 1 + nB(T) + n^2 B_2(T) + \dots \quad (3.57)$$

Dies ist die sogenannte **Virialentwicklung**<sup>2</sup>. Der erste Virialkoeffizient  $B(T)$  ist somit

<sup>2</sup> Die Bezeichnung stammt vom lateinischen *vis*=Kraft.

$$\begin{aligned} B(T) &= -\frac{VZ_2}{Z_1^2} = -\frac{V}{Z(1)^2} \left( Z(2) - \frac{Z(1)^2}{2} \right) \\ &= -\frac{1}{2V} \left( \int_V d^3 r_1 \int_V d^3 r_2 e^{-\beta w(r_{12})} - \int_V d^3 r_1 \int_V d^3 r_2 1 \right), \end{aligned} \quad (3.58)$$

wobei wir die Ausdrücke Gl. (3.31) und (3.44) eingesetzt haben und  $V^2$  durch Ortsintegrale ausgedrückt haben. Nun transformieren wir zu Relativ- und Schwerpunktskoordinaten,

$$\mathbf{R} = \frac{\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2}{2}, \quad \mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1, \quad (3.59)$$

und erhalten

$$B(T) = -\frac{1}{2V} \int_V d^3 R \int_V d^3 r \left( e^{-\beta w(r)} - 1 \right). \quad (3.60)$$

Der Virialkoeffizient  $B(T)$  ist makroskopisch messbar und wird durch die obige Gleichung mit der mikroskopischen Wechselwirkung in Zusammenhang gebracht. Durch die Messung von  $B(T)$  können wir also Rückschlüsse auf  $w(r)$  ziehen.

*Bestimmung des Wechselwirkungspotentials aus B.* Konkret geschieht die Bestimmung von  $w(r)$  in den folgenden Schritten:

- Wir machen einen Ansatz für  $w$ , welcher von einigen Parametern abhängt.
- Wir berechnen  $B(T)$  aus  $w$ .
- Wir passen die Parameter von  $w$  so an, dass das berechnete  $B(T)$  ungefähr mit dem gemessenen  $B(T)$  übereinstimmt.

Im folgenden gehen wir von einem Potenzial mit zwei Parametern aus. Zunächst stellen wir einige qualitative Überlegungen an. Der Durchmesser  $d$  eines Atoms beträgt einige Angström ( $1\text{\AA} = 10^{-10}\text{m}$ ). Wenn man zwei Atome näher als  $r < d$  aneinander schiebt, müssen die Schalenelektronen aufgrund des Pauli-Prinzips in höhere Zustände ausweichen. Für  $r < d$  muss das Potenzial also abstossend wirken. Da diese Anregungsenergien viel höher sind als die thermischen Energien ( $1\text{eV} \approx 10^4 k_B T$ ), ist  $w(r < d) \approx \infty$ . Für  $r > d$  ist das

Potenzial hingegen anziehend,  $w(r) < 0$ . Diese Anziehung kommt durch die induzierte Polarisierung elektrischer Dipole zustande, die sogenannten **van der Waals-Kräfte**. Die Reichweite des attraktiven Teils von  $w$  ist allerdings nur einige Angström. Ein plausibler Ansatz für  $w$  wäre also

$$w(r) = \begin{cases} \infty & r < d \\ < 0 & r \gtrsim d \\ \approx 0 & r \gg d, \end{cases} \quad (3.61)$$

siehe Abbildung 3.3.

Abbildung 3.3: Atom-Atom-Potenzial mit hard core Abstoßung.

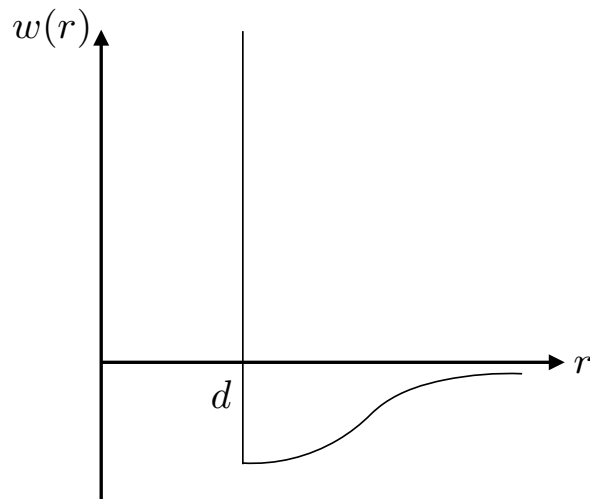


Abbildung 3.4: Johannes Diderik van der Waals (1837 – 1923), holländischer Physiker, Nobelpreis 1910

Ein phänomenologischer Effekt dieser Anziehung ist, dass alle Gase bei hinreichend niedrigen Temperaturen zu Flüssigkeiten kondensieren. Der Phasenübergang tritt bei  $k_B T \approx |w(r)|$  auf. Um die Kondensation zu vermeiden verlangen wir daher für das verdünnte Gas, dass

$$\frac{|w(r)|}{k_B T} \ll 1, \quad r > d. \quad (3.62)$$

Dann gilt

$$e^{-\beta w(r)} - 1 = \begin{cases} -1 & r < d \\ -\beta w(r) + \mathcal{O}(\beta^2 w^2) & r > d. \end{cases} \quad (3.63)$$

Damit ist

$$B(T) \approx 2\pi \int_0^d d^3 r r^2 + 2\pi\beta \int_d^\infty d^3 r r^2 w(r). \quad (3.64)$$

Diese Integrale können wir mittels der positiven Konstanten  $a, b$  ausdrücken:

$$b = \frac{2\pi d^3}{3}, \quad a = -2\pi \int_d^\infty d^3 r r^2 w(r). \quad (3.65)$$

In die korrigierte Zustandsgleichung (3.56) eingesetzt, erhalten wir nun

$$P = \frac{k_B T}{v} (1 + nB(T)) = \frac{k_B T}{v} \left(1 + \frac{b}{v}\right) - \frac{a}{v^2}. \quad (3.66)$$

Wenn wir zudem die Näherung

$$1 + \frac{b}{v} = \frac{1}{1 - b/v} + \mathcal{O}\left(\frac{b^2}{v^2}\right) \quad (3.67)$$

verwenden und Terme der Ordnung  $\frac{b^2}{v^2} = n^2 b^2$  vernachlässigen, so erhalten wir die **van der Waals-Gleichung**:

$$P + \frac{a}{v^2} = \frac{k_B T}{v - b}. \quad (3.68)$$

Für  $v \gg b$  sind (3.68) und (3.66) äquivalent. Van der Waals hat auf empirischer Basis die Zustandsgleichung (pro Mol)

$$P_{eff} V_{eff} = RT \quad (3.69)$$

aufgestellt, welche dieselbe Form hat wie die ideale Gasgleichung, aber einen effektiven Druck und Volumen benutzt, wobei

$$V_{eff} = v - b, \quad b \text{ das } \mathbf{Kovolumen} \quad (3.70)$$

$$P_{eff} = P + \frac{a}{v^2}, \quad a \text{ der } \mathbf{Kohäsionsdruck} \text{ oder Binnendruck.} \quad (3.71)$$

Die Interpretation dieser effektiven Größen ist die Folgende: Das pro Teilchen zur Verfügung stehende Volumen wird durch die endliche Ausdehnung der Atome um  $b$  verringert, und da der attraktive Teil der Wechselwirkung die Atome zusammenhält, wird der Druck auf die Gefäßwände um  $-a/v^2$  verringert. Die Werte der van der Waals-Konstanten  $a$  und  $b$  können für die verschiedenen Gase experimentell bestimmt werden, siehe Tabelle 3.1 für einige Beispielwerte.

Gas	$a$ [ $10^{-3} \text{ J} \cdot \text{m}^3 / \text{mol}^2$ ]	$b$ [ $10^{-6} \text{ m}^3 / \text{mol}$ ]
Helium	3.45	23.7
H <sub>2</sub>	24.6	15.5
N <sub>2</sub>	140.8	39.1

Tabelle 3.1: Werte der van der Waals-Konstanten für einige Gase

Zusammenfassend können wir sagen, dass die Virialentwicklung die ideale Gasgleichung reproduziert, wenn man sie nach dem ersten Glied abbricht, und die van der Waals-Gleichung, wenn man sie nach dem zweiten Glied abbricht.

Zuletzt bestimmen wir noch die kalorische Zustandsgleichung des

verdünnten klassischen Gases:

$$\begin{aligned}
 E &= -\frac{\partial \log Y}{\partial \beta} + \mu N = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left( Z_1 e^{\beta \mu} + Z_2 e^{2\beta \mu} \right) + \mu N \\
 &= -\mu \underbrace{\left( Z_1 e^{\beta \mu} + 2Z_2 e^{2\beta \mu} \right)}_N - \frac{\partial Z_1}{\partial \beta} e^{\beta \mu} - \frac{\partial Z_2}{\partial \beta} e^{2\beta \mu} + \mu N \\
 &= -\frac{\partial Z_1}{\partial \beta} e^{\beta \mu} - \frac{\partial Z_2}{\partial \beta} e^{2\beta \mu}.
 \end{aligned} \tag{3.72}$$

Für die partiellen Ableitungen finden wir:

$$Z_1 = \frac{V}{\lambda^3} \propto \beta^{-3/2} \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial Z_1}{\partial \beta} = -\frac{3}{2\beta} Z_1, \tag{3.73}$$

$$Z_2 = -\frac{Z_1^2}{V} B(T) = -\frac{V}{\lambda^6} B(T) \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial Z_2}{\partial \beta} = -\frac{3}{\beta} Z_2 - \frac{V}{\lambda^6} \frac{\partial B(T)}{\partial \beta}, \tag{3.74}$$

und somit

$$E = -\frac{3}{2\beta} \underbrace{\left( Z_1 e^{\beta \mu} + 2Z_2 e^{2\beta \mu} \right)}_N + \frac{V}{\lambda^6} \underbrace{\frac{\partial B(T)}{\partial \beta}}_{\approx a} e^{2\beta \mu} = N \left( \frac{3}{2} k_B T - \frac{a}{v} \right). \tag{3.75}$$

Wir sehen also, dass die Anziehung zwischen den Gasteilchen die Energie pro Teilchen verglichen mit dem idealen Gas erniedrigt.

### 3.3 Das zweiatomige ideale Gas

In diesem Kapitel erweitern wir wiederum unsere bisherigen Resultate vom einatomigen idealen Gas. Wir kehren zum nicht-wechselwirkenden - also idealen - Fall zurück, aber betrachten nun das zweiatomige Gas. Das hat zur Folge, dass wir nun zum ersten Mal innere Freiheitsgrade berücksichtigen müssen.

Luft besteht zum Grossteil aus zweiatomigen Molekülen. Die Annahme, dass keine Wechselwirkungen zwischen ihnen stattfinden ist jedoch nicht realistisch. Die Stösse zwischen den Gasmolekülen haben jedoch keinen grossen Einfluss auf den Druck und die Energie, deshalb ist das ideale Gas eine brauchbare Näherung zur Berechnung dieser Grössen.

Zusätzlich zur bisher betrachteten Translationsbewegung müssen wir nun auch Vibrationen und Rotationen der Moleküle betrachten. Wir gehen davon aus, dass der Einteilchen-Hamiltonoperator für das zweiatomige ideale Gas aus unabhängigen Anteilen für Translation, Rotation und Vibration besteht,

$$h = h_{trans} + h_{vib} + h_{rot}, \tag{3.76}$$

und diskutieren diese Anteile getrennt.

*Translation.* Der Hamiltonoperator der Translationsbewegung hat die gleiche Form wie bisher,

$$h_{trans} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2M} = -\frac{\hbar^2}{2M}\Delta, \quad (3.77)$$

wobei  $M$  die Masse des Moleküls ist und  $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$  der Operator des Schwerpunktimpulses ist.

*Vibration:* Das Potenzial zwischen den beiden Atomen des Moleküls ist in Abbildung 3.5 skizziert.

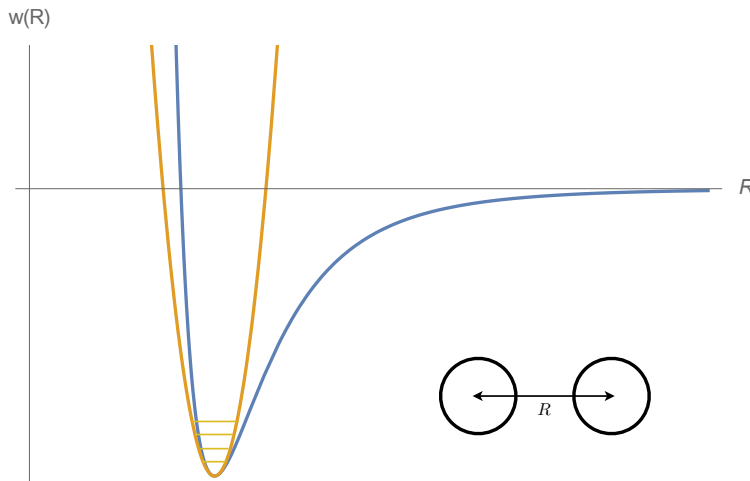


Abbildung 3.5: Atom-Atom Potenzial und seine Annäherung durch das Oszillatorpotenzial.

Der Abstand zwischen den Atomen sei durch  $R = R_0 + \zeta$  gegeben, wobei  $R_0$  der klassische Gleichgewichtsabstand ist. In der Nähe des Minimums bei  $R_0$  lässt sich das Potenzial durch das Parabelpotenzial eines harmonischen Oszillators annähern. Diese Annäherung wird bei steigenden Energien schlechter und bricht bei der Dissoziationsenergie, bei welcher das Molekül auseinander bricht, vollkommen zusammen. Der Hamiltonoperator des harmonischen Oszillators ist durch

$$h_{vib} = -\frac{\hbar^2}{2m_r} \frac{d}{d\zeta^2} + \frac{m_r}{2} \omega^2 \zeta^2 \quad (3.78)$$

gegeben, mit der reduzierten Masse<sup>3</sup>  $m_r$  und  $m_r \omega^2 = \left. \frac{d^2}{dR^2} w(R) \right|_{R_0}$ .

<sup>3</sup> Für Massen  $m_1, m_2$  ist  $m_r = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ .

*Rotation:* Da die Masse des Moleküls in den Atomkernen konzentriert ist, ist das Trägheitsmoment für eine Drehung um die zur Verbindungslinie der Atome senkrechte Achse durch den Schwerpunkt gleich

$$\Theta = m_r R^2 \approx m_r R_0^2 = \text{konst.} \quad (3.79)$$

Die Näherung  $R = R_0 + \zeta \approx R_0$  führt zur Betrachtung des **starrten Rotators**, bei welchem die Kopplung zwischen Rotationen und

Vibrationen vernachlässigt wird. Der Hamiltonoperator des starren Rotators ist durch

$$h_{rot} = \frac{\hat{I}^2}{2\Theta} = -\frac{\hbar^2}{2\Theta} \left( \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right) \quad (3.80)$$

gegeben, wobei  $\hat{I}$  der Drehimpulsoperator ist, ausgedrückt in Kugelkoordinaten mit den Winkeln  $\theta, \phi$ .

Da die Gesamtwellenfunktion des Moleküls symmetrisch bezüglich einer Rotation um die Verbindungsachse der Atome ist, tritt eine solche Drehung nicht auf.

*Energieeigenwerte.* Wir nehmen nun wieder ein kubisches Volumen  $V = L^3$  an. Die verschiedenen Teile des Hamiltonoperators haben die folgenden Eigenfunktionen und Eigenwerte:

- **Translation:** Die Translationsbewegung hat die Eigenwertgleichung

$$h_{trans}\psi_{t,n_x,y,z} = \varepsilon_{t,n_x,y,z}\psi_{t,n_x,y,z}, \quad (3.81)$$

wobei die Eigenfunktion  $\psi_t$  die Form

$$\psi_{t,n_x,y,z} = \left( \sin \frac{\pi n_x}{L} x, \sin \frac{\pi n_y}{L} y, \sin \frac{\pi n_z}{L} z \right) \quad (3.82)$$

hat und der Eigenwert durch

$$\varepsilon_{t,n_x,y,z} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ML^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (3.83)$$

gegeben ist. Die Quantenzahlen können die Werte  $n_{x,y,z} = 1, 2, \dots$  annehmen.

- **Vibration:** Die Vibration hat die Eigenwertgleichung

$$h_{vib}\psi_{vib,n} = \varepsilon_{vib,n}\psi_{vib,n}, \quad (3.84)$$

wobei die Eigenfunktion  $\psi_{vib,n}$  die Form

$$\psi_{vib} \propto H_n(\xi) e^{-\alpha\xi^2} \quad (3.85)$$

hat, wobei  $H_n$  *Hermiteische Polynome* sind und  $\alpha = \alpha(\omega, m_r)$ . Der Eigenwert ist durch

$$\varepsilon_{vib,n} = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right) \quad (3.86)$$

gegeben. Die Quantenzahl  $n$  kann die Werte  $n = 0, 1, 2, \dots$  annehmen.

- **Rotation:** Die Rotation hat die Eigenwertgleichung

$$h_{rot}Y_{l,m}(\theta, \phi) = \varepsilon_{rot,l}Y_{l,m}(\theta, \phi), \quad (3.87)$$



wobei  $Y_{l,m}(\theta, \phi)$  die *Kugelfunktionen* sind. Der Eigenwert ist durch

$$\varepsilon_{rot,l} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\Theta} \quad (3.88)$$

gegeben. Die Quantenzahl  $l$  kann die Werte  $l = 0, 1, 2, \dots$  annehmen, während  $m = -l, -(l+1), \dots, l$ .

Die Energieeigenwerte des Hamiltonoperators (3.76) sind somit durch

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \varepsilon_{t,n_x,y,z} + \varepsilon_{vib,n} + \varepsilon_{rot,l} \\ &= \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ML^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) + \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\Theta} \end{aligned} \quad (3.89)$$

gegeben. Der Zustand des  $\nu$ -ten Moleküls ist also durch seine Quantenzahlen

$$r_\nu = (n_x^\nu, n_y^\nu, n_z^\nu, n_\nu, l_\nu, m_\nu) \quad (3.90)$$

festgelegt, wobei wir mögliche Spinfreiheitsgrade nicht berücksichtigt haben. Der Mikrozustand des Gesamtsystems, also des Gases aus  $N$  Molekülen, wird durch

$$r = (r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (3.91)$$

beschrieben. Die Energie dieses Zustands ist durch

$$E_r = \sum_{\nu=1}^N \varepsilon_{r_\nu} = E_{trans} + E_{vib} + E_{rot} \quad (3.92)$$

gegeben.

*Quanteneffekte.* In der Betrachtung des zweiatomigen Gases spielen die folgenden Quanteneffekte eine Rolle:

- *Die Ununterscheidbarkeit der Moleküle* wird in der Zustandssumme wie üblich durch den Vorfaktor  $1/N!$  berücksichtigt.
- *Quantisierung der Energieniveaus:* Wir haben gesehen, dass die Energie pro Freiheitsgrad von der Größenordnung  $k_B T$  ist (Gl. (3.24)). Im klassischen Grenzfall,

$$\Delta\varepsilon \ll k_B T, \quad (3.93)$$

wobei  $\Delta\varepsilon$  der Abstand zwischen zwei Energieniveaus ist, spielt die Quantisierung der Energieniveaus keine Rolle. Während für die Translation die klassische Behandlung fast immer gerechtfertigt ist, kann die obige Bedingung für die Rotation und Vibrationen verletzt sein. Diese müssen in diesem Fall quantenmechanisch behandelt werden.

- *Spezielle Symmetrieffekte:* Besteht das Molekül aus zwei gleichen Atomen, so kann die Austauschsymmetrie dieser Atome die möglichen Rotationszustände einschränken.

Wir führen nun die Temperaturen ein, welche dem Abstand zwischen zwei Energiezuständen für die Vibration, bzw. der niedrigsten Anregung der Rotation (also dem Energieabstand zwischen dem Grundzustand  $l = 0$  und dem Zustand mit  $l = 1$ ) entsprechen:

$$\Delta\varepsilon_{vib} = \hbar\omega = k_B T_{vib}, \quad (3.94)$$

$$\Delta\varepsilon_{rot} = \frac{\hbar^2}{\Theta} = k_B T_{rot}. \quad (3.95)$$

Für Temperaturen  $T \lesssim T_{vib}$  oder  $T \lesssim T_{rot}$  muss das System quantenmechanisch behandelt werden.

### 3.3.1 Auswertung der Zustandssumme

Da wir mit Gl. (3.76) angenommen hatten, dass die verschiedenen Bewegungsformen der Gasmoleküle voneinander unabhängig sind, faktorisiert die kanonische Zustandssumme wie üblich in die unabhängigen Anteile:

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{N!} \sum_r e^{-\beta E_r} = \frac{1}{N!} \sum_{trans} \sum_{vib} \sum_{rot} e^{-\beta(E_{trans} + E_{vib} + E_{rot})} \\ &= \frac{1}{N!} \underbrace{\sum_{trans} e^{-\beta E_{trans}}}_{Z_{trans}} \underbrace{\sum_{vib} e^{-\beta E_{vib}}}_{Z_{vib}} \underbrace{\sum_{rot} e^{-\beta E_{rot}}}_{Z_{rot}}. \end{aligned} \quad (3.96)$$

Da

$$\log Z(T, V, N) = \log Z_{trans} + \log Z_{vib} + \log Z_{rot} \quad (3.97)$$

können wir die Beiträge zum Druck und zur Energie einzeln berechnen. Da weder  $h_{vib}$  noch  $h_{rot}$  vom Volumen abhängen, trägt nur  $Z_{trans}$  zum Druck bei:

$$P(T, V, N) = k_B T \frac{\partial \log Z(T, V, N)}{\partial V} = P_{trans}. \quad (3.98)$$

Für die Energie gilt wiederum

$$E(T, V, N) = -\frac{\partial \log Z(T, V, N)}{\partial \beta} = E_{trans} + E_{vib} + E_{rot}. \quad (3.99)$$

Der Zusammenhang zwischen den von den makroskopischen Parametern  $(T, V, N)$  abhängenden Grössen und den von den Quantenzahlen abhängenden Grössen ist wie immer durch die Bildung des Mittelwertes gegeben, z.B.

$$E_{vib}(T, N) = \overline{E_{vib}(n_1, \dots, n_N)} = \overline{\sum_{\nu=1}^N \hbar\omega \left(n_{\nu} + \frac{1}{2}\right)}. \quad (3.100)$$

Wir betrachten die verschiedenen Beiträge wieder getrennt.

*Translation:* Die Zustandssumme der Translation entspricht derjenigen des einatomigen idealen Gases, Gl. (3.33),

$$Z_{trans}(T, V, N) = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{\lambda^{3N}}. \quad (3.101)$$

Daraus folgt wie zuvor (Gl. (3.35))

$$P = P_{trans} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \log Z_{trans}}{\partial V} = \frac{Nk_B T}{V}. \quad (3.102)$$

Die thermische Zustandsgleichung ist also *unabhängig von der Art der Moleküle* im idealen Gas. Auch der Beitrag an die Energie ist altbekannt (Gl. (3.36)),

$$E_{trans} = -\frac{\partial \log Z_{trans}}{\partial \beta} = \frac{3}{2} Nk_B T. \quad (3.103)$$

*Vibration:* Da die Oszillatorquantenzahl des  $\nu$ -ten Moleküls  $n_\nu = 0, 1, 2, \dots$ , können wir die Zustandssumme der Vibrationen wie folgt ausdrücken:

$$\begin{aligned} Z_{vib} &= \sum_{n_1=0}^{\infty} \dots \sum_{n_N=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega (n_1 + \frac{1}{2} + \dots + n_N + \frac{1}{2})} \\ &= \left( \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega (n + \frac{1}{2})} \right)^N = [z_{vib}(T)]^N. \end{aligned} \quad (3.104)$$

Wir sehen auch hier wieder, dass die Zustandssumme in das  $N$ -fache Produkt der Zustandssumme eines einzelnen Oszillators faktorisiert.

Die Zustandssumme  $z_{vib}(T)$  für die Schwingungen eines einzelnen Moleküls ist eine geometrische Reihe:

$$z_{vib}(T) = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega (n + \frac{1}{2})} = \frac{e^{-\beta \hbar \omega / 2}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}}. \quad (3.105)$$

Daher ist

$$\log z_{vib}(T) = -\log(1 - e^{-\beta \hbar \omega}) - \beta \frac{\hbar \omega}{2}. \quad (3.106)$$

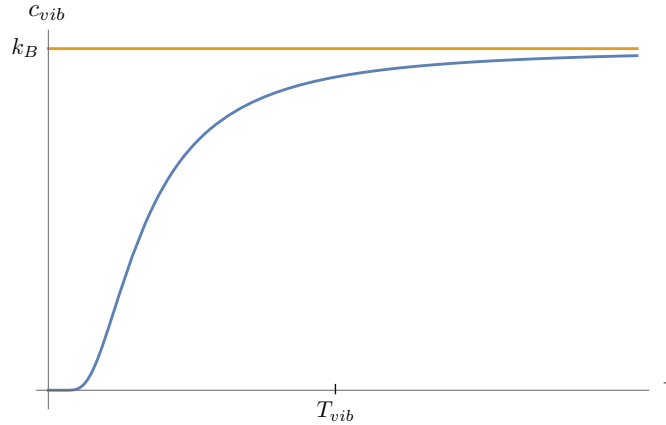
Nun können wir die mittlere Energie der Vibrationen auswerten:

$$\begin{aligned} E_{vib}(T, N) &= -N \frac{\partial \log z_{vib}}{\partial \beta} = N \hbar \omega \left( \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} + \frac{1}{2} \right) \\ &= N \hbar \omega \left( \frac{1}{e^{T_{vib}/T} - 1} + \frac{1}{2} \right). \end{aligned} \quad (3.107)$$

Eine messbare physikalische Grösse, die wir nun berechnen können ist die Wärmekapazität. Der Vibrationsanteil der Wärmekapazität ist

$$C_{vib}(T, N) = \frac{\partial E_{vib}}{\partial T} = Nk_B \frac{T_{vib}^2}{T^2} \frac{e^{T_{vib}/T}}{(e^{T_{vib}/T} - 1)^2}. \quad (3.108)$$

Abbildung 3.6: Temperaturabhängigkeit des Vibrationsanteils der spezifischen Wärme eines zweiatomigen Gases



In Abbildung 3.6 ist  $c_{vib} = C_{vib}/N$  skizziert.

Da die Zustandssumme nicht vom Volumen abhängt, trägt  $C_{vib}$  zu  $C_V$  und  $C_P$  gleichermassen bei. Die mittlere Energie ist durch

$$E_{vib}(T, N) = \overline{E_{vib}(n_1, \dots, n_N)} = \sum_{v=1}^N \hbar\omega \left( n_v + \frac{1}{2} \right) = N\hbar\omega \left( \bar{n}_v + \frac{1}{2} \right) \quad (3.109)$$

gegeben, wobei wir nun die mittlere Oszillatorquantenzahl  $\bar{n}$  aus Gl. (3.107) ablesen können:

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{T_{vib}/T} - 1} \approx \begin{cases} \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) & k_B T \ll \hbar\omega \\ \frac{k_B T}{\hbar\omega} & k_B T \gg \hbar\omega. \end{cases} \quad (3.110)$$

Wir sehen also, dass für  $T$  niedrig die Anregungswahrscheinlichkeit exponentiell klein ist, während für hohe Temperaturen die mittlere Energie des Oszillators gleich  $k_B T$  ist. Auch  $c_{vib}$  ist für niedriges  $T$  exponentiell klein und geht für hohe Temperaturen gegen  $c_{vib} = k_B$ , siehe Abbildung 3.6. Die Folgerung des dritten Hauptsatzes der Thermodynamik, nämlich dass die Wärmekapazität für  $T \rightarrow 0$  gegen Null gehen muss (siehe Gl. (1.153)) ist für den Beitrag des Vibrationsfreiheitsgrades somit erfüllt.

*Rotation:* Im folgenden betrachten wir zunächst den Fall eines zweiatomigen Moleküls aus zwei verschiedenen Atomen, für welchen die zuvor angesprochenen Symmetrieeffekte keine Rolle spielen. Ebenso wie im Fall der Vibration reduziert sich die Zustandssumme für die Rotationen auf die Zustandssumme der einzelnen Moleküle:

$$Z_{rot} = [z_{rot}(T)]^N. \quad (3.111)$$

Wir müssen über die Quantenzahlen  $l$  und  $m$  summieren und verwenden den Ausdruck für die Energie (3.88):

$$z_{rot} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \exp\left(-\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\Theta k_B T}\right) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp\left(-\frac{T_{rot} l(l+1)}{2T}\right), \quad (3.112)$$

mit  $T_{rot} = \hbar^2 / (\Theta k_B)$ . Da wir diese Summe nicht direkt auswerten können, betrachten wir nur die Expansionen für sehr kleines und sehr grosses  $T$ , woraus wir das qualitative Verhalten ablesen können.

Für  $T \ll T_{rot}$  tragen nur die ersten Terme in der obigen Summe bei:

$$z_{rot} = 1 + 3 \exp\left(-\frac{T_{rot}}{T}\right) + 5 \exp\left(-\frac{3T_{rot}}{T}\right) + \dots \quad (3.113)$$

Für die Energie folgt

$$\begin{aligned} E_{rot}(T, N) &= -N \frac{\partial}{\partial \beta} \log\left(1 + 3 \exp\left(-\frac{T_{rot}}{T}\right) + 5 \exp\left(-\frac{3T_{rot}}{T}\right) + \dots\right) \\ &= 3Nk_B T_{rot} e^{-T_{rot}/T} + \dots \end{aligned} \quad (3.114)$$

Für die Wärmekapazität ergibt sich damit

$$C_{rot}(T, N) \approx 3Nk_B \frac{T_{rot}^2}{T^2} e^{-T_{rot}/T} \quad T \ll T_{rot}. \quad (3.115)$$

Für  $T \gg T_{rot}$  ersetzen wir die Summe in (3.112) durch ein Integral und verwenden die Euler'sche Summenformel zur Berechnung der Korrekturen<sup>4</sup>. Daraus erhalten wir

$$z_{rot} = \frac{2T}{T_{rot}} + \frac{1}{3} + \frac{T_{rot}}{30T} + \mathcal{O}\left(\frac{T_{rot}^2}{T^2}\right), \quad (3.116)$$

<sup>4</sup> Euler'sche Summenformel:  $\sum_{l=l_0}^{l_1} = \int_{l_0}^{l_1} dl f(l) + \frac{f(l_0)+f(l_1)}{2} - \frac{f'(l_0)+f'(l_1)}{12} + \frac{f'''(l_0)+f'''(l_1)}{720} \pm \dots$

und somit

$$\begin{aligned} \log Z_{rot} &= N \log z_{rot} \approx N \log\left(\frac{2T}{T_{rot}} \left(1 + \frac{T_{rot}}{6T} + \frac{T_{rot}^2}{60T^2}\right)\right) \\ &\approx N \log\left(\frac{2T}{T_{rot}}\right) + N \left(\frac{T_{rot}}{6T} + \frac{T_{rot}^2}{60T^2} - \frac{1}{2} \left(\frac{T_{rot}}{6T}\right)^2\right), \end{aligned} \quad (3.117)$$

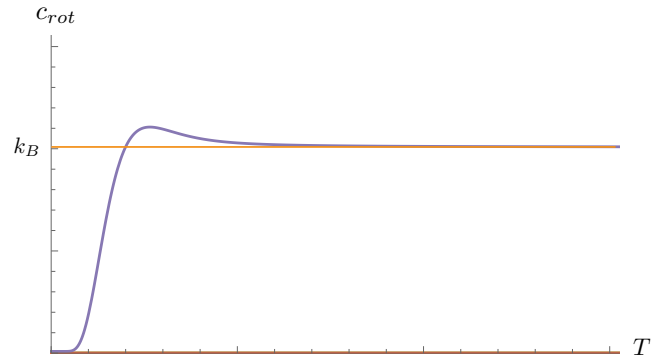
wobei der Logarithmus im zweiten Term bis zur Ordnung  $T_{rot}^2/T^2$  entwickelt wurde. Für die Energie ergibt sich daraus

$$E_{rot}(T, N) = k_B T \frac{\partial \log Z_{rot}}{\partial T} \approx Nk_B T \left(1 - \frac{T_{rot}}{6T} - \frac{T_{rot}^2}{180T^2}\right), \quad (3.118)$$

und für die Wärmekapazität

$$C_{rot}(T, N) \approx Nk_B \left(1 + \frac{T_{rot}^2}{180T^2}\right), \quad T \gg T_{rot}. \quad (3.119)$$

Abbildung 3.7: Temperaturabhängigkeit des Rotationsanteils der spezifischen Wärme eines zweiatomigen Gases mit zwei verschiedenen Atomen



$c_{rot}$  trägt wiederum gleichermassen zu zu  $C_V$  und  $C_P$  bei.  $c_{rot}$  ist in Abbildung 3.7 skizziert.

Für  $T \gg T_{rot}$  gilt  $c_{rot} \approx k_B$ . Wenn sich  $T$  von oben an  $T_{rot}$  annähert, steigt  $c_{rot}$  erst etwas an, und zerfällt dann exponentiell für  $T \rightarrow 0$ . Auch  $c_{rot}$  erfüllt somit die Folgerungen aus dem dritten Hauptsatz.

*Para- und Orthowasserstoff.* Wir wollen nun den Effekt der Austauschsymmetrie auf die Rotationszustände am Beispiel des Wasserstoffmoleküls  $H_2$  veranschaulichen.

Das Wasserstoffatom besteht aus einem Proton und einem Elektron. Die Gesamtwellenfunktion der Elektronen ist im Grundzustand antisymmetrisch und wir werden sie im folgenden nicht weiter betrachten. Die Protonen sind Teilchen mit Spin  $1/2$ , also Fermionen. Deshalb muss die Gesamtwellenfunktion der beiden Protonen unter Austausch der Protonen *antisymmetrisch* sein.

Wir betrachten zunächst die Addition der Kernspins, welche zum Zustand  $|S S_z\rangle$  koppeln. Wir haben die folgenden Möglichkeiten:

$$S = 1 \quad \text{Triplet (Ortho)} : \begin{cases} |1, 1\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle \\ |1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \\ |1, -1\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle \end{cases} \quad (3.120)$$

$$S = 0 \quad \text{Singulett (Para)} : \quad |0, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle). \quad (3.121)$$

Die Gesamtwellenfunktion der Protonen (ohne Vibrationen, welche für  $T \sim T_{rot}$  nicht angeregt sind) hat die Form

$$\psi(1, 2) = \psi_0(R) Y_{l,m}(\theta, \phi) |S S_z\rangle, \quad (3.122)$$

wobei  $\psi_0(R)$  die Grundzustandswellenfunktion der Vibration ist und die Relativkoordinate  $\vec{R} = \vec{R}_1 - \vec{R}_2$  in Kugelkoordinaten  $(R, \theta, \phi)$  gegeben ist. Unter Vertauschung  $P_{12}$  der beiden Protonen durch  $P_{12}$

verhalten sich die Variablen wie folgt:

$$\vec{R} \rightarrow -\vec{R}, \quad \theta \rightarrow \pi - \theta, \quad \phi \rightarrow \pi - \phi, \quad |S S_z\rangle \rightarrow (-1)^{S+1} |S S_z\rangle, \quad (3.123)$$

und  $Y_{l,m}(\pi - \theta, \phi + \pi) = (-1)^l Y_{l,m}(\theta, \phi)$ . Die Gesamtwellenfunktion (3.122) muss unter  $P_{12}$  antisymmetrisch sein, also

$$P_{12}\psi(1,2) = (-1)^{l+S+1}\psi(1,2) \stackrel{!}{=} -\psi(1,2). \quad (3.124)$$

Um die erlaubten Zustände zu bestimmen, müssen wir also zwischen  $l$  gerade und  $l$  ungerade unterscheiden:

- $l$  ungerade:  $S = 1$ , drei mögliche Zustände, **Orthowasserstoff**  $oH_2$
- $l$  gerade:  $S = 0$ , ein möglicher Zustand, **Parawasserstoff**  $pH_2$ .

Die Zustandssumme des einzelnen Moleküls muss hier auch den Spinzustand berücksichtigen:

$$z_{rot} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{S_z=-S}^S (2l+1) \exp\left(-\frac{T_{rot} l(l+1)}{2T}\right) = 1 \cdot z_{rot}^p + 3 \cdot z_{rot}^o, \quad (3.125)$$

wobei

$$z_{rot}^p = \sum_{l=0,2,4,\dots}^{\infty} (2l+1) \exp\left(-\frac{T_{rot} l(l+1)}{2T}\right), \quad (3.126)$$

$$z_{rot}^o = \sum_{l=1,3,5,\dots}^{\infty} (2l+1) \exp\left(-\frac{T_{rot} l(l+1)}{2T}\right). \quad (3.127)$$

Im thermischen Gleichgewicht gilt daher für

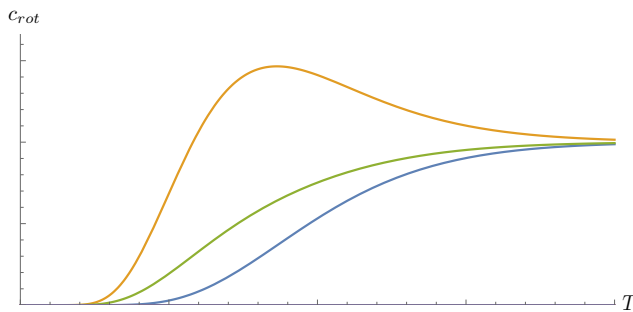


Abbildung 3.8: Die Kurve für Parawasserstoff ist in Gelb wiedergegeben, diejenige für Orthowasserstoff in Blau und die für die 1 : 3 Mischung in Grün.

- $T \gg T_{rot}$ : etwa gleich viele Zustände mit  $l$  gerade und  $l$  ungerade sind besetzt, das Verhältnis von  $oH_2$  zu  $pH_2$  ist 3 : 1,

$$Z_{rot} = (z_{rot}^p)^{N/4} (z_{rot}^o)^{3N/4}, \quad (3.128)$$

und somit

$$C_{rot} = Nk_B \left( \frac{1}{4} \frac{\partial^2}{\partial T^2} (T \log z_{rot}^p) + \frac{3}{4} \frac{\partial^2}{\partial T^2} (T \log z_{rot}^o) \right). \quad (3.129)$$

- $T \ll T_{rot}$ : hier ist überwiegend der Grundzustand  $l = 0$  besetzt. Für  $T = 0$  liegt reiner Parawasserstoff vor.

Die Wärmekapazitäten bei niedrigen Temperaturen für Para- und Orthowasserstoff und ihre 1 : 3-Mischung sind in Abbildung 3.8 skizziert.

### 3.4 Ideales Spinsystem

Als letzte Anwendung der Ensembletheorie betrachten wir nun ein Beispiel, welches kein Gas ist, sondern ein System aus  $N$  Spins, welche an ihren Gitterplätzen lokalisiert sind. Ein solches Spinsystem kann z.B. als Modell für einen Kristall dienen, in dem jedes Atom ein ungepaartes Elektron hat. Wir betrachten wiederum keinerlei Wechselwirkungen zwischen den Teilchen und diskutieren nur die Spinfreiheitsgrade des Systems.

Wir betrachten Elektronen, für welche das **magnetische Moment** durch

$$\boldsymbol{\mu} = \frac{gq\hbar}{2mc} \mathbf{s} = -2\mu_B \mathbf{s} \quad \text{mit} \quad \mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e c} \quad (3.130)$$

gegeben ist, wobei wir  $g = 2$  angenommen haben (Wert für freie Elektronen) und  $\mu_B$  das sogenannte **Bohrsche Magneton** ist. In einem äusseren Magnetfeld in der  $z$ -Richtung,  $\mathbf{B} = B\mathbf{e}_z$ , ist die Energie des magnetischen Moments gleich

$$\varepsilon = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = -\mu_z B = 2\mu_B B s_z = \pm\mu_B B, \quad (3.131)$$

wobei wir die Tatsache verwendet haben, dass die Projektion des Spins auf die Richtung von  $\mathbf{B}$  die Werte  $s_z = \pm 1/2$  annehmen kann.

Der Mikrozustand des Systems aus  $N$  Spins ist durch

$$r = (s_{z,1}, s_{z,2}, \dots, s_{z,N}), \quad s_{z,\nu} = \pm 1/2, \quad \nu = 1, \dots, N \quad (3.132)$$

gegeben. Für ein System ohne Wechselwirkungen ist die Energie die Summe der Einteilchenenergien (3.131):

$$E_r(B, N) = \sum_{\nu=1}^N \varepsilon_\nu = \sum_{\nu=1}^N 2\mu_B B s_{z,\nu}. \quad (3.133)$$

Nun können wir die kanonische Zustandssumme auswerten:

$$\begin{aligned} Z(T, B, N) &= \sum_{s_{z,1}=\pm 1/2} \dots \sum_{s_{z,N}=\pm 1/2} e^{-\beta\varepsilon_1} \dots e^{-\beta\varepsilon_N} \\ &= \left( \sum_{s_z=\pm 1/2} e^{-2\beta\mu_B B s_z} \right)^N = [z(T, B)]^N, \end{aligned} \quad (3.134)$$

wobei  $z(T, B)$  die Zustandssumme eines einzelnen Spins ist:

$$z(T, B) = \sum_{s_z=\pm 1/2} e^{-2\beta\mu_B B s_z} = 2 \cosh(\beta\mu_B B). \quad (3.135)$$



Im Ausdruck für  $Z$  tritt der Faktor  $1/N!$  nicht auf, da die Spins durch ihre Lokalisierung im Gitter unterscheidbar sind.

Die Wahrscheinlichkeiten für die parallele (+) bzw. antiparallele (−) Ausrichtung des magnetischen Moments relativ zum Magnetfeld sind im kanonischen Ensemble

$$P_{\pm} = \frac{e^{\pm\beta\mu_B B}}{2 \cosh(\beta\mu_B B)}. \quad (3.136)$$

Da bei paralleler Einstellung des Spins die Energie niedriger ist, ist  $P_+ \geq 1/2$ . Das mittlere magnetische Moment eines Teilchens ist

$$\bar{\mu} = -2\mu_B \bar{s}_z = \mu_B (P_+ - P_-). \quad (3.137)$$

In Gl. (1.4) hatten wir das Konzept der verallgemeinerten Kraft eingeführt. Im allgemeinen gehört zu jedem äusseren Parameter eine verallgemeinerte Kraft. So gehört etwa  $P$  zum Volumen  $V$ . Die äusseren Parameter sind diejenigen makroskopischen Parameter, von denen die Energieeigenwerte  $E_r$  abhängen. Im Falle des Spinsystems sind dies  $B$  und  $N$ , wobei  $N$  konstant ist. Wir wollen nun die zum Magnetfeld gehörende verallgemeinerte Kraft bestimmen:

$$\zeta_B = -\frac{\partial \overline{E_r}}{\partial B} = -\overline{\sum_{\nu=1}^N 2\mu_B s_{z,\nu}} = N\bar{\mu}. \quad (3.138)$$

Diese entspricht also dem mittleren magnetischen Moment  $N\bar{\mu}$  des Spinsystems. Die **Magnetisierung** ist das magnetische Moment pro Volumen,

$$M = \frac{N\bar{\mu}}{V} = n\bar{\mu}. \quad (3.139)$$

Mithilfe der bereits berechneten Ausdrücke (3.136) und (3.137) erhalten wir

$$M(T, B) = M_0 \tanh\left(\frac{\mu_B B}{k_B T}\right), \quad (3.140)$$

wobei  $M_0 = n\mu_B$  die maximale Magnetisierung ist. In Abbildung 3.9 ist die Magnetisierung als Funktion der dimensionslosen Grösse  $y = \beta\mu_B B$  gegeben. Wir entwickeln nun  $\tanh(y)$  für grosse und kleine  $y$ :

$$\tanh(y) = \begin{cases} y - y^3/3 \pm \dots & (y \ll 1) \\ 1 - 2 \exp(-2y) \pm \dots & (y \gg 1). \end{cases} \quad (3.141)$$

Wir definieren die Temperatur  $T_m$  bei  $y = 1$ :

$$k_B T_m = \mu_B B. \quad (3.142)$$

Daraus erhalten wir nun die folgenden Grenzfälle für die Magnetisierung:

$$M(T, B) = M_0 \cdot \begin{cases} \frac{\mu_B B}{k_B T} \pm \dots & (T \gg T_m) \\ 1 - 2 \exp\left(-2\frac{\mu_B B}{k_B T}\right) \pm \dots & (T \ll T_m). \end{cases} \quad (3.143)$$

Abbildung 3.9: Magnetisierung  $M$  als Funktion der dimensionslosen Grösse  $y = \beta\mu_B B$ . Bei  $T = \text{konst.}$  ersehen wir die Abhängigkeit von  $B$ , bei  $B = \text{konst.}$  ersehen wir die Abhängigkeit von  $1/T$ .

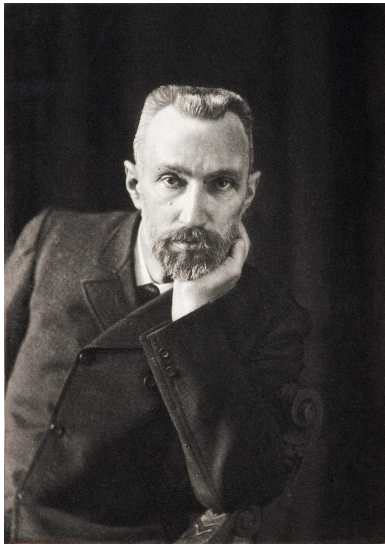
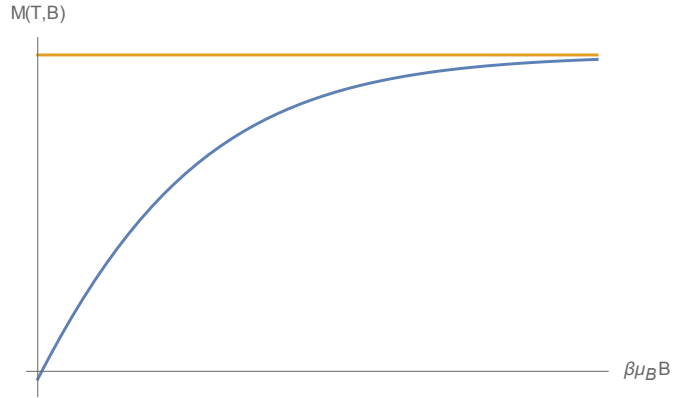


Abbildung 3.10: Pierre Curie (1859 – 1906), französischer Physiker, Nobelpreis 1903

Wir sehen, dass für hohe Temperatur bzw. schwaches Magnetfeld die Magnetisierung proportional zum angelegten Magnetfeld ist. Wir betrachten nun die **magnetische Suszeptibilität**,  $\chi_m = \partial M / \partial B$  in diesem Bereich:

$$\chi_m = \frac{\partial M}{\partial B} = \frac{M_0 \mu_B}{k_B T} = \frac{\text{konst.}}{T} \quad (T \gg T_m). \quad (3.144)$$

Die magnetische Suszeptibilität ist unabhängig vom Magnetfeld. Die  $1/T$ -Abhängigkeit ist das **Curiegesetz** für den idealen Spin-Paramagnetismus (Pierre Curie, 1896).

Der Mittelwert der Energien  $E_r$  (3.133) ist

$$E(T, B) = 2N\mu_B B \bar{s}_z = -N\bar{\mu}B = -VB M(T, B), \quad (3.145)$$

wobei wir  $N$  und  $V$  als konstant vorausgesetzt haben. Die Gleichgewichtsbedingung des Spinsystems bei gegebenem  $B$  und  $T$  ist

$$F(T, B) = E - TS = -VB M - TS = \text{minimal}. \quad (3.146)$$

Wir beobachten hier zwei gegenläufige Tendenzen:

- der erste Term  $-VB M$ , wirkt darauf hin,  $M$  möglichst gross zu machen, was einer Ausrichtung möglichst vieler Spins entspricht.
- der zweite Term,  $-TS$  maximiert die Entropie, was für eine möglichst gleichmässige Besetzung der Spinzustände der Fall ist.

Bei tiefer Temperatur überwiegt der Einfluss von  $B$ , welcher zu einem geordneten Zustand führt, während bei hoher Temperatur der ungeordnete Zustand eintritt.

## Literatur

Dieser Teil folgt [Fli10], allerdings in anderer Reihenfolge, siehe auch [AH88].

- [Fli10] T. Fliessbach. *Statistische Physik*. Lehrbuch zur Theoretischen Physik IV. Heidelberg: Spektrum Akademischer Verlag (Springer), 2010. ISBN: 978-3-8274-2527-0.
- [AH88] G. Adam und O. Hittmair. *Wärmetheorie*. Braunschweig; Wiesbaden: Vieweg, 1988. ISBN: 3-528-23311-7.



## Epilog: Entropie als Informationsdefizit

Das Konzept der Entropie ist eines der wichtigsten Konzepte im Themenkreis der statistischen Thermodynamik.

Im 19. Jahrhundert tauchte die Entropie erstmals in der Charakterisierung der Brauchbarkeit einer Energieform auf. Wir haben gesehen (siehe Kapitel 1.2.3), dass die Entropie der Thermodynamik ein Mass für die *irreversiblen Prozesse* in einem System ist (bei welchen jeweils brauchbare Energie verschwendet wird). Das Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts ist ein irreversibler Prozess. Das hat z.B. Implikationen für unser Universum, welches langsam aber stetig seinem thermodynamischen Gleichgewicht entgegengeht ("Wärmetod des Universums").

In der statistischen Mechanik hingegen misst die Entropie die *Unordnung* in einem System. In Kapitel 2.2.2 haben wir uns davon überzeugt, dass die statistische Definition der Entropie,

$$S(E, x) = k_B \log \Omega(E, x), \quad (3.147)$$

mit der Entropie der Thermodynamik übereinstimmt.

Die allgemeinste Interpretation der Entropie ist diejenige des Masses unseres *Unwissens* über ein System. Der Gleichgewichtszustand maximiert die Entropie, da wir (von den erhaltenen Grössen abgesehen) alle Informationen über den Anfangszustand des Systems verloren haben. In dieser Interpretation ist die Entropie keine Eigenschaft des Systems, sondern unseres Wissens über das System. Unser Unwissen ist dann maximal, wenn alle Systemkonfigurationen gleich wahrscheinlich sind.

Wir können unsere Entropiedefinition auch auf allgemeine Wahrscheinlichkeitsverteilungen  $\rho$  ausdehnen, in denen manche Zustände

wahrscheinlicher sind als andere:

$$S_{non-eq} = -k_B \langle \log p_i \rangle = -k_B \sum_i p_i \log p_i, \quad \text{diskrete Zustände} \quad (3.148)$$

$$S_{non-eq} = -k_B \langle \log \rho \rangle = -k_B \int \rho \log \rho, \quad \text{kontinuierlicher Fall.} \quad (3.149)$$

Da die mikroskopische Definition der Entropie auf physikalischen Gesetzen basiert, welche invariant unter der Zeitumkehr sind, müssen wir davon ausgehen, dass die mikroskopisch definierte Entropie zeitunabhängig ist. Im Prinzip geht keinerlei Information bei der Zeitentwicklung eines abgeschlossenen Systems verloren. Die Entropie erhöht sich nur in Systemen, in welchen wir bestimmte Freiheitsgrade nicht kennen oder absichtlich ausschliessen.

Die Entropie ist auch eine wichtige Grösse in der *Informationstheorie*. Da die Temperatur in diesem Zusammenhang unerheblich ist, normieren wir die **Informationsentropie** nicht mit der Boltzmannkonstante, sondern mit  $k_S = 1/\log 2$ :

$$S_S = -k_S \sum_i p_i \log p_i = - \sum_i p_i \log_2 p_i. \quad \text{Shannon (1948)} \quad (3.150)$$

Die Entropie wird nun in *Bits* gemessen: jedes Bit verdoppelt die Anzahl möglicher Zustände  $\Omega$ .  $\log_2 \Omega$  ist daher die Anzahl Bits. Shannon hat festgestellt, dass man mittels der Informationstheorie für ein Ensemble von Bildern oder Nachrichten eine obere Grenze dafür festlegen kann wie stark man diese komprimieren kann.

Dass die Interpretation der Entropie als Informationsdefizit Sinn macht, können wir uns wie folgt vor Augen führen: Ein Bit kann die Antwort auf eine binäre Frage (ja/nein) speichern. Wenn wir eine optimale Fragestrategie verfolgen, wie viele Fragen müssen wir stellen um den Systemzustand zu bestimmen? Die obige Definition (3.150) gibt die mittlere Anzahl benötigter Fragen bei optimaler Fragestellung an. Wir können dies mit dem folgenden Beispiel illustrieren.

*Dame auf dem Schachbrett.* Wir betrachten ein Schachbrett mit 64 Feldern und möchten die Position der Dame auf dem Schachbrett (den Systemzustand) feststellen. Die folgende Fragestrategie ist optimal:

1. Ist die Dame auf der linken Brettseite?
2. Ist die Dame auf der rechten oberen Brettseite?
3. Ist die Dame auf der linken Seite des resultierenden Quadranten?



Abbildung 3.11: Claude Elwood Shannon (1916 – 2001), amerikanischer Mathematiker

4. Ist die Dame auf der oberen Seite des resultierenden Sektors?
5. Ist die Dame auf der linken Seite des resultierenden Sektors?
6. Ist die Dame auf der oberen Seite des resultierenden Sektors?

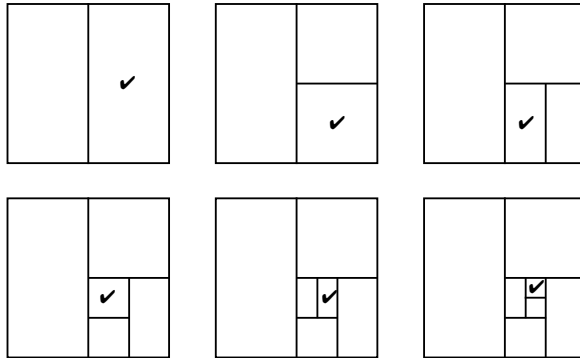


Abbildung 3.12: Bestimmung der Standorts der Dame auf einem Schachbrett durch eine optimale Fragestrategie ("divide et impera")

Wir brauchen also in jedem Fall sechs Fragen, um die Dame zu finden. In Abbildung 3.12 ist ein Beispiel zu sehen. Wir haben  $64 = 2^6$  mögliche Zustände, die alle gleich wahrscheinlich sind mit  $p_i = 1/64$ , also

$$S_S = - \sum_i p_i \log_2 p_i = - \log_2 \frac{1}{2^6} = 6. \quad (3.151)$$

*Verschiedene Wahrscheinlichkeiten.* Wir können diese Strategie auf den Fall eines Systems mit beliebig vielen Zuständen mit unterschiedlichen Wahrscheinlichkeiten verallgemeinern.

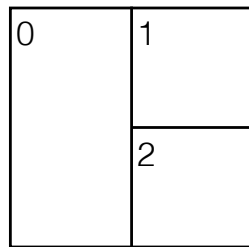


Abbildung 3.13: Drei Sektoren auf dem Schachbrett

Als Beispiel betrachten wir den Fall, in dem wir nur wissen möchten, ob sich die Dame im Sektor  $i = 0, 1, 2$  des Schachbretts befindet (siehe Abb. 3.13). Dies ist mit den Wahrscheinlichkeiten

$$p_0 = \frac{1}{2}, p_1 = p_2 = \frac{1}{4} \quad (3.152)$$

der Fall. Eine optimale Fragestrategie ist

1. Ist die Dame im Sektor 0?
2. Ist die Dame im Sektor 1?

Im Durchschnitt brauchen wir damit

$$\frac{1}{2} \cdot 1 + \frac{1}{4} \cdot 2 + \frac{1}{4} \cdot 2 = \frac{3}{2} \quad (3.153)$$

Fragen. Dies können wir umschreiben als

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \cdot \log_2 2^1 + \frac{1}{4} \cdot \log_2 2^2 + \frac{1}{4} \cdot \log_2 2^2 \\ &= -p_0 \cdot \log_2 p_0 - p_1 \cdot \log_2 p_1 - p_2 \cdot \log_2 p_2 \\ &= -\sum_i p_i \log_2 p_i = S_S. \end{aligned} \quad (3.154)$$

Die mittlere Anzahl Fragen, welche zur Bestimmung des Systemzustandes benötigt wird, ist also genau die Informationsentropie  $S_S$ .

### **Literatur**

Zur Entropie als Mass unseres Unwissens siehe z.B. [Seto6] und [Wen16].

- [Seto6] J. Sethna. *Statistical Mechanics: Entropy, Order Parameters, and Complexity*. Oxford Master Series in Physics. OUP Oxford, 2006. ISBN: 9780198566762. URL: <https://books.google.ch/books?id=009uBAAAQBAJ>.
- [Wen16] U. Wenger. *Statistische Thermodynamik I*. Skript. Universität Bern, 2016. ISBN: 3-528-23311-7.