

Thermodynamik und Statistische Physik

Prof. A. Wipf

Theoretisch-Physikalisches-Institut

Friedrich-Schiller-Universität, Max Wien Platz 1, 07743 Jena

Unvollständige Vorlesungsnotizen, 9. Auflage, WS 2018/2019

1. Auflage, SS 2009

©2018 Andreas Wipf, Universität Jena

Kopieren für den privaten Gebrauch unter Angabe des Autors gestattet. Kommerzielle
Verwertung ist nicht gestattet.

Hinweise auf Fehler nehme ich gerne entgegen (wipf@tpi.uni-jena.de)

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	8
1.1	Zur Geschichte der Thermodynamik	9
1.2	Literatur	17
1.3	Grundlagen der Thermodynamik	18
1.3.1	Zustandsgrößen und Zustandsgleichung	18
1.3.2	Arbeitsleistung und Wärmezufuhr	24
1.3.3	Das ideale Gas	26
2	Der erste Hauptsatz der Thermodynamik	30
2.1	Innere Energie des idealen Gases	31
2.2	Isotherme und Adiabaten	33
2.3	Die Enthalpie als Zustandsgröße	36
3	Der zweite Hauptsatz	39
3.1	Der Carnotsche Kreisprozess	39
3.1.1	Carnot Prozess und Entropie für ideales Gas	42
3.1.2	Wärme­kraft­ma­schin­en, Kälte­ma­schin­en und Wärme­pumpen	44
3.1.3	Der erste Teil des zweiten Hauptsatzes	46
3.2	Irreversible Prozesse	49
3.2.1	Der zweite Teil des zweiten Hauptsatzes	49
3.2.2	Entropiezunahme bei Wärmeleitung	51
3.2.3	Mischung von Gasen	52
3.2.4	Der Maxwellsche Dämon	54
3.3	Experimentelle Bestimmung der Entropie	55
3.4	Anhang: Weitere Kreisprozesse	58
4	Thermodynamische Potentiale	63
4.1	Die Legendre-Transformation	64
4.2	Enthalpie	68

4.3	Freie Energie (Helmholtz-Potential)	69
4.4	Freie Enthalpie (Gibbs-Energie)	69
4.5	Die Potentiale des idealen Gases	71
4.6	Die Potentiale im Überblick	74
4.6.1	Maxwell-Beziehungen	74
4.7	Veränderliche Teilchenzahl	76
4.8	Gleichgewichtsbedingungen	80
4.8.1	Die Bedeutung der Gleichgewichtsbedingungen	81
4.9	Stabilitätsbedingungen	84
4.10	Chemische Reaktionen	86
5	Reale Gase	89
5.1	Van-der-Waals Gleichung	89
5.1.1	Verlauf der Isothermen	91
5.1.2	Thermodynamische Potentiale	94
5.2	Phasentrennung	95
5.2.1	Joule-Thomson Prozess für das van-der-Waals Gas	99
6	Phasenübergänge	103
6.1	Ehrenfest-Klassifizierung von Phasenübergängen	105
6.1.1	Phasenübergänge 1. Ordnung	105
6.1.2	Phasenübergänge 2. Ordnung	107
6.2	Die Gibbsche Phasenregel	108
7	Polarisierbare und magnetisierbare Stoffe	111
7.1	Energiebilanz	111
7.2	Dielektrika	112
7.3	Magnetika	115
7.4	Potentiale	116
7.5	Anhang	117
8	Kinetische Gastheorie	121
8.1	Zustandsgleichung des idealen Gases	121
8.2	Die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung	125
9	Zustände und Observablen im Phasenraum	128
9.1	Phasenraum	128
9.1.1	Trajektorien im Phasenraum	129

9.1.2	Fluss im Phasenraum	130
9.2	Zustände	132
9.2.1	Liouville-Gleichung	133
9.2.2	Zeitliche Änderung von Observablen	134
9.3	Ergodenhypothese	136
9.4	Reversible Mikrophysik	138
10	Boltzmannscher Zugang im μ-Raum	140
10.1	Das Boltzmannsche Prinzip	140
10.2	Die wahrscheinlichste Verteilung	144
10.3	Ideale Gase	147
10.4	Mischentropie	149
10.5	Kontinuumsbeschreibung	150
11	Klassische Ensembles	151
11.1	Mittelbildungen und Ergodenhypothese	151
11.2	Mikrokanonische Gesamtheit	153
11.3	Kanonische Gesamtheit	156
11.3.1	Thermodynamische Potentiale	159
11.4	Gleichverteilungssatz	161
11.5	Thermische Zustandsgleichung realer Gase	162
11.6	Variationsprinzipien	164
11.6.1	Gleichverteilung	164
11.6.2	Kanonische Verteilung	165
11.6.3	Großkanonische Verteilung	166
11.6.4	Teilchen mit Paarwechselwirkung	168
11.7	Virialentwicklung	170
12	Quantenstatistik	175
12.1	Der Dichteoperator	175
12.2	Vergleich mit der klassischen Statistik	178
12.3	Die wichtigsten Gesamtheiten	179
12.3.1	Abgeschlossene Systeme	179
12.3.2	Nicht abgeschlossene Systeme	180
12.4	Viele unterscheidbare Teilsystemen	183
12.4.1	Ein Gas aus harmonischen Oszillatoren	184

13 Ideale Quantengase	187
13.1 Identische Teilchen in der Quantentheorie	187
13.2 Quantenstatistik identischer Teilchen	191
13.2.1 Bose-Einstein Verteilung	193
13.2.2 Fermi-Dirac Verteilung	193
13.3 Ideales Maxwell-Boltzmann-Gas	195
13.4 Ideales Bose- und Fermi-Gas	197
13.4.1 Korrekturen zum klassischen Verhalten	199
14 Kalte und dichte Quantengase	203
14.1 Entartetes Fermigas	203
14.2 Fermi-Gase in Metallen	211
14.3 Weiße Zwerge	212
14.3.1 Fermigas	215
14.4 Bose-Einstein Kondensation	220
14.4.1 Ultrakalte Gase	227
14.5 Hohlraumstrahlung	228
14.6 Anhang: Zur Sommerfeld-Entwicklung	231
15 Magnetische Eigenschaften der Materie	232
15.1 Theorem von Bohr - van Leeuwen	234
15.2 Paramagnetismus	235
15.3 Freier Spin im Magnetfeld	236
15.3.1 Entropie und Wärmekapazität	239
15.4 Molekularfeldnäherung	240
15.4.1 Verhalten nahe T_c und kritische Exponenten	243
15.5 Spinmodelle	245
15.6 Spinsysteme im Gleichgewicht	247
15.6.1 Molekularfeldnäherung für Ising Model	248
16 Fluktuationen, Korrelationen und Linear Response	255
16.1 Fluktuationen	255
16.1.1 Schwankungen der inneren Energie	256
16.1.2 Schwankungen der Teilchenzahl	256
16.2 Linear Response	258
16.2.1 Kubo-Formel	261

17 Boltzmann-Transporttheorie	262
17.1 BBGKY-Hierarchie	262
17.2 Boltzmann-Gleichung	265
17.2.1 Das Stoßintegral	267
18 Hydrodynamik	270
18.1 1-Teilchen Verteilungsfunktion	270
18.2 Kontinuitätsgleichung	273
18.3 Die Eulersche Gleichung	276
18.4 Isentrope Strömungen	278
18.5 Die Bernoullische Gleichung	279
18.6 Die Energiebilanzgleichung	281
18.7 Zirkulation und Potenzialströmungen	282
18.8 Bemerkungen zu viskosen Flüssigkeiten	285

1 Einführung

Gegenstand der *phänomenologischen Thermodynamik* sind makroskopische Systeme mit einer ungeheuer großen Anzahl mikroskopischer Freiheitsgrade. So ist zum Beispiel die Anzahldichte

$$\frac{\text{Anzahl der Moleküle im Volumen } V}{\text{Volumen } V} \quad (1.1)$$

der Zimmerluft gleich $2.5 \cdot 10^{25}/\text{m}^3$. Gegenstand der Thermodynamik sind die Gesamtheit der Moleküle kennzeichnende *Zustandsgrößen*. Über das Verhalten einzelner mikroskopischer Freiheitsgrade macht sie keine Aussagen. So lassen sich Druck und Temperatur für ein einzelnes Molekül gar nicht definieren. Im Jahre 1971 wurde der Begriff *Stoffmenge* als physikalische Größe festgelegt, und zwar als weitere Grundgröße mit der Basiseinheit „Mol“ (mol): 1 mol eines Stoffes enthält gleich viele Teilchen, wie Atome in 12 Gramm ^{12}C enthalten sind.

Die Stoffmenge n ist also ein Maß für die Anzahl der Teilchen:

$$n = \frac{N}{N_A} \quad \text{bzw.} \quad N = n \cdot N_A. \quad (1.2)$$

Hier tritt die nach AMEDEO AVOGADRO (1776 - 1856, siehe nebenstehendes Bild) benannte Konstante

$$N_A = 6.0221415 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad (1.3)$$

auf. Die auf diese Stoffmenge bezogenen Größen nennt man *molare* Größen. Beispiele sind die molare Masse $M_n = M/n$ in kg/mol oder das molare Volumen $V_m = V/n$ in m^3/mol . Die aus den Bedürfnissen des Dampfmaschinenbaus entstandene phänomenologische



Abbildung 1.1: Amedeo Avogadro

Thermodynamik ist eine Rahmentheorie für makroskopische Materialien. Dabei wird kein Bezug auf die atomistische Struktur der Materie genommen und man macht sich keine Vorstellungen über die Natur der Wärme. Dies ist gleichzeitig eine Schwäche und eine Stärke der Thermodynamik.

Die Prinzipien der Theorie beruhen auf der Analyse einfacher Erfahrungstatsachen, die durch zahllose Experimente und Beobachtungen gesichert sind. Die Theorie führt deshalb nur zu allgemeinen, aber dafür gesicherten Gesetzmäßigkeiten für Naturerscheinungen, bei denen Wärme und Temperatur eine Rolle spielen. Ihre Hauptsätze beanspruchen eine umfassende Geltung und die Erkenntnisse über das Wesen der darin auftretenden Wärme war eng verbunden mit der Herausbildung des Energie- und Entropiebegriffs. Die Hauptsätze der Thermodynamik haben, im Gegensatz zur klassischen Mechanik, die Quantenrevolution überstanden.

1.1 Zur Geschichte der Thermodynamik

Ingenieure haben zu Beginn des Maschinenzeitalters, bei der Schaffung der Wärmekraftmaschine, wesentliche Beiträge zur Wärmelehre geleistet. Ein Verständnis der grundlegenden thermodynamischen Größen *Temperatur* und *Wärme* gingen Hand in Hand mit dem technischen Fortschritt. Wir finden eine Entwicklung der Temperaturmessung, eine Aufdeckung der Gasgesetze, eine Erkenntnis des Substanzcharakters der Wärme und eine Erforschung des Zusammenhangs von Wärme und Arbeit.

Die Verschärfung der Begriffe warm und kalt zu einer Temperaturskala ging einher mit einer Entwicklung der *Thermometer* vom bloßen Nachweis einer Erwärmung bis zur genauen Messung. Bereits in Alexandria hatte man die Tatsache, dass sich Luft bei Wärmezufuhr ausdehnt, gekannt und genutzt. Der wesentliche Fortschritt in der Thermometrie geschah beim Übergang zum geschlossenen Flüssigkeitsthermometer, der wohl bei den Untersuchungen in der florentinischen Akademie vollzogen wurde (es wird dem Herzog der Toskana FERDINAND II zugeschrieben) und den dann der Danziger Physiker DANIEL FAHRENHEIT (1686 - 1736) um 1700 abschloss. Beim Studium der Ausdehnungsgesetze von Gasen war es wichtig mit Luftpumpen den Druck in weiten Grenzen zu ändern.

Den Zusammenhang zwischen Druck p und Volumen V untersuchte der irische Naturforscher ROBERT BOYLE (1627 - 1693, siehe Bild) etwa im Jahr 1661. RICHARD TOWNLEY (1629 - 1707) wiederholte die Versuche und erkannte das Gesetz, das wir heute $pV = \text{const}$ schreiben. Boyle veröffentlichte es im Jahre 1669 als *Townleysches Gesetz* und der französische Physiker EDMÉ MARIOTTE (1620 - 1684) gab es 1676 ebenfalls an. Die einfachen Volumenverhältnisse, in denen Gase zu Verbindungen zusammentreten, wurde von dem eminenten Naturforscher ALEXANDER V. HUMBOLDT (1769 - 1859) und von JOSEPH GAY-LUSSAC (1778 - 1850) im Jahre 1805 anhand der Verbindung von Sauerstoff und Wasserstoff zu Wasser angegeben und 1808 wurde es von Gay-Lussac und JOHN DALTON (1766 - 1844) allgemein ausgesprochen. Das Gesetz für die Temperaturabhängigkeit von Volumen und Druck wurde 1833 von Gay-Lussac entdeckt. Das gleichartige Verhalten der Gase war aber im wesentlichen schon in dem Gesetz der einfachen ganzzahligen Volumenverhältnisse bei Verbindungen von Gasen, also 1808 erkannt. AMEDEO AVOGADRO (1776 - 1856) deutete es 1811 durch die gleiche Zahl Moleküle, die bei gegebenem Druck und gegebener Temperatur im gleichen Volumen sind.



Abbildung 1.2: Robert Boyle

Die lange vorherrschende Meinung, *Wärme* sei eine Substanz (*caloricum*) die von einem Körper auf einen anderen übergehen könne und dabei der Menge nach unverändert bliebe, hat ihren Ursprung in der Erfahrung, dass Stoffe verschiedene *Wärmekapazitäten* haben. Kalorimeter wurden ab Mitte des 18. Jahrhunderts benutzt, und bereits 1760 wurden die Schmelzwärme des Eises und die Verdampfungswärme des Wassers von dem Chemiker (und Lehrer von JAMES WATT) JOSEPH BLACK (1728-1799) recht genau kalorimetrisch gemessen. Ihm verdanken wir viele quantitative Begriffe wie z.B. Wärmemenge, spezifische Wärme, latente Wärme, Schmelztemperatur und Siedetemperatur. Mit seinen Untersuchungen widerlegte er die zu seiner Zeit verbreitete Meinung, dass die spezifische Wärme für Körper mit gleichem Volumen proportional zu ihrer Masse und somit Dichte sein sollte. Black meinte, dass seine Messungen im Widerspruch zur kinetischen Theorie der Wärme stehen würden.

Tatsächlich lieferte die kinetische Theorie erst 100 Jahre später mit Hilfe des Gleichverteilungssatzes eine Antwort auf diese offen gebliebene Frage. Der uns heute wohl-bekannteste Zusammenhang zwischen Wärme und Arbeit wurde nur langsam aufgedeckt. Über HERONS Dampfkugel, OTTO VON GUERICKEs (1602 - 1686) atmosphärische Maschine und CHRISTIAN HUYGENS (1629 -1695) Pulvermaschine führte der Weg zur Dampfmaschine. BENJAMIN THOMSON (Graf RUMFORD 1753-1814, siehe Bild) stellte um 1800 fest, dass ein Pferd in einer Stunde ungefähr 450 kcal erzeugen kann. Offensichtlich hat er seinem Pferd weniger zugemutet als der schottische Erfinder JAMES WATT (1736 -1819, siehe Bild), der die Pferdestärke maß: mit 1 PS = 75 kpm/sec kommt man in der Stunde auf 630 kcal. Rumford stellte sich zunächst die schwierige Aufgabe, das Gewicht der Wärmesubstanz zu bestimmen. In seiner Darlegung findet sich der vorsichtige Hinweis, dass sein negatives Resultat sich leicht verstehen lässt, wenn wir die Wärme nicht als Substanz, sondern als Bewegung ansehen. Der wundeste Punkt der Substanztheorie war jedoch ihr Unvermögen, auf einfache Weise die Wärmeerzeugung durch Reibung zu erklären. Eine Erklärung ging davon aus, dass ein Körper bei Reibung seine Wärmekapazität verringert. Mit einer Untersuchung der beim Ausbohren von Kanonenrohren auftretenden Wärmeerscheinungen versuchte Rumford, der Wärmestofftheorie den Todesstoß zu versetzen. Aber obwohl Rumfords experimentelle Ergebnisse akzeptiert wurden, ihre Deutung wurde Anfang des 19. Jahrhunderts noch auf Grundlage der Vorstellungen der Wärmesubstanz versucht.



Abbildung 1.3: Benjamin Thomson

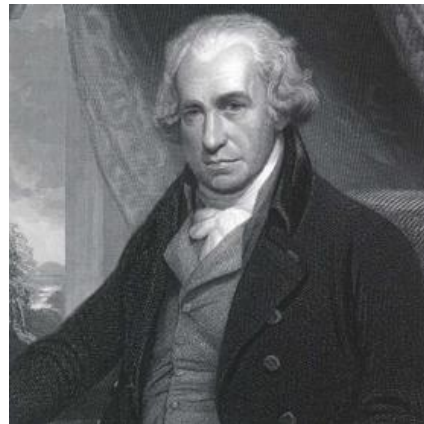


Abbildung 1.4: James Watt

Die theoretischen Grundlagen der Thermodynamik wurden in drei Jahrzehnten (1822-1851) gelegt. Es begann mit dem französischen Mathematiker und Physiker JEAN BAPTISTE JOSEPH FOURIER (1768 - 1830) der in seinem Buch „Analyti-

sche Theorie der Wärme (1822)“ die Wärmeleitung mathematisch behandelte. Er macht sich daran, die an verschiedenen Punkten eines Körpers von Thermometern angezeigten Temperaturen und deren zeitliche Änderung zu berechnen. Für die Entwicklung der Mathematik als auch der Physik hatten Fouriers Untersuchungen eine grundlegende Bedeutung. In Einklang mit der vorherrschenden Meinung vertrat auch er die Ansicht, dass Wärme ein unveränderlicher Stoff sei. Sie sollte eine gewichtslose oder zumindest sehr leichte, unsichtbare und unzerstörbare Substanz sein – fürwahr ein sehr eigenartiger Stoff. Wurde sie einem Körper zugefügt dann erhöhte sich dessen Temperatur und änderte seinen Zustand.

Der entscheidende Fortschritt gelang SADI CARNOT (1796 - 1832) mit seiner nur 45-seitigen Abhandlung „Betrachtungen über die bewegende Kraft des Feuers und über Maschinen, die diese Kraft entwickeln können“ von 1824. Außer dieser Arbeit hat Carnot nichts veröffentlicht. Er starb nur acht Jahre nach der Veröffentlichung seines Büchleins im Alter von 36 Jahren. Nach Carnot findet eine Arbeitsleistung statt, wenn ein Wärmestoff von höherer zu tieferer Temperatur herabsinkt und im Idealfall ist die vom Wärmestoff gelieferte Arbeit proportional der Temperaturdifferenz, geteilt durch die Endtemperatur. Seine These von der Unzerstörbarkeit der Wärme ist überholt. Doch seine weiteren Aussagen waren richtig und zeigten den Weg zum zweiten Hauptsatz der Thermodynamik. Im Nachlass von Carnot findet sich schon die These, dass Wärme Bewegungsenergie sei. Man findet auch (ohne Begründung) die Gleichwertigkeit von 1 kcal und 370 kpm und Vorschläge, diese Gleichwertigkeit zu messen.

1834 befasste sich der Pariser Physiker und Ingenieur BENOIT PAUL CLAPEYRON (1799 - 1864, siehe Bild) mit der Arbeit von Carnot und brachte dessen Aussagen in mathematische Form - in die Form, in der der *Carnotsche Kreisprozess* heute beschrieben wird. Dieser ist befreit vom Wärmestoff und seiner Unzerstörbarkeit. An seine Stelle trat die Energie. Jeder Körper, im speziellen Dampf oder Gas, wird unter definierten Bedingungen durch ein ganz bestimmte *innere Energie* charakterisiert. Diese ist somit eine Funktion des Zustands des

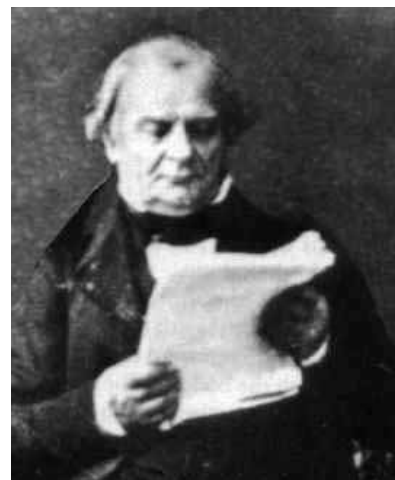


Abbildung 1.5: Benoit Clapeyron

Körpers. Sie kann sich ändern infolge von

Erwärmung oder Abkühlung des Körpers oder indem am Körper Arbeit verrichtet wurde. Folglich schreiben wir die Änderung der inneren Energie eines Gases, $U_2 - U_1$, in der Form

$$U_2 - U_1 = Q - W, \quad (1.4)$$

wobei Q die vom warmen Wärmereservoir an das Gas abgegebene Wärme bezeichnet. W ist die vom Gas bei seiner Ausdehnung geleistete Arbeit. In der Beziehung treten Wärme und Arbeit gleichberechtigt auf. Die Wärmemenge wird dabei in kcal gemessen und die Arbeit in kpm. Die Umrechnung geschieht mit dem schon von Carnot angegebenen Umrechnungsfaktor, dem mechanischen Wärmeäquivalent. Offensichtlich ist die Gleichung (1.4) ein Gesetz für die Erhaltung und Umwandlung der Energie.

Das Problem der Wärmestofftheorie war die Annahme, man könne die Menge an Wärmestoff angeben, die in einem Körper enthalten ist. Aus der Energiebilanzgleichung (1.4) folgt nun, dass die Vorstellung „der Körper enthält die Wärmemenge Q “ sinnlos ist. Um dies einzusehen sind in der folgenden Abbildung die Zustände eines Gases in den Koordinaten p und V , dem Druck und dem Volumen, dargestellt. Im Zustand Z_1 ist die innere Energie größer als im Zustand Z_2 , also $U_1 > U_2$. Wir nehmen an, die beiden Zustände unterscheiden sich in ihrem Wärmeinhalt. Im Zustand Z_1 sei er gleich Q_1 , im Zustand Z_2 gleich

$$Q_2 = Q_1 + Q_{12}, \quad (1.5)$$

wobei Q_{12} die Wärmemenge bezeichne, die wir beim Übergang vom Zustand Z_1 in den Zustand Z_2 erhalten – unabhängig von dem Weg, auf dem der Übergang erfolgt. Nach (1.4) ist

$$Q_{12} = U_2 - U_1 + W_{12} \quad (1.6)$$

mit W_{12} als der Arbeit, die der Körper beim Übergang $Z_1 \rightarrow Z_2$ verrichtet. Wir führen den Übergang längs der Kurve a bei derart hohen Drücken durch, dass die vom Gas bei der Ausdehnung geleistete Arbeit W_{12} größer als $U_1 - U_2$ und entsprechend $Q_{12} > 0$ ist. Nun führen wir den Übergang längs der Kurve b bei derart niedrigen Drücken durch, dass die Ausdehnungsarbeit W_{12} kleiner als $U_1 - U_2$ und entsprechend $Q_{12} < 0$ ist. Hier sind wir auf einen Widerspruch gestoßen: die „Wärmemenge“ erweist sich als *abhängig vom Weg*, auf dem der Übergang in einen betrachteten Zustand erfolgt. Davon zu sprechen, der Körper enthalte eine bestimmte Menge an Wärme ist genauso unsinnig, wie zu sagen, im Körper stecke eine

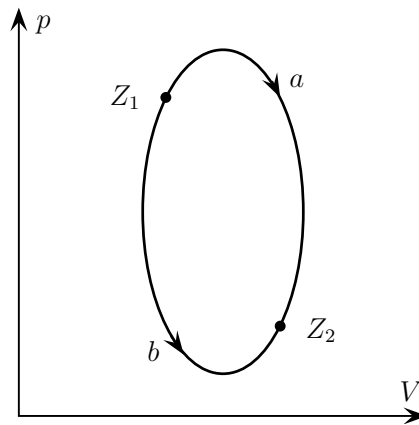


Abbildung 1.6: Zustände eines Gases und Übergänge zwischen diesen.

bestimmte Arbeit. Wärme und Arbeit sind keine Funktionen des Zustandes. Sie charakterisieren eine Form des *Energieaustausches* zwischen zwei Körpern. Führen wir nach dem Übergang *a* den Übergang *b* in umgekehrter Richtung durch, dann beginnen und enden wir mit dem Zustand Z_1 . Bei diesem *Kreisprozess* ist die längs *a* aufgenommene Wärme nicht gleich der längs $-b$ abgegebenen Wärme. Selbst für einen Kreisprozess verschwindet das Schleifenintegral $\oint \delta Q$ im Allgemeinen nicht.

In den folgenden Jahrzehnten setzte sich die Erkenntnis über die Äquivalenz von Wärme und Arbeit durch. Die Äquivalenz von chemischer Energie, Wärme und Arbeit waren dem Koblenzer Naturwissenschaftler FRIEDRICH MOHR (1806 -1879) schon ab dem Jahre 1837 und dem Chemiker JUSTUS VON LIEBIG (1803 - 1873) seit dem Jahr 1842 bekannt. RUDOLF CLAUSIUS (1822 -1888, siehe nebenstehendes Bild) Folgerungen über die spezifischen Wärmen oder die Ableitung der Gleichung dp/dT für einen gesättigten Dampf waren wichtige Schritte bei der Entwicklung der Thermodynamik und werden in der Vorlesung besprochen. Clausius musste bei seinen Untersuchungen feststellen, dass zur Erklärung der thermodynamischen Erscheinungen der Erhaltungssatz der Energie nicht ausreicht und noch ein weiterer Satz formuliert werden muss. Als Ausgangs-



Abbildung 1.7: Rudolf Clausius

punkt diene dabei die Tatsache, dass Wärme nicht von sich aus von einem kälteren zu einem wärmeren Körper übergeht. Zunächst stelle er fest, dass für einen beliebig reversibel (umkehrbar) durchlaufenen Kreisprozess

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (1.7)$$

gilt. Der Wert des Linienintegrals $\int \delta Q/T$ für einen nicht zum Ausgangszustand zurückführenden Prozess hängt also nur vom Ausgangs- und vom Endzustand ab. Wird der Ausgangszustand Z_0 in

$$\int_{Z_0}^Z \frac{\delta Q}{T} = S(Z) - S(Z_0) \quad (1.8)$$

festgehalten, dann ergibt sich eine nur vom Zustand Z abhängige Größe. Diese neue Zustandsgröße S nannte Clausius ab 1865 die *Entropie* des Körpers. Genauso wie Druck, Volumen, Temperatur und innere Energie ist die Entropie eine Zustandsgröße. Sie ist von großem praktischem Nutzen und daher begegnet man ihr auch im Alltag des Ingenieurs.

Nach der Entdeckung des Erhaltungssatzes der Energie rückte die kinetische Theorie der Materie in den Vordergrund. Ihr Durchbruch begann mit den Arbeiten von JAMES JOULE (1818 - 1889), AUGUST KARL KRÖNIG (1822 - 1879) und ganz besonders Clausius. Neben seinen bahnbrechenden Arbeiten zur makroskopischen Thermodynamik legte Clausius auch den Grundstein für die mikroskopischen Theorie. In seiner 1857 in den *Annalen der Physik* erschienen Arbeit „Über die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen“ leitet er die Zustandsgleichung

$$pV = \frac{Nm\langle v^2 \rangle}{3} \quad (1.9)$$

ab, wobei $\langle v^2 \rangle$ der Mittelwert des Geschwindigkeitsquadrates der Moleküle ist. Es besagt, dass der Gasdruck von der mittleren kinetischen Energie $m\langle v^2 \rangle/2$ der Translationsbewegung der Moleküle abhängt. Die Schwingungsbewegung der Moleküle erscheint nicht auf der rechten Seite. Clausius führte auch den Begriff der mittleren freien Weglänge für Moleküle in Gasen ein.

Der aus Edinburgh stammende Physiker JAMES CLERK MAXWELL (1831 - 1879, siehe Bild) untersuchte, wie sich eine große Zahl von elastisch stoßenden Kugeln verhält. In seiner Arbeit von 1860 gab er die Ableitung der nach ihm benannten

Geschwindigkeitsverteilungsfunktion, welche die Zahl der Teilchen mit Geschwindigkeiten im Intervall zwischen v und $v + dv$ angibt,

$$\frac{dN}{V} = \frac{4}{\alpha^3 \sqrt{\pi}} e^{-v^2/\alpha^2} v^2 dv. \quad (1.10)$$

Darin ist $\alpha^2 = 2\langle v^2 \rangle / 3$ eine zum Mittelwert des Geschwindigkeitsquadrates proportionale Größe. Auch das bekannte Äquipartitionsgesetz, nachdem auf jeden Freiheitsgrad der Gasteilchen die gleiche Energie kommt, wurde von Maxwell aufgestellt.



Abbildung 1.8: James Maxwell

Der nächste Schritt bei der mikroskopischen Begründung der Thermodynamik war die statistische Auffassung der Entropie durch den österreichischen Physiker und Philosophen LUDWIG BOLTZMANN (1844 - 1906), dargelegt in seiner 1866 erschienen Arbeit „Über die mechanische Bedeutung des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie“. Diese entstand aus dem Bedürfnis, auch den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik mit Hilfe der kinetischen Theorie deuten zu können. Es zeigte sich, dass dessen Deutung ausschließlich durch mechanische Prinzipien unmöglich ist, besonders für irreversible Prozesse. In seiner 1877 veröffentlichten Arbeit gelang BOLTZMANN eine statistische Deutung der Entropie. Danach ist die Entropie eines Gases von Partikeln proportional zur Wahrscheinlichkeit W , das System in dem vorgegebenen Zustand zu finden,

$$S = k \log W. \quad (1.11) \quad \text{Abbildung 1.9: Ludwig Boltzmann}$$



Hier ist k die universelle *Boltzmann-Konstante*,

$$k = 1.3806505 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}. \quad (1.12)$$

Die statistische Behandlung von thermodynamischen Vorgängen im Rahmen der klassischen Physik erreichte ihren Höhepunkt mit den Untersuchungen des amerikanischen Physikers JOSIAH GIBBS (1839 - 1903, siehe Bild) zu Beginn des 20.

Jhd. Im Zentrum seiner Überlegungen stand die Verteilungsfunktion im Phasenraum eines mechanischen Systems mit einer sehr großen Anzahl Freiheitsgrade. Die verschiedenen Verteilungsfunktionen $f(q_i, p_i)$ entsprechen dabei verschiedenen physikalischen Situationen. Die größte Rolle spielt dabei das *Gibbsche kanonische Ensemble* mit Verteilungsfunktion

$$f(q_i, p_i) = A e^{-H/kT} \quad (1.13)$$

mit Hamiltonfunktion H . Diese Verteilung beschreibt das Verhalten eines Systems im thermischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung.

Wie sich herausstellte, genügen die Erscheinungen der Mikrophysik nicht den Gleichungen der klassischen Mechanik, sondern den Wahrscheinlichkeitsgesetzen der Quantenmechanik. Die Herleitung streng gültiger Gesetze der makroskopischen Physik aus Wahrscheinlichkeitsaussagen über Elementarereignisse der Mikrophysik gelang nicht nur in der klassischen Physik sondern auch für die Quantenphysik. Gleichartige Teilchen sind in der Quantenmechanik nicht unterscheidbar und dies hat insbesondere für Fermionen, zum Beispiel Elektronen oder Protonen, weitreichende Folgen: Zwei identische Fermionen können nicht im gleichen Mikrozustand sein. Auch für identische Bosonen, zum Beispiel Photonen, sind nicht alle denkbaren Mikrozustände erlaubt. Diese Einschränkungen beeinflussen die Abzählung der Elementarereignisse und damit die Gesetze der makroskopischen Physik. Identische Fermionen folgen der *Fermi-Dirac Verteilung* während identische Bosonen der *Bose-Einstein Verteilung* folgen.

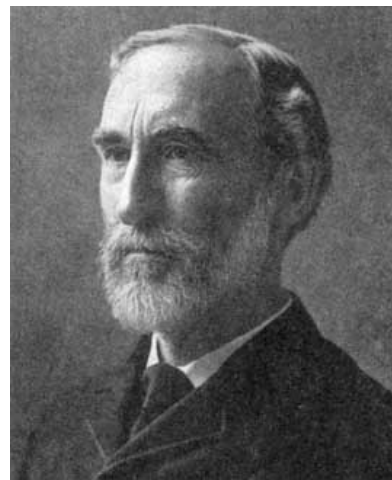


Abbildung 1.10: Josiah Gibbs

1.2 Literatur

Im folgenden finden Sie eine Auswahl empfehlenswerter Lehrbücher, alphabetisch geordnet. Die Vorlesung orientiert sich nicht an *einem* Buch. Ich empfehle Ihnen

deshalb, sich vor einem eventuellen Kauf zunächst die einzelnen Werke genauer anzusehen.

- M. Bartelmann, B. Feuerbacher, T. Krüger, D. Lüst, A. Rebhan, A. Wipf, *Theoretische Physik*, Springer (2014)
- C. Kittel, H. Krömer, *Thermodynamik*, Oldenbourt (2013)
- K. Huang, *Introduction to Statistical Physics*, CRC Press (2010)
- G. Neugebauer, G. Kluge, *Grundlagen der Thermodynamik*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg (1994)
- W. Nolting, *Grundkurs Theoretische Physik 6: Statistische Physik*, Springer (2005)
- R. Reif, *Statistische Physik und Theorie der Wärme*, De Gruyter (1987)
- P. Reineker, M. Schulz, B. Schulz, *Theoretische Physik V, Statistische Physik und Thermodynamik*, Wiley-VCH (2010)
- F. Schwabl, *Statistische Mechanik*, Springer (2000)
- N. Straumann, *Thermodynamik*, Lecture Notes in Physics, Band 265, Springer (1986) und *Statistische Mechanik*, Springer (2017)

1.3 Grundlagen der Thermodynamik

1.3.1 Zustandsgrößen und Zustandsgleichung

In der Thermodynamik tritt ein neuer Begriff auf, die experimentell messbare *Temperatur*. Es ist eine Erfahrungstatsache, dass nach hinreichend langer Zeit ein sich selbst überlassenes System in einen Gleichgewichtszustand übergeht, den es von selbst nicht mehr verlässt. Ein im Wärmegleichgewicht befindlicher Körper hat überall die gleiche Temperatur. Die Gleichheit der Temperatur ist eine notwendige Bedingung für das thermodynamischen Gleichgewicht. Dies gilt auch für zwei Körper, die genügend lange Wärme austauschen können. Wie Druck und Volumen ist die Temperatur eine Zustandsgröße und ist daher unabhängig von der Vorgeschichte des Körpers. Sie ist nur durch den gegenwärtige Zustand des Körpers bestimmt. Wir formulieren also einen (nach R. FOWLER) nullten Hauptsatz:

Es gibt eine Zustandsgröße, die Temperatur. Ihre Gleichheit ist Bedingung des thermischen Gleichgewichts zweier Systeme oder zweier Teile desselben Systems.

Wir erklären den oft auftretenden Begriff „Zustandsgröße“ anhand der Temperatur. Dazu betrachten wir die differentielle Änderung dT der Temperatur bei differentieller Änderung von zwei unabhängigen Variablen x, y , die natürlich selbst messbare Eigenschaften des Systems (etwa Druck und Volumen) sein müssen:

$$dT = X dx + Y dy, \quad X = \frac{\partial T}{\partial x}, \quad Y = \frac{\partial T}{\partial y}. \quad (1.14)$$

Dann gilt natürlich

$$\frac{\partial X}{\partial y} = \frac{\partial Y}{\partial x}. \quad (1.15)$$

Diese Bedingung ist notwendig und hinreichend dafür, dass $X dx + Y dy$ ein *vollständiges Differential* ist. Sie ist äquivalent zur Wegunabhängigkeit von Linienintegralen,

$$\int_{Z_0}^Z (X dx + Y dy) = \int_{Z_0}^Z dT = T(Z) - T(Z_0), \quad (1.16)$$

woraus sofort folgt, dass für jeden geschlossenen Weg in der x, y -Ebene, das heißt für jeden Kreisprozess, das Schleifenintegral verschwindet,

$$\oint (X dx + Y dy) = 0. \quad (1.17)$$

Mit Hilfe von (1.16) definiert ein vollständiges Differential eine Zustandsgröße des Systems. Bei festgehaltenem Ausgangspunkt Z_0 und (willkürlicher) Festlegung seiner Temperatur $T(Z_0)$ hat jeder thermodynamische Zustand Z eine wohl bestimmte Temperatur $T(Z)$. Die infinitesimale Wärmezufuhr oder die infinitesimal abgegebene Arbeit definieren keine vollständigen Differentiale, da die Wärmezufuhr oder die abgegebene Arbeit bei einem Kreisprozess nicht verschwinden brauchen. Man nennt sie *Prozessgrößen* und bezeichnet sie in der Literatur oft mit δQ und δW

Homogene Flüssigkeiten, Gase oder Dämpfe sind die einfachsten thermodynamischen Systeme. Deren thermodynamische Zustände sind durch die mechanischen Zustandsgrößen p und V und durch die thermische Zustandsgröße T charakterisiert. Der Druck ist im Allgemeinen eine Funktion von T und V , womit die Zahl der unabhängigen Variablen des Systems von drei auf zwei reduziert wird. Man bezeichnet die funktionale Abhängigkeit

$$f(p, V, T) = 0 \quad (1.18)$$

als (*thermische*) *Zustandsgleichung*. Die Funktion f wird als Bestandteil der Spezifikation des System angesehen. Es ist üblich, den Zustand eines solchen Systems durch einen Punkt im dreidimensionalen p, V, T -Raum darzustellen. Die Zustandsgleichung definiert dann eine Fläche in diesem Raum, wie in der Figur 1.11 dargestellt. Jeder Punkt dieser Fläche stellt einen Gleichgewichtszustand dar. In der Thermodynamik versteht man unter einem Zustand, wenn es nicht ausdrücklich anders angegeben ist, immer einen Gleichgewichtszustand.

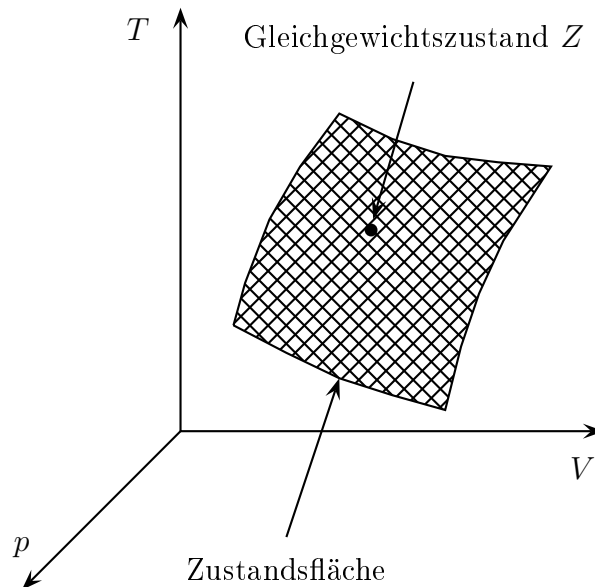


Abbildung 1.11: Geometrische Darstellung der Zustandsgleichung.

Den Übergang in einen anderen thermodynamischen Zustand bezeichnet man als *thermodynamische Zustandsänderung*. Wenn der Ausgangszustand Z_1 ein Gleichgewichtszustand ist, kann eine Zustandsänderung nur durch Änderung der äußeren Bedingungen, denen das System unterworfen ist, hervorgerufen werden. Die Änderung jedes Gleichgewichtszustandes hat als Ursache eine Wechselwirkung mit seiner *Umgebung*. Ein thermodynamisches System kann Arbeit an der Umgebung verrichten oder die Umgebung kann Arbeit am System verrichten. Zwischen System und Umgebung kann auch ein Wärmeaustausch oder sogar ein Stoffaustausch stattfinden. Eine sehr große Umgebung im thermischen Gleichgewicht, deren Temperatur sich bei Entnahme einer endlichen Wärmemenge praktisch nicht ändert, nennt man *Wärmebad* (Wärmereservoir, Reservoir). Die erwähnten Austauschprozesse zwischen System und Umgebung sind in Abbildung 1.12 gezeigt.

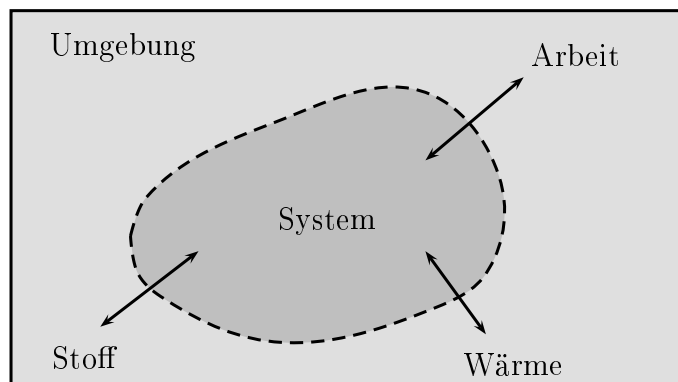


Abbildung 1.12: *Thermodynamisches System in Kontakt mit Umgebung.*

Ein System heißt

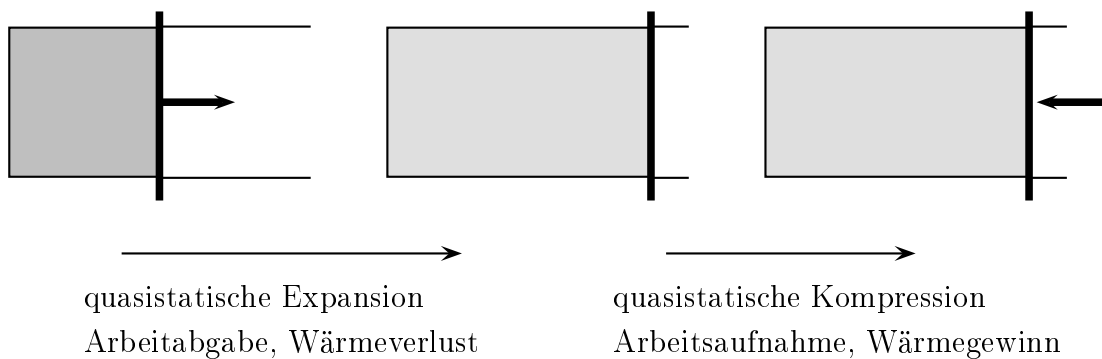
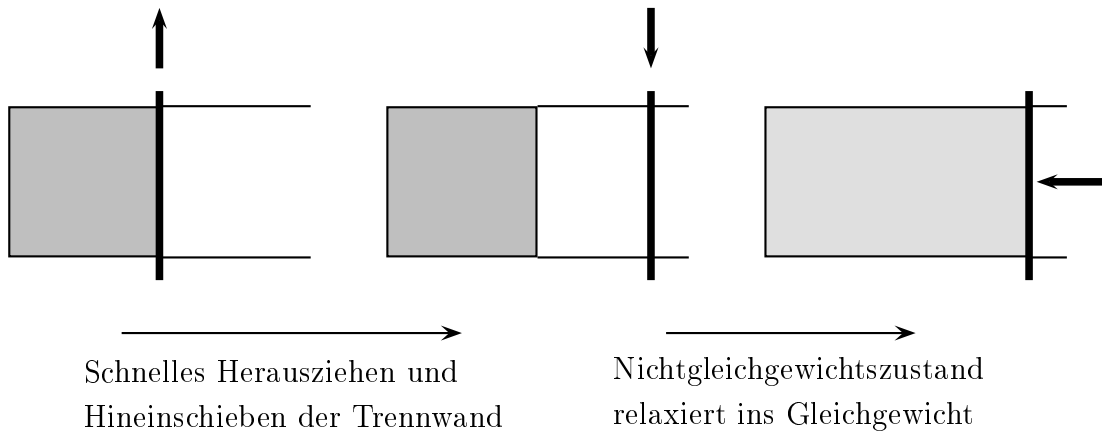
- *offen*, wenn alle gezeigten Austauschprozesse erlaubt sind,
- *geschlossen*, wenn es keinen Stoffaustausch gibt,
- *adiabatisch isoliert*, wenn kein Wärmeaustausch möglich ist,
- *abgeschlossen*, wenn weder Energie- noch Stoffaustausch möglich sind.

Abgeschlossene Systeme gibt es in der Realität nicht, da sie eine nicht-existierende perfekte Isolierung voraussetzen. Hierzu gehört auch eine perfekte Wärmeisolation des Systems. Ein näherungsweise abgeschlossenes System stellt z.B. eine Thermoskanne dar. *Geschlossene Systeme* können Energie, zum Beispiel in Form von Wärme und Arbeit, über die Systemgrenze austauschen. Die Systemgrenze ist allerdings für Stoffaustausch undurchlässig. Bei *offenen Systemen* können sowohl Teilchen als auch Energien über die Systemgrenze treten. Ein Beispiel eines offenen Systems ist eine Gasflasche mit geöffnetem Ventil.

Die Zustandsänderung $Z_1 \rightarrow Z_2$ ist *quasistatisch*, wenn die äußeren Bedingungen sich so langsam ändern, dass das System in jedem Augenblick näherungsweise im Gleichgewicht ist. Sie ist *reversibel*, wenn eine zeitliche Umkehr der Änderung der äußeren Parameter eine zeitliche Umkehr der Folge von Zuständen entspricht. Oder anders ausgedrückt, wenn der Ausgangszustand des Systems ohne bleibende Veränderungen in der Umgebung wiederhergestellt werden kann.

Ein reversibler Prozess ist quasistatisch aber nicht jeder quasistatische Prozess

ist reversibel. Ein Prozess $Z_1 \rightarrow Z_2$ heißt dagegen *irreversibel*, wenn bei der umgekehrte Prozessführung $Z_2 \rightarrow Z_1$ in der Umgebung Veränderungen zurückbleiben. Im Prinzip laufen alle Prozesse der Natur mehr oder weniger irreversibel ab. Bei der reversiblen Ausdehnung des Gases in Abbildung 1.13 expandiert das Gas sehr langsam und verrichtet dabei Arbeit. Beim Umkehrprozess wird diese Arbeit verwandt um das Gas quasistatisch in seinen Ausgangszustand zu verdichten. Die Abbildung 1.14 zeigt dagegen eine irreversible Gasausdehnung. Nach dem Herausziehen der Trennwand strömt ein Teil des Gases von der linken in die rechte Hälfte des Behälters. Dabei wird keine Arbeit an der Umgebung verrichtet. Um das Gas wieder in die linke Seite zu verdichten muss die Umgebung am Gas Arbeit verrichten.

Abbildung 1.13: *Reversible Gasausdehnung.*Abbildung 1.14: *Irreversible Gasausdehnung.*

Eine reversible Zustandsänderung definiert eine Kurve im p, V -Diagramm. Dies

ist die Projektion der Zustandsfläche auf die p, V -Ebene. Je nach Art der Zustandsänderung ergeben sich Kurven mit besonderen Namen, z.B. *Isothermen* bei festgehaltener Temperatur oder *Adiabaten* bei thermisch abgeschlossenen Systemen.

Aus der Verknüpfung der Zustandsgrößen p, V, T über die Zustandsgleichung bilden wir die Ausdrücke für den *Ausdehnungskoeffizienten* α , den *Spannungskoeffizienten* β und die (isotherme) *Kompressibilität* κ

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad \beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V, \quad \kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T. \quad (1.19)$$

Der untere Index bedeutet, dass bei der Differentiation die entsprechende Zustandsgröße festgehalten wird. Vorgänge, bei denen T, p oder V unverändert bleiben heißen *isotherme*, *isobare* oder *isochore* Prozesse. Zwischen α, β und κ besteht ein bemerkenswerter Zusammenhang. Zu dessen Ableitung wollen wir annehmen, wir könnten die Zustandsgleichung nach $p = p(V, T)$ beziehungsweise nach $V = V(p, T)$ auflösen. Setzen wir für dV in der rechten Seite von

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dT$$

den Ausdruck

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT$$

ein, so erhalten wir wegen $(\partial p / \partial V)_T (\partial V / \partial p)_T = 1$ die Gleichung

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = 0$$

oder die allgemeine Beziehung

$$\alpha = p \beta \kappa. \quad (1.20)$$

Man unterscheidet weiterhin zwischen *extensiven* und *intensiven Zustandsgrößen*. Eine Zustandsgröße heißt *extensiv*, wenn sie der Substanzmenge des betrachteten Systems proportional ist, und *intensiv*, wenn sie von ihr unabhängig ist. So sind Volumen, innere Energie und Entropie *extensiv*, während Druck und Temperatur *intensiv* sind.

Bei der Wahl von Zustandsgrößen hat man eine gewisse Freiheit. Wir nennen einen kleinstmöglichen Satz von Zustandsgrößen, der zur vollständigen Beschrei-

bung der thermodynamischen Zustände notwendig ist, *vollständig*. Die Zustandsgrößen eines vollständigen Satzes sind unabhängig und alle anderen Zustandsgrößen abhängig. Die abhängigen Größen sind dann Funktionen der unabhängigen Größen. Die Anzahl der unabhängigen Zustandsgrößen ist gleich der *Zahl makroskopischer Freiheitsgrade* des thermodynamischen Systems. Die unabhängigen Zustandsgrößen sind Koordinaten des *Zustandsraumes*.

1.3.2 Arbeitsleistung und Wärmezufuhr

Eine Flüssigkeit (Gas, Dampf) befinde sich in einem zylindrischen Gefäß mit einem beweglichen Kolben der Querschnittsfläche A . Auf den Kolben wirkt von Seiten der Flüssigkeit die Kraft pA . Wird der Kolben um dh verschoben, so leistet die Flüssigkeit die Arbeit

$$\delta W = pA dh = p dV. \quad (1.21)$$

Diese Formel $\delta W = p dV$ gilt nicht nur bei zylindrischer, sondern auch bei beliebiger Begrenzung und beliebiger Formänderung der Flüssigkeitsoberfläche, in welchem Falle man nur die Volumenänderung längs der Oberfläche aufsummieren muss. Für negatives dV , also bei Kompression, wird Arbeit am Gas verrichtet und entsprechend ist δW negativ. Bei der Untersuchung von Kreisprozessen haben wir bereits gesehen, dass δW kein totales Differential sein kann.

Das bereits von James Watt für Dampfmaschinen eingeführte Indikatordiagramm in Abbildung 1.15 zeigt einen derartigen Kreisprozess im p, V -Diagramm. Längs der oberen Isobaren mit Druck p_1 ist der Dampfzylinder an den Hochdruck-Kessel angeschlossen, längs der unteren mit niedrigeren Druck p_2 an den Niederdruck-Kessel. Der absteigende und aufsteigende Kurvenast bedeutet Expansion bzw. Kompression. Der Flächeninhalt misst die Größe von

$$\oint p dV = \oint \delta W. \quad (1.22)$$

In der Dampfmaschine wird der Arbeitsbetrag (1.22) auf Kosten der zugeführten Wärme geleistet

$$\oint \delta Q = \oint \delta W. \quad (1.23)$$

Die Wärmemenge, welche 1 Gramm Wasser bei Atmosphärendruck von 14.5 auf 15.5 °C erwärmt, heißt Kalorie. Bei allen Reibungsvorgängen wird Arbeit W in

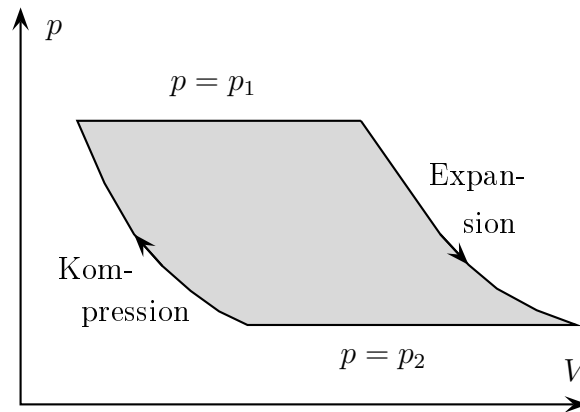


Abbildung 1.15: Indikatordiagramm der Dampfmaschine.

Wärme Q umgewandelt. Dies wurde schon früh von JOULE und ROBERT MAYER erkannt. Dabei ist die aufgewandte Arbeit proportional zur erzeugten Wärme mit einem von den Versuchsbedingungen unabhängigen Proportionalitätsfaktor ζ ,

$$W = \zeta Q, \quad \zeta = 426,9 \text{ kpm/kcal} = 4,185 \text{ J/cal.} \quad (1.24)$$

Die *spezifischen Wärmen* werden auf die Masseneinheit 1 kg bezogen. Für eine Flüssigkeit oder ein Gas der Masse m gilt dann

$$\begin{aligned} Q &= m c_V \Delta T, & c_V &: \text{spezifische Wärme bei konst. Volumen} \\ Q &= m c_p \Delta T, & c_p &: \text{spezifische Wärme bei konst. Druck.} \end{aligned} \quad (1.25)$$

Die bei *konstanten Volumen* zugeführte Wärme führt zu einer Temperatur- und Druckerhöhung der Flüssigkeit. Dabei wird keine Arbeit $p dV$ verrichtet. Dagegen wird die bei *konstantem Druck* zugeführte Wärme zum Teil zur Ausdehnung des Gases eingesetzt. Deshalb wird bei gegebener Wärmezufuhr die Temperaturerhöhung bei konstantem Druck niedriger sein als bei konstantem Volumen, also $c_p > c_V$. Der Unterschied zwischen c_p und c_V ist wesentlich für Gase. Aus (1.25) folgt mit $Q/m = 1 \text{ kcal/kg}$ und $\Delta T = 1 \text{ Grad}$ für Wasser bei 15°C

$$c_p = 1 \frac{\text{kcal}}{\text{Grad} \cdot \text{kg}} = 426,9 \frac{\text{kpm}}{\text{Grad} \cdot \text{kg}} = 4185 \frac{\text{J}}{\text{Grad} \cdot \text{kg}}. \quad (1.26)$$

Anstelle der Wärmekapazitäten je Masseneinheit benutzt man auch die Wärmekapazitäten je Mol, die sogenannten *Molwärmen* C_V und C_p . Für n Mole einer

Flüssigkeit oder eines Gases ist

$$Q = n C_V \Delta T, \quad C_V : \text{molare Wärmekapazität bei konst. Volumen}$$

$$Q = n C_p \Delta T, \quad C_p : \text{molare Wärmekapazität bei konst. Druck.} \quad (1.27)$$

Die molaren Wärmekapazitäten für einige Gase bei 20 °C findet sich in der folgenden Tabelle. Man beachte, dass diese für ein-, zwei- und mehratomige Moleküle jeweils etwa gleich gross sind.

Stoff	He	Ar	H ₂	Luft	CH ₄	CO ₂
molare Masse in $\frac{\text{kg}}{\text{kmol}}$	4,003	39,94	2,02	29	16,04	44,01
C_p in $\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$	20,94	20,94	28,83	29,14	35,59	36,83
C_V in $\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$	12,85	12,69	20,45	20,78	27,21	28,48

1.3.3 Das ideale Gas

Experimentell verhalten sich alle Gase gleich, wenn sie hinreichend verdünnt sind. Als ideales Gas bezeichnen wir ein Gas mit diesem Grenzverhalten. Es ist wohl das wichtigste thermodynamische Modell-System. Vergleichbar dem harmonischen Oszillator der Quantenmechanik. Die Zustandsgrößen eines idealen Gases sind Druck p , Volumen V , Temperatur T und die Zahl N seiner Moleküle. Ein Gas ist umso idealer, je schwerer es bei Normaldruck zu verflüssigen ist, also je tiefer sein Siedepunkt ist. Die folgenden Gesetze beziehen sich auf diesen idealen Grenzzustand.

Das Boyle-Mariottesche Gesetz

Die Zustandsgleichung ist durch das *Boyle-Mariottesche Gesetz* gegeben:

$$pV = \text{konst} \quad (\text{für konstante Temperatur}). \quad (1.28)$$

Führen wir statt V die Massendichte $\rho = \text{Masse}/V$ ein, so gilt auch

$$p = \rho \cdot \text{konst.} \quad (1.29)$$

Der Druck wird gewöhnlich in Atmosphären gemessen. 1 at entspricht dem Druck, der von einer Kraft von 1 kp auf einer Fläche von 1 cm² erzeugt wird. Wir rechnen

die Atmosphäre in Bar um,

$$1 \text{ at} = 9.81 \frac{\text{m}}{\text{s}^2} \cdot 1 \frac{\text{kg}}{\text{cm}^2} = 0,981 \text{ bar.} \quad (1.30)$$

Die SI-Einheit des Drucks ist das *Pascal* mit dem Einheitenzeichen Pa. Ein Pascal entspricht einem Druck von einem Newton pro Quadratmeter,

$$1 \text{ Pa} = 1 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} = 1 \frac{\text{kg}}{\text{m}^2}, \quad (1.31)$$

und $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$.

Das Gay-Lussacsche Gesetz

Die Zustandsgleichung eines idealen Gases kann zur Definition einer Temperaturskala des idealen Gases benutzt werden,

$$pV = nR(T + T_0). \quad (1.32)$$

Hier ist n die Anzahl Mole, R die durch die Wahl der Temperaturintervalle festgelegte universelle Gaskonstante R und T_0 eine vom gewählten Nullpunkt der Temperaturskala abhängige Konstante. Die ursprüngliche Temperaturskala des schwedischen Mathematikers und Geodäten ANDERS CELSIUS verwendete als Fixpunkte die Temperaturen von Gefrier- und Siedepunkt des Wassers bei Normaldruck, d. h. einem Luftdruck von 760 mmHg. Der Bereich zwischen diesen Fixpunkten, gemessen mit einem Quecksilberthermometer, ist in 100 „Grad“ genannte gleich lange Abschnitte eingeteilt, was auch zu der historischen Bezeichnung des „hundertteiligen Thermometers“ geführt hat. Der Gefrierpunkt ist bei 0°C und der Siedepunkt bei 100°C .

Aus Experimenten ist bekannt, dass für ein verdünntes Gas

$$\frac{(pV)_{100^\circ\text{C}}}{(pV)_{0^\circ\text{C}}} = 1.366 \quad (1.33)$$

ist. Aus (1.32) folgt dann

$$\frac{100^\circ\text{C} + T_0}{T_0} = \frac{100^\circ\text{C}}{T_0} + 1 = 1,366 \quad \text{bzw.} \quad T_0 = 273,15^\circ\text{C}. \quad (1.34)$$

Verschieben wir den Koordinatenursprung der Temperatur nach $-273,15^\circ\text{C}$, so erhalten wir die Temperatur in Kelvin,

$$T[\text{K}] = T[^\circ\text{C}] + 273,15. \quad (1.35)$$

Bei $T = 0\text{ K}$ ist pV gleich Null. Indem wir (1.35) in (1.32) einsetzen, finden wir

$$pV = nRT \quad (T \text{ in K}). \quad (1.36)$$

International wurde 1967 die Größe

$$T = 273,16\text{ K} \quad (1.37)$$

als Temperatur des *Tripelpunkts von Wasser* (Wasser liegt gleichzeitig in festem, flüssigem und gasförmigen Zustand vor) festgelegt.

Bei 0°C und Normaldruck $760\text{ Torr} = 1\text{ atm} = 1,01325\text{ bar}$ nimmt ein Mol eines Gases – d.h. eine Gasmenge, deren Masse der Molekülmasse in Gramm entspricht – ein Volumen von $22,4141\text{ Liter}$ ein. Mit diesen Zahlenwerten erhalten wir die universelle Gaskonstante

$$R = \frac{1,01325 \cdot 22,4141}{273,15} \frac{\text{bar dm}^3}{\text{Grad mol}} = 8,3145 \frac{\text{J}}{\text{Grad mol}}, \quad (1.38)$$

oder ausgedrückt in Kalorien,

$$R = 1,986 \frac{\text{cal}}{\text{Grad mol}}. \quad (1.39)$$

Die Zustandsgleichung für ideale Gase (1.36) enthält die Stoffmenge n der im Volumen V enthaltenen Mole. Setzen wir dafür $n = N/N_A$ ein und schreiben $R/N_A = k$, so erhalten wir für die Zustandsgleichung idealer Gase eine weitere Fassung, nämlich

$$pV = NkT \quad (T \text{ in Kelvin}). \quad (1.40)$$

Die hier neu auftretende Konstante

$$k = \frac{R}{N_A} = 1,3806505 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}. \quad (1.41)$$

ist die universelle *Boltzmann-Konstante*. Sie ist uns schon früher in (1.12) begegnet.

Der Ausdehnungskoeffizient eines idealen Gases ist umgekehrt proportional zu seiner Temperatur,

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{V} \frac{nR}{p} = \frac{1}{T}, \quad (1.42)$$

und ist gleich seinem Spannungskoeffizienten,

$$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{p} \frac{nR}{V} = \frac{1}{T}. \quad (1.43)$$

Ausdehnungs- und Spannungskoeffizient bei 0 °C Celsius sind

$$\alpha \approx \beta \approx 1/(273 \text{ Grad}) = 0,00366 \text{ Grad}^{-1}.$$

In physikalisch-chemischen Tabellen findet man bei $p \approx 1 \text{ at}$ und Temperaturen von 0 bis 100 °C für einige typische schwer kondensierende Gase folgende Werte:

Stoff	α
Wasserstoff	0,0036613
Kohlenoxyd	0,0036688
atmosphärische Luft	0,0036706
Kohlensäure	0,0037099
Cyan	0,0038767

Die Ausdehnungskoeffizienten sind innerhalb der Versuchsgrenzen nahezu gleich. Für ein reales Gas verallgemeinert sich die Gay-Lussacsche Gleichung (1.36) zu der oben erwähnten allgemeinen thermischen Zustandsgleichung eines flüssigen oder gasförmigen Systems. Deshalb sind für leichter kondensierbare Gase die Ausdehnungskoeffizienten merklich verschieden vom Wert $\alpha = 0,00366/\text{Grad}$ für ideale Gase.

2 Der erste Hauptsatz der Thermodynamik

Nachdem die Stofftheorie der Wärme als unhaltbar erkannt war, trat an ihre Stelle die innere Energie, die sich infolge von Wärme- und Arbeitsaustausch mit der Umgebung ändern kann. Bei einer beliebigen thermodynamischen Zustandsänderung sei Q die vom System aufgenommene Wärme und W die vom System geleistete Arbeit. Der erste Hauptsatz der Thermodynamik besagt nun:

1. Hauptsatz der Thermodynamik

Jedes thermodynamische System besitzt eine Zustandsgröße, die innere Energie U . Sie wächst mit der zugeführten Wärme und nimmt ab um die vom System nach außen geleistete Arbeit. Für ein geschlossenes System gilt

$$\Delta U = Q - W \quad \text{oder infinitesimal} \quad dU = \delta Q - \delta W. \quad (2.1)$$

Die innere Energie ist nur bis auf eine additive Konstante bestimmt. Im Gegensatz zu δQ und δW ist dU ein vollständiges Differential und für jeden Kreisprozess gilt

$$\oint dU = 0. \quad (2.2)$$

Für ein *abgeschlossenes System* gilt wegen $\delta W = \delta Q = 0$ sogar $dU = 0$, d.h. $U = \text{konst.}$ Die innere Energie ist dann eine Erhaltungsgröße. Für ein *adiabatisch isoliertes System* kann wegen $dU = -\delta W$ die Arbeit als „Zustandsgröße“ aufgefasst werden. Ein Prozess ist in guter Näherung adiabatisch, wenn er deutlich schneller abläuft als ein Wärmeaustausch stattfinden kann. Eine andere Vereinfachung ergibt sich für *anergische Systeme*, an denen keine Arbeit verrichtet wird. Wegen $dU = \delta Q$ kann hier die Wärme als „Zustandsgröße“ aufgefasst werden.

Für den allgemeinen Fall des *geschlossenen Systems* soll noch der Kreisprozess

diskutiert werden. Aus (2.2) folgt, dass für einen Kreisprozess die dem System zugeführte Wärme gleich der vom System abgegebenen Arbeit sein muss,

$$\oint \delta Q = \oint \delta W. \quad (2.3)$$

Eine andere häufig benutzte Formulierung des ersten Hauptsatzes ist: *Es lässt sich kein Perpetuum Mobile erster Art konstruieren.* Ein Perpetuum Mobile erster Art ist eine periodisch arbeitende Maschine, die bei einem Umlauf Energie abgibt und sich anschließend wieder in dem gleichen Zustand befindet. Diese Version des Hauptsatzes folgt einfach aus (2.2), denn ein Umlauf entspricht einem Kreisprozess und Energie kann dabei weder entstehen noch vernichtet werden.

2.1 Innere Energie des idealen Gases

Wir untersuchen die innere Energie eines idealen Gases. Als unabhängige Zustandsgrößen wählen wir Volumen und Temperatur, so dass

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT. \quad (2.4)$$

Mit dem idealen Gas im Volumen V wird nun der Gay-Lussac-Versuch durchgeführt: In einem *adiabatisch isolierten* System wird das Gas durch schnelles Herausziehen einer Trennwand (siehe Figur 2.1) von V auf $V + \Delta V$ expandiert. Vom System wird weder Arbeit geleistet noch wird ihm Wärme zugeführt, so dass

$$\Delta U = 0. \quad (2.5)$$

Nach der irreversiblen Expansion wird $\Delta T = 0$ *gemessen*! Dies gilt für alle ΔV und deshalb impliziert (2.4), dass für ein ideales Gas die partielle Ableitung der inneren Energie nach dem Volumen bei konstanter Temperatur verschwindet, oder dass die innere Energie nur von der Temperatur abhängt,

$$U = U(T) + U_0 \quad (\text{ideales Gas}). \quad (2.6)$$

Die theoretische Begründung von (2.6) müssen wir an dieser Stelle schuldig bleiben. Sie wird in einem späteren Kapitel folgen. Wir wollen das Resultat (2.6) nun benutzen, um eine Beziehung zwischen den Molwärmern C_p und C_V herzustellen. Dazu betrachten wir zwei Zustandsänderungen: Die eine soll bei *konstantem* V

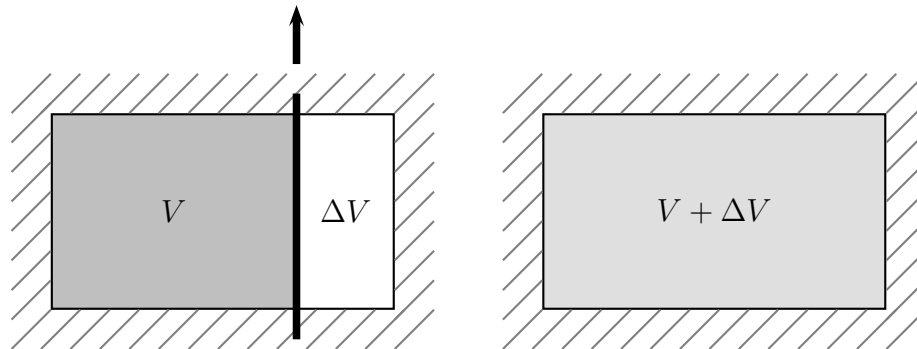


Abbildung 2.1: Der Versuch von Gay-Lussac.

stattfinden, also das System aus dem Zustand (V, T) in den benachbarten Zustand $(V, T + dT)$ überführen. Dabei ist

$$dU = \delta Q|_{V=\text{konstant}} = nC_V dT \quad (V \text{ konstant}). \quad (2.7)$$

Die andere Änderung soll bei *konstantem* p stattfinden, und den Zustand (V, T) in den Zustand $(V + dV, T + dT)$ überführen. Dabei ist

$$dU = \delta Q|_{p=\text{konst}} - p dV = nC_p dT - p dV = nC_p dT - nR dT \quad (p \text{ konstant}), \quad (2.8)$$

wobei wir in der letzten Gleichung das ideale Gasgesetz (1.35) benutzten, um bei konstantem Druck dV in dT umzuwandeln. Bei beiden Prozessen seien T und dT und für ein ideales Gas dann gemäß (2.6) auch dU gleich. Es folgt die Beziehung

$$C_p - C_V = R \quad (2.9)$$

für die Differenz der molaren Wärmekapazitäten eines idealen Gases. Die experimentellen Werte in der Tabelle

Stoff	He	Ar	H ₂	Luft	CH ₄	CO ₂
$C_p - C_V$ in $\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$	8,09	8,25	8,38	8,36	8,38	8,35

liegen in der Tat nicht weit weg vom Wert $R = 8,3145 \text{ J/mol K}$.

2.2 Isotherme und Adiabatische Prozesse

Bei einem *isothermen Prozess* ist die nur von der Temperatur abhängige innere Energie eines idealen Gases konstant und nach dem ersten Hauptsatz wird die vom System aufgenommene Wärme restlos als Arbeit abgegeben,

$$Q = W. \quad (2.10)$$

Die Arbeit lässt sich aber leicht berechnen,

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p \, dV = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \log \frac{V_2}{V_1} \quad (\text{isotherm}) \quad (2.11)$$

Dabei ist V_2 das Volumen nach der Expansion und V_1 das Ausgangsvolumen.

Bei einem *adiabatischen Prozess* findet keine Wärmezufuhr oder -abfuhr statt, $\delta Q = 0$, und deshalb ist $dU = -\delta W$. Für ein ideales Gas mit $dU = nC_V dT$ gilt dann

$$nC_V dT = -p dV. \quad (2.12)$$

Des Weiteren gilt $nR dT = p dV + dpV$ und wir können dT in (2.12) eliminieren. Dies führt auf die Beziehung

$$(C_V + R)p dV + C_V dpV = 0.$$

Wir dividieren durch pV und finden dann mithilfe von (2.9) die Beziehung

$$\frac{dp}{p} + \kappa \frac{dV}{V} = 0 \quad \text{mit} \quad \kappa = \frac{C_p}{C_V} > 1. \quad (2.13)$$

Für ein ideales Gas hängen die innere Energie und die zugehörigen Wärmekapazitäten $C_V = n^{-1} dU/dT$ und $C_p = C_V + R$ nur von der Temperatur ab weil die innere Energie nur von der Temperatur abhängt. Der *Adiabatenindex* κ , auch Isentropenexponent genannt, ist über weite Temperaturbereiche annähernd konstant, so sind seine Werte für trockene Luft mit Temperaturen zwischen 0°C und 1000°C :

Temperatur	0	20	100	200	400	1000
κ	1,403	1,40	1,401	1,398	1,393	1,365

Er liegt für alle Temperaturen nahe bei 1,4 (in der statistischen Physik werden wir κ mit der Anzahl Freiheitsgrade der Gasmoleküle in Verbindung bringen). Für einen konstanten Adiabatenindex ist (2.13) integrierbar und liefert die *Poissonsche Gleichung des adiabatischen Zustandes*

$$pV^\kappa = \text{konst.} \quad \text{für} \quad \kappa = \frac{C_P}{C_V} > 1 \quad \text{konst.} \quad (2.14)$$

Ersetzen wir den Druck bzw. das Volumen mit Hilfe der Zustandsgleichung des idealen Gases, so ergeben sich folgende Beziehungen für ein ideales Gas mit konstantem Adiabatenindex,

$$TV^{\kappa-1} = \text{konst.} \quad \text{bzw.} \quad Tp^{(1-\kappa)/\kappa} = \text{konst.} \quad (2.15)$$

Während die Isothermen in der p, V -Ebene nach dem Boyle-Mariotteschen Gesetz $pV = \text{konst}$ als gleichseitige Hyperbeln verlaufen, sind die Adiabaten nach der Poissonschen Gleichung $pV^\kappa = \text{konst}$ steiler nach unten geneigt. Wegen

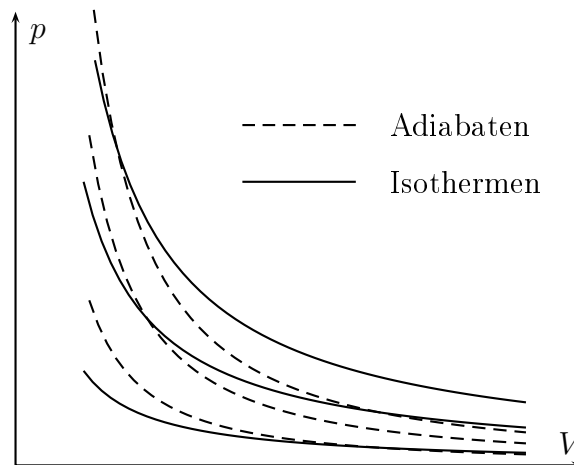


Abbildung 2.2: Isothermen und Adiabaten für ein ideales Gas

$$\left. \frac{dp}{dV} \right|_{\text{isotherm}} = -\frac{p}{V} \quad \text{und} \quad \left. \frac{dp}{dV} \right|_{\text{adiabatisch}} = -\kappa \frac{p}{V} \quad (2.16)$$

ist auf einer Adiabaten die differentielle Druckänderung κ -mal so groß, wie auf der Isothermen.

Schallwellen

Sehr rasch verlaufende Ausdehnungs- und Verdichtungs Vorgängen sind in guter Näherung adiabatisch, da für einen Wärmeaustausch nicht genügend Zeit vorhanden ist. Derart schnelle Vorgänge finden sich in *Schallwellen*. Deshalb kann man κ mit großer Sicherheit aus der Schallgeschwindigkeit ermitteln. Für longitudinale Schallwellen ist das Quadrat der Schallgeschwindigkeit gegeben durch

$$c_s^2 = \frac{dp}{d\rho}. \quad (2.17)$$

Für eine adiabatische Dichteänderung ist $p = \text{konst} \cdot \rho^\kappa$ und deshalb gilt

$$c_s^2 = \kappa \frac{p}{\rho} = \kappa \frac{RT}{m_{\text{mol}}}. \quad (2.18)$$

Der Adiabatenindex κ hängt (auch für viele reale Gase) über weite Temperaturbereiche nicht vom Druck ab und die molare Masse m_{mol} ist eine materialspezifische Konstante. Deshalb hängt die Schallgeschwindigkeit in idealen Gasen nur von der Wurzel der (absoluten) Temperatur ab. Für Luft erhält man mit $m_{\text{mol}} = 0,02896$ kg/mol und $\kappa = 1,402$

$$c_{\text{Luft}} \approx 20,063 \frac{\text{m}}{\text{s}} \sqrt{\frac{T}{\text{K}}}.$$

Geht man zur Temperatur in °C über, so ergibt sich weiter

$$c_{\text{Luft}} \approx 331,5 \frac{\text{m}}{\text{s}} \sqrt{1 + \frac{\vartheta/^\circ\text{C}}{273,15}}. \quad (2.19)$$

Mit dieser Gleichung erhält man bei 20°C (Raumtemperatur) den bis zur letzten Stelle korrekten Wert 343.4 m/s.

Polytrope Zustandsänderungen

Bei nicht vollständiger Wärmeisolierung wird die Zustandsänderung nicht adiabatisch sein, sondern nur *polytrop*. Wegen der unzureichenden Isolierung ist die Abkühlung aber geringer als bei adiabatischer Ausdehnung. Infolgedessen fällt die Polytrope genannte Kurve weniger steil ab als eine Adiabate. Ihre Gleichung ist

$$pV^\alpha = \text{konst.} \implies TV^{\alpha-1} = \text{konst.}, \quad Tp^{(1-\alpha)/\alpha} = \text{konst.} \quad \alpha \leq \kappa. \quad (2.20)$$

Bei einer *adiabatischen* oder allgemeinen *polytropen* Expansion wird das Reservoir der inneren Energie des idealen Gases in Anspruch genommen. Zur Berechnung der dabei geleisteten Arbeit schreiben wir

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p \, dV = nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{T}{V} \, dV = -\frac{nR}{\alpha - 1} \int_{T_1}^{T_2} dT = -\frac{nR}{\alpha - 1} (T_2 - T_1). \quad (2.21)$$

Bei einer Expansion (Entspannung) des Gases ist $T_2 < T_1$ und wie erwartet verrichtet das Gas Arbeit an der Umgebung und $W > 0$.

2.3 Die Enthalpie als Zustandsgröße

Nach der inneren Energie stellen wir die für die Technik wichtige *Zustandsgröße Enthalpie* vor, definiert durch

$$H = U + pV. \quad (2.22)$$

Es folgt mit $dU = \delta Q - p \, dV$ für die infinitesimale Änderung der Enthalpie

$$dH = \delta Q + V \, dp. \quad (2.23)$$

Bei konstant gehaltenem Druck ist dH die dem System von außen zugeführte Wärme, $dH|_{p=\text{konst}} = \delta Q$. Daraus folgt für die molare Wärmekapazität C_p

$$nC_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p, \quad (2.24)$$

als Gegenstück zum Ausdruck für die molare Wärmekapazität C_V

$$nC_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (2.25)$$

Technische Arbeit

Zur Bedeutung der Enthalpie bemerken wir, dass alle periodisch laufenden Maschinen mit Hilfe eines strömenden Arbeitsstoffes Arbeit verrichten. Für diesen Fall hat man den Begriff der *technischen Arbeit* geschaffen. Er soll anhand der Abb. 2.3 erläutert werden. Im ersten Zeitabschnitt einer Periode strömt ein Arbeitsstoff mit konstantem Druck p_1 in den Zylinder ein. Er muss sich durch Verschieben

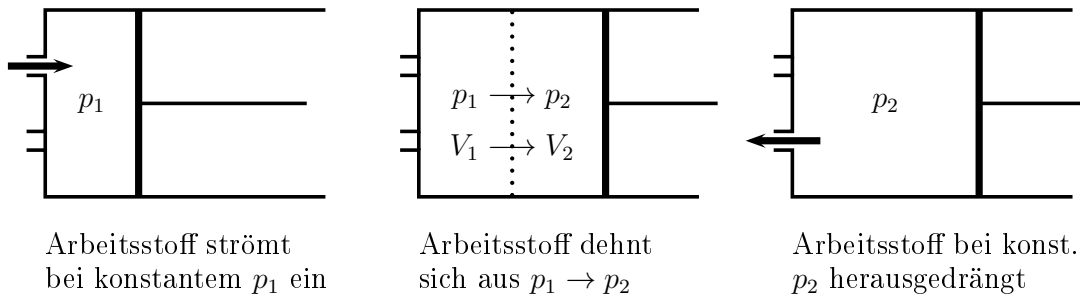


Abbildung 2.3: Ein strömender Arbeitsstoff verrichtet Arbeit. Die Bilder zeigen den Zylinder einer Maschine mit einem Zu- und einem Abflussventil sowie einem Kolben

des Kolbens bis zur Stellung 1 mit Volumen V_1 Platz machen. Dabei gibt er die Verdrängungsarbeit $p_1 V_1$ an den Kolben ab. Im zweiten Zeitabschnitt der Periode ist das Zuflussventil geschlossen, der Arbeitsstoff dehnt sich aus und verschiebt den Kolben bis zur Stellung 2 mit Volumen V_2 . Dabei sinkt sein Druck von p_1 auf p_2 . Die an den Kolben abgegebene Verdrängungsarbeit ist $\int_1^2 p dV$. Im dritten Zeitabschnitt ist das Ausflussventil geöffnet und der Arbeitsstoff wird vom Kolben mit konstantem Druck p_2 hinausgeschoben. Dabei wird ihm vom Kolben die Verdrängungsarbeit $p_2 V_2$ zurückgegeben. Die vom Arbeitsstoff am Kolben verrichtete

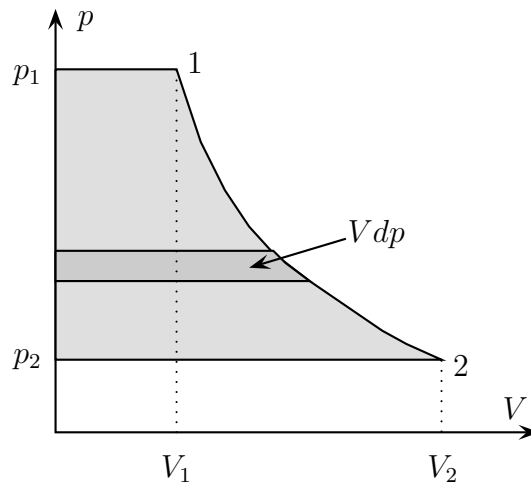


Abbildung 2.4: Das (p, V) Diagramm zur Definition der technischen Arbeit.

technisch nutzbare Arbeit, oder kurz *technische Arbeit*, ist

$$W_{\text{tech}} = p_1 V_1 + \int_1^2 p dV - p_2 V_2 = \int_2^1 V dp > 0, \quad (2.26)$$

also gleich der schraffierten Fläche im (p, V) -Diagramm in der Abb. 2.4. Allgemein unterscheidet man also zwei Fälle:

- Ein eingesperrter Arbeitsstoff dehnt sich von V_1 auf V_2 aus und verrichtet dabei die

$$\text{Ausdehnungsarbeit: } W = \int_1^2 p dV. \quad (2.27)$$

- Ein Arbeitsstoff durchströmt eine beliebige Maschine, vergrößert dabei sein Volumen von V_1 auf V_2 und vermindert dabei den Druck von p_1 auf p_2 . Dabei verrichtet er die

$$\text{technische Arbeit: } W_{\text{tech}} = - \int_1^2 V dp. \quad (2.28)$$

Der Zusammenhang beider Arbeiten ergibt sich aus

$$W_{\text{tech}} = \int_1^2 \{p dV - d(pV)\} = W + p_1 V_1 - p_2 V_2. \quad (2.29)$$

Nach Einführung der differentiellen technischen Arbeit W_{tech} können wir die Änderung der Enthalpie (2.23) auch schreiben als

$$\Delta H = Q - W_{\text{tech}}. \quad (2.30)$$

Ähnlich wie δW ist auch $\delta W_{\text{tech}} = -V dp$ kein vollständiges Differential. Aber $dH = \delta Q - \delta W_{\text{tech}}$ ist vollständig und definiert (bis auf eine additive Konstante) die Zustandsgröße Enthalpie.

3 Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik

Natürliche Vorgänge sind nie völlig reversibel. Reversible Vorgänge stellen idealisierte Grenzfälle von realistischen Prozessen dar. Schon früh entstand daher die Notwendigkeit, die Größe der Irreversibilität zu messen. Dies ist durch die Einführung einer neuen Zustandsgröße, genannt *Entropie*, ermöglicht worden.

3.1 Der Carnotsche Kreisprozess

Im Jahre 1834 brachte der französische Physiker und Ingenieur BENOIT PAUL CLAPEYRON die bahnbrechende Arbeit von CARNOT in mathematische Form - in die Form, in der der „Carnotsche Kreisprozess“ in der Physik heute beschrieben wird. Der Kreisprozess führt an den Begriff der Entropie heran und erklärt dabei die Wirkungsweise einer Wärmekraftmaschine.

Der Carnotsche Kreisprozess ist der bestmögliche Prozess, um Wärme in Arbeit umzuwandeln (die Wärme wird bei konstanter Temperatur aufgenommen). Er ist als theoretischer Vergleichsprozess von großer Bedeutung und gibt Aufschluss über die Güte anderer Prozesse, die bei gleicher Heißkörper- und Kältekörpertemperatur ablaufen.

Wir haben ein heißes Reservoir mit Temperatur T_H und ein kaltes Reservoir mit Temperatur T_K . Der Carnot-Zyklus verläuft in vier Teilprozessen:

1. Das Gas ist in Kontakt mit dem heißen Reservoir und *expandiert isotherm* bei konstanter Temperatur T_H von einem Volumen V_1 zu einem Volumen V_2 . Bei der isothermen Expansion wird die Wärme Q_{12} zugeführt und das Gas leistet die Arbeit W_{12}

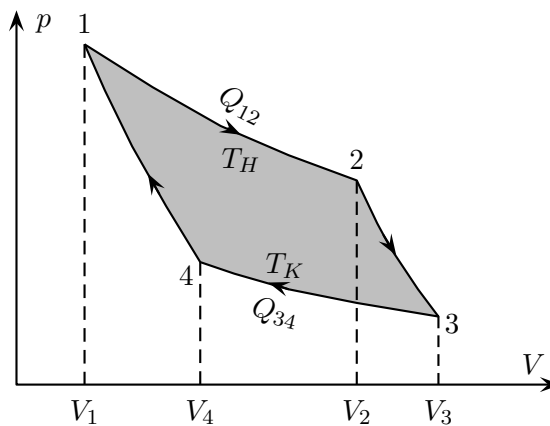


Abbildung 3.1: Der Carnotsche Kreisprozess.

2. Beim zweiten Teilprozess trennen wir das Gas vom heißen Reservoir. Das Gas dehnt sich adiabatisch isoliert weiter aus und verringert dabei seine Temperatur. Eine Adiabate verläuft im (p, V) -Diagramm steiler als eine Isotherme. Wir führen die Expansion bis zu einem Volumen V_3 durch, für das die Temperatur des Arbeitsstoffs gleich der Temperatur T_K des kalten Wärmebads ist. Das Gas verrichtet die Arbeit W_{23} .
3. Im nächsten Teilprozess führen wir eine *isotherme Kompression* des Gases bei der Temperatur T_K durch, indem wir das Gas in Kontakt mit dem kalten Reservoir bringen. Wir komprimieren das Gas bis zu dem Volumen V_4 , das auf der Adiabate des Ausgangszustandes liegt. Dabei ist von außen eine Arbeit W_{34} aufzuwenden.
4. Im letzten Schritt isolieren wir das Gas erneut adiabatisch und komprimieren es unter Aufwendung der Arbeit W_{41} längs der Adiabate bis zum Anfangszustand mit Volumen V_1 und Temperatur T_H .

Im Verlauf des Kreisprozesses wird eine Arbeit an die Umgebung abgegeben, die der von der Prozesskurve eingeschlossene grauen Fläche in Abb. 3.1 entspricht. Die abgegebene Arbeit ist die Differenz aus der Arbeit, die bei den Expansionen bei hohen Drücken in den beiden ersten Teilschritten gewonnen wird, und der bei seiner Kompression bei niedrigen Drücken in den beiden letzten Teilschritten aufgewendeten Arbeit. Dabei erhielt das Gas aus dem heißen Reservoir eine Wärmemenge Q_{12} bei Temperatur T_H und gab an das kalte Reservoir die geringere

Wärmemenge $|Q_{34}|$ bei Temperatur T_K ab. Man beachte, dass bei der isothermen Kompression Wärme abgeführt wird und entsprechend Q_{34} negativ ist. Beim umgekehrten Prozess – der isothermen Expansion von 4 nach 3 – wird dagegen Wärme zugeführt und es gilt $Q_{43} = -Q_{34} > 0$. Nach dem ersten Hauptsatz gilt für den Kreisprozess

$$W = Q_{12} + Q_{34} = Q_{12} - Q_{43} \quad \text{bzw.} \quad Q_{12} = Q_{43} + W > W. \quad (3.1)$$

Nur der Anteil $Q_{12} - Q_{43}$ der Wärme wird in Arbeit umgewandelt. Der *Wirkungsgrad* η_c des Carnotschen Kreisprozesses, d.h. das Verhältnis von gewonnener Arbeit zu verbrauchter Wärme, ist gleich

$$\eta_c = \frac{W}{Q_{12}} = 1 - \frac{Q_{43}}{Q_{12}}. \quad (3.2)$$

Carnot betrachtete eine Maschine \mathcal{M} , welche die 4 Teilprozesse reversibel und damit unendlich langsam und ohne Reibungsverluste durchläuft, so dass sich der Arbeitsstoff zu jeder Zeit im thermischen Gleichgewicht befindet. Sie kann die Folge von Gleichgewichtszuständen auch in die umgekehrte Richtung durchlaufen, wobei sie nicht als *Kraftmaschine*, sondern als *Kältemaschine* arbeitet: die Arbeit W muss dann zugeführt werden, um das tiefere Temperaturniveau des Kühlers weiter zu erniedrigen.

Der Wirkungsgrad η_c ist unabhängig vom Arbeitsmedium

Wir folgen Carnot und zeigen, dass der Wirkungsgrad einer solchen Maschine vom Arbeitsstoff unabhängig ist. Dazu betrachten wir zwei reversible Maschinen \mathcal{M} und \mathcal{M}' , die mit verschiedenen Arbeitsstoffen, aber zwischen den gleichen Wärmebehältern mit Temperaturen T_H und T_K und mit der gleichen Arbeit W arbeiten. Die bei \mathcal{M}' ab- bzw. zugeführten Wärmemengen seien Q'_{43} und Q'_{21} . Man nehme an

$$\eta'_c < \eta_c. \quad (3.3)$$

Dann kopple man die beiden Maschinen so, dass \mathcal{M}' als Kältemaschine von \mathcal{M} als Kraftmaschine angetrieben wird. Aus (3.2) und (3.3) folgt

$$\frac{W}{Q'_{12}} < \frac{W}{Q_{12}}, \quad \text{also} \quad |Q'_{21}| > Q_{12}.$$

Man beachte, dass Q'_{21} negativ ist. Dem heißen Reservoir wird durch die Kältemaschine \mathcal{M}' mehr Wärme zugeführt, als ihm von der Kraftmaschine \mathcal{M} entzogen

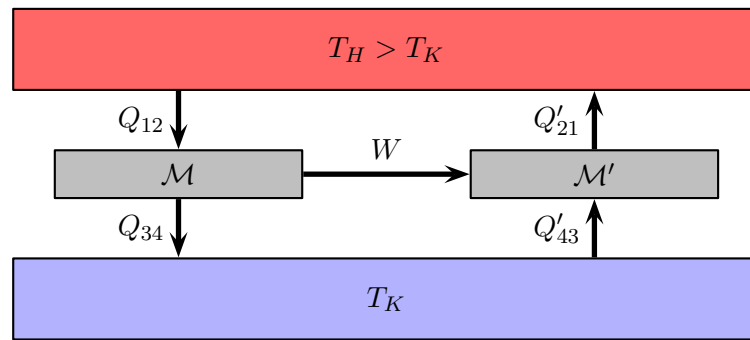


Abbildung 3.2: Eine Kraft- und eine Kältemaschine.

wird. Die Wärme $Q = |Q'_{21}| - Q_{12}$ wird durch Kopplung der beiden Maschinen dem kalten Reservoir entnommen. Der Gesamteffekt ist: Die Wärmemenge Q ist vom kalten zum heißen Reservoir übergegangen, ohne dass im ganzen Arbeit geleistet wurde oder eine andere Änderung in \mathcal{M} oder \mathcal{M}' zurückgeblieben ist. Dies widerspricht dem *Clausius'schen Postulat*:

Wärme kann nicht von selbst aus einem niederen zu einem höheren Temperaturniveau übergehen.

Ebenso widerspricht die Annahme $\eta'_c > \eta_c$ dem Postulat. Man braucht nur die Rollen von \mathcal{M} und \mathcal{M}' zu vertauschen. Es muss also gelten

$$\eta_c = \eta'_c. \quad (3.4)$$

Damit haben alle reversiblen Carnot Maschinen, welche bei zwei Temperaturen T_H und T_K Wärme mit der Umgebung austauschen, denselben Wirkungsgrad. Der entsprechende Wirkungsgrad hängt nur von den beiden Temperaturen ab, und nicht vom Arbeitsmedium. η_c ist der maximal erreichbare Wirkungsgrad. Er wird nur erreicht, wenn alle Prozesse reversibel ablaufen. In der Praxis ist der Wirkungsgrad η stets (viel) kleiner als η_c .

3.1.1 Carnot Prozess und Entropie für ideales Gas

Da der Wirkungsgrad vom Arbeitsstoff unabhängig ist betrachten wir nun den Carnot-Prozess für ein ideales Gas. Beim ersten isothermen Teilprozess ist die

innere Energie konstant und es gilt gemäß (2.11)

$$Q_{12} = W_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = nRT \log \frac{V_2}{V_1}. \quad (3.5)$$

Für den in Abb. 3.1 gezeigten Kreisprozess sind die zu- und abgeführten Wärmen

$$Q_{12} = nRT_H \log \frac{V_2}{V_1} > 0 \quad \text{und} \quad Q_{34} = nRT_K \log \frac{V_4}{V_3} < 0. \quad (3.6)$$

Da die Paare von Zuständen mit Volumen V_2 und V_3 beziehungsweise mit Volumen V_4 und V_1 jeweils auf Adiabaten liegen, gilt

$$T_H V_1^{\kappa-1} = T_K V_4^{\kappa-1}, \quad T_H V_2^{\kappa-1} = T_K V_3^{\kappa-1} \implies \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \quad (3.7)$$

Benutzen wir die letzte Gleichung in (3.6) dann ergibt sich die Beziehung

$$\frac{|Q_{34}|}{Q_{12}} = \frac{T_K}{T_H}. \quad (3.8)$$

Daraus schließen wir auf die Formel für den Wirkungsgrad

$$\eta_c = 1 - \frac{T_K}{T_H}, \quad (3.9)$$

der maximal ist wenn das kalte Reservoir -273.15°C hat. Schreiben wir (3.8) in der Form $Q_{12}/T_H = |Q_{34}|/T_K$ dann sehen wir, dass bei einem reversiblen zyklischen Prozess nur soviel Q/T verbraucht wird wie auch freigesetzt wird. Da η_c unabhängig vom Arbeitsstoff ist, gelten die Beziehungen (3.9) und (3.8) für auch reale Gase.

Als Beispiel betrachten wir eine Dampfmaschine, deren heißes Reservoir 100°C und deren kaltes Reservoir 20°C hat. Ihr Wirkungsgrad kann maximal $\eta_c = 1 - 293/373 = 0.214$ sein. Eine Verbesserung ist durch eine Druckerhöhung im heißen Behälter möglich. So ist die Siedetemperatur von Wasser bei 10 bar etwa $T_{\text{Siede}} = 180^\circ\text{C}$ und für diese Temperatur im heißen Behälter ist dann $\eta_c = 0,35$.

Nun betrachten wir eine allgemeinere reversible Zustandsänderung des idealen Gases. Der erste Hauptsatz und die Zustandsgleichung führen auf

$$\delta Q_{\text{rev}} = dU + p dV = nC_V(T) dT + nRT \frac{dV}{V}. \quad (3.10)$$

Wir dividieren durch T und erhalten

$$\frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = X(T) dT + Y(V) dV. \quad (3.11)$$

Im Gegensatz zu δQ_{rev} ist dies ein vollständiges Differential da X unabhängig von V und Y unabhängig von T ist. Wie jedes vollständige Differential definiert $\delta Q_{\text{rev}}/T$ eine Zustandsgröße, die wir durch Integration des Differentials gewinnen,

$$S(Z) - S(Z_0) = \int_{Z_0}^Z \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \equiv \int_{Z_0}^Z dS. \quad (3.12)$$

Das Wegintegral ist (bei reversibler Prozessführung) vom Weg zwischen Anfangs- und Endzustand unabhängig. Bis auf eine Integrationskonstante hängt S nur von den unabhängigen Zustandsgrößen von Z ab. Wir nennen diese Zustandsgröße mit CLAUSIUS die *Entropie*. Das Wort bedeutet „Wandelbarkeit“, „Umlauf“ oder „Wendung“. Insbesondere für das ideale Gas mit (3.10) ist

$$S(T, V) = nC_V \log \frac{T}{T_0} + nR \log \frac{V}{V_0} + S_0, \quad S_0 = S(T_0, V_0). \quad (3.13)$$

Wir haben hier aus Bequemlichkeit $C_V = \text{konst.}$ angenommen. Demnach nimmt die Entropie bei Erhöhung von Temperatur und Volumen zu. Bei adiabatischer Expansion eines Gases wird der von der Volumenvergrößerung verursachte Entropiezuwachs durch den Entropieverlust kompensiert, den die mit der Ausdehnung einhergehende Abkühlung des Gases hervorruft. Man prüft leicht nach, dass für adiabatische Expansion mit $TV^{\kappa-1} = \text{konst.}$ in der Tat $S(T, V) = S_0$ konstant ist. Wir haben bei der Ableitung von (3.13) vorausgesetzt, dass die Wärmekapazitäten temperaturunabhängig seien. In Wirklichkeit verringert sich die Wärmekapazität eines Körpers bei Erniedrigung der Temperatur, was sich besonders bei tiefen Temperaturen bemerkbar macht. Eine genauere Theorie der Wärmekapazitäten bei tiefen Temperaturen muss Quanteneffekte berücksichtigen.

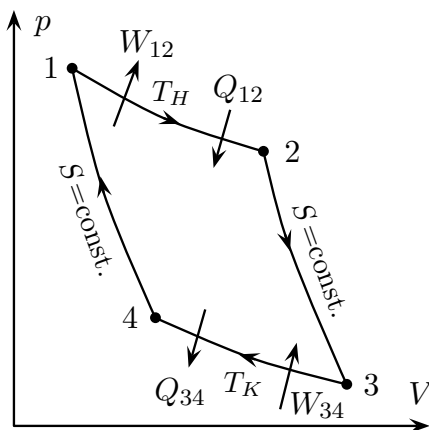
3.1.2 Wärmekraftmaschinen, Kältemaschinen und Wärmepumpen

Im $p - V$ -Diagramm rechtslaufende Prozesse beschreiben *Wärmekraftmaschinen* und linkslaufende Prozesse beschreiben *Kältemaschinen* oder *Wärmepumpen*. Bei

der Wärmepumpe wird unter Arbeitszufuhr Wärme von einem niedrigeren zu einem höheren Temperaturniveau gepumpt. Die dem höheren Temperaturniveau zugeführte Wärme kann zum Heizen genutzt werden (Wärmepumpenheizung). Bei der Kältemaschine wird die Abkühlung des tieferen Niveaus benutzt um ein Fluid abzukühlen. Für eine Wärmepumpe bzw. Kältemaschine ist die zugeführte Arbeit der Aufwand und die dem heißen Reservoir zugeführte bzw. dem kalten Reservoir entzogene Wärme der Nutzen.

Carnotscher Kreisprozess für ein ideales Gas

Die folgenden Resultate für die Volumenarbeit und den Wärmeaustausch der vier Teilprozesse im Carnot-Prozess beziehen sich auf ein ideales Gas als Arbeitsmedium. Der aus vier Teilschritten bestehende rechtslaufende Prozess ist im folgenden $p - V$ Diagramm nochmals dargestellt.



Carnot Prozess:

1 → 2 : isotherme Expansion:

$$W_{12} = Q_{12} = nRT_H \log V_2/V_1$$

2 → 3 : isentrope Expansion:

$$W_{23} = nC_V(T_H - T_K)$$

3 → 4 : isotherme Kompression:

$$W_{34} = Q_{34} = nRT_K \log V_4/V_3$$

4 → 1 : isentrope Kompression:

$$W_{41} = nC_V(T_K - T_H)$$

Das Adiabatenengesetz $TV^{\kappa-1} = \text{konst.}$ impliziert nach (3.7) die Beziehung $V_1/V_2 = V_4/V_3$, so dass die vom Medium verrichtete Arbeit gleich

$$W = W_{12} + W_{23} + W_{34} + W_{41} = nR(T_H - T_K) \log \frac{V_2}{V_1} > 0 \quad (3.14)$$

ist. Deshalb hat der Carnotsche Kreisprozess, wie schon bekannt, den Wirkungsgrad (3.9). Der beschriebene rechtshändige Prozess beschreibt die ideale Wärmekraftmaschine und der linksläufige Prozess eine ideale Wärmepumpe bzw. eine ideale Kältemaschine. Für die Kältemaschine ist die Leistungszahl

$$\varepsilon_K = \frac{Q_{43}}{|W|} = \frac{T_K}{T_H - T_K}, \quad (3.15)$$

wobei für den linksläufige Prozesse $Q_{43} = -Q_{34}$ ist und W das Vorzeichen umkehrt. Für die Wärmepumpe ist

$$\varepsilon_W = \frac{|Q_{21}|}{|W|} = \frac{T_H}{T_H - T_K}. \quad (3.16)$$

3.1.3 Der erste Teil des zweiten Hauptsatzes

Wir lösen uns nun wieder vom idealen Gas als Arbeitsstoff und betrachten einen beliebigen, aber immer noch reversiblen Kreisprozess und stellen diesen in der p, V -Ebene als geschlossene Kurve dar, siehe Abb. 3.3. Wie in der Abbildung ge-

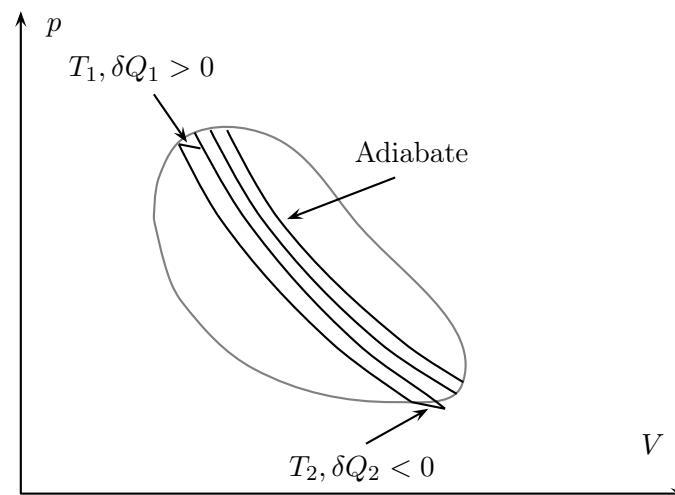


Abbildung 3.3: Darstellung eines allgemeinen Kreisprozesses als Summe über sehr schmale Carnot-Prozesse.

zeigt zerlegen wir den Kreisprozess in sehr viele schmale Carnot-Prozesse, wobei die stetige Schleife in eine Folge von kleinen Zacken mit abwechselnd isothermen und adiabatischen Flanken übergeht. Die zu- und abgeführten Wärmen δQ_1 und δQ_2 und die Temperaturen T_1 und T_2 entsprechen den Wärmen Q_{12} und Q_{34} und Temperaturen T_H und T_K in Abbildung 3.1. Deshalb ist die Beziehung (3.8) gleichbedeutend mit

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} = 0. \quad (3.17)$$

Wir approximieren nun die Integration des Differential $\delta Q_{\text{rev}}/T$ um die geschlossene Kurve durch die Summe der Beiträge der sehr vielen schmalen Carnot-Prozesse, und dies ergibt

$$\oint \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = 0. \quad (3.18)$$

Dies gilt für jeden Kreisprozess oder für jede Schleife im p, V -Diagramm. Diese Eigenschaft ist notwendig und hinreichend dafür, dass der Integrand ein totales Differential ist. Es folgt der

2. Hauptsatz (erster Teil)

Es existiert eine extensive Zustandsgröße, deren Differential durch

$$\frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = dS. \quad (3.19)$$

bestimmt ist. Die Zustandsgröße S heisst Entropie.

Wichtig ist, dass die Wärme reversibel zugeführt oder entnommen wird. Für einen reversiblen Kreisprozess ist die Summe aus aufgenommener und abgegebener Entropie also immer Null,

$$\oint dS = 0. \quad (3.20)$$

Der Faktor $1/T$ in $dS = \delta Q_{\text{rev}}/T$ nennt man *integrierenden Faktor*. Man kann allgemein zeigen, dass eine 1-Form $\omega = X dx + Y dy$ mit beliebigen Koeffizientenfunktionen $X(x, y)$ und $Y(x, y)$ immer einen integrierenden Faktor besitzt, d.h. es existiert eine Funktion $\alpha(x, y)$, so dass $\alpha\omega$ ein vollständiges Differential ist,

$$\alpha\omega = df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy.$$

Für $\omega = \delta Q_{\text{rev}}$ ist der integrierende Faktor gerade die inverse ideale Gastemperatur.

Die Zustandsgröße Entropie S gibt Auskunft darüber, was die aus einem System maximal extrahierbare Arbeit ist: Gemäß $\delta Q_{\text{rev}} = T dS$ ist die an das kältere Reservoir (reversibel) verlorene Wärme um so kleiner, je kleiner die Entropieänderung ist. Je kleiner also ΔS ist, umso mehr der aufgenommenen Wärme Q_1 kann in Arbeit umgewandelt werden.

Man berechnet den Unterschied der Entropie von zwei beliebigen Zuständen Z_1

und Z_2 gemäß

$$S(Z_2) - S(Z_1) = \int_{Z_1}^{Z_2} \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}. \quad (3.21)$$

Die auszuführende Integration hat im Allgemeinen nichts damit zu tun, wie das System in Wirklichkeit von Z_1 nach Z_2 gelangt ist. Die wirklichen Prozesse sind immer irreversibel. Unserer Vorschrift (3.21) verlangt einen hinzugedachten reversiblen Ersatzprozess von Z_1 nach Z_2 . Wie derselbe geführt wird ist gleichgültig, da dS ein vollständiges Differential ist.

Für ein abgeschlossenes System ist wegen $\delta W = \delta Q = 0$ die innere Energie konstant. Die Entropie braucht aber trotz $\delta Q = 0$ nicht konstant zu sein, da irreversible Wechselwirkungen zwischen Teilen des Systems möglich sind. So nimmt beim Überströmungsversuch die Entropie eines Gases zu, obwohl das System weder Arbeit noch Wärme mit der Umgebung austauscht. Da die Überströmung von V_1 nach $V_2 > V_1$ adiabatisch geschieht, ist $\delta Q = 0$, also für den wirklichen Verlauf

$$\int_{Z_1}^{Z_2} \frac{\delta Q}{T} = 0,$$

unabhängig davon, wie die Temperatur während des turbulenten Übergangs variiert. Dagegen ist für den *reversiblen Ersatzprozess*, den wir längs einer Isotherme wählen (Anfangs- und Endzustände haben beim Überströmen gleiche Temperaturen) gemäß (3.13) die Entropiezunahme eines idealen Gases proportional zum Logarithmus der relativem Volumenvergrößerung beim Überströmen,

$$\Delta S = nR \log \frac{V_2}{V_1}.$$

Die Entropie eines abgeschlossenen Systems ist deshalb nur für die reversibel geführten Prozesse konstant.

Besteht ein *inhomogenes System* aus mehreren homogenen Teilsystemen, dann ist für jedes Teilsystem

$$dS_i = \frac{\delta Q_{\text{rev},i}}{T_i} \quad (3.22)$$

ein vollständiges Differential, wenn T_i die absolute Temperatur des i -ten Bestandteils und $\delta Q_{\text{rev},i}$ die mit der Umgebung oder den anderen Bestandteilen reversibel ausgetauschte Wärme ist. Die Summe der Differentiale

$$dS = \sum_i dS_i = \sum_i \frac{\delta Q_{\text{rev},i}}{T_i} \quad (3.23)$$

ist ebenfalls ein vollständiges Differential. Hier braucht die Wärmeleitung *zwischen* den homogenen Teilsystemen des Systems nicht berücksichtigt zu werden. Da diese Übergänge reversibel sein sollen, müssen sie zwischen Teilsystemen gleicher Temperatur stattfinden (Wärmeleitung ist irreversibel). Findet ein reversibler Wärmeaustausch zwischen den Teilsystemen i und j statt, dann trägt dieser bis auf ein Vorzeichen gleich bei $Q_{\text{rev},i}$ und $Q_{\text{rev},j}$ in (3.23) bei. Da $T_i = T_j$ gelten muss, kompensieren sich die Terme in der Summe (3.23). Somit brauchen wir in $\delta Q_{\text{rev},i}$ nur die dem i -ten Teilsystem von der Umgebung zugeführte Wärme zu berücksichtigen. Haben alle Teilsysteme die gleiche Temperatur, dann vereinfacht sich (3.23) auf

$$dS = \frac{1}{T} \sum_i \delta Q_{\text{rev},i} = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}. \quad (3.24)$$

Eine wichtige Eigenschaft der Entropie ist offensichtlich: Die Entropie eines homogenen, im thermischen Gleichgewicht befindlichen Systems wächst mit seiner Masse, da die Wärmemenge Q , die beim Übergang des System von einem beliebigen Ausgangszustand in den betrachteten Zustand in jedem Teilprozess verbraucht wird, proportional zu seiner Stoffmenge ist. Deshalb ist die Entropie eines Systems gleich der Summe der Entropien der Teilsysteme: *Die Entropie ist eine extensive Größe.*

3.2 Irreversible Prozesse

Wie Energie lässt sich auch Entropie nicht vernichten. Im Gegensatz zur Energie können wir aber Entropie durch irreversible Prozesse erzeugen und die Zunahme der Entropie für abgeschlossene Systeme ist Inhalt des zweiten Teils des zweiten Hauptsatzes. Die bei irreversiblen Prozessen erzeugte Entropie ist ein Maß für Dissipation.

3.2.1 Der zweite Teil des zweiten Hauptsatzes

Wir nehmen jetzt an, daß die *Kraftmaschine* \mathcal{M} in der Abbildung 3.2 nicht umkehrbar – also irreversibel – arbeite und vergleichen sie mit einer reversibel arbeitenden Maschine \mathcal{M}' . Dann können wir wieder die Unmöglichkeit von $\eta > \eta'_c$ beweisen. Da der Prozess aber nicht mehr umkehrbar ist gilt statt Gleichheit der

Wirkungsgrade jetzt

$$\eta \leq \eta'_c. \quad (3.25)$$

Der reversible Carnot-Prozess hat einen größeren Wirkungsgrad als irgendein zwischen gleichen Temperaturen arbeitender irreversibler Prozess. Letzterer verlangt mehr Wärme bei gleicher Arbeitsleistung, $Q_{12} > Q'_{12}$. Wir folgern aus

$$\frac{T_K}{T_H} = -\frac{Q'_{34}}{Q'_{12}} = 1 - \eta'_c \leq 1 - \eta = -\frac{Q_{34}}{Q_{12}}$$

die Ungleichung

$$\frac{Q_{12}}{T_H} + \frac{Q_{34}}{T_K} \leq 0,$$

wobei wieder $Q_{12} > 0$ die vom heißen Reservoir aufgenommene Wärme und $Q_{34} < 0$ die an das kalte Reservoir abgeführte Wärme bezeichnen. Aufnahme und Abgabe brauchen jetzt nicht mehr reversibel zu sein. Für einen sehr schmalen Prozess aus Isothermen und Adiabaten in der Näherung eines beliebigen Kreisprozesses durch viele derartige Prozesse wie in Abb. 3.3 erhält man also

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} \leq 0. \quad (3.26)$$

Ebenso wie bei der Diskussion der reversible arbeitenden Kraftmaschine ergibt sich für einen teilweise irreversiblen Kreisprozess (eine abgegebene Wärmen wird negativ gerechnet)

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0. \quad (3.27)$$

Wir zerlegen den Kreisprozess in zwei Abschnitte $Z_0 \rightarrow Z$ und $Z \rightarrow Z_0$ und nehmen an, dass der zweite Abschnitt reversibel geführt sei. Dann finden wir

$$0 \geq \int_{Z_0}^Z \frac{\delta Q}{T} + \int_Z^{Z_0} \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = \int_{Z_0}^Z \frac{\delta Q}{T} + S(Z_0) - S(Z)$$

oder

$$S(Z) - S(Z_0) \geq \int_{Z_0}^Z \frac{\delta Q}{T}. \quad (3.28)$$

Bei irreversiblen Prozessen $Z_1 \rightarrow Z_2$ in adiabatisch abgeschlossenen Systemen verschwindet das Integral und entsprechend kann die Entropie nicht abnehmen,

$$S(Z) \geq S(Z_0). \quad (3.29)$$

2. Hauptsatz (zweiter Teil)

Läuft in einem abgeschlossenen System ein Prozess adiabatisch, d.h. ohne Wärmeaustausch mit der Umgebung ab, so erhöht sich im irreversiblen Fall die Entropie und bleibt im reversiblen Fall erhalten.

Wie Energie lässt sich auch Entropie nicht vernichten aber im völligen Gegensatz können wir Entropie erzeugen und zwar durch irreversible Prozesse. Immer wenn Energie dissipiert wird gleichzeitig Entropie erzeugt. Da alle Prozesse die in der Natur von selbst ablaufen, mit Energiedissipation einhergehen, folgt daraus, dass die *Entropie die Richtung angibt*, in der Prozesse ablaufen, wenn wir das System sich selbst überlassen. Deshalb hat Arnold Sommerfeld die Natur mit einer Firma verglichen. Dem ersten Hauptsatz kommt dabei die Bedeutung der Buchhaltungsabteilung zu, während der zweite Hauptsatz den Vorstand bildet.

3.2.2 Entropiezunahme bei Wärmeleitung

Wir nehmen ein *abgeschlossenes System* bestehend aus zwei Behältern mit Volumen V_1 und V_2 . Die Behälter enthalten homogene Stoffe im Gleichgewicht bei Temperaturen $T_2 > T_1$. Wir bringen die Behälter in thermischen Kontakt miteinander. Aufgrund der Wärmeleitung vom heißen zum kalten Behälter gehen die beiden Stoffmengen ohne Änderung ihres Volumens in den Gleichgewichtszustand über. Zur Berechnung der Entropieänderung wird der tatsächliche irreversible Vorgang in dem abgeschlossenen System, bei dem ja weder Wärme noch Arbeit mit der Umgebung ausgetauscht werden, durch einen reversiblen Prozess im geschlossenen System ersetzt. Wir bezeichnen den Wert der Entropie des Gesamtsystems zu Beginn des Wärmeübergangs mit S_A und den Wert am Ende des Prozesses mit S_E . Die Wärme soll von T_2 auf T_1 übergehen. Reversibel ist dies nur möglich, wenn der Behälter mit Temperatur T_2 mit einem Reservoir der Temperatur $T_2 - dT$ (dT infinitesimal, damit der Vorgang als reversibel betrachtet werden kann) und der Behälter mit Temperatur T_1 mit einem Wärmebad der Temperatur $T_1 + dT$ in Kontakt gebracht wird. Dabei soll der heißere Stoff die Wärme δQ_{rev} abgeben und der kältere Stoff die Wärme δQ_{rev} aufnehmen. Dies entspricht einem reversiblen Übergang der Wärme δQ_{rev} vom heißeren zum kälteren Stoff und damit ist also der irreversible Prozess des direkten Wärmeausgleichs durch einen reversiblen Prozess

ersetzt. Die Entropieänderung ist jetzt berechenbar,

$$dS = dS_1 + dS_2 = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T_1} - \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T_2} = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T_1 \cdot T_2} (T_2 - T_1) > 0. \quad (3.30)$$

Enthalten beide Behälter *ideale Gase*, dann können wir $S_E - S_A$ explizit berechnen. Da sich die innere Energie des Gesamtsystems bei der Wärmeleitung nicht ändert, stellt sich die Endtemperatur

$$T_E = \frac{n_1}{n} T_1 + \frac{n_2}{n} T_2, \quad n = n_1 + n_2 \quad (3.31)$$

ein. Wegen (3.13) gilt dann (wenn die idealen Gase gleiche Wärmekapazität haben)

$$S_E - S_A = \int_A^E dS_1 + \int_A^E dS_2 = n_1 C_V \log \frac{T_E}{T_1} + n_2 C_V \log \frac{T_E}{T_2}. \quad (3.32)$$

Der Logarithmus ist eine konkave Funktion, so dass

$$\log(\alpha X + (1 - \alpha)Y) \geq \alpha \log X + (1 - \alpha) \log Y \quad \text{für } X, Y > 0, \quad 0 \leq \alpha \leq 1$$

gilt. Das Gleichheitszeichen gilt nur für $\alpha = 0$ oder für $\alpha = 1$. Damit ergeben sich sofort die Ungleichungen

$$\log \frac{T_E}{T_1} \geq \frac{n_2}{n} \log \frac{T_2}{T_1} \quad \text{und} \quad \log \frac{T_E}{T_2} \geq \frac{n_1}{n} \log \frac{T_1}{T_2}. \quad (3.33)$$

Eingesetzt in (3.32) folgt dann ebenfalls $S_E \geq S_A$. Die beiden Entropien sind nur gleich groß für $T_1 = T_2$.

3.2.3 Mischung von Gasen

Wir kommen nun zur Mischung von Gasen. Gegeben seien n_1 mol eines Gases im Volumen V_1 und n_2 mol eines anderen Gases im Volumen V_2 , beide bei dem Druck p und der Temperatur T . Im Ausgangszustand sollen die Gase durch eine Wand getrennt sein. Dann entfernen wir die Trennwand, so dass jedem der beiden Gase das Volumen $V_1 + V_2$ zur Verfügung steht. Der reversible Ersatzprozess läuft nach PLANCK wie folgt ab:

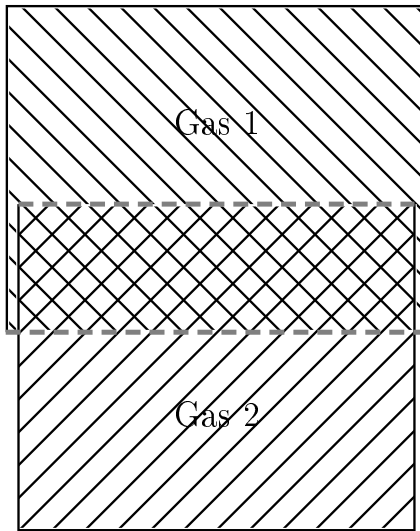


Abbildung 3.4: Mischung von Gasen.

Die beiden Gase sollen jeweils das gleiche Volumen V einnehmen. Die gezeichneten Zylinder lassen sich ineinander verschieben. Die gestrichelt gezeichneten Böden der Zylinder seien jeweils durchlässig für die andere Gasart, so dass Mischung nur im doppelt schraffierten Gebiet eintritt. Durch auseinander ziehen der Zylinder kann wieder vollständige Entmischung erreicht werden, und dies zeigt, dass der Ersatzprozess für die Mischung reversibel ist. Am Ende der Vorgangs nimmt das Stoffgemisch gerade das Volumen V ein, das jedes Gas einzeln zu Beginn ausfüllte. Da bei dem Mischvorgang selbst keine Wärme mit der Umgebung ausgetauscht wird, ist die Entropieänderung dabei Null.

Anders als beim Planckschen Ersatzprozess ändert sich beim tatsächlichen Mischvorgang das Volumen des Gesamtsystems und damit verbunden ist eine Entropieänderung. Für ideale Gase kann man die Entropiezunahme bei Mischung berechnen, indem man diese in zwei Schritten vornimmt. Zuerst wird das Gas 1 vom Volumen V_1 reversibel-isotherm auf das Volumen $V_1 + V_2$ gebracht und analog Gas 2 von V_2 auf $V_1 + V_2$. Die gesamte Entropieänderung ist positiv,

$$S_E - S_A = \Delta S_1 + \Delta S_2 = n_1 R \log \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 R \log \frac{V_1 + V_2}{V_2} > 0. \quad (3.34)$$

Danach nimmt man eine reversible Mischung auf die Plancksche Art vor, wobei das Endvolumen wie im irreversiblen Fall $V_1 + V_2$ ist. Hier tritt keine Entropieänderung auf. Setzt man zusätzlich der Temperatur- noch die Druckgleichheit der beiden Gase rechts und links der Trennwand voraus, so ergibt sich die Vereinfachung

$$S_E - S_A = R \left(n_1 \log \frac{n_1 + n_2}{n_1} + n_2 \log \frac{n_1 + n_2}{n_2} \right). \quad (3.35)$$

Mischt man nun zwei gleiche Gase, dann erhält man das sogenannte *Gibbsche Paradoxon*, benannt nach seinem Entdecker JOSIAH WILLARD GIBBS: Entfernt man die Trennwand zwischen zwei gleichen Gasen, so ist makroskopisch nichts

geschehen, also müsste $\Delta S = 0$ gelten. Jedoch ergibt sich nach (3.34) eine positive Mischentropie. Die Entropiezunahme ist nach der klassischen Vorstellung auch korrekt. Jedes Atom erhielte eine Nummer und man könnte sich vorstellen, Atome mit gerader und ungerader Identifikationsnummer zu mischen. Nach den Gesetzen der Quantenmechanik sind Atome bzw. Moleküle, die aus den gleichen Elementarteilchen bestehen, allerdings ununterscheidbar, da sie quantenmechanisch durch die gleichen Wellenfunktionen beschrieben werden, weshalb auch keine Entropiezunahme bei Mischung gleicher Stoffe beobachtet werden kann. Aus diesem Grund tritt das Paradoxon in der modernen Physik nicht auf. In der Quantenstatistik gibt es zum Beispiel keinen stetigen Übergang zwischen einem Gas mit $n_1 + n_2$ Molen Helium und einem Gas mit n_1 Molen Helium plus n_2 Molen Wasserstoff.

3.2.4 Der Maxwellsche Dämon

Der Maxwellsche Dämon wurde von Maxwell etwa 1871 erdacht, um eine mögliche theoretische Verletzung des zweiten Hauptsatzes aufzuzeigen. Der Dämon ist ein hypothetisches Wesen, das in der Lage ist, die Geschwindigkeit einzelner Moleküle zu erfassen. In seinem Gedankenexperiment geht Maxwell von zwei mit demselben Gas gefüllten Behältern aus, die durch eine reibungsfrei verschließbare Klappe miteinander verbunden sind und die zu Beginn die gleiche Temperatur haben. Durch gezieltes Öffnen und Schließen der Klappe kann nun der Dämon mit Hilfe seiner Fähigkeit die Geschwindigkeit der Moleküle zu erfassen, alle schnellen Moleküle in den einen und alle langsamen Moleküle in den anderen Behälter durchlassen. Mit der Zeit würde sich die mittlere Geschwindigkeit und damit die Temperatur in dem einen Behälter erhöhen und in dem anderen Behälter erniedrigen ohne dass eine Arbeit verrichtet wurde. Dies wäre im Widerspruch zum 2. Hauptsatz der Thermodynamik und man hätte ein Perpetuum Mobile zweiter Art gefunden. Maxwell hatte ein tiefes greifendes Problem der Thermodynamik aufgeworfen, als man bis dahin erkannte. Mit der Dynamik der Moleküle und mit Hilfe der Statistik ließ sich zwar erklären, warum thermodynamische Prozesse spontan in ihrer natürlichen Richtung ablaufen. Warum es aber nicht möglich sein sollte, solch einen Prozess mit geschicktem Einsatz technischer Mittel auch in umgekehrter Richtung zu erzwingen, war damit nicht zu erklären. Der zweite Hauptsatz, der nur ein Erfahrungssatz ist, verlangt aber genau diese Irreversibilität.

Seit Vorstellung des Maxwellschen Dämons gab es viele Lösungsvorschläge um

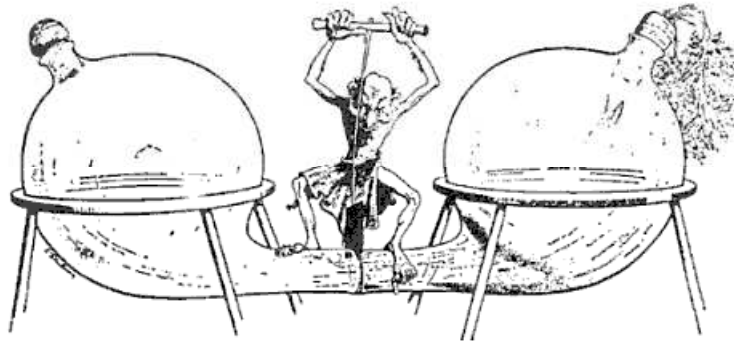


Abbildung 3.5: Der Maxwellsche Dämon bei der Arbeit (nach Darling und Hulburt, 1955)

zu zeigen, dass keine Verletzung des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik vorliegt. William Thomson, auf den die Bezeichnung „Maxwell's demon“ zurückgeht, erkannte, dass die vom Dämon vorgenommene „Sortierung“ problematisch ist. Später beschäftigten sich bekannte Physiker wie Max Planck, Leo Szilard, Charles Bennet, Roger Penrose und Richard Feynman mit dem Dämon. Neuere Erklärungen machen dabei von der informationstheoretischen Bedeutung der Entropie Gebrauch. Die heute anerkannte Austreibung des Dämons geht auf Benett zurück. Er argumentierte, dass selbst bei reversibler Messung der Molekülgeschwindigkeiten (lange war nicht klar, ob dies möglich ist) der Dämon kontinuierlich ein Molekül nach dem anderen misst und deshalb muss er nach jeder Messung das Ergebnis wieder vergessen (löschen), bevor er die nächste Molekülgeschwindigkeit messen kann. Dieser Löschprozess ist nach Benett irreversibel (es geht Information verloren) und produziert mehr Entropie als durch die Molekülselektion an Entropieerniedrigung erreicht werden kann. Für eine Einführung verweise ich auf Charles H. Bennett: *Maxwells Dämon*, Spektrum der Wissenschaft, Januar 1988.

3.3 Experimentelle Bestimmung der Entropie

Laut Definition der Entropie gilt bei der Temperatur T

$$S = \int_0^T \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = S_T - S_0. \quad (3.36)$$

Nun gibt es in der Thermodynamik noch einen dritten Hauptsatz, auch als *Nernst-sches Theorem* bezeichnet, auf den wir später noch zurückkommen werden. Nach diesem Satz verschwindet die Entropie am absoluten Nullpunkt. Daraus folgt

$$S = \int_0^T \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}. \quad (3.37)$$

Findet die Erwärmung bei konstantem Druck statt, dann ist

$$S = n \int_0^T C_p \frac{dT}{T}. \quad (3.38)$$

Auf dem Weg vom absoluten Nullpunkt bis zur Temperatur T geschieht jedoch einiges mit einem Stoff, und dabei ändert sich seine Wärmekapazität. Sehen wir uns dies für Tetrachlorkohlenstoff CCl_4 näher an. Er liegt bei Zimmertemperatur von 298,1 K als Flüssigkeit vor, die gerade zu verdampfen beginnt.

Bei tiefen Temperaturen sind die Wärmekapazitäten reiner kristalliner Stoffe proportional zur dritten Potenz der Temperatur,

$$C_p = bT^3 \quad \text{für} \quad T \lesssim T_0 = 10^\circ\text{K}. \quad (3.39)$$

Die Proportionalitätskonstante hat für CCl_4 den Wert $3,14 \cdot 10^{-3} \text{ J/mol K}^4$. Bei $T_f = 225,4 \text{ K}$ ändert sich der Aufbau des Kristallgitters des bei diesen Temperaturen gefrorenen Stoffes, es erfolgt ein Übergang von einer festen Phase in eine andere feste Phase. Dafür wird eine Wärmemenge von $Q_f = 4524 \text{ J/mol}$ verbraucht. Bei $T_s = 250,2 \text{ K}$ schmilzt der Kristall. Die Schmelzwärme die für die Umwandlung des Kristalls in eine Flüssigkeit benötigt wird, beträgt $Q_s = 2416 \text{ J/mol}$. Für die Verdampfung bei $T_d = 298,1 \text{ K}$ werden $Q_d = 32407 \text{ J/mol}$ aufgebraucht. Daraus ergibt sich für die Entropie (in $\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$)

$$S_{T_d} = b \int_0^{T_0} T^2 dT + \int_{T_0}^{T_f} C_p \frac{dT}{T} + \frac{Q_f}{T_f} + \int_{T_f}^{T_s} C_p \frac{dT}{T} + \frac{Q_s}{T_s} + \int_{T_s}^{T_d} C_p \frac{dT}{T} + \frac{Q_d}{T_d}. \quad (3.40)$$

Bei $T_d = 298,1 \text{ K}$ hat CCl_4 einen Dampfdruck von 14819 Pa. Um den Dampf auf den Normaldruck von 101325 Pa zu bringen, muss man ihn komprimieren. Dabei verringert sich die Entropie um

$$\Delta S = R \log \frac{V_{101325}}{V_{14819}}. \quad (3.41)$$

Die Integranden C_p/T sind entsprechend den experimentellen Werten von C_p Funktionen der Temperatur. Die Integrationen werden numerisch ausgeführt. Die einzelnen Entropieteile pro Mol und ihre Summe sind in folgender Tabelle zusammengestellt. Man beachte, dass die Beträge der latenten Wärmen bei Phasenübergängen wesentlich zur Gesamtbilanz beitragen.

$S_{T_0} = b \int_0^{T_0} T^2 dT$	1,05 J/(mol K)
$S_{T_f} - S_{T_0}$ (numerisch)	151,89 J/(mol K)
ΔS_f (Phasenübergang)	20,05 J/(mol K)
$S_{T_s} - S_{T_f}$ (numerisch)	12,89 J/(mol K)
ΔS_s (Schmelzen)	9,67 J/(mol K)
$S_{T_d} - S_{T_s}$ (numerisch)	22,81 J/(mol K)
ΔS_d (Verdampfung)	108,57 J/(mol K)
ΔS (Kompression)	-15,74 J/(mol K)
Entropie insgesamt	311,22 J/(mol K)

Ähnlich verfährt man mit anderen Stoffen. Die *Entropien* einiger Feststoffe, Flüssigkeiten und Gase bei 298 K sind in der folgenden Tabelle in J/(mol K) angegeben:

Feststoffe	Graphit, C	5,7
	Diamant, C	2,4
	Iod, I ₂	116,1
Flüssigkeiten	Benzol, C ₆ H ₆	173,3
	Wasser, H ₂ O	69,9
	Quecksilber, Hg	76,0
Gase	Methan, CH ₄	186,1
	Kohlendioxid, CO ₂	213,6
	Wasserstoff, H ₂	130,6
	Helium, He	126,0

Wie wir sehen werden, läßt sich die Entropie eines Körpers auch theoretisch berechnen. In der Luft unseres Zimmers, in einem Stück Kreide – in jedem Körper steckt eine bestimmte Entropie.

Abschließend noch einige allgemeinere Bemerkungen. Wir haben gesehen, dass bei irreversiblen Prozessen die Gesamtentropie eines Systems immer zunimmt. Das heißt, es gilt für jeden irreversiblen Prozess

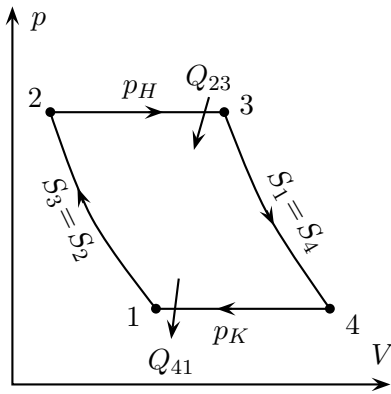
$$S > \int_0^T \frac{\delta Q}{T}. \quad (3.42)$$

Zum Beispiel kann der Temperatúrausgleich zwischen zwei Körpern reversibel (wie im Carnotschen Kreisprozess) oder irreversibel erfolgen. Im letzteren Fall ist der Entropiezuwachs größer. Bis zu welchem Wert kann denn aber nun die Entropie anwachsen, bevor ihre Zunahme zum Stillstand kommt? Die Entropie wächst jeweils bis zu ihrem Maximalwert, der dem Gleichgewichtszustand des Systems entspricht. Früher oder später kommen alle veränderlichen Systeme ins Gleichgewicht – den Zustand maximaler Entropie. Thomson schloss daraus, dass „der Welt der Wärmetod droht“.

3.4 Anhang: Weitere Kreisprozesse

Bei Kreisprozessen kann das Arbeitsmedium entweder in einem geschlossenem System zirkulieren (geschlossener Kreisprozess) oder ein offenes System durchströmen. Bei einem offenen Prozess wird das Arbeitsmedium nach einem oder mehreren Teilprozessen ausgestoßen. Dieses „Ausstoßen“ können wir als Wärmeabgabe an die Umgebung betrachten. Für den kontinuierlichen Betrieb muss im Kreisprozess genauso viel Stoff aufgenommen werden wie abgegeben wurde.

Joule Kreisprozess: Der *Joule-Kreisprozess* oder *Brayton-Kreisprozess* ist ein rechtläufiger Prozess und dient als Vergleichsprozess für die in Gasturbinen und Strahltriebwerken ablaufenden Vorgänge. Er besteht aus zwei Isentropen und zwei isobaren Teilprozessen.



Joule-Prozess:

1 → 2 : isentrope Kompression

$$W_{12} = -nC_V(T_2 - T_1)$$

2 → 3 : isobare Wärmezufuhr

$$Q_{23} = nC_P(T_3 - T_2), \quad W_{23} = nR(T_3 - T_2)$$

3 → 4 : isentrope Expansion

$$W_{34} = -nC_V(T_4 - T_3)$$

4 → 1 : isobare Wärmeabfuhr

$$Q_{41} = nC_P(T_1 - T_4), \quad W_{41} = nR(T_1 - T_4).$$

Die im Kreisprozess gewonnene Volumenarbeit ist

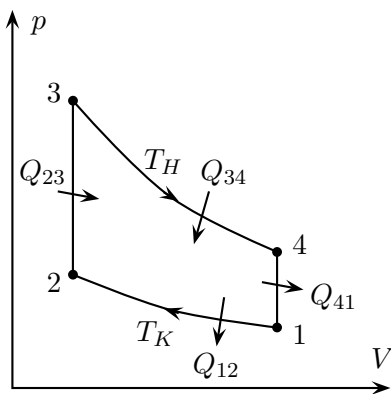
$$W = nC_p(T_1 - T_2 + T_3 - T_4). \quad (3.43)$$

Entsprechend ist der Wirkungsgrad

$$\eta = \frac{W}{Q_{23}} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}. \quad (3.44)$$

Im letzten Schritt machten wir von der Beziehung $T_3/T_2 = T_4/T_1$ Gebrauch. Diese folgt aus der für adiabatische Zustandsänderungen gültigen Beziehung $Tp^{(1-\kappa)/\kappa} = \text{const.}$

Stirling Kreisprozess: Er beschreibt einen Heißgasmotor, bei dem ein Gas innerhalb eines Zylinders einen Kreisprozess durchläuft. R. STIRLING (1790-1878) meldete 1816 ein Patent für einen Heißluftmotor an, lange vor der Erfindung des Otto- oder Diesel-Motors. Der Prozess besteht aus zwei Isothermen und zwei Isochoren.



Stirling Prozess:

1 → 2 : isotherme Kompression

$$W_{12} = Q_{12} = nRT_K \log V_2/V_1$$

2 → 3 : isochore Erwärmung

$$Q_{23} = nC_V(T_H - T_K)$$

3 → 4 : isotherme Expansion

$$W_{34} = Q_{34} = nRT_H \log V_4/V_3$$

4 → 1 : isochore Expansion

$$Q_{41} = nC_V(T_K - T_H).$$

Die im Kreisprozess gewonnene Volumenarbeit ist wegen $V_2 = V_3$ und $V_1 = V_4$

gleich

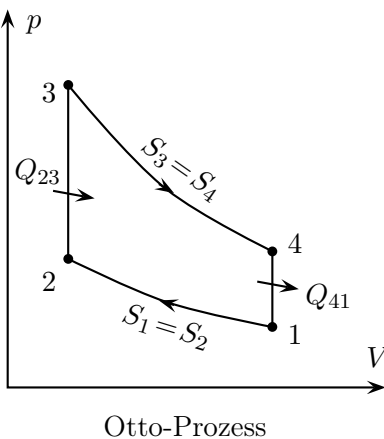
$$W = nR(T_H - T_K) \log \frac{V_1}{V_2}. \quad (3.45)$$

Entsprechend ist der Wirkungsgrad (wenn man Q_{23} nicht mitrechnet) (**Fehler: falsche Definition!**)

$$\eta = \frac{W}{Q_{34}} = 1 - \frac{T_K}{T_H}. \quad (3.46)$$

Durch die isotherme Wärmezufuhr und Wärmeabfuhr ist der thermische Wirkungsgrad des Stirling-Prozesses theoretisch gleich groß wie beim Carnot Prozess. Der Stirling Prozess kann auch linksläufig betrieben werden. Die Leistungszahl der entsprechenden Kältemaschine ist $\varepsilon_K = T_K/(T_H - T_K)$.

Otto Kreisprozess (Gleichraumverbrennung): Beim Otto-Prozess läuft der Verbrennungsvorgang so schnell ab, dass die gesamte Wärmezufuhr als isochor beschrieben wird. Er ist daher der Vergleichsprozess für Verbrennungsmotoren. Das Ausstoßen der Abgase wird als isochore Wärmeabgabe idealisiert. Der Prozess besteht aus zwei Isentropen und zwei Isochoren:



Otto-Prozess:

1 → 2 : isentrope Kompression

$$W_{12} = -nC_V(T_2 - T_1)$$

2 → 3 : isochore Druckerhöhung

$$Q_{23} = nC_V(T_3 - T_2)$$

3 → 4 isentrope Expansion

$$W_{34} = -nC_V(T_4 - T_3)$$

4 → 1 : isochore Druckminderung:

$$Q_{41} = nC_V(T_1 - T_4).$$

Die im Kreisprozess gewonnene Volumenarbeit ist

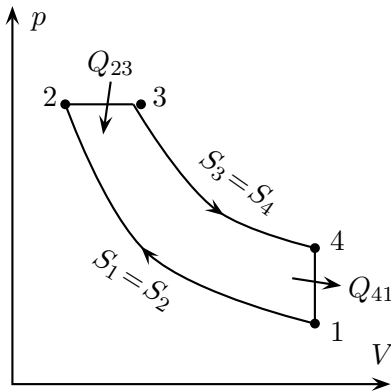
$$W = nC_V(T_1 - T_2 + T_3 - T_4). \quad (3.47)$$

Entsprechend ist der Wirkungsgrad

$$\eta = \frac{W}{Q_{23}} = 1 - \frac{T_1 - T_4}{T_2 - T_3} = 1 - \frac{T_1}{T_2}. \quad (3.48)$$

wobei wir im letzten Schritt $T_2/T_3 = (T_1/T_4)^\kappa$ mit $Tp^{(1-\kappa)/\kappa} = c$ benutzen.

Diesel Kreisprozess (Gleichdruckverbrennung): Beim Diesel-Prozess wird der Brennstoff nach der reversibel adiabatischen Verdichtung eingespritzt und dabei eine Gleichdruckverbrennung erreicht. Die Wärmezufuhr erfolgt also isobar. Nach der reversibel und adiabatischen Entspannung wird das Ausstoßen der Gase als isochore Wärmeabgabe behandelt.



Diesel-Prozess:

1 → 2 : isentrope Kompression

$$W_{12} = -nC_V(T_2 - T_1)$$

2 → 3 : isobare Expansion

$$Q_{23} = nC_P(T_3 - T_2), \quad W_{23} = nR(T_3 - T_2)$$

3 → 4 isentrope Expansion

$$W_{34} = -nC_V(T_4 - T_3)$$

4 → 1 : isochore Druckminderung

$$Q_{41} = nC_V(T_1 - T_4).$$

Die im Kreisprozess gewonnene Volumenarbeit ist

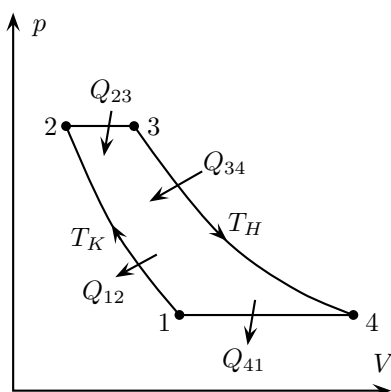
$$W = nC_p(T_3 - T_2) + nC_V(T_1 - T_4). \quad (3.49)$$

Entsprechend ist der Wirkungsgrad

$$\eta = \frac{W}{Q_{23}} = 1 - \frac{1}{\kappa} \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}. \quad (3.50)$$

wobei wir im letzten Schritt $T_3/T_2 = T_4/T_1$ benutzten.

Ericson Kreisprozess: Dieser Prozess wurde ursprünglich für Heißluftmotoren vorgeschlagen und dient auch als Vergleichsprozess für Gasturbinenanlagen mit regenerativen Wärmeaustausch. Eine isobare Wärmeabgabe wird genutzt, um dem verdichteten Arbeitsstoff über einen Wärmeüberträger isobar Wärme zuzuführen.



Ericson-Prozess:

1 → 2 : isotherme Kompression

$$W_{12} = Q_{12} = nRT_K \log V_2/V_1$$

2 → 3 : isobare Wärmezufuhr

$$Q_{23} = nC_P(T_H - T_K), \quad W_{23} = nR(T_H - T_K)$$

3 → 4 isotherme Expansion

$$W_{34} = Q_{34} = nRT_H \log V_4/V_3$$

4 → 1 : isobare Wärmeabgabe

$$Q_{41} = nC_P(T_K - T_H), \quad W_{41} = nR(T_K - T_H).$$

Die gewonnene Volumenarbeit ist wegen $V_4/V_3 = V_1/V_2 = p_2/p_1$ gleich

$$W = nR(T_H - T_K) \log \frac{p_2}{p_1} \quad (3.51)$$

und führt auf den Wirkungsgrad

$$\eta = \frac{W}{Q_{34}} = 1 - \frac{T_K}{T_H}. \quad (3.52)$$

Dies ist gleich dem Wirkungsgrad η_c des Carnot Prozesses.

Weitere Kreisprozesse: Neben den soeben vorgestellten Prozessen gibt es in Anwendungen weitere Kreisprozesse, zum Beispiel den *Seilinger-Kreisprozess*. Er ist der Vergleichsprozess für Verbrennungsmotoren, da er die realen Vorgänge sehr gut annähert. Er beschreibt dabei den Otto- und Diesel-Prozess als Grenzfälle. Des weiteren ist es unter Umständen angebracht (zum Beispiel wenn das Arbeitsmedium die Phasen wechselt), das Arbeitsmedium als realen Stoff, also mit einer nicht-idealen Zustandsgleichung, zu beschreiben. Näheres dazu findet man in einschlägigen Werken über Technische Thermodynamik.

4 Thermodynamische Potentiale

Wir haben zwei thermodynamische Potentiale, nämlich die innere Energie U und die Enthalpie H bereits kennen gelernt. Für reversible Zustandsänderungen ein-komponentiger homogener Stoffe ist die infinitesimale Änderung der inneren Energie durch die Beziehung

$$dU = \delta Q_{\text{rev}} - \delta W = T dS - p dV \quad (4.1)$$

mit den infinitesimalen Änderungen von Entropie und Volumen verbunden. Hier treten natürlicherweise die extensiven Zustandsgrößen S und V als unabhängige Variablen der inneren Energie auf,

$$U = U(S, V). \quad (4.2)$$

Die intensiven Variablen Temperatur und Druck sind nach (4.1) gegeben durch

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \quad \text{und} \quad p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S. \quad (4.3)$$

In der Literatur werden die unabhängigen Größen S, V *Quantitätsgrößen* und die abhängigen Größen T, p *Intensitätsgrößen* genannt.

Die innere Energie hängt von den unabhängigen Variablen S und V ab. Die Wahl der unabhängigen Variablen steht uns aber weitgehend frei. Es gibt vier Möglichkeiten dieser Wahl zwischen einer thermischen und einer mechanischen Variablen:

$$(S, V) \quad (S, p) \quad (T, V) \quad (T, p). \quad (4.4)$$

Wir werden neben der inneren Energie $U(S, V)$ und der Enthalpie $H(S, p)$ noch zwei weitere thermodynamische Potentiale einführen, die von den unabhängigen Variablen (T, V) bzw. (T, p) abhängen. Zur Einführung weiterer Potentiale gibt es auch praktische Gründe. Die unabhängigen Argumente von U sind extensive Größen, die sich entweder nicht direkt messen oder praktisch nicht konstant halten lassen (zum Beispiel V bei kondensierten Phasen). Man führt nun mit Hilfe

von *Legendre Transformationen* statt der extensiven Größen intensive Zustandsgrößen als unabhängige Parameter ein, die auf Grund eines Kontaktgleichgewichts definiert sind und demzufolge der Messung leichter zugänglich sind oder konstant gehalten werden können.

4.1 Die Legendre-Transformation

Die *Legendre Transformation* ist uns schon in der klassischen Mechanik begegnet, beim Übergang von den Geschwindigkeitsvariablen im Lagrangeschen Formalismus zu den Impulsvariablen im Hamiltonschen Formalismus. Die Legendre-Transformierte $f = \mathcal{L}(g)$ einer Funktion $g(y)$ ist definiert durch

$$f(x) = (\mathcal{L}g)(x) = \sup_y (yx - g(y)). \quad (4.5)$$

Die maximierende Variable y heißt zu x *konjugierte Variable*. Ist g eine differenzierbare Funktion, dann erfüllt das maximierende y die Gleichung $x = g'(y)$, so dass

$$f(x) = yx - g(y), \quad y(x) \quad \text{aus} \quad x = \frac{dg(y)}{dy}. \quad (4.6)$$

Die letzte Gleichung ist nach $y = y(x)$ aufzulösen und das Ergebnis wird danach in die erste Gleichung eingesetzt. Dies ist die aus der Mechanik bekannte Transformation. Die thermodynamischen Potentiale für Systeme mit Phasenübergängen sind oft nicht differenzierbar. Dann müssen wir auf die allgemeinere Definition (4.5) der Legendre Transformation zurückgreifen.

Diese Transformation spielt auch in anderen Teilgebieten der Physik, und nicht nur in der Klassischen Mechanik und Thermodynamik, eine wichtige Rolle und es lohnt sich, ihre wichtigsten Eigenschaften zu kennen. Im Folgenden seien x und y reelle Variable. In der Thermodynamik stehen sie für Volumen, Druck, Entropie oder Temperatur.

Lemma 1 *Die Legendre-Transformierte einer für genügend große Argumente konvexen Funktion ist immer konvex.*

Zum Beweis betrachten wir die zwischen x_1 und x_2 interpolierende Variable

$$x_\alpha = (1 - \alpha)x_1 + \alpha x_2, \quad 0 \leq \alpha \leq 1. \quad (4.7)$$

Es gilt die Abschätzung

$$\begin{aligned} f(x_\alpha) &= \sup_y \left\{ (1-\alpha)(y, x_1) + \alpha(y, x_2) - ((1-\alpha) + \alpha)g(y) \right\} \\ &\leq (1-\alpha) \sup_y \{ (y, x_1) - g(y) \} + \alpha \sup_y \{ (y, x_2) - g(y) \} \end{aligned} \quad (4.8)$$

$$= (1-\alpha)f(x_1) + \alpha f(x_2). \quad (4.9)$$

wobei wir benutzten, dass das Supremum einer Summe kleiner oder gleich der Summe der Suprema der Summanden ist. Damit liegt der Graph von f unterhalb der die Punkte $(x_i, f(x_i))$ verbindenden Strecke. Dies beweist die Konvexität von f .

Lemma 2 *Die Legendre-Transformation ist involutiv für konvexe Funktionen.*

Für ein konvexes g gibt es für jeden Punkt $(y_0, g(y_0))$ eine Hyper-Ebene unterhalb des Graphen von g . In anderen Worten, es gibt ein von y_0 abhängiges x_0 , so dass

$$g(y_0) + (x_0, y - y_0) \leq g(y) \quad \text{für alle } y,$$

oder auch

$$(x_0, y) - g(y) \leq (x_0, y_0) - g(y_0) \quad \text{für alle } y.$$

Das Supremum der linken Seite bezüglich y ist $\mathcal{L}g$ an der Stelle x_0 , so dass gilt

$$(\mathcal{L}g)(x_0) \leq (x_0, y_0) - g(y_0). \quad (4.10)$$

Schreiben wir dies in der Form

$$g(y_0) \leq (x_0, y_0) - (\mathcal{L}g)(x_0) \quad (4.11)$$

und bemerken, dass die rechte Seite kleiner gleich der Legendre-Transformierten von $\mathcal{L}g$ an der Stelle y_0 ist, dann folgt sofort $g(y_0) \leq (\mathcal{L}^2g)(y_0)$. Deshalb ist die zweifache Legendre-Transformierte immer größer oder gleich der ursprünglichen Funktion.

Es gilt auch

$$(\mathcal{L}g)(x) = \sup_x \{ (x, y) - g(y) \} \geq (x, y) - g(y) \quad \text{für alle } x \quad (4.12)$$

woraus sofort

$$g(y) \geq (x, y) - (\mathcal{L}g)(x) \quad (4.13)$$

folgt. Nehmen wir das Supremum über alle x in der letzten Ungleichung, dann folgt $g(y) \geq (\mathcal{L}^2 g)(y)$, oder dass die zweifache Legendre-Transformierte immer kleiner oder gleich der ursprünglichen Funktion ist. Zusammen mit der obigen Ungleichung folgern wir, dass für jede konvexe Funktion gilt

$$(\mathcal{L}^2 g)(y) = g(y). \quad (4.14)$$

Aus (4.12) folgt unmittelbar die dritte Eigenschaft

Lemma 3 Für beliebige x und y gilt die Ungleichung von FENCHEL und YOUNG

$$g(y) + f(x) \geq (y, x), \quad f = \mathcal{L}g. \quad (4.15)$$

Sie wird zu einer Gleichung für konjugierte Variablen x und y . Diese Ungleichung hat interessante Anwendungen in der Mathematik. Als weitere Eigenschaft notieren wir

Lemma 4 Ist die stetige Funktion g nicht differenzierbar und hat einen Knick, dann hat $f = \mathcal{L}g$ ein Plateau. Dessen Breite ist gleich dem Sprung von g' . Umgekehrt wird ein Plateau in einen Knick abgebildet.

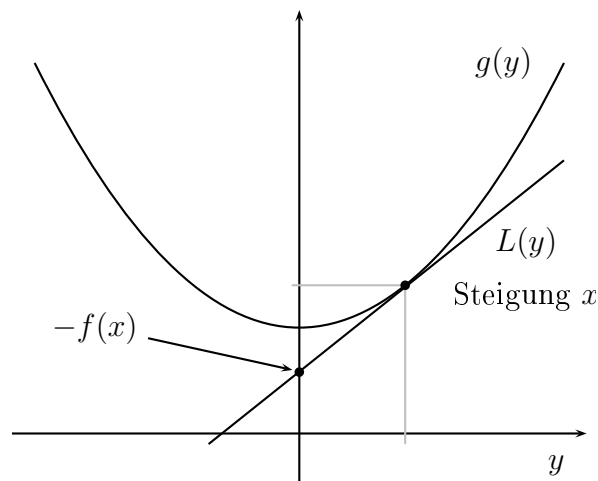


Abbildung 4.1: Zur graphischen Konstruktion der Legendre-Transformation

Diese Eigenschaft folgt aus der graphischen Konstruktion der Transformation: $f(x)$ ist $-L(0)$, wobei der Graph der linearen Funktion $L(y)$ mit Steigung x denjenigen

von $g(y)$ berührt. Für gegebenes x und eine konvexe und *differenzierbares* g ist die konjugierte Variable durch die Forderung definiert, dass $L(y)$ bei der konjugierten Variablen tangential an $g(y)$ ist.

In der Abbildung 4.2 ist eine typische Situation für ein System mit Phasenübergang. Das Potential g hat einen Knick bei $y = 0$ und entsprechend hat die Legendre Transformierte f ein Plateau.

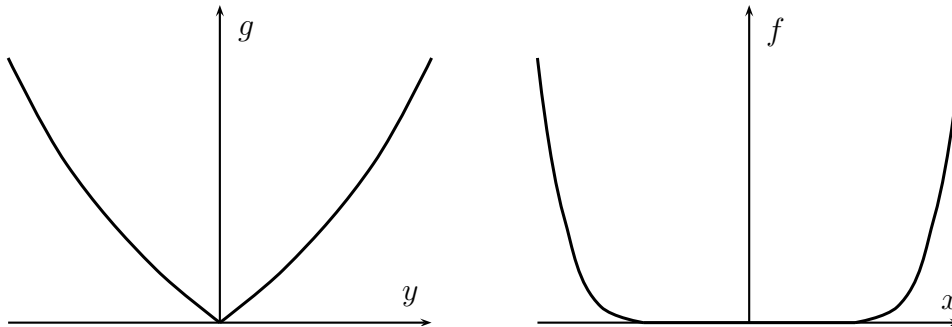


Abbildung 4.2: Ein Knick geht in ein Plateau über und umgekehrt.

Lemma 5 *Die zweifache Legendre-Transformierte einer für große Argumente konvexen Funktion ist deren konvexe Hülle.*

Dies folgt sofort aus dem bisher gezeigten Eigenschaften.

Lemma 6 *Für differenzierbare und konvexe g und f sind die konjugierten Variablen x und y wie folgt verbunden,*

$$x = g'(y) \quad \text{und} \quad y = f'(x). \quad (4.16)$$

Ersetzen wir (y, x) durch (p, \dot{x}) und (g, f) durch (H, L) , dann ist dies die bekannte Legendre-Transformation der klassischen Mechanik von der Hamiltonschen zur Lagrangeschen Formulierung.

Lemma 7 *Sind $g''(y)$ und $f''(x)$ die zweiten Ableitungen von g und f , dann gilt*

$$g''(y) f''(x) = 1, \quad (y, x) \text{ dual.} \quad (4.17)$$

Diese Eigenschaft folgt unmittelbar aus den Relationen

$$\frac{d^2g}{dy^2} = \frac{dx}{dy} \quad \text{und} \quad \frac{d^2f}{dx^2} = \frac{dy}{dx}.$$

In der Thermodynamik definiert man die Legendre-Transformierte einer konvexen Funktion g als

$$\tilde{f}(x) = \inf_y (g(y) - xy) = - \sup_y (xy - g(y)) = -(\mathcal{L}g)(x) \quad (4.18)$$

Dann ist \tilde{f} offensichtlich eine konkave Funktion. Ist $g(y)$ eine konkave Funktion, dann ist $\tilde{f}(x) = \sup_y (g(y) - xy)$. Nachdem wir die wesentlichen Eigenschaften der Legendre-Transformation besprochen haben, kehren wir nun zu den Potentialen der Thermodynamik zurück.

4.2 Enthalpie

Wir haben bereits früher die Enthalpie $H = U + pV$ betrachtet, siehe Abschnitt 2.3. Ihre infinitesimale Änderung ist wegen (4.1) gleich

$$dH = T dS + V dp \quad (4.19)$$

und damit hängt die Enthalpie in natürlicher Weise von den unabhängigen Größen S und p ab,

$$H = H(S, p). \quad (4.20)$$

Die abhängigen Größen T und V ergeben sich aus

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p \quad \text{und} \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S. \quad (4.21)$$

Ist die innere Energie $U(S, V)$ eines thermodynamischen Systems bekannt, dann berechnet man die Enthalpie gemäß

$$H(S, p) = U(S, V) + pV \quad \text{mit} \quad p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S. \quad (4.22)$$

Dabei ist die zweite Gleichung für $p(S, V)$ nach dem Volumen aufzulösen, $V = V(S, p)$, und das Resultat auf der rechten Seite der ersten Gleichung einzusetzen. Offensichtlich ist die Enthalpie die Legendre Transformierte der inneren Energie mit Volumen und Druck als konjugierten Variablen. Die Entropie wird dabei nicht berührt, ähnlich wie die Ortskoordinaten beim Übergang von der Lagrange'schen zur Hamilton'schen Formulierung der analytischen Mechanik.

4.3 Freie Energie (Helmholtz-Potential)

Sie steht für die Nutzarbeitsfähigkeit eines thermodynamischen Systems, d.h. für den Teil der Energie, die laut dem Zweiten Hauptsatz der Thermodynamik in Arbeit umsetzbar ist. Zur Erläuterung der *freien Energie*

$$F(T, V) = U(S, V) - T S, \quad \text{mit} \quad T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad (4.23)$$

betrachten wir einen isothermen Vorgang. Es gilt dann

$$\delta W = \delta Q - dU \leq T dS - dU \stackrel{T=\text{const}}{=} d(TS - U) = -dF. \quad (4.24)$$

Die bei einem isothermen Prozess maximal gewinnbare Arbeit ist gleich der Abnahme der freien Energie,

$$W \leq -\Delta F \quad (T = \text{konst}). \quad (4.25)$$

Das Gleichheitszeichen gilt für reversible Prozesse. Die freie Energie spielt bei allen isothermen Zustandsänderungen, die unter Aufnahme bzw. Abgabe von Wärme ablaufen, eine wichtige Rolle, z.B. bei Schmelz- und Erstarrungsvorgängen, bei Verdampfungs- und Kondensationsprozessen, bei Dichteänderungen von Gasen, bei chemischen Umsätzen oder elastischer Beanspruchung von Makromolekülen. Im Gegensatz zur freien Energie $F(T, V)$ bezeichnet man den Anteil $U - F$ als *gebundene Energie*, die in Wärme umgewandelt wird, also nicht als nutzbare Arbeit zur Verfügung steht.

Die freie Energie ist die Legendre Transformierte der inneren Energie, wobei die Variable S durch ihre konjugierte Variable T ersetzt wird. Aus der Form (4.24) für dF folgt nun

$$dF = dU - d(TS) = -S dT - p dV, \quad (4.26)$$

und es ergeben sich für Entropie und Druck die Formeln,

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad \text{und} \quad p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T. \quad (4.27)$$

4.4 Freie Enthalpie (Gibbs-Energie)

Die freie Enthalpie $G(T, p)$ hängt von den intensiven Zustandsgrößen T, p ab und ist die praktischste Funktion der gesamten Thermodynamik. Sie tritt bei Experi-

menten in Physik, Chemie und Biologie häufig auf. Es ist die Legendre Transformierte der Enthalpie, wobei die extensive Entropie durch die zu ihr konjugierte intensive Temperatur ersetzt wird,

$$G(T, p) = H(S, p) - TS, \quad \text{mit} \quad T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p. \quad (4.28)$$

Sie ist aber gleichzeitig die Legendre-Transformierte der freien Energie, wobei das extensive Volumen durch den konjugierten Druck ersetzt wird,

$$G(T, p) = F(T, V) + pV, \quad \text{mit} \quad p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T. \quad (4.29)$$

Sie ist auch die doppelt Legendre Transformierte der inneren Energie, wobei (S, V) durch ihre konjugierten Variablen (T, p) ersetzt werden,

$$G(T, p) = U(S, V) - TS + pV, \quad \text{mit} \quad T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S. \quad (4.30)$$

Für die betrachteten homogenen Systeme ist also

$$dG = dH - d(TS) = -S dT + V dp, \quad (4.31)$$

woraus wir die partiellen Ableitungen des Gibbschen Potentials ablesen,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V. \quad (4.32)$$

Die Gibbsche Enthalpie ist die bei konstantem Druck und Temperatur maximal extrahierbare Arbeit, die nicht Ausdehnungsarbeit ist. Dies folgt aus

$$\delta W = \delta Q - dU \leq T dS - dU = T dS - d(G + TS - pV) = -dG - S dT + d(pV)$$

und der Annahme, dass T und p konstant sind,

$$W - \int p dV \leq -\Delta G. \quad (4.33)$$

Für reversible Prozesse wird die freie Enthalpie vollständig in Arbeit verwandelt, die nicht Expansionsarbeit ist. Bei konstantem Druck ist $dG = -S dT = T dS - d(TS)$, und wegen $T dS \geq \delta Q$ folgt dann $\Delta G \geq Q - \Delta(TS)$. Insbesondere gilt für isobare und adiabatische Prozesse $\Delta G = -\Delta(TS)$.

4.5 Die Potentiale des idealen Gases

Innere Energie: Im Folgenden betrachten wir ein Mol eines idealen Gases, $n = 1$, und nehmen an, dass die Wärmekapazität C_V im betrachteten Temperaturintervall zwischen T_0 und T konstant sei. In (3.13) bestimmten wir die Entropiedifferenz, die wir mit Hilfe des Gesetzes von Gay-Lussac und unter Berücksichtigung von $C_p = C_V + R$ auf drei Arten schreiben können,

$$e^{(S-S_0)/C_V} = \left(\frac{V}{V_0}\right)^{\kappa-1} \frac{T}{T_0} = \left(\frac{V}{V_0}\right)^{\kappa} \frac{p}{p_0} = \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\kappa} \left(\frac{p_0}{p}\right)^{\kappa-1}. \quad (4.34)$$

Hier ist $\kappa = C_p/C_V$ der Adiabatenindex. Diese Beziehung bestimmt die Entropiedifferenz $S - S_0$ als Funktion der unabhängigen Zustandsvariablen (T, V) beziehungsweise (V, p) oder (T, p) . Lösen wir die Gleichung $S = S(T, V)$ nach T auf und setzen das Resultat in

$$U - U_0 = C_V(T - T_0) \quad (4.35)$$

ein, so erhalten wir für die innere Energie als Funktion ihrer natürlichen Variablen

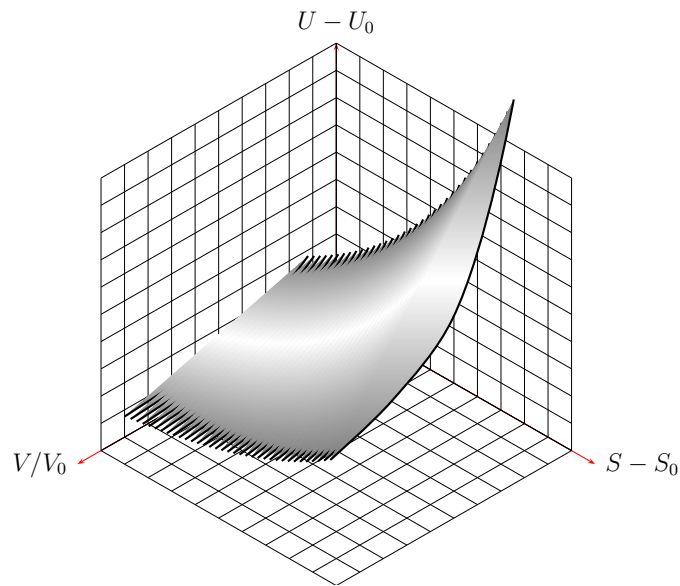
$$U(S, V) = U_0 + C_V T_0 \left[\left(\frac{V}{V_0}\right)^{-R/C_V} e^{(S-S_0)/C_V} - 1 \right]. \quad (4.36)$$

Offensichtlich ist für den Referenzzustand (S_0, V_0) die innere Energie gleich U_0 . In Figur 4.3 ist die innere Energie (4.36) für Helium in angepassten Einheiten geplottet. Man sieht bereits, dass für ideale Gase U eine konvexe Funktion von V und S ist, und später werden wir sehen, dass dies für alle Stoffe der Fall ist.

Enthalpie: Zur Berechnung der Enthalpie $H = U + pV$ für ein *ideales Gas* als Funktion der natürlichen Variablen S, p ersetzen wir mit Hilfe der Beziehungen (4.34) die Temperatur in der inneren Energie (4.35) durch $T(S, p)$ und das Volumen in pV durch $V(S, p)$. Dies führt auf die Enthalpie

$$H(S, p) = H_0 + C_p T_0 \left[\left(\frac{p}{p_0}\right)^{1-1/\kappa} e^{(S-S_0)/C_p} - 1 \right], \quad (4.37)$$

wobei H_0 die Enthalpie des Referenzzustandes ist. Abbildung 4.4 zeigt die Enthalpie für den Wert $\kappa = 1.630$ des Edelgases Helium.

Abbildung 4.3: Innere Energie $U(S, V)$ für ideales Gas

Freie Energie: Für die freie Energie $F = U - TS$ des idealen Gases ergibt sich mit Hilfe von (4.34) und (4.36) der einfache Ausdruck

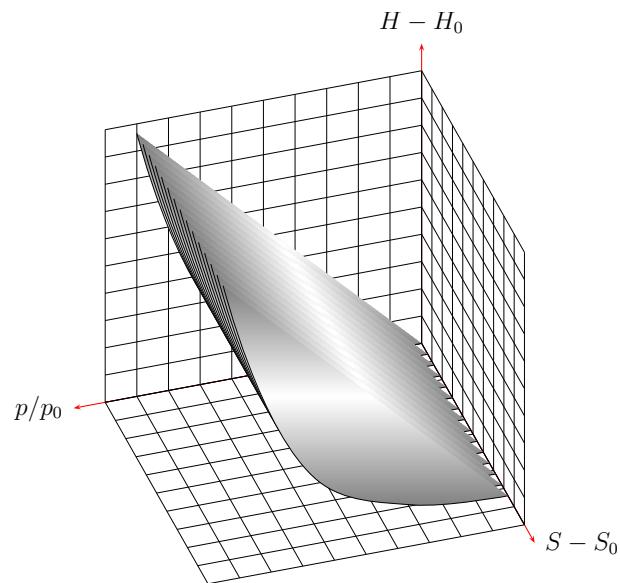
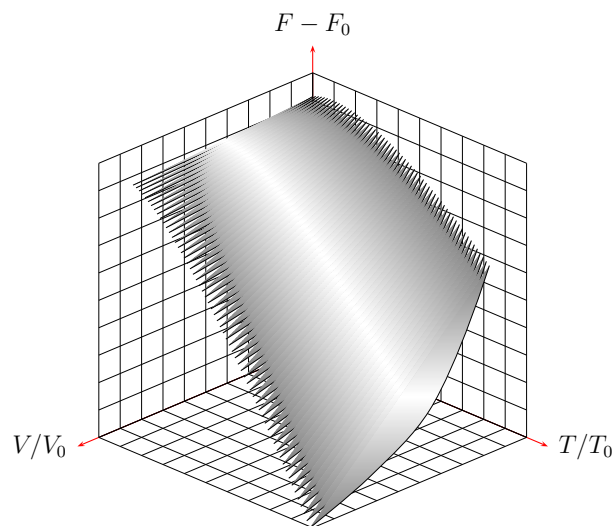
$$F(T, V) - F_0 = T_0 \left\{ (C_V - S_0) \left(\frac{T}{T_0} - 1 \right) - \frac{T}{T_0} C_V \log \frac{T}{T_0} \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\kappa-1} \right\}, \quad (4.38)$$

mit der freien Energie $F_0 = U_0 - T_0 S_0$ des Referenzzustands. Abbildung 4.5 zeigt die freie Energie für Helium, wobei wir den Term linear in T in (4.38) nicht berücksichtigten.

Gibbs Potential Für ein ideales Gas hat die Gibbs-Energie pro mol folgende funktionale Abhängigkeit von den intensiven Variablen T und p :

$$G(T, p) - G_0 = T_0 \left\{ (C_p - S_0) \left(\frac{T}{T_0} - 1 \right) - \frac{T}{T_0} C_p \log \frac{T}{T_0} \left(\frac{p}{p_0} \right)^{-1/\kappa} \right\} \quad (4.39)$$

Der Ausdruck kann nicht für alle Temperaturen gültig sein, da G am Nullpunkt der Temperatur singular wird.

Abbildung 4.4: Enthalpie $H(S, p)$ des idealen GasesAbbildung 4.5: Freie Energie $F(T, V)$ des idealen Gases

4.6 Die Potentiale im Überblick

Die bisher eingeführten thermodynamischen Potentiale und ihre Beziehung zueinander sind in Tabelle 4.1 zusammengestellt. Eine Möglichkeit sich die Potentiale

Name	Definition	Variation
innere Energie	$U(S, V)$	$dU = T dS - p dV$
Enthalpie	$H(S, p) = U + pV$	$dH = T dS + V dp$
freie Energie	$F(T, V) = U - TS$	$dF = -p dV - S dT$
freie Enthalpie	$G(T, p) = U - TS + pV$	$dG = -S dT + V dp$

Tabelle 4.1: Die vier Potentiale mit ihren natürlichen Argumenten

mit ihren natürlichen Variablen zu merken, ist das *Guggenheim-Quadrat* der Thermodynamik. Dabei befinden sich angrenzend an jedem Potential seine natürlichen Variablen. Die Anordnung der Potentiale und natürlichen Variablen merkt man sich mit dem Spruch „**SUV**_(Suff) **H**ilft **F**ysikern **p**ei **G**uten **T**aten“. Man findet den Ausdruck für die infinitesimale Änderung eines Potentials aus der Mitte einer der vier Seiten des Schemas wie folgt: man multipliziert die Differentiale der natürlichen Variablen in den zwei benachbarten Feldern mit den Zustandsgrößen der jeweils gegenüberliegenden Ecken und addiert oder subtrahiert die entstehenden Ausdrücke. Zum Beispiel entnimmt man U aus der

S	U	V
$-H$		F
p	G	T

oberen Seite, woraus das totale Differential dU der linken Seite der Gleichung folgt. Schräg gegenüber liegt dann beispielsweise T und von diesem wiederum diagonal gegenüber S , was zum Ausdruck $T dS$ führt. Analog erhält man den Summanden $-p dV$ mit der Besonderheit, dass wenn der erste Faktor des Summanden auf der linken Seite des Quadrats liegt, ein Minus vorgestellt wird (angedeutet durch das „-“ vor dem H). Es ergibt sich damit $dU = T dS - p dV$.

4.6.1 Maxwell-Beziehungen

Für Zustandsgrößen kommt es nicht auf die Reihenfolge der partiellen Ableitungen an. Aus obiger Tabelle lesen wir ab, dass Temperatur und Druck eines thermody-

namischen System gleich den partiellen Ableitungen der inneren Energie sind,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p \quad (4.40)$$

sind. Deshalb gilt zum Beispiel

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = \frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V. \quad (4.41)$$

Wird dies systematisch auf die Ableitungen der thermodynamischen Potentiale angewandt, so ergeben sich die *Maxwellschen Beziehungen*

Potential	Ableitungen	Maxwell-Relationen
innere Energie	$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \quad p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$
Enthalpie	$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S$	$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$
freie Energie	$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$	$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$
freie Enthalpie	$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$	$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

Sie sind eine direkte Folge der Tatsache, dass die Größen T, S, p und V nicht unabhängig sind, sondern durch den 1. Hauptsatz der Thermodynamik verknüpft sind. Die Maxwellschen Beziehungen erlauben es, Änderungen von thermischen Zustandsgrößen als Änderungen von mechanischen Zustandsgrößen auszudrücken. Setzen wir zum Beispiel in der dritten Maxwellrelation $T dS = \delta Q_{\text{rev}}$, so lautet sie

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T} \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{dV} \Big|_T. \quad (4.43)$$

Links steht bis auf einen Faktor p der Spannungskoeffizient und rechts die isotherme Ausdehnungswärme, d.h. jene Wärmemenge die zur Aufrechterhaltung der Temperatur bei Ausdehnung zugeführt werden muss.

Schlussendlich leiten wir eine allgemeingültige Formel für die Differenz der Molwärmern C_p und C_V ab. Ist die innere Energie U als Funktion von Temperatur und Volumen gegeben, dann gilt

$$\delta Q = dU + p dV = \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right\} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT. \quad (4.44)$$

Der Koeffizient von dT ist gleich der Wärmekapazität nC_V und deshalb gilt

$$nC_p - nC_V = \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right\} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (4.45)$$

Um den Ausdruck zwischen den geschweiften Klammern zu vereinfachen, notieren wir den ersten Hauptsatz für eine kleine Volumenänderung,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p \stackrel{(4.43)}{\implies} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \quad (4.46)$$

Benutzen wir dieses Resultat in (4.45), dann ergibt sich die gesuchte Formel,

$$nC_p - nC_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (4.47)$$

Die beiden letzten Faktoren sind proportional zu dem Spannungskoeffizienten β und Ausdehnungskoeffizienten α . Die Gleichung lässt sich deshalb auch wie folgt schreiben

$$nC_p - nC_v = \alpha\beta(pVT). \quad (4.48)$$

Die rechte Seite kann mit Hilfe der thermischen Zustandsgleichung als Funktion von T und V geschrieben werden. Für das ideale Gas ist $\alpha = \beta = 1/T$, und wir finden das wohl-bekannte Ergebnis $C_p - C_v = R$.

4.7 Veränderliche Teilchenzahl

Bisher untersuchten wir thermodynamische Systeme, in denen die Zufuhr von mechanischer Energie immer über einen externen Parameter, das Volumen des Systems oder alternativ dazu dessen Druck, beschrieben wurde. Nun wollen wir Systeme betrachten, die außerdem mit der Umwelt auch materielle Teilchen austauschen können. Neben das Volumen tritt also die Teilchenzahl N als extensive Variable und entsprechend hängt die Energie des Systems $U = U(S, V, N)$ nun neben Entropie und Volumen auch von der Teilchenzahl ab. Die infinitesimale Änderung von U ist dann die Summe

$$dU = \delta Q_{\text{rev}} - \delta W = T dS - p dV + \mu dN. \quad (4.49)$$

Für den Parameter Teilchenzahl N wurde als generalisierte Kraft die Größe μ , das *chemische Potential* eingeführt, definiert als

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V}. \quad (4.50)$$

Für mehrkomponentige heterogene Systeme in äußeren elektrischen und magnetischen Feldern enthält der Arbeitsanteil δW weitere Terme,

$$dU = \delta Q - \sum X_i dx_i, \quad \text{wobei} \quad X_i = - \left(\frac{\partial U}{\partial x_i} \right)_{T, x_j (j \neq i)} \quad (4.51)$$

als *verallgemeinerte Kräfte* bezeichnet werden. In diesem Sinne sind Druck und $-\mu$ verallgemeinerte Kräfte, die einer Volumenverkleinerung oder Teilchenzunahme entgegenwirken. Das chemische Potential gibt also die Änderung der Energie des Systems an, wenn wir dieses thermisch isolieren (S konstant), sein Volumen konstant halten und seine Teilchenzahl N um eine Einheit ändern. Wenn man andererseits die Energie und das Volumen konstant hält, $dU = dV = 0$, so ergibt sich aus (4.49)

$$T dS = -\mu dN \Rightarrow \mu = -T \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U, V}. \quad (4.52)$$

Natürlich kann man auch bei variabler Teilchenzahl die verschiedenen Thermodynamischen Potentiale U, F, H und G einführen. Zur Vollständigkeit seien noch einmal die entsprechenden Differentialformen und die sich daraus ergebenden Variablen, von denen die Potentiale abhängen, angegeben:

$$\begin{aligned} dU &= T dS - p dV + \mu dN \iff U(S, V, N) \\ dH &= T dS + V dp + \mu dN \iff H(S, p, N) = U + pV \\ dF &= -S dT - p dV + \mu dN \iff F(T, V, N) = U - TS \\ dG &= -S dT + V dp + \mu dN \iff G(T, p, N) = U - TS + pV. \end{aligned} \quad (4.53)$$

Man kann nun auch noch die Teilchenzahl über eine Legendre-Transformation durch das konjugierte chemische Potential ersetzen. Wir führen dazu als Beispiel das *Großkanonische Potential* ein:

$$J(T, V, \mu) = F - \mu N, \quad \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V}. \quad (4.54)$$

Aus dem Ausdruck für dF ergibt sich die infinitesimale Änderung dieses Potentials

$$dJ = -S dT - p dV - N d\mu. \quad (4.55)$$

Gibbs-Duhem Relation: Wir betrachten noch einmal die Freie Enthalpie,

$$G(T, p, N) = U - TS + pV.$$

Die drei Summanden auf der rechten Seite dieser Gleichung sind jeweils Produkte einer intensiven und einer extensiven Größe und damit extensiv, so dass auch die Summe eine extensive Größe ist. Von den natürlichen Variablen der Freien Enthalpie T, p, N ist aber nur N extensiv und die anderen beiden sind intensiv. Die intensive Zustandsgröße $g = G/N$ kann nicht von der extensiven Teilchenzahl abhängen. Also muss für die Freie Enthalpie gelten

$$G(T, p, N) = Ng(T, p). \quad (4.56)$$

Damit können wir das chemische Potential berechnen,

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,p} = g(T, p), \quad (4.57)$$

und entsprechend (4.56) umschreiben als

$$G(T, p, N) = N\mu(T, p). \quad (4.58)$$

Das chemische Potential entspricht der Enthalpie pro Teilchen. Mit dieser Darstellung ergibt sich für das Differential dG die Form

$$dG = N d\mu + \mu dN \quad (4.59)$$

und durch den Vergleich mit dG in (4.53) gelangt man zur sogenannten *Gibbs-Duhem Relation*

$$N d\mu = -S dT + V dp \quad (\text{GIBBS-DUHEM}). \quad (4.60)$$

Die differentiellen Änderungen der intensiven Systemparameter μ, p und T sind also nicht unabhängig voneinander, sondern über diese Relation miteinander verknüpft. Hieraus folgt die *Gibbs'sche Phasenregel*, die die Anzahl der möglichen Freiheitsgrade für dieses System angibt.

Besteht ein thermodynamisches System aus mehreren Komponenten (zum Beispiel ein Phasengemisch) und bezeichnet N_i die Anzahl Teilchen in der Komponente i , dann lautet die *Gibbsche Fundamentalgleichung* der inneren Energie

$$dU = T dS - p dV + \sum \mu_i dN_i. \quad (4.61)$$

Dabei charakterisieren die chemischen Potentiale die Möglichkeit von Phasenübergängen, chemischen Reaktionen oder der Umverteilung im Raum (Diffusion). Das

chemische Potential ist damit geeignet zur Beschreibung aller Arten von stofflichen Umsetzungen, auch von Reaktionen, an denen Phononen, Elektronen oder Photonen beteiligt sind.

Die Enthalpie, freie Energie und freie Enthalpie sind auch für mehrkomponentige Systeme die Legendre Transformierten der inneren Energie und die chemischen Potentiale gewinnt man durch partielle Ableitungen der Potentiale,

$$\begin{aligned} \mu_i &= \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S,V,N_{j \neq i}} , & \mu_i &= \left(\frac{\partial H}{\partial N_i} \right)_{S,p,N_{j \neq i}} \\ \mu_i &= \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_{j \neq i}} , & \mu_i &= \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T,p,N_{j \neq i}} . \end{aligned} \quad (4.62)$$

Der Index gibt wie immer die konstant zu haltenden Größen an. Die N_j sind die Teilchenzahlen aller Systemkomponenten außer N_i . Die letzte Beziehung besagt, dass das chemische Potential angibt, wie sich die Freie Enthalpie eines Systems bei konstantem Druck und konstanter Temperatur mit der Zusammensetzung ändert. Das System kann dabei aus einem reinen Stoff bestehen, der in unterschiedlichen Phasen vorliegt. Es kann sich auch um ein einphasiges System handeln, das aus mehreren Komponenten besteht, zwischen denen eine Reaktion ablaufen kann.

Die Werte des chemischen Potentials sind für Standardbedingungen $T = 298 \text{ K}$ und $p = 101,3 \text{ kPa}$ tabelliert¹, und werden in kJ/mol angegeben. Die Einheit J/mol wird zu Ehren von JOSIAH WILLARD GIBBS auch 1 Gibbs genannt. Gibt man nämlich eine Stoffmenge durch die Anzahl Mole n_i anstelle der Anzahl Teilchen N_i an, dann ist μ_i die Zunahme der inneren Energie beim Einbringen von einem Mol des Stoffes, $dU = T dS - p dV + \sum \mu_i dn_i$. Entsprechend wird dann μ in J/mol oder kJ/mol, wie in Tabelle 4.2 angegeben. Für Temperaturen in der Nähe von $T_0 = 298 \text{ K}$ lässt sich das chemische Potential in linearer Näherung berechnen,

$$\mu(T) = \mu(T_0) + \alpha(T - T_0), \quad \text{wobei} \quad \alpha = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{p,n} \quad (4.63)$$

der Temperaturkoeffizient, gemessen in J/mol K, ist. Diesen Koeffizienten findet man ebenfalls für viele Stoffe tabelliert und er ist in Tabelle 4.2 aufgenommen.

¹ Siehe zum Beispiel <http://www.job-stiftung.de/index.php?id=11,0,0,1,0,0>

Stoff	Aggregatzustand	μ kJ/mol	α J/mol K
H	gasförmig	203,25	-114,60
CH ₄ Methan	gasförmig	-50,75	-186,15
Li	flüssig	0,93	-33,94
C Diamant	fest	2,90	-2,38

Tabelle 4.2: *Chemische Potentiale bei Normalbedingungen*

4.8 Gleichgewichtsbedingungen

Für ein abgeschlossenes System mit $\delta Q = \delta W = 0$ kann die Entropie bei reversiblen Prozessen nur konstant bleiben und bei irreversiblen Prozessen nur wachsen, $dS \geq 0$. Wenn wir alle Hemmungen im System aufheben, dann strebt es in das ungehemmte thermodynamische Gleichgewicht, in welchem die Entropie ein Maximum annimmt. Ein ungehemmter Gleichgewichtszustand kann sich nicht mehr ändern. Andernfalls würde die Entropie weiter zunehmen, im Gegensatz zu der Voraussetzung, dass die Entropie bereits einen maximalen Wert hat. Wir können aber *virtuelle Zustandsänderungen* (Verrückungen) eines ungehemmten Gleichgewichtszustands betrachten. Für diese verwendet man das Zeichen δ . Nach den obigen Ausführungen muss für eine derartige Verrückung

$$\delta S \leq 0, \quad (4.64)$$

gelten, wenn diese mit den Bedingungen $\delta U = \delta V = \delta N_i = 0$ verträglich sind. Virtuelle Verrückungen können nicht von selbst ablaufen. Zum Beispiel könnte das Gas in einer Hälfte des Behälters von T auf $T + \delta T$ erhitzt und in der anderen Hälfte von T auf $T - \delta T$ abgekühlt werden. Da bei allen virtuellen Verrückungen die Entropie abnimmt, muss sie im ungehemmten Gleichgewicht maximal sein,

$$S = S_{\max}, \quad \text{wenn } U, V, N_i = \text{konst.} \quad (4.65)$$

Diese Gleichung ist eine der beiden von Gibbs aufgestellten Gleichgewichtsbedingungen.

Die für die Entropie geltende Gleichgewichtsbedingung lässt sich in eine solche für die thermodynamischen Potentiale übertragen. Zum Beispiel gilt für die

Änderung der inneren Energie bei reversiblen oder irreversiblen Prozessen wegen $\delta Q \leq T dS$ die Ungleichung

$$dU = \delta Q - \delta W + \sum \mu_i dN_i \leq T dS - p dV + \sum_i \mu_i dN_i. \quad (4.66)$$

Werden die natürlichen Variablen der inneren Energie S, V und N_i festgehalten, so gelangt man zu

$$dU \leq 0, \quad \text{wenn } S, V, N_i = \text{konst.} \quad (4.67)$$

Das Ungleichheitszeichen gilt bei irreversiblen Prozessen und die Ungleichung macht nur bei geschlossenen Systemen Sinn, denn in abgeschlossenen Systemen sind keine Energieänderungen möglich. Die Ungleichung sagt aus, daß die innere Energie nur abnehmen (irreversible Prozesse) oder konstant bleiben (reversible Prozesse) kann. Der Gleichgewichtszustand ist erreicht, wenn $dU = 0$ gilt. Entsprechend gilt für virtuelle Verrückungen aus dem ungehemmten Gleichgewichtszustand

$$\delta U \geq 0 \quad \text{wenn } \delta S = 0, \delta V = 0, \delta N_i = 0. \quad (4.68)$$

Die innere Energie nimmt im Gleichgewichtszustand einen Minimalwert an,

$$U = U_{\min} \quad \text{wenn } S, V, N_i = \text{konst.} \quad (4.69)$$

Dieser Satz erinnert an das Gleichgewichtskriterium in der klassischen Mechanik, nachdem die potentielle Energie im mechanischen Gleichgewicht minimal ist. Ganz analog verfährt man nun mit den restlichen drei Potentialen und erhält die *Variationsprinzipien* für ungehemmte Gleichgewichtszustände

Variationsprinzip festgehalten werden	$U = U_{\min}$ S, V, N_i	$H = H_{\min}$ S, p, N_i	$F = F_{\min}$ T, V, N_i	$G = G_{\min}$ T, p, N_i
--	-------------------------------	-------------------------------	-------------------------------	-------------------------------

4.8.1 Die Bedeutung der Gleichgewichtsbedingungen

Gleichgewichtszustände sind Extrema von Potentialen, wenn deren natürliche Argumente festgehalten werden.

Freie Energie: Bei dem Übergang von einem gehemmt zum ungehemmt Gleichgewicht nimmt die Freie Energie bei konstanter Temperatur, konstantem Volumen und konstanter Teilchenzahl ab und erreicht ihr Minimum im ungehemmt

Gleichgewicht. Wenn T, V und N vorgegeben sind, verringert sich die freie Energie durch irreversible Prozesse so lange, bis sie ein Minimum erreicht hat. Wir betrachten einen mit Gas gefüllten Zylinder im Wärmebad, siehe Abbildung 4.6. Der verschiebbare Kolben teilt das Volumen in zwei Teile V_1, V_2 mit Drücken p_1, p_2 . Die Teilchenzahlen N_1 und N_2 seien fest und werden nicht explizit geschrieben. Die

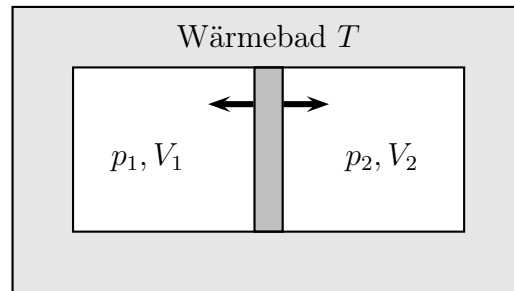


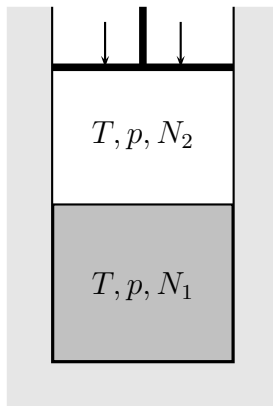
Abbildung 4.6: Der Übergang ins ungehemmte Gleichgewicht.

freie Energie des gehemmten Gleichgewichts ist $F(T, V_1, V_2) = F_1(T, V_1) + F_2(T, V_2)$ und da das Gesamtvolumen konstant sein soll, $V = V_1 + V_2$, ist bei einer virtuellen Verschiebung des Kolbens aus dem Gleichgewicht $\delta V_1 = -\delta V_2$. Die Bedingung für das Gleichgewicht lautet (T ist konstant)

$$0 = \delta F = \left(\frac{\partial F_1}{\partial V_1} \right)_T \delta V_1 + \left(\frac{\partial F_2}{\partial V_2} \right)_T \delta V_2 = -(p_1 - p_2) \delta V_1. \quad (4.70)$$

Wie erwartet sind im ungehemmten Gleichgewicht die Drücke gleich, $p_1 = p_2$.

Gibbsches Potential: Da bei chemischen Reaktionen oft Druck und Temperatur konstant gehalten werden, ist das Minimalprinzip der freien Enthalpie $G(T, p, N)$ das am meisten verwendete Kriterium. Wir betrachten ein typisches Beispiel für die Anwendung des



Prinzips. Ein System bestehe aus zwei homogenen Phasen eines Stoffes (z.B. Wasser und Wasserdampf), die beide die gleiche Temperatur und den gleichen Druck besitzen. Die Konstanz von T erreicht man durch Kopplung an ein Wärmebad. Die Konstanz von p ist durch den bewegbaren Kolben am oberen Ende des Zylinders angedeutet. Wenn T, p und N vorgegeben sind, verringert sich die freie Enthalpie durch irreversiblen Teilchenaustausch zwischen den Phasen so lange, bis sie ein Minimum erreicht hat. Wegen $N = N_1 + N_2$ gilt beim Teilchenaustausch $\delta N_1 = -\delta N_2$.

Die Gleichgewichtsbedingung lautet $G(T, p, N_1, N_2) = G_1(T, p, N_1) + G_2(T, p, N_2)$ (T und p sind konstant), so dass

$$0 = \delta G = \left(\frac{\partial G_1}{\partial N_1} \right)_{T,p} \delta N_1 + \left(\frac{\partial G_2}{\partial N_2} \right)_{T,p} \delta N_2 = (\mu_1 - \mu_2) \delta N_1. \quad (4.71)$$

Im Gleichgewichtszustand sind die chemischen Potentiale und wegen (4.57) auch die molaren Gibbschen Potentiale gleich,

$$\mu_1 = \mu_2 \quad \text{bzw.} \quad g_1(p, T) = g_2(p, T). \quad (4.72)$$

Die Relation von Clausius und Clapeyron

Die molaren Gibbschen Potentiale sind oft nicht bekannt. Um die Verbindung zu messbaren Größen herzustellen, betrachten wir die Differentiale der molaren Gibbschen Potentiale g_1 und g_2 ,

$$dg_i = \left(\frac{\partial g_i}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial g_i}{\partial T} \right)_p dT, \quad (i = 1, 2). \quad (4.73)$$

Die partiellen Ableitungen der molaren Gibbschen Potentiale nach dem Druck und der Temperatur,

$$\left(\frac{\partial g_i}{\partial p} \right)_T = v_i \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial g_i}{\partial T} \right)_p = -s_i \quad (4.74)$$

sind proportional zum molaren Volumen und der molaren Entropie,

$$v_i = \frac{V_i}{n_i} \quad \text{und} \quad s_i = \frac{S_i}{n_i}. \quad (4.75)$$

Eingesetzt in (4.73) führt die Gleichgewichtsbedingung (4.72) auf die Gleichung

$$(v_2 - v_1) dp - (s_2 - s_1) dT = 0.$$

Berücksichtigen wir noch, dass $T(s_2 - s_1) = q_{12}$ die molare Umwandlungswärme zwischen den Phasen 1 und 2 ist, so ergibt sich die *Gleichung von Clausius-Clapeyron*

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} = \frac{q_{12}}{T(v_2 - v_1)} \quad (\text{Clausius-Clapeyron 1834}). \quad (4.76)$$

Über diese Gleichung lässt sich zum Beispiel der Verlauf der Phasengrenzlinie zwischen der flüssigen und der gasförmigen Phase eines Stoffes, der Siedepunktskurve im Phasendiagramm, errechnen.

4.9 Stabilitätsbedingungen

Nach den Ausführungen über das Gleichgewicht wollen wir uns den *Stabilitätsbetrachtungen* zuwenden. Für die Änderung der inneren Energie $U(S, V, N_i)$ bei virtuellen Verrückungen gilt

$$\Delta U = U(S + \delta S, V + \delta V, N_k + \delta N_k) - U(S, V, N_k) = \delta U + \frac{1}{2} \delta^2 U + \dots \quad (4.77)$$

Wir brechen diese Entwicklung nach dem Glied zweiter Ordnung ab und können im Falle $\delta U = 0$ für das Gleichgewicht schreiben

$$\Delta U = \frac{1}{2} \delta^2 U. \quad (4.78)$$

Wir wollen jetzt das stabile Gleichgewicht eines homogenen thermodynamischen Systems untersuchen. Im Gleichgewicht ist die innere Energie minimal, so dass die zweite Variation am Gleichgewicht positiv sein muss. Der Einfachheit halber betrachten wir zunächst nur virtuelle Verrückungen aus dem Gleichgewicht mit $\delta N_i = 0$. Dann muss gelten

$$\delta^2 U = \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \delta S^2 + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \delta V^2 + 2 \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \delta S \delta V > 0, \quad (4.79)$$

wobei die zweiten Ableitungen am Gleichgewicht eingehen. Diese quadratische Form kann nur positiv sein für beliebige Verrückungen wenn

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right) > 0 \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right) > 0 \quad (4.80)$$

gelten. Um dies einzusehen betrachte man spezielle Verrückungen mit $\delta V = 0$ beziehungsweise mit $\delta S = 0$. Wegen der ersten Beziehung in

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad , \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p \quad (4.81)$$

impliziert die erste *thermische Stabilitätsbedingung* in (4.80) die Ungleichung

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{nC_V} > 0 \quad \text{bzw.} \quad C_V > 0 \quad (\text{bei } T > 0). \quad (4.82)$$

Wird einem Bereich des Systems im Gleichgewicht Wärme zugeführt, erhöht sich bei positiver Wärmekapazität die Temperatur. In der Folge gibt dieser Bereich durch Wärmestrom die Wärme wieder ab und die Störung durch Wärmezufuhr wird wieder abgebaut. Wegen der zweiten Beziehung in (4.81) impliziert die zweite *mechanische Stabilitätsbedingung* in (4.80) die Ungleichung

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S < 0. \quad (4.83)$$

Eine kleine Volumenvergrößerung eines Teilbereichs hat zur Folge, dass sich in dem Bereich der Druck vermindert und die Umgebung mit höherem Druck diesen Teilbereich wieder komprimiert. Nun betrachten wir noch eine virtuelle Verrückung mit $\delta S = 0$ und $\delta V = 0$. Nur eines der N_i werde leicht aus dem Gleichgewicht gebracht. Dann ist die Bedingung für *Mischungsstabilität*

$$\delta^2 U = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial N_i^2}\right)_{U,V,N_{k \neq i}} \delta N_i^2 > 0. \quad (4.84)$$

Da die erste Ableitung von U nach N_i gleich dem chemischen Potential μ_i ist, lautet die Bedingung für Mischungsstabilität

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_i}\right)_{U,V,N_{k \neq i}} > 0. \quad (4.85)$$

Eine kleine Erhöhung der Gleichgewichtsdichte in einem Teilbereich erhöht dort das chemische Potential dieser Teilchenart. Als Folge werden aufgrund der Differenz der chemischen Potentiale im nächsten Moment Teilchen aus diesem Teilbereich abfließen. Für negatives $\partial \mu / \partial N_i < 0$ würde das chemische Potential als Folge der Teilchenzahlerhöhung in diesem Bereich abnehmen und im nächsten Schritt noch mehr Teilchen dorthin fließen. Es würde eine *Phasentrennung* mit der Herausbildung von koexistierenden Phasen stattfinden. Für eine überhitzte Flüssigkeit ist $\partial \mu / \partial N_i < 0$.

4.10 Chemische Reaktionen

Chemische Reaktionen können ein thermodynamisches System ins Gleichgewicht treiben. Als solche sind sie Gegenstand der irreversiblen Thermodynamik. Zunächst werden wir die kinetische Beschreibung chemischer Reaktionen formulieren. Dazu betrachten wir folgendes Beispiel:



An dieser Reaktion sind 3 Komponenten beteiligt, nämlich

$$k = 1 : \text{H}_2, \quad k = 2 : \text{N}_2, \quad k = 3 : \text{NH}_3.$$

Für die zeitliche Änderung der Teilchenzahlen während der Reaktion gilt

$$-\frac{1}{3} \frac{dN_1}{dt} = -\frac{dN_2}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dN_3}{dt} \equiv \frac{d\xi}{dt} \quad (4.87)$$

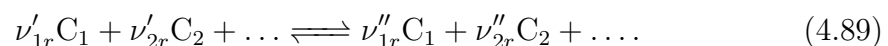
oder

$$\frac{dN_k}{dt} = \nu_k \frac{d\xi}{dt}, \quad \begin{cases} \nu_1 = -3 \\ \nu_2 = -1 \\ \nu_3 = +2 \end{cases} \quad (4.88)$$

Die Variable ξ heißt *Reaktionslaufzahl*, $d\xi/dt$ die *Reaktionsgeschwindigkeit* und ν_k der *stöchiometrische Koeffizient* der Komponenten k . Diese Koeffizienten sind nur bis auf einen gemeinsamen Faktor bestimmt. Um den Faktor festzulegen, greifen wir auf den molekularen Reaktionsmechanismus zurück und definieren ν_k als die Zahl von Teilchen der Komponente k , die in einem elementaren Reaktionsschritt umgesetzt wird. Ist $\nu_k > 0$, dann heißt die Komponente k ein Produkt, ist $\nu_k < 0$ Edukt.

Die Reaktionsenergie ΔU ist die Summe der inneren Energien der Produkte minus die Summe der inneren Energien der Edukte. Ist $\Delta U > 0$, dann wird Energie aufgenommen, ist $\Delta U < 0$ wird Energie abgegeben. Entsprechend definiert man die Reaktionsenthalpie. Ist $\Delta H > 0$ dann wird Wärmeenergie aufgenommen und die Reaktion heißt endotherm, ist $\Delta H < 0$ so wird Wärmeenergie abgegeben und die Reaktion heißt exotherm.

Wir verallgemeinern auf ein Netzwerk von r chemischen Reaktionen:



Die C_k bezeichnen die Edukte und Produkte, in der Reaktion (4.86) sind das H_2 , N_2 und NH_3 . Die ν'_{kr} sind die stöchiometrischen Vorwärtzkoeffizienten der Reaktion r , die ν''_{kr} die stöchiometrischen Rückwärtzkoeffizienten. Nach Definition gilt stets $\nu'_{kr} \geq 0$ und $\nu''_{kr} \geq 0$. Bei einer gewöhnlichen Reaktion gilt auch $\nu'_{kr} \cdot \nu''_{kr} = 0$, da eine Komponente entweder nur als Edukt oder nur als Produkt auftritt. Wenn $\nu'_{kr} \cdot \nu''_{kr} > 0$ ist, dann C_k ein Katalysator. Wenn zudem $\nu'_{kr} \neq \nu''_{kr}$ ist, nennt man C_k einen Autokatalysator. Die Verallgemeinerung von (4.87) lautet nun

$$\frac{dN_k}{dt} = \sum_r (\nu''_{kr} - \nu'_{kr}) \frac{d\xi_r}{dt} = \sum_r \nu_{kr} W_r \quad (4.90)$$

mit den Abkürzungen

$$\nu_{kr} \equiv \nu''_{kr} - \nu'_{kr} \quad \text{und} \quad W_k \equiv \frac{d\xi_r}{dt}. \quad (4.91)$$

Um den Anschluss zu den früheren Untersuchungen herzustellen, sehen wir die beiden Reaktionsseiten als zwei thermodynamische Systeme aus, zwischen denen Teilchen ausgetauscht werden können. Bei einer einer virtuelle Änderung der Teilchenzahlen über die Reaktionen (4.90) gilt

$$\delta N_k = \sum_r \nu_{kr} \delta \xi_r. \quad (4.92)$$

Die Reaktionslaufzahlen ξ_k werden zu inneren Variablen, bezüglich derer die Entropie im Gleichgewicht maximal wird. Das Abschalten einer Reaktion durch $W_k = 0$ stellt eine innere Zwangsbedingung dar, die nur ein gehemmtes Gleichgewicht zulässt. Nach Aufhebung dieser Zwangsbedingung läuft spontan ein Reaktionsprozess in Richtung auf ein neues (gehemmten) Gleichgewicht mit größerer Entropie ab.

Zur Vereinfachung nehmen wir an, dass im betrachteten System alle anderen Austauschvorgänge (thermisch, mechanisch) bereits im Gleichgewicht sind. Außerdem soll das Gesamtsystem isoliert sein. Wir berechnen die Variation der Entropie $S(U, V, N_1, N_2, \dots)$ unter Berücksichtigung von (4.92):

$$\begin{aligned} \delta S &= \sum_k \left(\frac{\partial S}{\partial N_k} \right)_{U, V, N_{k' \neq k}} \delta N_k = -\frac{1}{T} \sum_k \mu_k \delta N_k \\ &= -\frac{1}{T} \sum_{kr} \mu_k \delta \xi_r = \frac{1}{T} \sum_r A_r \delta \xi_r, \end{aligned} \quad (4.93)$$

worin wir die Affinität der Reaktion r ,

$$A_r \equiv - \sum \nu_{kr} \mu_k \quad (4.94)$$

einführten. Im Gleichgewicht verschwindet δS und damit auch alle Affinitäten, $A_r = 0$, $r = 1, 2, \dots$. Für zeitlich kontinuierliche, spontane (irreversible) Reaktionsprozesse ist

$$\dot{S} = \frac{1}{T} \sum_r A_r W_r \geq 0 \quad (4.95)$$

Für eine einzelne Reaktion bedeutet dies $AW \geq 0$, und die Affinität ist

$$A = - \sum_k \nu_k \mu_k = \sum_k \nu'_k \mu_k - \sum_k \nu''_k \mu_k \quad (4.96)$$

5 Reale Gase

Reale unverdünnte Gase verhalten sich nicht wie ideale Gase, da insbesondere für dichte Medien, in denen sich die Gasteilchen im Mittel nahe sind, die Wechselwirkung zwischen den Teilchen wichtig ist. Zum Beispiel kann das Gesetz für ideale Gase niemals den Übergang der Gasphase in die flüssige oder feste Phase beschreiben, unabhängig davon, wie sehr das Gas gekühlt oder komprimiert wird. Daher sind für reale Gase Modifikationen der Gesetze für ideale Gase notwendig. Die langreichweitige intermolekulare Anziehungskraft führt dazu, dass die Gasteilchen näher zusammenrücken als beim idealen Gas. Sie vermindert damit des Druck auf die Berandung des Gasbehälters, so dass $p_{\text{eff}} < p_{\text{ideal}}$ ist. Kommen sich die Gasmoleküle zu nahe, dann stoßen sie sich ab. Die Abstoßung wird sehr stark, wenn sich die Moleküle „berühren“. Als Folge steht den Teilchen nicht das ganze Volumen eines Behälters für ihre Bewegung zur Verfügung, $V_{\text{eff}} < V$.

5.1 Van-der-Waals Gleichung

Die Van-der-Waals-Gleichung ist eine angenäherte Zustandsgleichung für reale Gase. Sie wurde 1873 durch JOHANNES VAN DER WAALS aufgestellt, wofür er 1910 den Nobelpreis für Physik erhielt. Die *Van-der-Waals-Gleichung* ergibt sich für ein Modellgas aus starren Kugeln mit anziehender Dipol-Dipol-Wechselwirkung.

Das den starren Molekülkugeln zur Verfügung stehende Volumen ist gleich dem Volumen des Behälters, vermindert um das von den Molekülen eingenommene Volumen. Die erste Korrektur zum idealen Gasgesetz sollte also folgende Form haben,

$$p = \frac{kNT}{V - Nb_m}, \quad \text{mit } b_m \approx \text{Molekülvolumen.} \quad (5.1)$$

Hier ist b_m eine die Größe der Moleküle charakterisierende Konstante. Beziehen wir diese Konstante nicht auf ein einzelnes Molekül, sondern auf ein Mol mit N_A

Molekülen, dann schreibt sich mit $kN_A = R$ das Gesetz gemäß

$$p = \frac{nRT}{V - nb}, \quad \text{mit } b = b_m N_A \approx \text{Volumen von } N_A \text{ Molekülen.} \quad (5.2)$$

Bei Raumtemperatur hat Luft etwa die Dichte 1 g/dm^3 und Wasser die Dichte 1 g/cm^3 . Das molare Volumen vermindert sich etwa um den Faktor 1000 beim Übergang von der gasförmigen zur flüssigen Phase, in der die Moleküle sich sehr nahe kommen. Das molare Volumen von Gas ist $22,4 \text{ dm}^3/\text{mol}$ und wir erwarten, dass das Eigenvolumen der Gasmoleküle etwa $1/1000$ davon ist, also etwa $b \sim 0,0224 \text{ dm}^3/\text{mol}$ sein sollte.

Die Anziehung der Moleküle bei größeren Abständen vermindert den Druck des Gases. Die Druckabnahme sollte proportional zur Konzentration der Moleküle, multipliziert mit der Konzentration der anderen anziehenden Moleküle, sein. Da die beiden Konzentrationen gleich sind, wird der Anziehungseffekt quadratisch von der Moleküldichte abhängen. Die Teilchendichte ist proportional zu N/V und deshalb sollte die Berücksichtigung der anziehenden Kräfte zu folgender weiteren Modifikation des Gesetzes (5.1) führen,

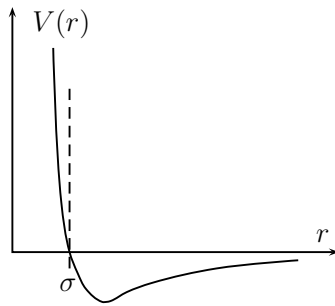
$$p = \frac{kNT}{V - Nb_m} - a_m \frac{N^2}{V^2}. \quad (5.3)$$

Bezogen auf die molaren Konstanten $a = N_A^2 a_m$ und $b = N_A b_m$ lautet die *van der Waalsche Zustandsgleichung*

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a \frac{n^2}{V^2} \quad \text{bzw.} \quad \left(p + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT. \quad (5.4)$$

a und b beziehungsweise a_m und b_m sind zwei für die betreffende Molekülsorte charakteristische Konstanten. Für jedes ideale Gas genügt eine Konstante, nämlich R , für jedes reale Gas hingegen braucht man mindestens drei Konstanten. Wir haben schon argumentiert, dass b_m etwa dem Volumen eines Moleküls entspricht. Die Konstante a_m hängt von der intermolekularen Wechselwirkung ab und variiert beträchtlich. Die van der Waals Gleichung steht in engem Zusammenhang mit der „Virialentwicklung“, einer Entwicklung des Drucks nach Potenzen der Dichte. Die Koeffizienten a_m und b_m können mit dem Ergebnis der Virialentwicklung verglichen werden. Daraus ergibt sich

$$a_m = -2\pi \int_{\sigma}^{\infty} r^2 V(r) dr \quad \text{und} \quad b_m = 5 \cdot \frac{4\pi}{3} \left(\frac{\sigma}{2} \right)^3. \quad (5.5)$$



In diesem Resultat ist $V(r)$ das Wechselwirkungspotential der Teilchen, das als eine Funktion des Abstandes r der Teilchenzentren angesetzt wird. σ ist der Wert von r , für den $V(r)$ eine Nullstelle hat. Man kann σ als doppelten Teilchenradius auffassen. Einige Werte der molaren Größen a und b sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Gas	a in (kPa dm ⁶)/mol ²	b in dm ³ /mol
Helium (He)	3,45	0,0237
Neon (Ne)	21,3	0,0171
Argon (Ar)	136,3	0,0322
Wasserstoff (H ₂)	24,7	0,0266
Stickstoff (N ₂)	140,8	0,0391
Sauerstoff (O ₂)	137,8	0,0318

Für ein reales Gas ist die Differenz von C_p und C_V keine universelle Konstante mehr wie beim idealen Gas. Wir erinnern an die allgemeine Beziehung

$$nC_p - nC_V = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad (5.6)$$

siehe Gleichung (4.47). Die Faktoren auf der rechten Seite berechnet man, indem man die van der Waals Gleichung partiell nach T bei festem V beziehungsweise p ableitet. Man findet

$$C_p - C_V = R \cdot \left(1 - \frac{2an}{RT} \frac{(V - nb)^2}{V^3} \right)^{-1} \quad (5.7)$$

Nur für $a = 0$ ist die Differenz gleich der universellen Gaskonstante R .

5.1.1 Verlauf der Isothermen

Die Asymptoten der van der Waalschen Isothermen sind die V -Achse und die zur p -Achse parallele Gerade $V = nb$. Für $V < nb$ macht die Gleichung (5.4) keinen Sinn.

Nach (5.4) sind die Schnittpunkte einer Isobaren $p = \text{konst}$ mit einer Isothermen $T = \text{konst}$ durch die kubische Gleichung

$$P_3(V) = pV^2(V - nb) - nRTV^2 + an^2(V - nb) = 0$$

bestimmt. Diese hat entweder eine oder drei reelle Wurzeln. Die Grenze zwischen beiden Fällen bildet die *kritische Isotherme* zur Temperatur T_c , auf der die drei Schnittpunkte in einen Wendepunkt mit horizontaler Tangente, den *kritischen Punkt* $V = V_c$ und $p = p_c$ zusammenfallen. Um die *kritische Temperatur* und das *kritische Volumen* zu bestimmen, berechnet man

$$\begin{aligned} \frac{\partial p}{\partial V} \Big|_{T_c, V_c} = 0 &\iff 0 = -\frac{nRT_c}{(V_c - nb)^2} + \frac{2an^2}{V_c^3} \\ \frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \Big|_{T_c, V_c} = 0 &\iff 0 = \frac{2nRT_c}{(V_c - nb)^3} - \frac{6an^2}{V_c^4}. \end{aligned}$$

Hieraus folgt

$$V_c = 3nb \quad \text{und} \quad RT_c = \frac{8a}{27b}. \quad (5.8)$$

Den zugehörigen Wert für den *kritischen Druck* berechnet man mit Hilfe der van-der-Waals Gleichung,

$$p_c = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}. \quad (5.9)$$

Da sich die Konstanten a, b durch die kritischen Daten ausdrücken lassen, kann man die Zustandsgleichung so umschreiben, dass in ihr nur die reduzierten Zustandsgrößen, das sind die auf die kritischen Größen bezogenen Zustandsgrößen

$$v = \frac{V}{V_c}, \quad \tilde{p} = \frac{p}{p_c}, \quad t = \frac{T}{T_c} \quad (5.10)$$

vorkommen. Man erhält auf diese Weise die einfachere *reduzierte Zustandsgleichung*

$$\left(\tilde{p} + \frac{3}{v^2} \right) (3v - 1) = 8t. \quad (5.11)$$

Die Gleichung (5.11) drückt das van der Waalsche Gesetz der korrespondierenden Zustände aus und stellt ein allgemeingültiges Ähnlichkeitsgesetz dar. In geeigneten Skalen verschwinden die Materialkonstanten. Die Abbildung 5.1 zeigt den Graphen der thermischen Zustandsgleichung für ein van der Waals Gas.

In Abbildung 5.2 sind einige Isothermen mit Temperaturen nahe der kritischen Temperatur gezeigt. Für $T < T_c$ oder $t < 1$ hat jede Isotherme ein Minimum und

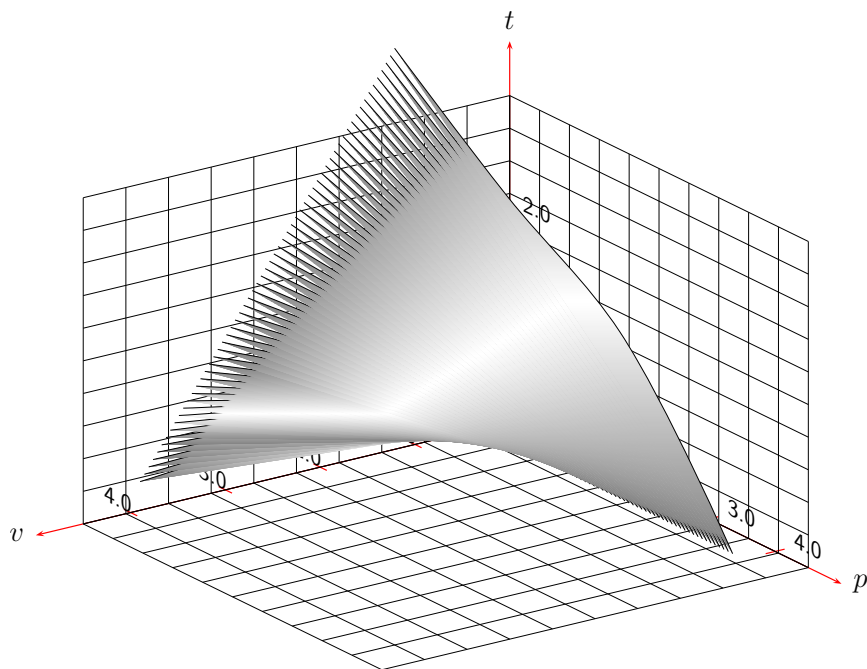


Abbildung 5.1: Die Zustandgleichung in reduzierten Variablen.

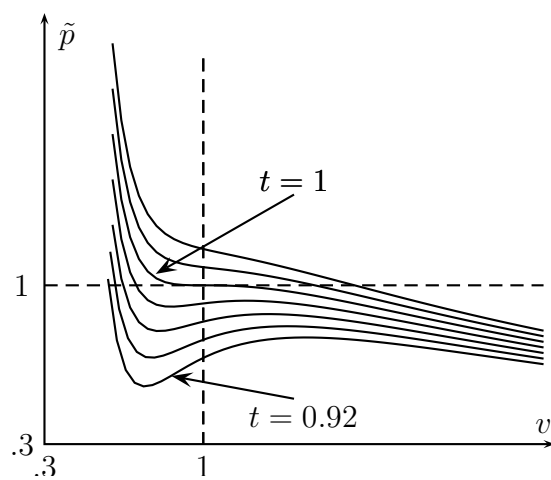


Abbildung 5.2: Isotherme eines van der Waals Gases

in einer Umgebung rechts davon ist ihre Steigung positiv. Aber die Isotherme sollte negative Steigung haben, damit die Kompressibilität positiv ist. Also wird das van der Waals Gas unterhalb der kritischen Temperatur in einem gewissen Bereich der $V(p, T)$ -Ebene instabil gegenüber der Phasentrennung von Gas und Flüssigkeit.

5.1.2 Thermodynamische Potentiale

Wir beginnen mit der Berechnung der inneren Energie als Funktion von T und V . Mit Hilfe der dritten Maxwell-Relation in (4.42) ergibt sich für die Ableitung der inneren Energie nach dem Volumen bei festgehaltener Temperatur

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \stackrel{(5.4)}{=} \frac{an^2}{V^2}. \quad (5.12)$$

Die Molwärme bei konstantem Volumen hängt nicht vom Volumen ab,

$$n \frac{\partial C_V}{\partial V} = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{an^2}{V^2}\right) = 0,$$

und ist deshalb nur eine Funktion der Temperatur, $C_V = C_V(T)$. Wenn wir wie beim idealen Gas die Molwärme als nahezu temperaturunabhängig ansehen, dann können wir den Ausdruck

$$U = n \int C_V dT + \int \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

leicht integrieren. Benutzen wir noch das Resultat (5.12), dann ergibt sich für die innere Energie

$$U = U_0 + nC_V(T - T_0) - an^2 \left(\frac{1}{V} - \frac{1}{V_0}\right) \quad (5.13)$$

Insbesondere ist die Änderung von U bei einer *isothermen Expansion* von V_0 nach V gleich

$$\Delta U = -an^2 \left(\frac{1}{V_0} - \frac{1}{V}\right). \quad (5.14)$$

Nun können wir die Entropie eines van der Waal'schen Gases bestimmen. Die infinitesimale Änderung der Entropie ist

$$dS = \frac{dU + pdV}{T} = n \frac{C_V}{T} dT + \frac{nR}{V - nb} dV,$$

und eine Integration führt auf folgenden Ausdruck für die Entropie,

$$S - S_0 = nR \log \frac{V - nb}{V_0 - nb} + nC_V \log \frac{T}{T_0}. \quad (5.15)$$

Im Grenzfall $b \rightarrow 0$ findet man wieder das Resultat (3.13) für ideale Gase. Anstelle der Relationen (4.34) findet man nun mit Hilfe der van der Waals Gleichung

$$\begin{aligned} e^{(S-S_0)/n} &= \left(\frac{V_{\text{eff}}}{V_{0\text{eff}}}\right)^R \left(\frac{T}{T_0}\right)^{C_V} && (V_{\text{eff}} = V - nb) \\ &= \left(\frac{V_{\text{eff}}}{V_{0\text{eff}}}\right)^{R+C_V} \left(\frac{p_{\text{eff}}}{p_{0\text{eff}}}\right)^{C_V} && (p_{\text{eff}} = p + \frac{an^2}{V^2}) \\ &= \left(\frac{T}{T_0}\right)^{R+C_V} \left(\frac{p_{\text{eff}}}{p_{0\text{eff}}}\right)^{-R}, \end{aligned} \quad (5.16)$$

und damit kann man die innere Energie als Funktion ihrer natürlichen Variablen Entropie und Volumen bestimmen. Beziehen wir die Potentiale auf ein Mol, so findet man anstelle von (4.36)

$$U(S, V) = U_0 + C_V T_0 \left[\left(\frac{V_{\text{eff}}}{V_{0\text{eff}}}\right)^{-R/C_V} e^{(S-S_0)/C_V} - 1 \right] - \left(\frac{a}{V} - \frac{a}{V_0}\right). \quad (5.17)$$

Der Vollständigkeit halber notieren wir auch noch den expliziten Ausdruck für die freie Energie eines van der Waalschen Gases je Mol,

$$F(T, V) = F_0 + (C_V - S_0)(T - T_0) - C_V T \log \frac{T}{T_0} - RT \log \frac{V_{\text{eff}}}{V_{0\text{eff}}} - \left(\frac{a}{V} - \frac{a}{V_0}\right). \quad (5.18)$$

Bei einer *isothermen Expansion* von V_0 nach $V > V_0$ ist die Änderung der freien Energie gleich

$$\Delta F = -nRT \log \frac{V - nb}{V_0 - nb} + an^2 \left(\frac{1}{V_0} - \frac{1}{V}\right). \quad (5.19)$$

Man vergleiche dies mit der Formel (5.14) für die Änderung der inneren Energie. Die Berechnung der Enthalpien $H(S, p)$ und $G(T, p)$ ist aufwendiger, da man dazu das Volumen eliminieren muss. Auch ist die Funktion $p = p(T, V)$, wie wir schon gesehen hatten, unterhalb der kritischen Temperatur nicht eindeutig nach V auflösbar.

5.2 Phasentrennung

Die Abhängigkeit der freien Energie eines van der Waals Gases (5.18) vom reduzierten Volumen $v = V/V_c$ lautet

$$F(t, v) = F_1(t) - \frac{a}{3b} \left[\frac{8t}{9} \log \frac{3v-1}{3v_0-1} + \left(\frac{1}{v} - \frac{1}{v_0}\right) \right]. \quad (5.20)$$

In der Abbildung 5.3 sind einige Graphen des volumenabhängigen Anteils $F - F_1$ gezeigt. Die Differenz wurde in Einheiten von $a/3b$ geplottet und es wurde $v_0 = 1$ gesetzt. Für $T < T_c$ bzw. $t < 1$ ist die Funktion $F(V)$ nicht mehr konvex¹. Dann

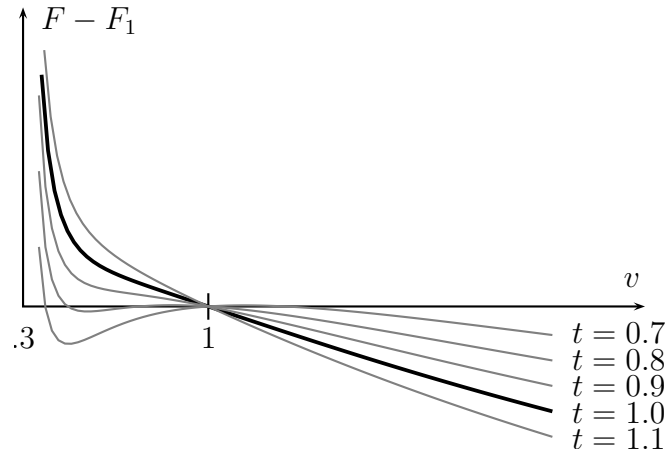


Abbildung 5.3: *Mischung von Gasen.*

gibt es eine Tangente, die den Graph von $F(V)$ für zwei Werte V_f und V_g berührt, so dass zwischen den beiden Berührungspunkten der Graph oberhalb der Tangente liegt. Für $V_f < V < V_g$ ist die van-der-Waalsche freie

Energie nicht mehr minimal wenn die Moleküle in einer homogenen Phase sind, sondern in zwei koexistierenden Phasen, Gas und Flüssigkeit:

$$N = N_g + N_f \quad \text{mit} \quad \frac{N_g}{N} = \frac{V - V_f}{V_g - V_f}, \quad \frac{N_f}{N} = \frac{V_g - V}{V_g - V_f}. \quad (5.21)$$

Die *thermodynamische freie Energie* des Gas-Flüssigkeit Gemisches ist dann

$$F(V) = \frac{N_g}{N}F(V_g) + \frac{N_f}{N}F(V_f) = \frac{V - V_f}{V_g - V_f}F(V_g) + \frac{V_g - V}{V_g - V_f}F(V_f). \quad (5.22)$$

Dies ist gerade der Graph der zweifach berührenden Tangente. Für Volumen größer als V_g oder kleiner als V_f gibt es keine Phasemischung und die thermodynamische freie Energie ist gleich der van-der-Waals freien Energie. Die erste ist die konvexe Hülle der zweiten. Da die thermodynamische freie Energie zwischen V_f und V_g eine

¹Tatsächlich kann für hinreichend tiefe Temperaturen $t < 27/32$ der Druck negativ werden. Diesen unphysikalische Parameterbereich schießen wir aus, indem wir die van der Waalsche Zustandsgleichung nur für entsprechend hohe Temperaturen verwenden.

konstante Steigung hat, ist der Druck in diesem Bereich konstant,

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = -p. \quad (5.23)$$

Anders ausgedrückt, die koexistierenden Phasen sind im mechanischen Gleichgewicht. Für jede Temperatur unterhalb T_c geschieht der Phasenübergang bei einem festen Druck, dem sogenannten *Dampfdruck* p_{dd} . Im pV -Diagramm 5.4 sind die koexistierenden Phasen durch die horizontale Strecke f-g verbunden. Im pV -

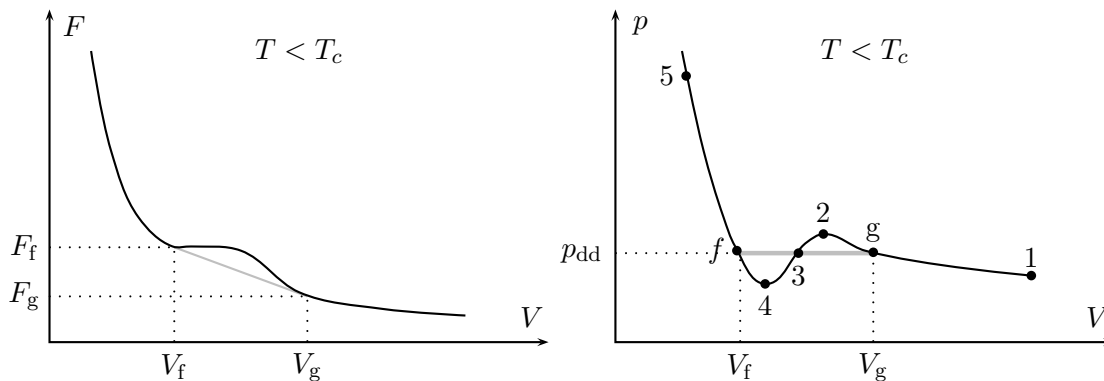


Abbildung 5.4: Freie Energie und Druck als Funktion von V bei fester Temperatur.

Diagramm ist die zweite Ableitung der van-der-Waals freien Energie zwischen den Punkten 2 und 4 negativ. Es handelt sich hier um Zustände die gegenüber einer Phasentrennung instabil sind. Die stabilen Zweige 1-g-2 und 4-f-5 gehören zu verschiedenen Phasen: längs 1-g-2 ist V groß und die Dichte klein – es handelt sich hier um die Gasphase; längs 4-f-5 ist V klein und die Dichte groß – es handelt sich um die flüssige Phase. Der Gas-Flüssigkeits-Übergang beginnt bereits vor dem Punkt 2 wenn wir uns längs des Zweiges 1-g-2 bewegen. Verfolgen wir eine Isotherme mit $T < T_c$ bei großen Volumen beginnend, also etwa beim Punkt 1 im obigen pV -Diagramm: anfänglich steigt der Gasdruck bis zum Wert p_{dd} beim Punkt g. Bei weiterer Verminderung des Volumens bleibt der Druck konstant längs des Kurvenstücks g-f. Längs dieser Strecke ändert sich die Beschaffenheit des Stoffs: ein wachsender Bruchteil wird durch eine Oberfläche von dem übrigen Teil abgetrennt, d.h. *verflüssigt*. Beim Punkt f ist alles flüssig und die Oberfläche verschwunden. Eine weitere Volumenabnahme führt zu einem jähen Druckanstieg: der flüssige Stoff ist erheblich weniger kompressibel als der gasförmige.

Zur Charakterisierung des Dampfdrucks p_{dd} berechnen wir zuerst $F_f - F_g$ mit

Hilfe des Graphen der konvexen *thermodynamischen freien Energie* mit der konstanten negativen Steigung $-p_{\text{dd}}$ zwischen V_f und V_g :

$$F_f - F_g = p_{\text{dd}}(V_g - V_f). \quad (5.24)$$

Andererseits ist der Flächeninhalt unterhalb der Isothermen $p = p(V)$ zwischen V_f und V_g

$$\int_{V_f}^{V_g} p \, dV = - \int_{V_f}^{V_g} \frac{\partial F}{\partial V} \, dV = F_f - F_g, \quad (5.25)$$

wobei über die Ableitung der *van-der-Waals freien Energie* integriert wird. Ein Vergleich der beiden Resultate zeigt, dass die Fläche unter der Kurve g-2-3-4-f im pV -Diagramm, gegeben durch das Integral in (5.25), gleich groß ist wie die Fläche unter der horizontalen Strecke zwischen g und f. Wir folgern, dass die Flächen g-2-3-g und f-4-3-f gleich groß sein müssen. Diese konstruktive Charakterisierung des Dampfdrucks heißt *Maxwellkonstruktion*.

Die Koexistenzkurve zwischen kondensierter und einer gasförmiger Phase wird als *Dampfdruckkurve* bezeichnet. Aus ihr kann der Druck der gasförmigen Phase über der kondensierten Phase (Dampfdruck) abgelesen werden. Das *Sieden* einer Flüssigkeit ist ihre vollständige Verdampfung wenn der Dampfdruck gleich dem Außendruck ist. Für Wasser bei Atmosphärendruck ($p = 1013 \text{ mbar}$) entspricht dies per Definition einer Temperatur von 100°C . Die Tabelle 5.1 enthält die Dampfdrücke von H_2O bei verschiedenen Temperaturen. Oberhalb T_c bilden die N Mo-

T [$^\circ\text{C}$]	-10	0	4	10	20	25
p [Torr]	2,15	4,58	6,10	9,21	17,54	23,76
T [$^\circ\text{C}$]	40	60	80	100	120	150
p [Torr]	55,32	149,38	355,1	760,0	1489,1	3570,5

Tabelle 5.1: *Der Dampfdruck von H_2O ist abhängig von der Temperatur*

leküle für beliebige Volumen oder beliebige Dichten N/V immer eine homogene Phase und die Unterscheidung zwischen Dampf und Flüssigkeit gibt es nicht mehr. Unterhalb T_c bilden sie *eine Phase* für Volumen kleiner als V_f oder Volumen größer als V_g . Aber für Volumen zwischen V_f und V_g koexistieren die beiden Phasen. Im 2-Phasengebiet gibt es die *metastabile* und die *instabile Region*.

Für $T < T_c$ sind Zustände mit $V_f \leq V \leq V_4$ und $V_2 \leq V \leq V_g$ metastabil, da hier $p(V)$ eine negative Steigung und damit $F(V)$ eine positive Krümmung hat.

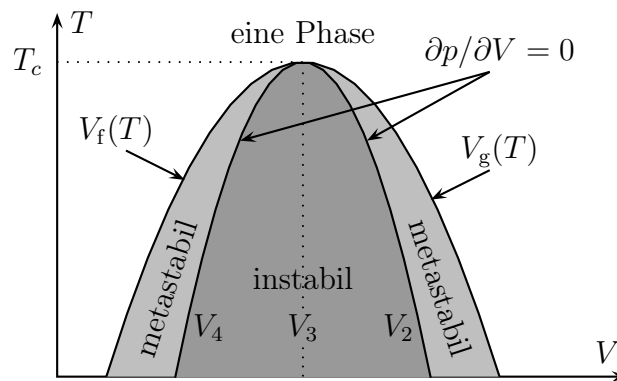


Abbildung 5.5: Die stabilen, metastabilen und instabilen Phasen.

Die entsprechenden Zustände sind lokale Minima der freien Energie und deshalb metastabil. Für Volumen zwischen V_4 und V_2 hat die freie Energie ein (lokales) Maximum und daher sind die Zustände mit Volumen in diesem Bereich instabil. Im instabilen Bereich ist die Kompressibilität negativ und es setzt sofort eine Phasentrennung ein. Im metastabilen Bereich kann das System die freie Energie durch Phasentrennung erniedrigen. Aber um die Phasen zu trennen muss hier eine *Energiebarriere* überwunden werden. Für Wasser sind einige Sonderbezeichnungen gebräuchlich. Die Grenzkurve zwischen stabilen und metastabilen Zuständen heißt *Grenzkurve*. Man bezeichnet Wasserdampf im Zustand außerhalb der Grenzkurve als *überhitzten Dampf*, auf der Grenzkurve als *trockenen gesättigten Dampf*, innerhalb der Grenzkurve als *Naßdampf*. Die Tabelle 5.2 enthält die kritische Temperatur, den kritischen Druck und das kritische molare Volumen für ausgewählte Substanzen. Zum Beispiel findet bei CO_2 schon unterhalb von $T_c = 32^\circ\text{C}$ Phasentrennung statt.

5.2.1 Joule-Thomson Prozess für das van-der-Waals Gas

Die adiabatische Ausdehnung eines Gases kann auf unterschiedliche Weise geschehen und die Temperaturänderung während der Expansion hängt davon ab, wie diese geschieht. Bei einer reversiblen und isentropen Ausdehnung verrichtet das Gas eine Arbeit und seine Temperatur nimmt ab. Beim Ausströmen verrichtet es dagegen keine Arbeit und nimmt keine Wärme auf, so dass die innere Energie konstant ist. Wir betrachten nun die *Drosselung* eines strömenden Gases. Eine *Drosselung* ist eine stationäre Strömung durch eine Drossel – eine Querschnittsverengung oder

Stoff	Masse [g/mol]	T_c [K]	p_c [bar]	V_c [dm ³ /mol]
H ₂	2	33	12,9	0.065
He	4	5,2	2,3	0.058
H ₂ O	18	647,4	221	0.055
N ₂	28	126	34,1	0.090
O ₂	32	154	50,4	0.075
CO ₂	44	304	73,6	0.096
SO ₂	64	430	78,5	0.096
Hg	200	1720	1080	0.040

Tabelle 5.2: Kritische Größen (T_c, p_c, V_c) für einige Medien.

ein anderes Hindernis in einem Rohr zur Druckminderung des Gasstromes. Jeder Drosselungsprozess ist irreversibel. Vernachlässigt man die kinetische Energie der Strömung, dann ist bei adiabatischer Drosselung die Enthalpie konstant. Dies wurde in Abschnitt 2.3 diskutiert. Die Temperatur des Gases kann sowohl steigen als auch sinken. Das konkrete Verhalten wird durch den *Joule-Thomson-Koeffizienten*

$$\mu_{JT} \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \quad (5.26)$$

beschrieben. Ein ideales Gas ändert beim Drosseln die Temperatur nicht, da die molare Enthalpie konstant bleibt. Wegen der für ideale Gase gültigen Beziehung $dH = nC_p dT$ folgt aus $dH = 0$ die Konstanz von T . Die Drosselung verläuft also ohne Änderung der Temperatur. Bei realen Gasen sinkt dagegen die Temperatur häufig beim Drosseln – dies nennt man den *Joule-Thomson-Effekt*. Deshalb kann man ein Gas durch Drosseln abkühlen. Bei sehr hohen Drücken und bei hohen Temperaturen wird aber auch Temperaturerhöhung beim Drosseln eines realen Gases beobachtet.

Betrachten wir die Enthalpie als Funktion von der intensiven Größen T und p , so gilt für einen isenthalpischen Prozess

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp = nC_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp = 0. \quad (5.27)$$

Wegen $dH = T dS + V dp$ gilt mit Hilfe der letzten Maxwell-Relation in (4.42) die

Formel

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V. \quad (5.28)$$

Deshalb folgt aus (5.27) folgender Ausdruck für den *Joule-Thomson Koeffizienten*,

$$\mu_{\text{JT}} \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{1}{nC_p} \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{nC_p} \left(T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V\right). \quad (5.29)$$

Mit Hilfe des Ausdehnungskoeffizienten α in (1.19) schreibt sich die Formel gemäß

$$\mu_{\text{JT}} = \frac{VT}{nC_p} \left(\alpha - \frac{1}{T}\right). \quad (5.30)$$

Dies ist ein allgemeines und modell-unabhängiges Resultat. Das van der Waals Gas hat den Ausdehnungskoeffizienten

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{(V - nb)V^2}{TV^3 - 2an(V - nb)^2/R} \xrightarrow{\text{ideal}} \frac{1}{T}. \quad (5.31)$$

Für viele Gase, zum Beispiel O_2 oder N_2 bei Raumtemperatur, ist der Ausdehnungskoeffizient größer als für ideale Gase, $\alpha > 1/T$. Dann ist der Joule-Thomson Koeffizient μ_{JT} positiv und das Gas kühlt bei Drosselung ab. Wir fragen jetzt nach demjenigen Gebiet im p, V -Diagramm, in dem Drosselung (Entspannung) mit Temperaturerniedrigung verbunden ist. Es wird begrenzt durch die *Inversionskurve*, auf der $\mu_{\text{JT}} = 0$ gilt, also nach (5.30)

$$\alpha(T, p) = \frac{1}{T}. \quad (5.32)$$

Für einen Stoff mit van der Waalschen Zustandsgleichung erhalten wir nach (5.31) die Inversionskurve

$$\frac{2a}{RT} \left(\frac{V - nb}{V}\right)^2 = b, \quad (5.33)$$

worin noch V als Funktion von T und p auszudrücken ist. Wir gehen zu den reduzierten Koordinaten über und erhalten zunächst

$$\left(3 - \frac{1}{v}\right)^2 = \frac{4}{3}t,$$

und somit

$$\frac{1}{v} = 3 \mp 2\sqrt{\frac{t}{3}}. \quad (5.34)$$

Da das Volumen stets größer als nb ist, führt nur das obere Vorzeichen auf eine physikalisch erlaubte Lösung. Setzen wir diesen Ausdruck in die reduzierte van der Waals Gleichung (5.11) ein, so erhalten wir

$$\tilde{p} = 24\sqrt{3t} - 12t - 27. \quad (5.35)$$

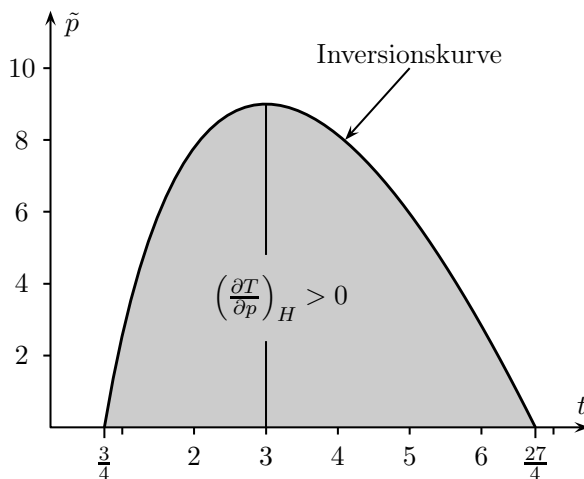


Abbildung 5.6: *Inversionskurve für das van der Waals Gas.*

Die Abbildung 5.6 zeigt die Inversionskurve (5.35) in reduzierten Koordinaten. Für Wasserstoff H_2 mit $T_c \approx 33\text{ K}$ und $p_c \approx 13\text{ bar}$ ist bei Zimmertemperatur der Koeffizient μ_{JT} negativ, während er für Luft mit $T_c \approx 132\text{ K}$ und $p_c \approx 35\text{ bar}$ positiv ist. Bei isenthalper Entspannung im Joule-Thomson-Prozess kühlt sich Wasserstoff bei Raumtemperatur also nicht ab, wie viele andere Gase, sondern erwärmt sich. Hochkomprimierter Wasserstoff kann sich deshalb beim Ausströmen aus schadhafte

Rohren von selbst entzünden. Allerdings erhöht sich die Temperatur bei einer Entspannung von 200 bar auf 1 bar nur um 6 K. Die Explosionsgefahr ist hier also gering. Erst unterhalb der Inversionstemperatur $T_i = 27/4 \cdot T_c \approx 223\text{ K}$ kann sich Wasserstoff bei Drosselung überhaupt abkühlen.

6 Phasenübergänge

Materie kann in verschiedenen Phasen oder Aggregatzuständen auftreten: als Gas, Flüssigkeit oder kristalliner Festkörper. Weiterhin gibt es den Zustand des Plasmas – gasförmige Materie, die nicht nur aus neutralen Atomen oder Molekülen aufgebaut ist. Einen Zwischenzustand zwischen Flüssigkeit und Kristall stellen flüssig-kristalline Materialien dar. Diese können von anisotropen organischen Molekülen gebildet werden. Beispiele hierfür ist die nematische Phase. Amorphe Festkörper sind nicht-kristalline Materialien, die sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Ein Phasenübergang ist eine Umwandlung einer Phase in eine andere. Er findet bei gegebenem Druck und einer charakteristischen Temperatur statt und ist häufig mit einer Umwandlungsenthalpie verbunden. Meist sind Phasen durch einen *Ordnungsparameter* charakterisiert. Beispiele für Ordnungsparameter sind

Phase	Ordnungsparameter
Flüssigkeit	Dichtedifferenz zum Gas
Kristall	Gittersymmetrie
Ferromagnet	spontane Magnetisierung
Supraleiter	Dichte der Cooperpaare
Supraflüssigkeit	Dichte der suprafluiden Phase

Springt bei einem Übergang zwischen zwei Phasen mindestens eine extensive Zustandsgröße so handelt es sich um einen *Phasenübergang 1. Ordnung*. Beispiele für Phasenübergänge 1. Ordnung sind

- die meisten Schmelz- und Siedeprozesse
- die strukturelle Umwandlung eines Festkörpers.

Phasenübergänge erster Ordnung sind durch Keimbildung (Bildung von Clustern

der Tochterphase in der Mutterphase), eine latente Wärme und Hysterese Effekte (Unterkühlung, Überhitzung) gekennzeichnet.

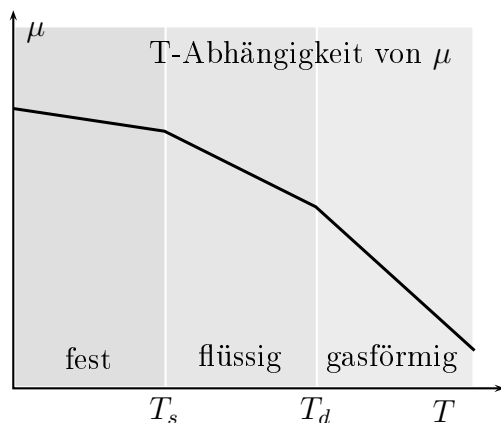
Bei Phasenübergängen 2. Ordnung sind die beiden Phasen am kritischen Punkt gleich beschaffen, insbesondere werden extensive Größen beider Phasen am kritischen Punkt gleich. Beispiele für Phasenübergänge 2. Ordnung sind

- der ferromagnetische Übergang,
- der Supraleitungsübergang bei $\mathbf{H} = 0$,
- der Übergang von normalflüssigen ${}^4\text{He}$ zu suprafluiden ${}^4\text{He}$.

Abhängigkeit des chemischen Potentials von T und p : Wir betrachten einen homogenen Stoff und erinnern daran, dass die Ableitung der freien Enthalpie nach der Temperatur gleich der negativen Entropie ist,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,N} = -S. \quad (6.1)$$

Nach dem 3. Hauptsatz ist für alle Substanzen $S > 0$ und damit ist die Steigung von $G(T, \dots)$ negativ.



Andererseits ist die molare freie Enthalpie gleich dem auf das Mol bezogene chemische Potential, also gilt auch

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -\frac{S}{n} \equiv -S_m < 0. \quad (6.2)$$

Das chemische Potential nimmt somit mit steigender Temperatur stetig ab. Die Abnahme ist stärker für Gase als für Flüssigkeiten, und für Flüssigkeiten wiederum stärker als für Festkörper, da für die entsprechenden Entropien gilt

$S_m(\text{Gas}) > S_m(\text{Flüssigkeit}) > S_m(\text{Festkörper})$. Die Druckabhängigkeit des Gibbschen Potentials ist gegeben durch

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,N} = V, \quad (6.3)$$

und deshalb finden wir für die Druckabhängigkeit des chemischen Potentials je Mol

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_T = \frac{V}{n} = V_m. \quad (6.4)$$

Das chemische Potential nimmt also mit steigendem Druck zu, da das molare Volumen V_m positiv ist. Allgemein gilt $V_m(\text{Gas}) > V_m(\text{Flüssigkeit})$. Zudem gilt für die meisten Substanzen $V_m(\text{Flüssigkeit}) > V_m(\text{Festkörper})$, da der Feststoff meist eine höhere Dichte als die Flüssigkeit hat. Eine lebenswichtige Ausnahme ist das Wasser. Eine Druckerhöhung beeinflusst das chemische Potential von Gasen stärker als von Flüssigkeiten und Festkörpern.

6.1 Ehrenfest-Klassifizierung von Phasenübergängen

Nach Paul Ehrenfest klassifiziert man Phasenübergänge mit Hilfe des Gibbspotentials (freie Enthalpie) oder des chemischen Potentials:

Ein Phasenübergang ist von 1. Ordnung wenn sich eine erste Ableitung von $\mu(T, p)$ beim Übergang unstetig ändert. Er ist von 2. Ordnung, wenn alle ersten Ableitungen von $\mu(T, p)$ stetig ist aber eine zweite Ableitung einen Sprung hat.

6.1.1 Phasenübergänge 1. Ordnung

Im Folgenden werde die Teilchenzahl festgehalten und nicht mehr explizit geschrieben. Beim Phasenübergang stehen die beiden Phasen, bezeichnet mit A und B, miteinander im Gleichgewicht und entsprechend gilt am Phasenübergang

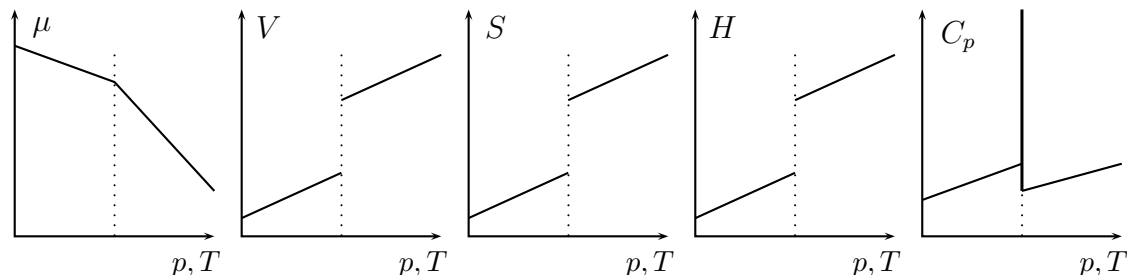
$$\mu_A(T, p) = \mu_B(T, p). \quad (6.5)$$

Eine Variation dieser Beziehung führt auf eine Verknüpfung der infinitesimalen Änderungen dT und dp längs der Übergangskurve im (T, p) -Diagramm. Die Steigung der Kurve wird durch die auf Seite 83 diskutierte *Clausius-Clapeyron-Gleichung*

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{T_c, p_c} = \frac{S_B - S_A}{V_B - V_A} = \frac{1}{T} \frac{q_{AB}}{v_B - v_A} \quad (6.6)$$

beschrieben.

Bei einem Übergang 1. Ordnung springen die ersten Ableitungen des chemischen Potentials, also die molare Entropie und das molare Volumen.



Die allgemeine Relation $dH = TdS + Vdp$ vereinfacht sich für isotherme und isobare Prozesse und impliziert dann $\Delta H = T\Delta S$. Deshalb springt bei einem Phasenübergang neben den auf ein Mol bezogenen Volumen und Entropie auch die molare Enthalpie,

$$H_B - H_A = T_c(S_B - S_A). \quad (6.7)$$

Das typische Verhalten von chemischen Potential, Volumen, Entropie, Enthalpie und Wärmekapazität bei einem Phasenübergang 1. Ordnung sind in obiger Figur wiedergegeben.

Beispiel: Dampfdruckkurve

Im allgemeinen hängen Übergangswärme und Differenz der molaren Volumina der beiden Phasen von der Temperatur ab. Erst bei Kenntnis dieser funktionalen Abhängigkeit kann man die Clausius-Clapeyron Gleichung (6.6) lösen. Mit einigen vereinfachenden Näherungen kann man sie allerdings lösen und die Dampfdruckkurve $p(T)$ explizit berechnen. Wir nehmen im Folgenden an:

- Annahme 1: $v_{\text{gas}} \gg v_{\text{flüssig}}$, so daß man $v_{\text{flüssig}}$ vernachlässigen darf,
- Annahme 2: q_{AB} sei temperaturunabhängig,
- Annahme 2: für $v_{\text{gas}}(p, T)$ sei die Zustandsgleichung des idealen Gases eine gute Näherung: $pv_{\text{gas}} = RT$.

Mit diesen Annahmen gilt

$$\frac{dp}{dT} \approx \frac{1}{T} \frac{q_{AB}}{v_{\text{gas}}} = \frac{1}{T^2} \frac{p}{R} q_{AB}$$

Daraus folgt die Differentialgleichung

$$\frac{dp}{p} = \frac{q_{AB}}{R} \frac{dT}{T^2} \Rightarrow \log p = -\frac{q_{AB}}{RT} + \text{konst.}$$

woraus sich eine exponentielle Abhängigkeit des Drucks von der Temperatur und der molaren Übergangswärme ergibt,

$$p(T) = p_{\infty} e^{-q_{AB}/RT}, \quad (6.8)$$

worin p_{∞} der Druck auf der Grenzkurve für sehr große Temperaturen ist.

Pomerantschuk Kühlung: Die Grenzkurve $p(T)$ zwischen festem und flüssigem Helium-3 hat für tiefe Temperaturen $T \lesssim 1 \text{ K}$ eine negative Steigung. Aus der Clausius-Clapeyron-Gleichung liest man ab, dass in diesem Bereich molare Entropie der festen Phase größer sein muss als diejenige der flüssigen Phase,

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_{\text{flüssig}} - s_{\text{gas}}}{v_{\text{flüssig}} - v_{\text{gas}}} < 0 \implies s_{\text{fest}} > s_{\text{flüssig}}. \quad (6.9)$$

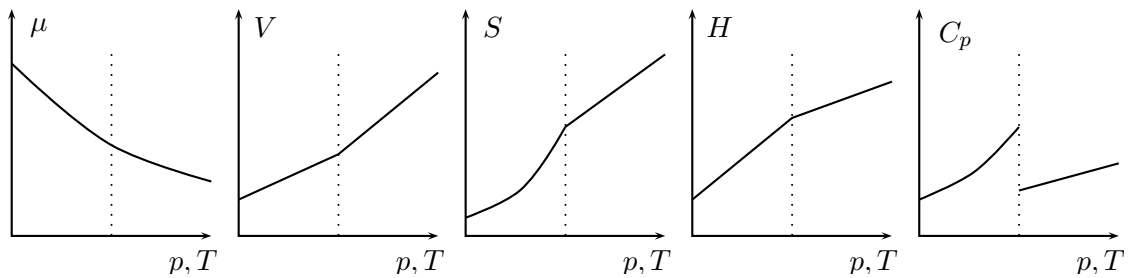
Wir folgern, das feste Helium-3 in diesem Bereich eine größere Entropie hat, als flüssiges Helium-3. Deshalb kann flüssiges Helium-3 durch Wärmezufuhr fest werden. Oder durch adiabatische Kompression, bei welcher der Übergang flüssig-fest stattfindet, kann das System abgekühlt werden („Pomerantschuk-Kühlung“).

6.1.2 Phasenübergänge 2. Ordnung

Bei einem Phasenübergang 2. Ordnung besitzen beide Phasen gleiche Eigenschaften am kritischen Punkt. Die ersten Ableitungen der freien Enthalpie springen nicht, und

$$V_B - V_A = 0 \quad \text{und} \quad S_B - S_A = 0. \quad (6.10)$$

Die beiden Phasen haben beim Übergang gleich große extensive (molare) Größen.



Das typische Verhalten von chemischen Potential, Volumen, Entropie, Enthalpie und Wärmekapazität bei einem Phasenübergang 2. Ordnung sind in obiger Figur wiedergegeben.

6.2 Die Gibbsche Phasenregel

Die Gibbsche Phasenregel ist eine wichtige Beziehung für die Phasenbildung in Mischungen mit mehreren Komponenten. Sie setzt die Anzahl Freiheitsgrade F eines thermodynamischen Systems mit K Komponenten und P Phasen in Beziehung.

Wir betrachten also eine beliebige Anzahl von unabhängigen Komponenten und nummerieren sie gemäß

$$1, 2, \dots, K. \quad (6.11)$$

Zuerst betrachten wir nur *eine Phase*. Die Anzahl Teilchen in Komponente i bezeichnen wir mit N_i und die Zahl aller Teilchen ist $N = \sum N_i$. Die *Konzentration* der Komponente i ,

$$c_i = \frac{N_i}{N}, \quad i = 1, 2, \dots, K, \quad (6.12)$$

ist eine intensive Variable. Offensichtlich gilt $\sum c_i = 1$. Damit gibt es $K + 1$ unabhängige intensive Variablen,

$$T, p, c_1, \dots, c_{K-1}. \quad (6.13)$$

Multiplizieren wir die Gibbs-Duhem Relation (4.60) mit N_A/N dann folgt für mehrkomponentige Systeme,

$$\sum_i c_i d\mu_i = -S_m dT + V_m dp, \quad (6.14)$$

wobei sich die chemischen Potentiale, Entropie und Volumen auf ein Mol beziehen.

Als nächstes betrachten wir P koexistierende Phasen. Im Gleichgewicht sind Temperatur und Druck in allen Phasen gleich,

$$T_1 = \dots = T_P \quad \text{und} \quad p_1 = \dots = p_P. \quad (6.15)$$

Als intensive Variablen wählen wir die $2 + PK$ Zustandsgrößen

$$T, p \quad \text{und} \quad c_{ip} = \text{Konzentration von Komp. } i \text{ in Phase } p. \quad (6.16)$$

In jeder Phase gilt

$$\sum_{i=1}^K c_{ip} = 1, \quad p = 1, \dots, P.$$

Entsprechend gibt es $2 + P(K - 1)$ unabhängige intensive Variablen. $K(P - 1)$ weitere Koexistenzbedingungen ergeben sich aus der Gleichheit der chemischen Potentiale einer festen Komponente in den verschiedenen Phasen,

$$\mu_{i1} = \mu_{i2} = \dots = \mu_{ip}, \quad i = 1, 2, \dots, K. \quad (6.17)$$

Die Anzahl F unabhängiger intensiver Variablen bei P Phasen in Koexistenz ist damit durch die folgende *Phasenregel von Gibbs* festgelegt:

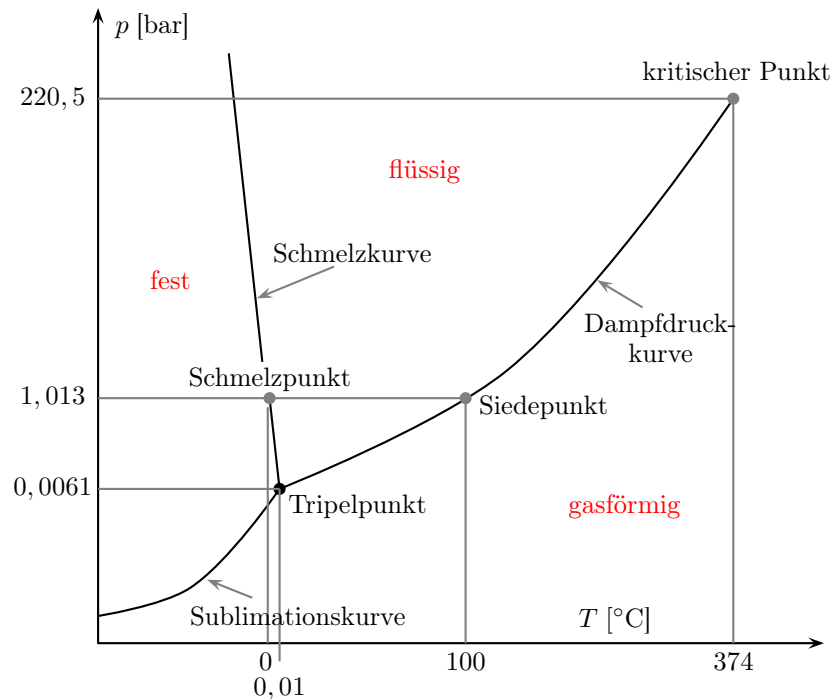
$$F = 2 + P(K - 1) - K(P - 1) = K + 2 - P \quad (\text{Gibbsche Phasenregel}). \quad (6.18)$$

Für K Komponenten in einer Phase können wir die $K + 1$ unabhängigen Variablen in 6.13 wählen.

Für eine einkomponentiges System ist

$$F = 3 - P \quad (K = 1). \quad (6.19)$$

Ist ein einkomponentiges System in einer Phase, dann ist $F = 2$ und p, T können unabhängig voneinander gewählt werden. Die Phase definiert eine Fläche im Phasendiagramm. Sind zwei Phasen im Gleichgewicht dann ist $F = 1$ und p, T sind nicht mehr unabhängig. Man findet eine Koexistenzkurve $p(T)$ im T, p -Diagramm. Bei einem Übergang 1. Ordnung ist deren Steigung durch die Clausius-Clapeyron-Gleichung bestimmt. Die Kurve kann in einem kritischen Punkt enden. Für drei Phasen im Gleichgewicht ist $F = 0$ und weder p und T können unabhängig voneinander gewählt werden. Drei Phasen koexistieren höchstens in einem Punkt, dem *Tripelpunkt*.

Abbildung 6.1: Das Phasendiagramm von H_2O .

In Abbildung 6.1 sind die drei Phasen des Wassers mit ihren Grenzen geplottet. Diese koexistieren im Tripelpunkt bei $p = 6.117$ mbar und $T = 0.01$ °C. Die Dampfdruckkurve endet im kritischen Punkt bei $p_k = 220.64$ bar und $T_k = 373.95$ °C. Oberhalb des kritischen Punkts gibt es einen stetigen Übergang von Flüssigkeit zu Gas. Für das Leben auf der Erde ist die Anomalie des Wassers von Bedeutung: Das spezifische Volumen von Eis ist größer als das von Wasser bei 0 °C und die Schmelztemperatur sinkt mit steigendem Druck. Das Phasendiagramm von Wasser unterscheidet sich völlig von dem der meisten Substanzen, bei denen die Schmelztemperatur mit dem Druck zunimmt.

Nach der Gibbschen Phasenregel ist die Koexistenz von vier Phasen eines *ein-komponentigen Stoffs* im thermischen Gleichgewicht nicht möglich. Ein System mit *zwei Komponenten* und zwei Phasen ist zum Beispiel eine homogene Mischung aus Ethanol und Wasser mit Dampfphase. Hier gibt es

$$F = 2 + 2 - 2 = 2 \quad (6.20)$$

unabhängige intensive Zustandsgrößen und es existiert eine 2-dimensionale Koexistenzfläche.

7 Polarisierbare und magnetisierbare Stoffe

Bei den bisherigen Untersuchungen waren die Zustandsvariablen die Temperatur, der Druck, das Volumen und die Teilchenzahl. Es können aber auch andere Zustandsgrößen auftreten, die das Verhalten von thermodynamischen Systemen beeinflussen. Als wichtiges Beispiel werden in diesem Kapitel Gleichgewichtszustände in elektrischen und magnetischen Feldern untersucht. Dabei benutzen wir das cgs-System mit cm, Gramm und Sekunden als Grundeinheiten.

Bei der Bestimmung der thermodynamischen Potentiale muss man darauf achten, was zum System gezählt wird und was zur Umgebung. Man kann immer ein exaktes Differential eines Feldenergieanteils abziehen, wenn dieses *unabhängig* vom thermodynamischen Zustand ist. In der Literatur werden verschiedene Ausdrücke für die reversible Arbeit und die Potentiale verwendet, und dies kann verwirrend sein.

7.1 Energiebilanz

Zunächst erinnere ich kurz an den Energiesatz der makroskopischen Elektrodynamik. In der makroskopischen Elektrodynamik sind das elektrische Feld \mathbf{E} und die magnetische Flußdichte (magnetische Induktion) \mathbf{B} die räumlichen Mittelwerte der entsprechenden Größen \mathbf{E}_m und \mathbf{B}_m , welche die Maxwell'schen Gleichungen mit den mikroskopischen Ladungs- und Stromdichten erfüllen. Es gilt also

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0, & \nabla \times \mathbf{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} &= 0 \\ \nabla \cdot \mathbf{E} &= 4\pi \langle \rho_m \rangle, & \nabla \times \mathbf{B} - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} &= \frac{4\pi}{c} \langle \mathbf{j}_m \rangle. \end{aligned} \quad (7.1)$$

Die gemittelte Dichte $\langle \rho_m \rangle$ zerlegt man in die Polarisationsladungsdichte $-\nabla \cdot \mathbf{P}$, hervorgerufen durch die Polarisation der gebundenen Ladungsträger und die Ladungsdichte der „freien“ Ladungsträger. Die gemittelte Stromdichte enthält einen Anteil aufgrund der zeitlichen Variation der Polarisationsladungen und einen Anteil von den Wirbeln der Magnetisierungsdichte \mathbf{M} ,

$$\langle \rho_m \rangle = \rho_f - \nabla \cdot \mathbf{P}, \quad \langle \mathbf{j}_m \rangle = \mathbf{j}_f + c \nabla \times \mathbf{M} + \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t}. \quad (7.2)$$

Mit Hilfe der *dielektrischen Verschiebungsdichte* \mathbf{D} und des *Magnetfeldes* \mathbf{H} , definiert durch

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P} \quad \text{und} \quad \mathbf{H} = \mathbf{B} - 4\pi \mathbf{M}, \quad (7.3)$$

schreiben sich die gemittelten Maxwellgleichungen in der bekannten Form,

$$\begin{aligned} (a) \quad \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0, & (b) \quad \nabla \times \mathbf{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} &= 0 \\ (c) \quad \nabla \cdot \mathbf{D} &= 4\pi \rho_f, & (d) \quad \nabla \times \mathbf{H} - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} &= \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}_f. \end{aligned} \quad (7.4)$$

Multiplizieren wir (b) mit \mathbf{H} und (d) mit \mathbf{E} so ergibt sich nach Subtraktion der entstehenden Ausdrücke die *Bilanzgleichung*

$$\frac{1}{4\pi} \left(\mathbf{E} \cdot \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{H} \cdot \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \right) + \frac{c}{4\pi} \nabla \cdot (\mathbf{E} \times \mathbf{H}) = -\mathbf{j}_f \cdot \mathbf{E}. \quad (7.5)$$

Ein polarisierbares und magnetisierbares Medium befinde sich innerhalb eines Raumbereichs G . Durch Integration von (7.5) über das Gebiet erhalten wir mit Hilfe des Gaußschen Satzes

$$-\frac{c}{4\pi} \delta t \oint_{\partial G} (\mathbf{E} \times \mathbf{H}) \cdot d\mathbf{f} = \int_G \left(\frac{1}{4\pi} \mathbf{E} \cdot \delta \mathbf{D} + \frac{1}{4\pi} \mathbf{H} \cdot \delta \mathbf{B} + \mathbf{j}_f \cdot \mathbf{E} \delta t \right). \quad (7.6)$$

Auf der linken Seite steht die Energie, welche in der kleinen Zeit δt in das System fließt. Diese teilt sich auf in Arbeit, welche das elektrische Feld an der Stromdichte \mathbf{j}_f in der Zeit δt leistet und Arbeit δA , die für die Änderungen $\delta \mathbf{D}$ und $\delta \mathbf{B}$ von \mathbf{D} und \mathbf{B} benötigt wird.

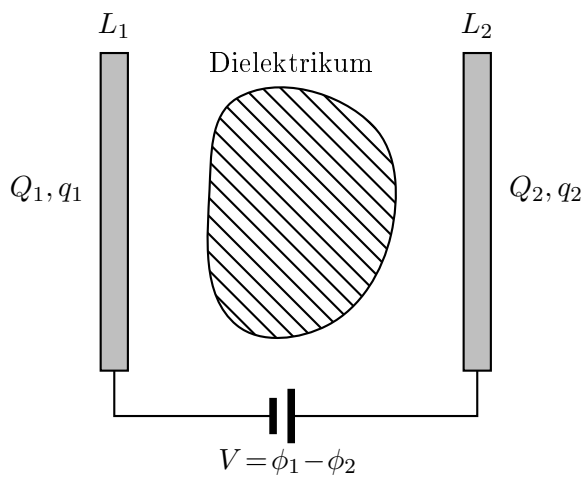
7.2 Dielektrika

Wir betrachten ein polarisierbares Medium in einem elektrischen Feld, welches durch Ladungen Q_1 und Q_2 auf den Platten eines Kondensators erzeugt wird.

Außerhalb der Leiter gelten

$$\nabla \times \mathbf{E} = 0 \quad , \quad \nabla \cdot \mathbf{D} = 0, \quad (7.7)$$

wobei $\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}$ ist. Hier ist die Polarisierung mit dem elektrischen Feld über ein Zustandsgleichung $\mathbf{P} = \mathbf{P}(T, \mathbf{E})$ verbunden. Die Annahme einer derartigen Zustandsgleichung kann für ferroelektrische Systeme mit Hysterese problematisch sein.



Bei gegebenen

Potentialen *oder* Ladungen auf den Kondensatorplatten und der Randbedingung $\phi(\mathbf{x}) \rightarrow 0$ für $|\mathbf{x}| \rightarrow \infty$ sind die Felder durch (7.7) eindeutig bestimmt.

Wir stellen uns vor, das Dielektrikum werde durch Kontakt mit einem Reservoir auf konstanter Temperatur T gehalten. Nun formen wir die verrichtete Arbeit $\delta A = \sum \phi_i \delta Q_i$ für das Aufbringen von zusätzlichen kleinen Ladungen δQ_i auf die Platten des Kondensators um. Mit Hilfe von

$$Q_i = -\frac{1}{4\pi} \int_{\partial L_i} \mathbf{D} \cdot d\mathbf{f}_i, \quad (7.8)$$

wobei das gerichtete Oberflächenelement $d\mathbf{f}_i$ in das Innere des Leiters L_i zeigt, und der Konstanz von ϕ_i auf L_i , folgt

$$\delta A = -\frac{1}{4\pi} \sum_i \oint_{\partial L_i} \phi_i \delta \mathbf{D} \cdot d\mathbf{f}_i = -\frac{1}{4\pi} \int_{\text{CL}} d^3x \nabla \cdot (\phi \delta \mathbf{D}),$$

wobei im letzten Integral über das Gebiet außerhalb der Kondensatorplatten, d.h. über das Komplement der Leiter, integriert wird. Mit Hilfe von

$$\nabla \cdot (\phi \delta \mathbf{D}) = \phi \underbrace{\nabla \cdot \delta \mathbf{D}}_{=0} + \delta \mathbf{D} \cdot \nabla \phi = -\delta \mathbf{D} \cdot \mathbf{E}$$

finden wir für die *zugeführte Arbeit* den Ausdruck

$$\delta A = \frac{1}{4\pi} \int_{\text{CL}} \mathbf{E} \cdot \delta \mathbf{D} d^3x. \quad (7.9)$$

in Übereinstimmung mit der allgemeinen Energiebilanz (7.6).

Hier interessiert uns die aufgebrauchte Arbeit (7.9), vermindert um den Arbeitsaufwand zur Aufladung der Platten *mit gleichen Ladungen* in Abwesenheit des Dielektrikums, also

$$\delta A_{\text{Sys}} = \delta A - \frac{1}{4\pi} \int_{\text{CL}} \mathbf{E}_0 \cdot \delta \mathbf{E}_0 \, d^3x, \quad (7.10)$$

wobei \mathbf{E}_0 das elektrische Feld ohne Dielektrikum ist. Nun schreiben wir δA_{Sys} um und gelangen zu einer in der Thermodynamik gebräuchlichen Form: Im Ausdruck

$$\delta A_{\text{Sys}} = \frac{1}{4\pi} \int_{\text{CL}} (\mathbf{E} \cdot \delta \mathbf{D} - \mathbf{E}_0 \cdot \delta \mathbf{E}_0) \quad (7.11)$$

zerlegen wir die Differenz zwischen den Klammern gemäß

$$(\dots) = \mathbf{E} \cdot (\delta \mathbf{D} - \delta \mathbf{E}_0) + (\mathbf{E} - \mathbf{D}) \cdot \delta \mathbf{E}_0 + (\mathbf{D} - \mathbf{E}_0) \cdot \delta \mathbf{E}_0. \quad (7.12)$$

Der letzte Term liefert im Integral (7.11) wegen $\delta \mathbf{E}_0 = -\nabla \delta \phi_0$ den Beitrag

$$\int_{\text{CL}} (\mathbf{E}_0 - \mathbf{D}) \cdot \nabla \delta \phi_0 = \int_{\text{CL}} \delta \phi_0 \nabla \cdot (\mathbf{D} - \mathbf{E}_0) + \sum_i \delta \phi_{0,i} \oint_{\partial L_i} (\mathbf{E}_0 - \mathbf{D}) \cdot d\mathbf{f}.$$

Das Integral über CL auf der rechten Seite ist Null, da hier $\nabla \cdot \mathbf{D} = \nabla \cdot \mathbf{E}_0 = 0$ ist. Die Integrale über die Oberflächen der Leiter verschwinden ebenfalls, da die Integrale

$$\int_{\partial L_i} \mathbf{E}_0 \cdot d\mathbf{f} \quad \text{und} \quad \int_{\partial L_i} \mathbf{D} \cdot d\mathbf{f}$$

beide ($-4\pi Q_i$) ergeben. Ersetzt man nun im Beweis $\delta \phi_0$ durch ϕ und $\mathbf{D} - \mathbf{E}_0$ durch $\delta \mathbf{D} - \delta \mathbf{E}_0$ dann erkennt man, dass auch der erste Term in (7.12) zu Null integriert. Damit erhalten wir

$$\delta A_{\text{Sys}} = - \int \mathbf{P} \cdot \delta \mathbf{E}_0 \, d^3x, \quad (7.13)$$

wobei der Integrand nur innerhalb des Dielektrikums ungleich Null ist. Für homogene Felder lautet die Differentialform für die reversible Arbeit

$$\delta A_{\text{Sys}} = -\mathbf{P}_{\text{tot}} \cdot d\mathbf{E}_0, \quad (7.14)$$

wobei $\mathbf{P}_{\text{tot}} = V\mathbf{P}$ die totale Polarisation des Mediums ist.

7.3 Magnetika

Wir wollen nun die Arbeit berechnen, welche durch die Spannungsquelle einer Spule geleistet werden muß, um einen Körper in der Spule zu magnetisieren. Der durch eine lange Spule mit N Windungen und Länge L fließende Strom I erzeugt das Magnetfeld

$$H = \frac{4\pi}{cL}NI \quad (7.15)$$

in Richtung der Spulenachse. Während der Magnetisierung wird sich das Magnetfeld in der Spule ändern. Durch die entsprechende Änderung des magnetischen Flusses wird eine Spannung induziert, die nach der Lenzschen Regel bei zunehmender Stromstärke gegen den Strom wirkt,

$$\oint \mathbf{E} \cdot d\mathbf{r} = -\frac{1}{c} \int \dot{\mathbf{B}} \cdot d\mathbf{f} \implies U_{\text{ind}} = -\frac{N}{c} \dot{B}F. \quad (7.16)$$

Damit der Strom nicht abnimmt muss die Spannungsquelle mindestens eine gleich große, aber entgegengesetzt gerichtete Spannung aufbringen. Wir wollen im Folgenden den Ohmschen Widerstand der Spule vernachlässigen, so dass die Spannungsquelle nur dann Arbeit verrichtet, wenn sich das Magnetfeld ändert. Die verrichtete Arbeit dient zur Erhöhung der Magnetfeldenergie in der Spule als auch zur Magnetisierung des Körpers. Wegen $U = -U_{\text{ind}}$ und mit der Formel für I in (7.15) finden wir dafür den Ausdruck

$$A = \int IU \, dt = \int \left(\frac{cL}{4\pi N} H \right) \left(\frac{N}{c} \dot{B}F \right) dt = \frac{V}{4\pi} \int \mathbf{H} \cdot d\mathbf{B}. \quad (7.17)$$

Integriert man vom Anfangs- bis zum Endzustand, dann erhält man die gesamte von der Batterie geleistete Arbeit. Dieses Resultat für homogenen Felder ist in Übereinstimmung mit dem allgemeinem Ausdruck in (7.6) für inhomogene Felder,

$$\delta A = \frac{1}{4\pi} \int \mathbf{H} \cdot \delta \mathbf{B} \, d^3x \quad (7.18)$$

Man beachte, dass dieser Ausdruck für Magnetika aus demjenigen für Dielektrika durch die Substitution $\mathbf{E} \rightarrow \mathbf{H}$ und $\mathbf{D} \rightarrow \mathbf{B}$ hervorgeht.

Mit δA erhält man die gesamte von der Spule geleistete Arbeit. Nun könnte man dies als Energieänderung des betrachteten Magnetikums ansehen. Da aber selbst ohne den Körper in der Spule eine Arbeit aufgebraucht worden wäre (um das Magnetfeld \mathbf{H} aufzubauen), spaltet man δA in zwei Anteile auf: Ein Anteil gibt die

Änderung der Feldenergie für eine leere Spule, der andere wird als Energieänderung des Systems angesehen,

$$\delta A = \frac{1}{4\pi} \int \mathbf{H} \cdot (\delta \mathbf{H} + 4\pi \delta \mathbf{M}) = \frac{1}{8\pi} \int \delta \mathbf{H}^2 + \delta A_{\text{Sys}}. \quad (7.19)$$

Der erste Term ergibt die Energie, die das Feld allein (ohne anwesenden magnetisierbaren Körper) hinzugewonnen hätte. Der zweite Term

$$\delta A_{\text{Sys}} = \int \mathbf{H} \cdot \delta \mathbf{M} \, d^3x. \quad (7.20)$$

kann deshalb als Energie aufgefasst werden, die der Körper hinzugewonnen hat. Für ein homogenes Spulenfeld im Magnetikum ist das Differential der reversiblen Arbeit

$$\delta A_{\text{Sys}} = \mathbf{H} \cdot d\mathbf{M}_{\text{tot}} \quad \text{mit} \quad \mathbf{M}_{\text{tot}} = V\mathbf{M}. \quad (7.21)$$

Man behalte in Erinnerung, das \mathbf{H} das äußere Feld ist, welches im allgemeinen vom makroskopischen Feld innerhalb des Magnetikums verschieden ist. Es sind auch alternative Definitionen der Systemenergie denkbar, und eine entsprechende Betrachtung für magnetisierbare Medien findet sich im Anhang zu diesem Kapitel.

7.4 Potentiale für Dielektrika und Magnetika

Wir betrachten im Folgenden nur Magnetika, bei denen die Felder über die Probe homogen sind. Durch die Substitution von Magnetfeld und Magnetisierung durch elektrisches Feld und Polarisierung gehen die Formeln für Magnetika in die entsprechenden Formeln für polarisierbare Medien über. Es bezeichne M die Komponente des totalen magnetischen Momentes \mathbf{M}_{tot} in Richtung des äußeren Feldes, $\mathbf{H} \cdot d\mathbf{M}_{\text{tot}} = HdM$. Die Zustandsvariable M ist extensiv und die Zustandsvariable H intensiv. Die vom System reversibel *abgegebene Arbeit* ist dann

$$\delta W = pdV - HdM - \mu dN, \quad (7.22)$$

und für die innere Energie $U(S, V, M, N)$ finden wir deshalb

$$dU = \delta Q_{\text{rev}} - \delta W = TdS - pdV + HdM + \mu dN. \quad (7.23)$$

Die innere Energie hat als natürliche Variablen die extensiven Zustandsgrößen S, V, M und N . Die freie Energie soll durch

$$F(T, V, N, H) = U - TS - HM \quad (7.24)$$

definiert werden, so dass gilt

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN - MdH. \quad (7.25)$$

Hieraus folgt die nützliche Maxwell-Relation

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,V,N} = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,V,N}. \quad (7.26)$$

Im folgenden betrachten wir keine Mischungen und lassen die Terme mit den chemischen Potentialen weg. Häufig darf man für magnetische Substanzen (speziell für paramagnetische Stoffe) den Druckterm in δW vernachlässigen. Dann ist $dU = TdS + HdM$ beziehungsweise $dF = -SdT - MdH$, und die Analogie zu einem homogenen Stoff (für festes N) lautet

$$p \longleftrightarrow -H \quad \text{und} \quad V \longleftrightarrow M. \quad (7.27)$$

Nun betrachten wir messbare Größen wie Wärmekapazitäten bei festgehaltenem Magnetfeld oder bei festgehaltener Magnetisierung. Zum Beispiel ist

$$nC_H(T, H) = \left(\frac{\partial Q_{\text{rev}}}{\partial T}\right)_H = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_H.$$

Leiten wir nach H ab, so erhalten wir

$$n \left(\frac{\partial C_H}{\partial H}\right)_T = -T \frac{\partial^2}{\partial T^2} \frac{\partial F}{\partial H} = T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H. \quad (7.28)$$

Wenn also die Wärmekapazität $C_H(T, 0)$ ohne Magnetfeld bekannt ist, so kann man sich $C_H(T, H)$ aus

$$nC_H(T, H) = nC_H(T, 0) + \int_0^H T \frac{\partial^2}{\partial T^2} M(T, H') dH' \quad (7.29)$$

beschaffen. Um die Temperaturänderung bei adiabatischer Entmagnetisierung zu berechnen, genügt es daher, die Wärmekapazität ohne Magnetfeld $C_H(T, 0)$ und die Abhängigkeit der Magnetisierung M von T und H zu kennen.

7.5 Anhang: Andere Energiedefinitionen

Wie früher betont, gibt es keine eindeutige Definition der Systemenergie eines thermodynamischen Systems im äußeren elektrischen oder magnetischen Feld. Wir geben hier für polarisierbare und magnetisierbare Stoffe alternative Definitionen an.

Polarisierbare Medien:

Wir wollen nun die Veränderung der Energie eines polarisierbaren Medium bestimmen wenn die Spannung zwischen den Kondensatorplatten mit und ohne Dielektrikum gleich groß ist, so dass \mathbf{E}_p in

$$\delta A_{\text{Sys}} = \frac{1}{4\pi} \int_{\text{CL}} \mathbf{E} \cdot \delta \mathbf{D} \, d^3x - \frac{1}{4\pi} \int_{\text{CL}} \mathbf{E}_p \cdot \delta \mathbf{E}_p \, d^3x \quad (7.30)$$

das elektrische Feld ohne Dielektrikum ist, diesmal bei gleicher Potentialverteilung auf den Leitern. Analog zu (7.12) schreiben wir den Integranden gemäß

$$\mathbf{E} \cdot \delta \mathbf{D} - \mathbf{E}_p \cdot \delta \mathbf{E}_p = (\mathbf{E} - \mathbf{E}_p) \cdot \delta \mathbf{D} + \mathbf{E}_p \cdot (\delta \mathbf{D} - \delta \mathbf{E}) + \mathbf{E}_p \cdot (\delta \mathbf{E} - \delta \mathbf{E}_p).$$

Mit ähnliche Umformungen wie im Fall vorgegebener Ladungen zeigt man, dass der erste und der dritte Term keinen Beitrag zu δA_{Sys} liefern. Damit erhalten wir für die dem Dielektrikum zugeführte Energie

$$\delta A_{\text{Sys}} = \int \mathbf{E}_p \cdot \delta \mathbf{P} \, d^3x. \quad (7.31)$$

Für homogene Felder lautet die Differentialform für die reversible Arbeit

$$\delta A_{\text{Sys}} = \mathbf{E}_p \cdot d\mathbf{P}_{\text{tot}}, \quad (7.32)$$

wobei $\mathbf{P}_{\text{tot}} = V\mathbf{P}$ die totale Polarisation des polarisierbaren Stoffes ist. Der Unterschied zwischen δA_{Sys} in (7.14) und (7.32) kommt davon, dass die Beziehung zwischen Q_i und ϕ_i mit und ohne Dielektrikum verschieden ist.

Magnetisierbare Medien:

Man kann die Energieänderung aber auch auf anderem Weg berechnen und kommt dabei auf ein anderes Resultat. Dazu erinnern wir an die aus (7.1) folgende Bilanzgleichung für die gemittelten Felder und die gemittelte Stromdichte,

$$\frac{1}{4\pi} \left(\mathbf{E} \cdot \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \mathbf{B} \cdot \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \right) + \frac{c}{4\pi} \nabla \cdot (\mathbf{E} \times \mathbf{B}) = -\langle \mathbf{j}_m \rangle \cdot \mathbf{E}. \quad (7.33)$$

Der letzte Term beschreibt die Arbeit, die das elektromagnetische Feld dem System mit Ladungen zuführt. Im magnetisierbaren Medium entspricht $\langle \mathbf{j}_m \rangle$ nicht der Dichte der „freien Ströme“, sondern der Ströme, die zur Magnetisierung \mathbf{M} zusammengefasst werden,

$$\langle \mathbf{j}_m \rangle = c \nabla \times \mathbf{M}. \quad (7.34)$$

Also erhält man für die Energieänderung des Systems

$$\delta A_{\text{Sys}} = c \int \mathbf{E} \cdot (\nabla \times \mathbf{M}) \delta t \, d^3x. \quad (7.35)$$

Zur partiellen Integration brauchen wir die Identität

$$\nabla(\mathbf{M} \times \mathbf{E}) = \mathbf{E} \cdot (\nabla \times \mathbf{M}) - \mathbf{M} \cdot (\nabla \times \mathbf{E}),$$

und damit kann man (7.35) wie folgt umformen

$$\int \mathbf{E} \cdot (\nabla \times \mathbf{M}) = c \oint \mathbf{M} \times \mathbf{E} + c \int \mathbf{M} \cdot (\nabla \times \mathbf{E}).$$

Das Oberflächenintegral verschwindet, wenn man die Oberfläche außerhalb des Körpers legt, wo die Magnetisierung verschwindet. Das zweite Integral enthält $\nabla \times \mathbf{E}$, was mit Hilfe der homogenen Maxwellgleichungen durch $\partial_t \mathbf{B}$ ersetzt wird, so dass

$$\delta A_{\text{Sys}} = - \int \mathbf{M} \cdot \delta \mathbf{B} \, d^3x \quad (7.36)$$

Wir fassen die verschiedenen Energieformen im Magnetikum zusammen:

Die Arbeit der Spule ist

$$\frac{1}{4\pi} \int \mathbf{H} \delta \mathbf{B} \, d^3x.$$

Die Erhöhung der Systemenergie hat die Form

$$- \int \mathbf{M} \cdot \delta \mathbf{B} \, d^3x.$$

Die Erhöhung der Feldenergie ist die Differenz dieser beiden Energien und lautet

$$\frac{1}{4\pi} \int \mathbf{B} \cdot \delta \mathbf{B} \, d^3x$$

Dieser Ausdruck folgt auch direkt aus der Definition der Feldenergie im Vakuum.

Die Erhöhung der Feldenergie in Abwesenheit des magnetisierbaren Körpers ist

$$\frac{1}{4\pi} \int \mathbf{H} \cdot \delta \mathbf{H} \, d^3x,$$

und die Arbeit der Spule abzüglich dieser letztgenannten Feldenergie hat die Form

$$\int \mathbf{H} \cdot \delta \mathbf{M} \, d^3x.$$

Die Willkür in der Definition der Energieänderung „des Systems“ kommt bei Kreisprozessen nicht zum Tragen. Zum Beispiel gilt für Kreisprozesse $\int \delta \mathbf{H}^2 = 0$, so dass die Änderung des „Feldenergieanteils“ verschwindet. Wegen $\int \delta \mathbf{M}^2 = 0$ ist

$$\oint \mathbf{H} \cdot \delta \mathbf{M} = \oint (\mathbf{B} - 4\pi \mathbf{M}) \cdot \delta \mathbf{M} = \oint \mathbf{B} \cdot \delta \mathbf{M}.$$

In analoger Weise erhält man die Gleichungskette

$$\begin{aligned} \int \mathbf{B} \cdot \delta \mathbf{H} &= - \oint \mathbf{H} \cdot \delta \mathbf{B} = 4\pi \oint \mathbf{M} \cdot \delta \mathbf{B} = -4\pi \oint \mathbf{B} \cdot \delta \mathbf{M} \\ &= 4\pi \oint \mathbf{B} \cdot \delta \mathbf{H} = -4\pi \oint \mathbf{H} \cdot \delta \mathbf{M}. \end{aligned}$$

Das bedeutet, dass man statt $H\delta M$ genausogut $-\mathbf{M} \cdot \delta \mathbf{H}$ oder $-\mathbf{M} \cdot \delta \mathbf{B}$ als Integranden für die Energieänderung bei Kreisprozessen arbeiten kann.

8 Kinetische Gastheorie

Die Anfänge der kinetischen Gastheorie gehen auf DANIEL BERNOULLI zurück. Er hat bereits den Gasdruck aus der Impulsänderung der auf die Gefäßwände stoßenden Gasmoleküle abgeleitet. Die weitere Entwicklung ist mit Namen CLAUDE-SIUS, MAXWELL und insbesondere LUDWIG BOLTZMANN verbunden. Er gab dem Maxwellschen Gesetz der Geschwindigkeitsverteilung seine allgemeinste Form. Wir werden in diesem Kapitel berücksichtigen, dass Stoffe aus Atomen und Molekülen aufgebaut sind. In Verbindung damit muss die *Brownsche* Molekularbewegung erwähnt werden. Dieses Phänomen ist wohl der beste Beweis für die molekularkinetische These.

8.1 Zustandsgleichung des idealen Gases

Wir betrachten ein kleines Flächenstück ΔA der Berandung des Gasbehälters. Es erfährt eine ungeheure Anzahl Stöße durch den Aufprall der eingeschlossenen Partikel. Die auf ein Flächenelement der Berandung wirkende Kraft ist als Funktion der Zeit eine vielzackige Kurve. Der geglättete zeitliche Mittelwert derselben definiert den Druck (Kraft pro Flächeneinheit). Der Beitrag des einzelnen Stoßes ist gleich der Impulsänderung des Partikels beim Aufprall und der nachfolgenden Reflexion. Wenn der Stoß mit der Geschwindigkeit v unter dem Winkel θ gegen die Normale des Flächenstückes erfolgt, dann erhält man für die Impulsänderung den Wert

$$\Delta p = 2mv \cdot \cos \theta. \quad (8.1)$$

Hier rührt der Faktor 2 vom Rückstoß her, den die Wand bei der Reflexion erfährt (Reflektionswinkel = Einfallswinkel). Wählen wir das Koordinatensystem so, dass die x -Achse parallel zur Wandnormalen und nach außen gerichtet ist, dann können wir auch schreiben

$$\Delta p_x = 2mv_x, \quad v_x > 0. \quad (8.2)$$

Es sei nun $f(\mathbf{x}, \mathbf{v})$ die Dichte von *nicht-wechselwirkenden Teilchen* im Orts- und Geschwindigkeitsraum. Dies bedeutet, dass $f(\mathbf{x}, \mathbf{v}) d^3x d^3v$ die im Raumvolumen d^3x um \mathbf{x} und im Geschwindigkeitsvolumen d^3v um \mathbf{v} enthaltenen Teilchen charakterisiert. Die Dichte der Teilchen im Ortsraum ist dann gleich

$$n(\mathbf{x}) = \int f(\mathbf{x}, \mathbf{v}) d^3v, \quad (8.3)$$

und die Dichte der Teilchen im Geschwindigkeitsraum ist

$$\tilde{n}(\mathbf{v}) = \int f(\mathbf{x}, \mathbf{v}) d^3x. \quad (8.4)$$

Für ein System von wechselwirkenden Teilchen würde man eine Wahrscheinlichkeitsdichte

$$F(\mathbf{x}_1, \mathbf{v}_1; \dots; \mathbf{x}_N, \mathbf{v}_N) \quad (8.5)$$

einführen, die angibt wie wahrscheinlich es ist, das i 'te Teilchen am Orte \mathbf{x}_i mit Geschwindigkeit \mathbf{v}_i zu finden. Klassisch sind die Teilchen unterscheidbar und können gekennzeichnet werden. Für nicht-wechselwirkende Teilchen ist die Wahrscheinlichkeit für das Auffinden eines Teilchen unabhängig von den Koordinaten der anderen Teilchen. Dies bedeutet, dass die Dichte F faktorisiert,

$$F(\mathbf{x}_1, \mathbf{v}_1; \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{v}_N) = \prod_{i=1}^N f_i(\mathbf{x}_i, \mathbf{v}_i). \quad (8.6)$$

Handelt es sich um eine Sorte Teilchen, zum Beispiel ein verdünntes Gas von H-Atomen, dann wird $f_1 = f_2 = \dots = f_N$ gelten. Die obige Funktion $f(\mathbf{x}, \mathbf{v})$ ist dann gerade $Nf_1(\mathbf{x}, \mathbf{v})$.

Wir wollen nun annehmen, dass die Teilchen nicht wechselwirken und von der *gleichen Sorte* sind. Die Anzahl der das Flächenelement ΔA am Ort \mathbf{x} pro Zeiteinheit treffenden Teilchen mit Geschwindigkeit um \mathbf{v} ist proportional zur Teilchengeschwindigkeit v_x senkrecht zum Flächenstück, zur Größe des Flächenstück ΔA und zur Anzahl Teilchen $f d^3v$ mit Geschwindigkeit um \mathbf{v} :

$$d\nu = f(\mathbf{x}, \mathbf{v}) \Delta A v_x d^3v. \quad (8.7)$$

Nach Multiplikation mit (8.2) entsteht der zugehörige Impulsübertrag pro Zeiteinheit der Teilchen mit Geschwindigkeiten um \mathbf{v} ,

$$2mf(\mathbf{x}, \mathbf{v}) \Delta A v_x^2 d^3v, \quad (8.8)$$

und nach Division durch ΔA den Beitrag der betrachteten Teilchengruppe zum Druck,

$$dp = 2mf(\mathbf{x}, \mathbf{v})v_x^2 d^3v, \quad v_x > 0. \quad (8.9)$$

Daraus ergibt sich nach Integration über die Geschwindigkeiten mit $v_x > 0$ als Gesamtdruck

$$p(\mathbf{x}) = 2m \int_{v_x > 0} f(\mathbf{x}, \mathbf{v})v_x^2 d^3v. \quad (8.10)$$

Dividieren wir nun das letzte Integral durch $n_+ = \int_{v_x > 0} f(\mathbf{x}, \mathbf{v}) d^3v$, dann ist der resultierende Ausdruck gleich dem Mittelwert von v_x^2 . Im Mittel ist die Anzahl Teilchen mit Geschwindigkeiten v_x und $-v_x$ gleich groß und deshalb ergibt sich für den Wanddruck am Orte \mathbf{x} der Ausdruck

$$p(\mathbf{x}) = mn(\mathbf{x})\langle v_x^2 \rangle \quad \text{mit} \quad \langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{n} \int_{\mathbb{R}^3} d^3v f(\mathbf{x}, \mathbf{v}) v_x^2. \quad (8.11)$$

In Abwesenheit von elektrischen, magnetischen oder Schwerfeldern ist ein thermodynamischer Gleichgewichtszustand homogen. Deshalb wird weder die Verteilungsfunktion f noch der Druck p von \mathbf{x} abhängen. In Abwesenheit von Feldern ist der Gleichgewichtszustand auch isotrop und $f(\mathbf{v})$ wird nicht von der Richtung von \mathbf{v} abhängen, $f(\mathbf{v}) = f(v)$ mit $v = |\mathbf{v}|$. Dann folgt sofort

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle. \quad (8.12)$$

Somit entsteht der Ausdruck

$$p = \frac{mn}{3} \langle v^2 \rangle = \frac{2}{3} n \langle E_{\text{tr}} \rangle. \quad (8.13)$$

Hier ist E_{tr} die kinetische Energie der Translation eines Teilchens. Diese Gleichung führt auf eine kinetische Erklärung des Drucks. Sie führt aber auch zu einer kinetischen Erklärung der Temperatur eines idealen Gases. Um dies zu sehen, setzen wir

$$n = \frac{N}{V}, \quad (8.14)$$

wobei N die Gesamtzahl der Teilchen im Volumen V ist. Aus (8.13) wird dann

$$pV = \frac{2}{3} N \langle E_{\text{tr}} \rangle. \quad (8.15)$$

Spezialisieren wir auf ein Mol eines idealen Gases, so folgt nach dem Vergleich mit dem idealen Gasgesetz

$$pV = \frac{2}{3} N_A \langle E_{\text{tr}} \rangle = RT = N_A kT,$$

wobei k die früher eingeführte Boltzmannsche Konstante ist, oder aufgelöst nach der mittleren kinetischen Energie,

$$\langle E_{\text{tr}} \rangle = \frac{3}{2} kT. \quad (8.16)$$

Die Translation hat im dreidimensionalen Raum drei Freiheitsgrade. Wir können daher die Aussage (8.17) auch folgendermassen ausdrücken: *Die mittlere kinetische Energie pro Freiheitsgrad ist*

$$\langle E_{\text{fr}} \rangle = \frac{1}{2} kT. \quad (8.17)$$

Dieser Ausdruck verknüpft die Temperatur eines einatomigen Gases mit der mittleren kinetischen Energie seiner Moleküle. Eine Erhöhung der Temperatur beschleunigt die Moleküle.

Die Mittelwerte von v_x , v_y und v_z sind wegen der Isotropie des Geschwindigkeitsraumes Null. Experimentell zugänglich ist als Geschwindigkeitsmaß die Größe

$$\langle v^2 \rangle^{1/2}. \quad (8.18)$$

Sie ist nur von der Temperatur und nicht vom Druck abhängig. Aus (8.16) folgt

$$\frac{m}{2} \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} kT \quad \text{oder} \quad \frac{N_A m}{2} \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} RT. \quad (8.19)$$

$N_A m$ ist das Gewicht μ des Mols, so dass sich das mittlere Quadrat der Teilchengeschwindigkeit gemäß

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3RT}{\mu} \quad (8.20)$$

aus makroskopischen Daten berechnet. Für Wasserstoff ist $\mu = 2 \text{ kg/kmol}$. Mit $T = 273 \text{ K}$ und dem Wert (1.38) für die universelle Gaskonstante erhalten wir

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} \cdot 8.31 \cdot 273 \cdot 10^3 \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2}.$$

Daraus folgt

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} \approx 1,85 \frac{\text{km}}{\text{s}}. \quad (8.21)$$

Die typische Geschwindigkeit der Wasserstoff-Moleküle ist schon bei 0°C erstaunlich hoch. Sie wächst mit der Wurzel aus der absoluten Temperatur.

8.2 Die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung

Für ein homogenes nicht-wechselwirkendes Gas ist die Verteilungsfunktion ortsunabhängig, $f(\mathbf{x}, \mathbf{v}) = f(\mathbf{v})$: Greifen wir aus dem Gas willkürlich ein Teilchen heraus, so hat dieses irgendeine Geschwindigkeit \mathbf{v} , und wegen der Homogenität spielt es keine Rolle, wo wir das Teilchen herausgreifen. Wir sprechen von der Wahrscheinlichkeit, dass dabei die erste Komponente von \mathbf{v} im Bereich zwischen v_x und $v_x + dv_x$ liegt und nennen diese Wahrscheinlichkeit $g(\mathbf{v}) dv_x$. Da keine Richtung im Raum bevorzugt ist finden wir für die entsprechenden Wahrscheinlichkeiten der anderen Geschwindigkeitskomponenten $g(\mathbf{v}) dv_y$ und $g(\mathbf{v}) dv_z$. Wir wollen nun mit Maxwell annehmen, dass die Verteilung von v_x von den Werten von v_y und v_z unabhängig ist. Unter dieser Annahme ist die Wahrscheinlichkeit, die Geschwindigkeit \mathbf{v} in dem Element $d^3v = dv_x dv_y dv_z$ um \mathbf{v} zu finden gleich

$$g(v_x)g(v_y)g(v_z) d^3v. \quad (8.22)$$

Andererseits ist im isotropen Medium keine Richtung ausgezeichnet und deshalb ist die Wahrscheinlichkeit, die Geschwindigkeit \mathbf{v} in dem Element $d^3v = dv_x dv_y dv_z$ um \mathbf{v} zu finden auch

$$f(v)d^3v, \quad v = |\mathbf{v}|. \quad (8.23)$$

Wir schließen, dass

$$f(v) = g(v_x)g(v_y)g(v_z) \quad (8.24)$$

gilt. Wir leiten diese Identität nach v_x ab und dividieren durch f . Wegen $\partial v / \partial v_x = v_x / v$ führt dies auf die Gleichung

$$\frac{f'(v)}{v f(v)} = \frac{g'(v_x)}{v_x g(v_x)}.$$

Die rechte Seite hängt weder von v_y noch von v_z ab. Deshalb muss die linke (und damit auch die rechte) Seite konstant sein, $f'(v) = -\gamma v f(v)$. Die Lösung dieser Differentialgleichung ist eine Gaußsche Verteilung

$$f(v) = \left(\frac{\gamma}{2\pi}\right)^{3/2} \cdot e^{-\gamma v^2/2} \iff g(v_x) = \left(\frac{\gamma}{2\pi}\right)^{1/2} \cdot e^{-\gamma v_x^2/2} \quad (8.25)$$

Der multiplikative Faktor ist eine Integrationskonstante und wurde so gewählt, dass f und g Wahrscheinlichkeitsverteilungen sind. Um die freie Konstante γ festzulegen, berechnen wir die mittlere kinetische Energie des Freiheitsgrades v_x :

$$\frac{m}{2} \langle v_x^2 \rangle = \frac{m}{2} \left(\frac{\gamma}{2\pi}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 e^{-\gamma v_x^2/2} dv_x = \frac{m}{2\gamma}. \quad (8.26)$$

Setzen wir dies nach (8.17) gleich $kT/2$, so ergibt sich $\gamma = m/kT$. Eingesetzt in (8.25) gewinnen wir folgende Verteilungsfunktion für jede kartesische Komponenten der Geschwindigkeit,

$$g(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-mv_x^2/2kT}, \quad (8.27)$$

beziehungsweise für die Geschwindigkeit im Raum,

$$f(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-E/kT}, \quad E = \frac{m}{2} v^2. \quad (8.28)$$

Hier ist E gerade die kinetische Energie des sich mit der Geschwindigkeit v bewegendem Teilchens. Dies ist das Maxwell-Boltzmannsche Verteilungsgesetz für Geschwindigkeiten. Die Geschwindigkeiten sind nach einer Gaußschen Glockenkurve verteilt. Bei Erhöhung der Temperatur verbreitert sich die Kurve und wird flacher. Folglich wächst mit der Temperatur die Wahrscheinlichkeit, Moleküle mit hoher Geschwindigkeit zu finden.

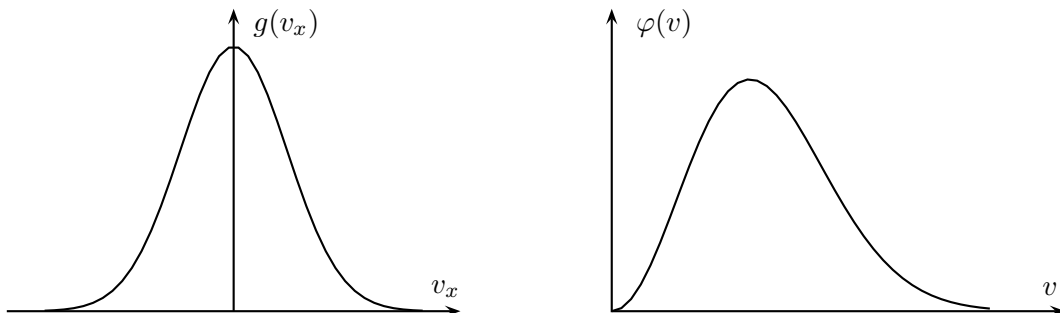
Um die Verteilung des Betrags der Geschwindigkeit v festzulegen betrachten wir den Mittelwert für eine beliebige Funktion $h(v)$. Benutzen wir Kugelkoordinaten im Geschwindigkeitsraum, so ergibt sich nach Integration über die Winkel

$$\langle h(v) \rangle = \int d^3v h(v) f(v) = 4\pi \int_0^\infty dv v^2 h(v) f(v) \equiv \int_0^\infty dv h(v) \varphi(v).$$

Offensichtlich ist die Funktion

$$\varphi(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-E/kT} \quad (8.29)$$

genau die gesuchte Wahrscheinlichkeitsdichte für v . Im Gegensatz zur Verteilungsfunktion $g(v_x)$ ist sie keine reine Glockenkurve mehr.



Sie fällt zwar wie die Gaußsche Glockenkurve für große v exponentiell ab, für kleine v verschwindet sie aber nur quadratisch. Das Maximum der Verteilung φ berechnet sich aus der Gleichung $\varphi'(v) = 0$ nach

$$v_w = \left(\frac{2kT}{m}\right)^{1/2} \quad (\text{wahrscheinlichste Geschwindigkeit}). \quad (8.30)$$

Sie ist verschieden vom Mittelwert der Geschwindigkeit

$$\langle v \rangle = \int_0^\infty dv v \varphi(v) = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2} \quad (8.31)$$

aber auch verschieden vom Geschwindigkeitsmaß

$$\langle v^2 \rangle^{1/2} = \left(\frac{3kT}{m}\right)^{1/2}. \quad (8.32)$$

Das Verhältnis der drei Erwartungswerte ist

$$v_w : \langle v \rangle : \langle v^2 \rangle^{1/2} = 1 : 1,13 : 1,22. \quad (8.33)$$

Eine experimentelle Bestätigung der Maxwell-Verteilung findet man in der mit der Temperatur zunehmenden Breite der Spektrallinien eines leuchtenden Gases. Sie rührt vom Dopplereffekt, hervorgerufen durch die thermischen Bewegung der Leuchtatome. Neben dem Dopplereffekt kommt noch die Verbreiterung der Spektrallinien durch Druck in Betracht. Bei nicht allzu tiefen Temperaturen ist die natürliche Linienbreite vernachlässigbar.

9 Zustände und Observablen im Phasenraum

Wir verfolgen nun das Ziel, die phänomenologische Thermodynamik mikroskopisch zu begründen. Die ersten Schritte in diese Richtung gingen wir bereits im Kapitel über die kinetischen Gastheorie. In der *statistischen Mechanik* wird berücksichtigt, dass Stoffe aus Teilchen aufgebaut sind und diese den Newtonschen Gleichungen beziehungsweise den Gesetzen der Quantenmechanik gehorchen. Wir werden zuerst die klassische Theorie vorstellen. In diesem Kapitel wiederholen wir die für die statistische Physik wesentlichen Begriffe und Eigenschaften der Hamiltonschen Mechanik, wie Trajektorien, Hamiltonsche Flüsse, Liouvillegleichung, das Poincaresche Wiederkehr-Theorem oder die Reversibilität der Mikrophysik. Wir beginnen mit der Formulierung der klassischen Mechanik im abstrakten und hochdimensionalen Phasenraum und führen danach den anschaulicheren μ -Raum ein.

9.1 Phasenraum

Wir betrachten ein mechanisches System beschrieben durch f verallgemeinerte Ortskoordinaten $q = \{q^1, q^2, \dots, q^f\}$. Die Bewegungsgleichungen seien die Euler-Lagrange Gleichungen zu einer *Lagrangefunktion* $L(q, \dot{q})$. Die Koordinaten $\{q^k\}$, zusammen mit ihren kanonisch konjugierten Impulsen

$$p_k = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}^k}, \quad k = 1, \dots, f, \quad (9.1)$$

sind Koordinaten des $2f$ -dimensionalen Phasenraums, der oft Γ -Raum genannt wird. Für gegebene Anfangsbedingungen ist die Zeitentwicklung der Orte und

Impulse durch die *Hamiltonschen Bewegungsgleichungen*

$$\dot{q}^i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad \text{und} \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q^i} \quad (9.2)$$

bestimmt. Diese bilden ein System von gewöhnlichen Differentialgleichungen erster Ordnung in der Zeit. Wir fassen die Koordinaten des Phasenraums zu einem $2f$ -Tupel x zusammen:

$$x = \begin{pmatrix} q \\ p \end{pmatrix}, \quad q = \begin{pmatrix} q^1 \\ \vdots \\ q^f \end{pmatrix}, \quad p = \begin{pmatrix} p_1 \\ \vdots \\ p_f \end{pmatrix}. \quad (9.3)$$

Dann haben die kanonischen Bewegungsgleichungen (9.2) die Gestalt

$$\dot{x} = X_H(t, x), \quad X_H = J \nabla H, \quad J = \begin{pmatrix} 0 & \mathbb{1}_f \\ -\mathbb{1}_f & 0 \end{pmatrix}, \quad (9.4)$$

wobei ∇ der Gradient bezüglich der Phasenraumkoordinaten x ist. Die invertierbare Matrix J hat folgende Eigenschaften:

$$J^T = -J, \quad J^2 = -\mathbb{1} \implies J^T J = \mathbb{1}. \quad (9.5)$$

Sie definierte eine symplektische Form auf dem Phasenraum und wir nennen sie deshalb kurz symplektische Form. Für zwei Funktionen F, G auf dem Phasenraum gilt

$$\nabla F \cdot X_G = (\nabla F) \cdot (J \nabla G) = \sum_{k=1}^f \left(\frac{\partial F}{\partial q^k} \frac{\partial G}{\partial p_k} - \frac{\partial F}{\partial p_k} \frac{\partial G}{\partial q^k} \right) \equiv \{F, G\}. \quad (9.6)$$

Auf der rechten Seite steht die Poisson-Klammer der beiden Funktionen.

9.1.1 Trajektorien im Phasenraum

Eine *Trajektorie* $x(t)$ im Phasenraum beschreibt die zeitliche Entwicklung *eines* festen Anfangszustandes $x_0 \in \Gamma$ und löst das Anfangswertproblem

$$\dot{x} = X_H(t, x), \quad x(t_0) = x_0. \quad (9.7)$$

Bis auf wenige Ausnahmen¹ geht durch jeden Punkt von Γ genau eine Trajektorie; zwei Trajektorien können sich also nie schneiden. Gäbe es einen Schnittpunkt x_0 , dann gäbe es zwei verschiedene Lösungen mit derselben Anfangsbedingung x_0 , im Widerspruch zur Eindeutigkeitsatz für das Anfangswertproblem (9.7). Die Tangentialvektoren an den Trajektorien definieren das Hamiltonsche Vektorfeld $X_H = J\nabla H$.

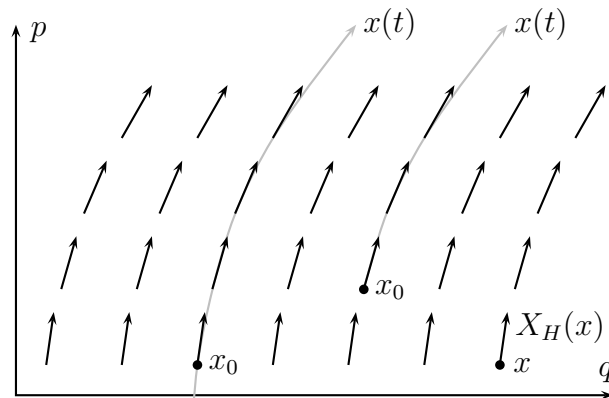


Abbildung 9.1: Die Trajektorien sind Integralkurven zum Vektorfeld X_H .

9.1.2 Fluss im Phasenraum

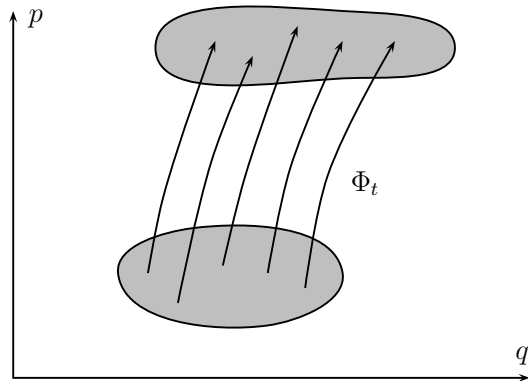
Neben den Trajektorien betrachtet man für jede feste Zeit die Abbildung Φ_t , die jedem Anfangspunkt x_0 seinen Endpunkt $x(t)$ zuordnet. Die Abbildungen Φ_t definieren bijektive Abbildungen des Phasenraumes auf sich,

$$\Phi_t : \Gamma \longrightarrow \Gamma, \quad \Phi_t(x_0) = x(t), \quad \Phi_0(x_0) = x_0, \quad (9.8)$$

und man spricht vom *Fluss* in Γ . Der Fluss entspricht also einer Strömung im Phasenraum. Er ist bestimmt durch

$$\frac{\partial \Phi_t(x)}{\partial t} = X_H(\Phi_t(x)) = J\nabla H|_{\Phi_t(x)} \quad \text{und} \quad \Phi_0 = \mathbb{1}, \quad (9.9)$$

¹bei denen die Lipschitzbedingung nicht erfüllt ist.

Abbildung 9.2: Fluss im Phasenraum Γ .

wobei die Anfangspunkte mit x bezeichnet wurden. Die einparametrische Schar der Abbildungen Φ_t erfüllt

$$\Phi_s \Phi_t = \Phi_{s+t}, \quad \Phi_t^{-1} = \Phi_{-t}, \quad (9.10)$$

woraus wiederum $\Phi_0 = \mathbb{1}$ folgt. Diese Eigenschaften folgen unmittelbar aus dem Eindeigkeitssatz für das Anfangswertproblem in (9.7) mit zeitunabhängigem Hamiltonschen Vektorfeld X_H . Für jedes t ist die

bijektive Abbildung Φ_t kanonisch und damit volumenerhaltend. Dies bedeutet, dass für alle Zeiten t die Jacobi-Matrix

$$M_t(x) = \frac{\partial \Phi_t(x)}{\partial x} \quad \text{bzw.} \quad M_{t,\alpha\beta}(x) = \left(\frac{\partial \Phi_{t,\alpha}(x)}{\partial x_\beta} \right) \quad (9.11)$$

eine symplektische Matrix ist, $M_t^T J M_t = J$. Zur anfängliche Zeit ist $\Phi_{t=0}(x) = x$ und die Jacobi-Matrix $M_{t=0} = \mathbb{1}$ ist in der Tat symplektisch. Die zeitliche Variation der Jacobi-Matrix folgt nun aus

$$\frac{\partial}{\partial t} M_{\alpha\beta} = \frac{\partial}{\partial x_\beta} \frac{\partial \Phi_\alpha}{\partial t} \stackrel{(9.9)}{=} J_{\alpha\rho} \frac{\partial^2 H}{\partial x_\rho \partial x_\sigma} \Big|_{\Phi(x)} \frac{\partial \Phi_\sigma}{\partial x_\beta} = (JH''M)_{\alpha\beta}, \quad (9.12)$$

wobei H'' die symmetrische Matrix der zweiten Ableitungen der Hamiltonfunktion H am Bildpunkt $\Phi_t(x)$ ist. Aus den Eigenschaften (9.5) folgt nun, dass $M^T J M$ zeitunabhängig ist,

$$\frac{\partial}{\partial t} (M^T J M) = (M^T H'' J^T) J M + M^T J (J H'' M) = 0.$$

Mit $M_{t=0} = \mathbb{1}$ sind deshalb alle M_t symplektisch,

$$M_t^T J M_t = J. \quad (9.13)$$

Dies bedeutet, dass die Abbildungen $\Phi_t : \Gamma \rightarrow \Gamma$ kanonischen Transformationen sind. Insbesondere ist die Determinante $\det M_t = \det M_{t=0} = 1$ und dies impliziert, dass die Φ_t volumenerhaltend sind,

$$\text{Vol}(\Phi_t(\Delta)) = \int_{\Phi_t(\Delta)} d\Gamma = \int_{\Delta} d\Gamma = \text{Vol}(\Delta). \quad (9.14)$$

Für ein allgemeines mechanisches System mit f Freiheitsgraden oder spezieller für ein System von N Teilchen sind die infinitesimalen Phasenraumvolumen

$$d\Gamma = \prod_{i=1}^f dq_i dp_i \equiv d^{2f}x \quad \text{und} \quad d\Gamma = \prod_{i=1}^N d^3x_i d^3p_i. \quad (9.15)$$

Das Volumen eines beliebigen Gebietes im Phasenraum bleibt also erhalten wenn sich die Punkte seiner Begrenzung mit dem Fluss bewegen. Der Fluss im Phasenraum entspricht deshalb einer *inkompressiblen Flüssigkeit*. Der Grund für die Inkompressibilität des Flusses ist die Quellenfreiheit des Hamiltonschen Vektorfeldes,

$$\operatorname{div} X_H = \frac{\partial}{\partial x_\alpha} J_{\alpha\beta} \frac{\partial H}{\partial x_\beta} = 0. \quad (9.16)$$

Der Hamiltonsche Fluss hat weder Quellen noch Senken.

9.2 Reine und gemischte Zustände

Der Zustand eines mechanischen Systems ist festgelegt wenn man die Orte und Impulse aller Freiheitsgrade zu einer festen Zeit exakt kennt. Dies entspricht einem Punkt im Phasenraum. Bei N Teilchen bedeutet dies die Kenntnis von $6N$ reellen Zahlen. Kennt man den Zustand zu einer festen Zeit, so kann man diesen zu späteren oder früheren Zeiten mit Hilfe der kanonischen Bewegungsgleichungen bestimmen. Für makroskopische Systeme mit etwa N_A Teilchen ist dies aber *praktisch* unmöglich. Für derart komplexe Systeme wäre es illusorisch, die Lösungen der Bewegungsgleichungen explizit zu berechnen. In der statistischen Physik führt man deshalb den Begriff eines *Ensemble* ρ ein: Man ersetzt das tatsächliche System, dessen Anfangsbedingungen man nur unvollständig kennt durch einen großen Satz von Kopien (ein Ensemble) mit verschiedenen Anfangsbedingungen, in Einklang mit der makroskopischen Information über das System. Jedes Mitglied des Ensemble wird durch einen Punkt im Phasenraum Γ repräsentiert, das Ensemble also durch eine Ansammlung von Punkten in Γ , deren Verteilung durch die Punktschwärmdichte (Wahrscheinlichkeitsdichte) ρ gegeben ist. Diese Punkte bewegen sich wie Teilchen einer inkompressiblen Flüssigkeit, und deshalb spricht man auch von der *Ensemble-Flüssigkeit* (oder kurz *Ensemble*). Tritt zu einer gewissen Zeit t_0 im Ensemble bestehend aus N reinen Zuständen $\{x_1, \dots, x_N\}$ der reine Zustand x_ν mit der relativen Häufigkeit (Wahrscheinlichkeit) p_ν auf, dann wird zu dieser

Zeit die Verteilung (Punktschwarmdichte) durch die Wahrscheinlichkeitsdichte

$$\varrho(t_0, x) = \sum_{\nu=1}^N p_\nu \delta(x - x_\nu), \quad p_\nu \geq 0, \quad \sum_{\nu=1}^N p_\nu = 1 \quad (9.17)$$

repräsentiert. Es handelt sich hier um einen gemischten Zustand. Im Ensemble ist der reine Zustand $\delta(x - x_\nu)$ mit der relativen Häufigkeit p_ν enthalten. Nun ändern sich alle reinen Zustände (repräsentiert durch die Punkte x_ν im Phasenraum) gemäß den Bewegungsgleichungen – die Punkte bewegen sich in Γ . Deshalb verändert sich der gemischte Zustand gemäß

$$\varrho(t, x) = \sum_{\nu=1}^N p_\nu \delta(x - x_\nu(t)). \quad (9.18)$$

Den Zustand (9.17) können wir nur angeben, wenn wir die anfänglichen Zustände x_ν *genau* kennen. Für makroskopische Systeme ist dies unmöglich. Deshalb ersetzen wir $\varrho(t, x)$ in (9.18) durch eine kontinuierliche *Wahrscheinlichkeitsdichte* $\varrho(t, x)$, die angibt, mit welcher Wahrscheinlichkeit sich das System zur Zeit t am Punkt x im Phasenraum befindet. Etwas genauer: Ist $\Delta \subset \Gamma$ ein Gebiet im Phasenraum, dann ist

$$w_t(\Delta) = \int_{\Delta} \varrho(t, x) d\Gamma \quad (9.19)$$

die Wahrscheinlichkeit dafür, das System zur Zeit t im Gebiet Δ zu finden. Insbesondere werden wir die Normierungsbedingung

$$w_t(\Gamma) = \int_{\Gamma} \varrho(t, x) d\Gamma = 1 \quad (9.20)$$

fordern.

9.2.1 Liouville-Gleichung

Es stellt sich die Frage, welcher Bewegungsgleichung die Wahrscheinlichkeitsdichte ϱ genügt. Die zeitliche Änderung der Wahrscheinlichkeit für das Auffinden des System innerhalb eines Gebiets $\Delta \subset \Gamma$ ist gleich dem durch die Oberfläche $\partial\Delta$ tretenden Fluss

$$\frac{d}{dt} w_t(\Delta) = - \int_{\Delta} \frac{\partial \varrho(t, x)}{\partial t} d\Gamma = - \int_{\partial\Delta} \varrho(t, x) \dot{x}_\mu d\Sigma^\mu = - \int_{\Delta} \nabla \cdot (\varrho X_H) d\Gamma.$$

Diese Bilanzgleichung drückt die Erhaltung der Phasenraumpunkte aus: die durch die Oberfläche eines Phasenraumgebietes $\Delta \subset \Gamma$ strömenden Phasenraumpunkte bedingen eine entsprechende Abnahme bzw. Zunahme der Phasenraumpunkte im Gebiet. Insbesondere ist die Wahrscheinlichkeit $w_t(\Gamma)$ für das Auffinden irgend eines Zustands zeitunabhängig und kann 1 gesetzt werden. Die Bilanzgleichung gilt für beliebige Δ und es folgt die *Kontinuitätsgleichung*

$$0 = \frac{\partial \varrho}{\partial t} + \nabla(\varrho X_H) = \frac{\partial \varrho}{\partial t} + X_H \cdot \nabla \varrho + \varrho \operatorname{div} X_H. \quad (9.21)$$

Die Divergenz des Hamilton'schen Vektorfelds ist Null, siehe (9.16). Folglich verschwindet die *substantielle Ableitung* (auch Lagrange'sche Ableitung genannt) der Dichte, welche die zeitliche Änderung im mitbewegten System beschreibt:

$$\frac{d\varrho}{dt} \equiv \frac{\partial \varrho}{\partial t} + X_H \cdot \nabla \varrho = \frac{\partial \varrho}{\partial t} + \{H, \varrho\} = 0. \quad (9.22)$$

Wir haben von (9.6) Gebrauch gemacht. Die wichtige Evolutionsgleichung für Zustände

$$\frac{d\varrho}{dt} = \frac{\partial \varrho}{\partial t} + \{H, \varrho\} = 0 \quad (9.23)$$

heißt *Liouville-Gleichung*. Es gilt demnach für alle Zeiten

$$\varrho(t, x(t)) = \varrho(0, x(0)). \quad (9.24)$$

?

Überzeugen Sie sich davon, dass dieses ϱ die Liouville-Gleichung erfüllt.

Gemäß (9.24) sieht ein mitbewegter Beobachter in seiner Umgebung stets eine zeitlich konstante Dichte von Phasenraumpunkten. Das Ensemble bewegt sich im Phasenraum wie eine inkompressible Flüssigkeit und dies ist im Einklang mit der Eigenschaft (9.14). Obige Liouville-Gleichung ist das klassische Analogon zur von Neumann-Gleichung für gemischte Zustände in der Quantenmechanik. Nach dem Korrespondenzprinzip geschieht der Übergang zur Quantentheorie durch die Ersetzung der Poissonklammer durch den Kommutator.

9.2.2 Zeitliche Änderung von Observablen

Die Observablen eines mechanischen Systems, zum Beispiel die Energie oder die Komponenten von Impuls bzw. Drehimpuls, sind reellwertige Funktionen auf dem

Phasenraum,

$$F = F(t, x) = F(t, q, p). \quad (9.25)$$

Kennt man den Zustand ϱ des Systems, so kann man den *Erwartungswert* einer Observablen $F : \Gamma \rightarrow \mathbb{R}$ als Mittelwert berechnen,

$$\langle F \rangle = \int \varrho(t, x) F(x) \, d\Gamma. \quad (9.26)$$

Wenn die mittlere quadratische Abweichung $(\Delta F)^2 = \langle F^2 \rangle - \langle F \rangle^2$ genügend klein ist, so kann man den Mittelwert (9.26) mit dem makroskopischen Messwert identifizieren.

Wie wollen nun die zeitliche Änderung einer Observablen berechnen wenn sich das System gemäß den Hamiltonschen Bewegungsgleichungen entwickelt. Dazu bilden wir die totale Zeitableitung einer Observablen F ,

$$\frac{dF}{dt} = \nabla F \cdot \dot{x} + \frac{\partial F}{\partial t} \quad (9.27)$$

und benutzen die kanonischen Gleichungen:

$$\frac{dF}{dt} = (\nabla F) \cdot (J\nabla H) + \frac{\partial F}{\partial t}. \quad (9.28)$$

Die rechte Seite lässt sich mit Hilfe von (9.6) als *Poisson-Klammer*, schreiben als

$$\frac{dF}{dt} = \{F, H\} + \frac{\partial F}{\partial t}. \quad (9.29)$$

Verschwindet die Poisson-Klammer $\{F, H\}$ einer nicht explizit zeitabhängigen Funktion F mit der Hamilton-Funktion, so ist F ein Integral der Bewegung,

$$\{F, H\} = 0 \iff \frac{dF}{dt} = 0, \quad F \text{ Integral der Bewegung.} \quad (9.30)$$

Für autonome Systeme hängt die Energie H nicht explizit von der Zeit ab und wegen $\{H, H\} = 0$ ist sie dann eine Konstante der Bewegung. Für jedes abgeschlossene System liegt also jede Trajektorie in der durch den Anfangspunkt x_0 festgelegten *Energiefläche* des untersuchten Systems,

$$x(t) \in \Gamma_E, \quad \Gamma_E = \{x \in \Gamma \mid H(x) = E\}. \quad (9.31)$$

Für ein Gas in einem räumlichen Kasten ist das Volumen jeder Energiefläche im Phasenraum endlich, da die Orts- und Impulskoordinaten beschränkt sind. Man beachte, dass für Teilchen in einem Behälter weder Gesamtimpuls noch Gesamtdrehimpuls erhalten sind, da Translations- und Rotationssymmetrie beide gebrochen sind.

9.3 Ergodenhypothese und Wiederkehr

Für ein *stationäres System* ist die Energie erhalten,

$$H(x) = E = \text{konst.} \quad (9.32)$$

Die zeitliche Entwicklung des Systems wird durch eine Trajektorie auf der Energiefläche beschrieben, die aufgrund der vielen Teilchenstöße eine vielzackige Kurve definiert. Diese Trajektorie hängt sensitiv von den Anfangsbedingungen ab. Aus der klassischen Mechanik weiß man, dass für ein System aus mehr als drei Teilchen die Bewegung generisch chaotisch

ist: zwei anfänglich sehr nahe liegende Punkte in Γ entfernen sich mit der Zeit exponentiell schnell voneinander. Für Zeitdauern sehr viel größer als die Stoßzeit (für ein Gas unter Normalbedingungen ist diese *Stoßzeit* etwa 10^{-10} s) wird die Trajektorie einen Zufallspfad auf der Energiefläche beschreiben. Ein System heißt *quasi-ergodisch*, wenn jede Trajektorie jedem Punkt im

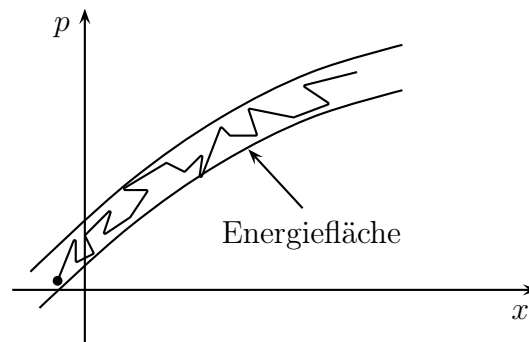


Abbildung 9.3: Die Energiefläche in Γ

Phasenraum (der mit den äußeren Zwängen, zum Beispiel der Energieerhaltung, vereinbar ist) in endlicher Zeit beliebig nahe kommt. Oder anders ausgedrückt: für genügend große Zeiten wird ein typischer Punkt eines abgeschlossenen Systems jedem anderen Punkt auf Γ_E beliebig nahe kommen. Die Ergodenhypothese ist ein Eckpfeiler der klassischen statistischen Mechanik. Leider macht sie keine Aussage darüber, was „genügende große Zeit“ heißt. Für ein System von 10^{19} Teilchen kann zum Beispiel die *Wiederkehrzeit* die es braucht, bis eine Zustand sich selbst wieder beliebig nahe kommt, sehr, sehr groß sein. Der Wiedersatz findet sich schon in Poincares monumentalen dreibändigen Werk [1].

Wiederkehrtheorem von Poincare: *Wir betrachten ein stationäres System in einem endlichen räumlichen Kasten, dessen Energieflächen endliche Volumen haben. Dann kehren für fast alle Anfangbedingungen x_0 in einem messbaren Gebiet A die Trajektorien $x(t)$ unendlich oft nach A zurück.*

Hier ist „fast alle“ im Sinne der Masstheorie zu verstehen: Das Phasenraumvolumen aller Punkte in A , die nicht zurückkehren ist Null. Zum Beweis betrachten

wir den Hamiltonschen Fluss Φ_1 zu einer (beliebig gewählten) Zeiteinheit. Durch mehrmaliges Anwenden der bijektiven Abbildung Φ_1 erhalten wir die iterierten Abbildungen Φ_n zu den Zeiten $t = n$. Wir definieren nun die Menge der nie nach A zurückkehrenden Punkte in A ,

$$B = \{x \in A \mid \Phi_n(x) \notin A \text{ für alle } n \in \mathbb{N}\} \subset A,$$

und beweisen, dass diese Menge das Phasenraumvolumen Null hat. Die Menge B ist durch $\Phi_n(B) \cap A = \emptyset$ charakterisiert. Da B in A liegt, gilt dann auch $\Phi_n(B) \cap B = \emptyset$ für alle $n \in \mathbb{N}$, oder

$$\Phi_m(\Phi_n(B) \cap B) = \Phi_{m+n}(B) \cap \Phi_n(B) = \emptyset.$$

Damit sind die $\Phi_n(B)$ paarweise disjunkt. Da die Abbildungen Φ_n volumenerhaltend sind gilt dann

$$\text{Vol}(\cup_n \Phi_n(B)) = \sum_n \text{Vol}(\Phi_n(B)) = \sum_n \text{Vol}(B) \leq \text{Vol}(\Gamma_E). \quad (9.33)$$

Für ein mechanisches System im endlichen Volumen ist das Volumen der Energieflächen im Phasenraum endlich und (9.33) impliziert dann $\text{Vol}(B) = 0$.

Tatsächlich kehren sogar fast alle $x \in A$ unendlich oft nach A zurück, denn bezeichnet

$$C = \{x \in A \mid \Phi_n(x) \in A \text{ nur für endlich viele } n \in \mathbb{N}\} \subset A, \quad (9.34)$$

so gilt

$$C = \{x \in A \mid \Phi_n(x) \in B \text{ für irgendein } n \in \mathbb{N}_0\}. \quad (9.35)$$

Wegen $\text{Vol}(B) = 0$ folgt mit der Maßtreue von Φ_1 nun $\text{Vol}(C) = 0$, so dass fast alle Punkte in A unendlich oft nach A zurückkehren. Das Theorem wird im Allgemeinen nicht gelten, wenn das Volumen der Energieflächen unendlich ist. Zum Beispiel sind die Energieflächen für N freie Teilchen mit Masse m in einem Kasten mit räumlichen Volumen V gleich

$$\Gamma_E = \left\{ \sum \mathbf{p}_i^2 = 2mE, \mathbf{x}_i \in V \right\} \cong S^{3N-1} \times V^N.$$

Können sich die Teilchen im \mathbb{R}^3 frei bewegen, dann hat die Energiefläche $\Gamma_E \cong S^{3N-1} \times \mathbb{R}^{3N}$ ein unendliches Volumen und das Wiederkehrtheorem gilt offensichtlich nicht mehr.

9.4 Reversible Mikrophysik

Die Bewegungsgleichungen für ein System von wechselwirkenden nichtrelativistischen Teilchen im äußeren elektromagnetischen Feld lauten

$$m_k \ddot{\mathbf{x}}_k = e_k \left(\mathbf{E}(\mathbf{x}_k) + \frac{\mathbf{v}_k}{c} \times \mathbf{B}(\mathbf{x}_k) \right) - \nabla_k V. \quad (9.36)$$

Hierin sind m_k und e_k die Masse und Ladung des k 'ten Teilchens und das Potential V beschreibt die Wechselwirkung der Teilchen untereinander. Es seien $\mathbf{x}_1(t), \mathbf{x}_2(t), \dots$ eine Lösung der Bewegungsgleichungen im elektromagnetischen Feld (\mathbf{E}, \mathbf{B}) . Lassen wir die Zeit nun (in Gedanken) rückwärts laufen, dann erhalten wir die zeitumgekehrte Bewegung,

$$\mathbf{x}'_k(t) = \mathbf{x}_k(-t). \quad (9.37)$$

Bei der Zeitumkehr ändern die Geschwindigkeiten der Teilchen ihr Vorzeichen, im Gegensatz zu ihren Beschleunigungen:

$$\dot{\mathbf{x}}'_k(t) = -\dot{\mathbf{x}}_k(-t), \quad \ddot{\mathbf{x}}'_k(t) = \ddot{\mathbf{x}}_k(-t). \quad (9.38)$$

Bedenkt man, dass elektrische Felder durch ruhende und magnetische Felder durch bewegte Ladungen entstehen, dann folgt unmittelbar, dass bei einer Zeitumkehr ein Magnetfeld die Richtung umkehrt, im Gegensatz zum elektrischen Feld. Damit gilt bei Zeitumkehr:

$$\mathbf{E}'(t) = \mathbf{E}(-t), \quad \mathbf{B}'(t) = -\mathbf{B}(-t). \quad (9.39)$$

Dies bedeutet, dass eine Lösung der Bewegungsgleichung bei einer Zeitumkehr in eine Lösung übergeht. Betrachten wir auch noch die Maxwell'schen Gleichungen

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \mathbf{E} &= 4\pi \rho, & \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0 \\ \nabla \times \mathbf{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} &= 0, & \nabla \times \mathbf{B} - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} &= \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}, \end{aligned} \quad (9.40)$$

worin die Stromdichte $\mathbf{j} = \sum e_k \dot{\mathbf{x}}_k \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_k)$ bei Zeitumkehr das Vorzeichen wechselt, dann folgt, dass eine Lösung der Maxwell Gleichungen bei Zeitumkehr in eine Lösung überführt wird. Die mikroskopischen Bewegungsgleichungen (9.36) und (9.40) für Teilchen und Felder zeichnen damit keine Richtung der Zeit aus. Die Mikrophysik ist – im Gegensatz zur makroskopischen Thermodynamik mit ihrem zweiten Hauptsatz – invariant unter Zeitumkehr.

Die Bewegungsgleichungen (9.36) sind die Hamiltonschen Bewegungsgleichungen zur Hamiltonfunktion

$$H(q, p) = \sum_{k=1}^N \left\{ \frac{1}{2m_k} \left(\mathbf{p}_k - \frac{e_k}{c} \mathbf{A}(\mathbf{x}_k) \right)^2 + e_k \varphi(\mathbf{x}_k) \right\} + V(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N). \quad (9.41)$$

Das Vektorpotential \mathbf{A} und skalare Potential φ bestimmen das magnetische und elektrische Feld gemäß

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \quad \text{und} \quad \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} - \nabla \varphi. \quad (9.42)$$

Daraus folgt, dass bei Zeitumkehr das Vektorpotential \mathbf{A} das Vorzeichen wechselt, im Gegensatz zum skalaren Potential φ . Wie erwartet, kehrt damit auch der kanonische Impuls

$$\mathbf{p}_k = m_k \dot{\mathbf{x}}_k + \frac{e_k}{c} \mathbf{A}(\mathbf{x}_k) \quad (9.43)$$

bei Zeitumkehr das Vorzeichen um. Im Hamiltonschen Formalismus ist die Zeitumkehr

$$\mathbf{x}'(t) = \mathbf{x}(-t), \quad \mathbf{p}'(t) = -\mathbf{p}(-t), \quad \mathbf{A}'(t) = -\mathbf{A}(-t), \quad \varphi(t) = \varphi(-t). \quad (9.44)$$

Die Tatsache, dass die mikroskopische Theorie *zeit-reversibel* ist zeigt sich also auch darin, dass die Hamilton-Funktion bei Zeitumkehr invariant ist, $H(q, p) = H(q', p')$.

10 Boltzmannscher Zugang im μ -Raum

Bei makroskopischen Systemen mit etwa N_A Teilchen interessiert uns nicht die Bewegung der einzelnen Teilchen. Vielmehr interessieren uns *Mittelwerte* und *Schwankungen* von makroskopischen Observablen, die in Zusammenhang mit thermodynamischen (messbaren) Größen stehen. Ziel unserer Betrachtungen wird sein, die Größen auf mechanische zurückzuführen und die thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten durch statistische Beziehungen zu begründen. Im Zentrum steht dabei die von LUDWIG BOLTZMANN eingeführte Entropie.

10.1 Das Boltzmannsche Prinzip

Das Boltzmannsche Prinzip führt die Entropie S auf das statistische Gewicht eines Zustandes zurück und lautet

$$S = k \log W. \quad (10.1)$$

Diese wichtige Formel steht eingemeißelt auf dem Grabe von BOLTZMANN im Wiener Zentralfriedhof. In der Form (10.1) wurde sie erstmalig von PLANCK formuliert. Auch die Boltzmannkonstante k hat nicht Boltzmann selbst, sondern Planck eingeführt. Den Begriff Boltzmann-Prinzip hat EINSTEIN geprägt und insbesondere für die Umkehrung von (10.1), also für

$$W = e^{S/k}. \quad (10.2)$$

benutzt. Das statistische Gewicht W eines makroskopischen Zustands ist proportional der Anzahl mikroskopischer Zustände die ihn realisieren. Ist w die Wahrscheinlichkeit für einen Makrozustand (aus einer endlichen Menge derartiger Zu-

stände) und w_{\min} die kleinste Wahrscheinlichkeit größer Null, dann ist

$$W = \frac{w}{w_{\min}}. \quad (10.3)$$

$\oplus \ominus \odot \otimes$		M_1
$\oplus \oplus \odot$	\otimes	
$\otimes \oplus \ominus$	\odot	M_2
$\odot \otimes \oplus$	\ominus	
$\ominus \odot \otimes$	\oplus	
$\oplus \ominus$	$\odot \otimes$	M_3
$\oplus \odot$	$\ominus \otimes$	
$\oplus \otimes$	$\odot \ominus$	
$\odot \otimes$	$\oplus \ominus$	
$\ominus \otimes$	$\oplus \odot$	
$\odot \ominus$	$\oplus \otimes$	
\otimes	$\oplus \ominus \odot$	M_4
\odot	$\otimes \oplus \ominus$	
\ominus	$\odot \otimes \oplus$	
\oplus	$\ominus \odot \otimes$	
	$\oplus \ominus \odot \otimes$	M_5

Nach einer geeigneten Normierung von W (siehe weiter unten) folgt aus (10.1) die *Additivität der Entropie*, da die Wahrscheinlichkeit für das gleichzeitige Eintreffen von zwei unabhängigen Ereignissen gleich dem Produkt der Wahrscheinlichkeiten für die beiden Einzelereignisse ist. Nehmen wir zum Beispiel an, es seien vier Moleküle auf zwei Kästchen zu verteilen. Wie viele verschiedene Makrozustände M_k sind möglich? Wie aus der nebenstehenden Abbildung ersichtlich, ist die Zahl m der Makrozustände gleich 5 und diese unterscheiden sich durch die Anzahl der Teilchen in jedem der zwei Kästchen. Die Zahl der Realisierungsmöglichkeiten dieser Zustände, d.h. ihr statistisches Gewicht, ist unterschiedlich. Gehen wir davon aus, dass wir die Moleküle nummerieren oder durch verschiedene Farben markieren können, so erhalten wir 1, 4, 6, 4, 1 Möglichkeiten. Diese Zahlen sind aber gerade die Binomialkoeffizienten

$$1 = \binom{4}{0} = \binom{4}{4}, \quad 4 = \binom{4}{1} = \binom{4}{3}, \quad 6 = \binom{4}{2}.$$

Am wahrscheinlichsten ist also die Gleichverteilung mit je zwei Molekülen in jedem Kästchen. Für den allgemeinen Fall der Verteilung von N Molekülen auf m Kästchen ist die Anzahl Möglichkeiten N_1 Teilchen im 1'ten Kästchen, N_2 Teilchen im 2'ten Kästchen usw. unterzubringen, gleich

$$W(N_1, \dots, N_m) = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_m!}, \quad N_1 + \dots + N_m = N. \quad (10.4)$$

$N!$ ist die Gesamtzahl der Permutationen aller Moleküle, einschließlich der Vertauschungen innerhalb jedes Kästchens, die den Makrozustand nicht verändern. Um letztere zu identifizieren, teilen wir $N!$ durch die Anzahl $N_1!, N_2!, \dots, N_m!$ der

Vertauschungen innerhalb der m Kästchen. Die Anzahl Makrozustände W treten als Entwicklungskoeffizienten auf:

$$(x_1 + x_2 + \dots + x_m)^N = \sum_{N_1, \dots, N_m} W(N_1, \dots, N_m) x_1^{N_1} \dots x_m^{N_m}. \quad (10.5)$$

Natürlich müssen die $N_k \in \mathbb{N}_0$ zu N summieren. Setzt man alle $x_k = 1$ dann findet man

$$\sum_{N_1, \dots, N_m} W(N_1, \dots, N_m) = m^N, \quad \sum_i N_i = N \quad (10.6)$$

Makrozustände. Deshalb ist die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten des Makrozustandes $M = (N_1, \dots, N_m)$ gleich

$$w(N_1, \dots, N_m) = \frac{1}{m^N} \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_m!}, \quad \sum_i N_i = N. \quad (10.7)$$

Wir suchen nun den Makrozustand mit maximalem statistischen Gewicht oder mit maximaler Wahrscheinlichkeit. Tatsächlich ist es einfacher, das Maximum von

$$\log W = \log \left(\frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_m!} \right) \quad (10.8)$$

zu berechnen. Für makroskopische Systeme sind die Besetzungszahlen derart groß, dass wir die *Stirlingsche-Formel* zur approximative Berechnung der Fakultäten in (10.8) benutzen dürfen. Zur Ableitung dieser bekannten Formel stellt man fest, dass in

$$\log N! = \log 1 + \log 2 + \log 3 + \dots + \log N = \sum_{k=1}^N \log k \quad (10.9)$$

die Differenz $\log(k+1) - \log k = \log(1 + 1/k)$ mit steigendem k rasch kleiner wird. Wir können deshalb die Summe (10.9) näherungsweise durch ein Integral ersetzen,

$$\log N! \approx \int_1^N \log x \, dx. \quad (10.10)$$

Mit Hilfe der partiellen Integration finden wir

$$\int_1^N \log x \, dx = x \log x \Big|_1^N - \int_1^N x \, d(\log x) = N \log N - (N - 1).$$

Wir vernachlässigen die Eins gegenüber den großen Zahlen N und $N \log N$ und erhalten die gesuchte *Formel von Stirling*,

$$\log N! \approx N \log N - N \quad \text{bzw.} \quad N! \approx (N/e)^N \quad (\text{Stirling}). \quad (10.11)$$

Mit Hilfe der Stirling Formel finden wir für (10.21) den Ausdruck

$$\log W = N \log N - N - \sum_{i=1}^m N_i \log N_i + \sum_{i=1}^m N_i. \quad (10.12)$$

Wir fragen jetzt nach dem Makrozustand mit maximalem $\log W$. Um diesen zu finden, variieren wir die N_i bei fester Teilchenzahl $\sum N_i = N$. Wir berücksichtigen diese Nebenbedingung mit Hilfe eines Lagrangeschen Multiplikators. Die Variation

$$\delta \log W - \alpha \delta(N_1 + \dots + N_m - N) = - \sum_{i=1}^m \delta N_i (\log N_i + \alpha) \quad (10.13)$$

verschwindet für alle Variationen δN_i , wenn für jedes i gilt: $N_i = \exp(-\alpha)$. Der Wert des Multiplikators α folgt dann aus der Nebenbedingung. Dieses Ergebnis bedeutet, dass das statistische Gewicht für die *Gleichverteilung*,

$$N_i = \frac{1}{m} N \quad (10.14)$$

maximal ist – zumindest wenn dies möglich ist, d.h. wenn N durch m teilbar ist. Der maximalen Wert ist

$$W_{\max} \approx \sqrt{2\pi N} \left(\frac{m}{2\pi N} \right)^{m/2} m^N. \quad (10.15)$$

Die Gleichverteilung ist der Zustand mit größter Unordnung. Sind dagegen alle Kugeln in einem Kästchen, dies ist ein Makrozustand mit größtmöglicher Ordnung, dann ist das statistische Gewicht minimal, $W_{\min} = 1$.

Die Eigenschaft der Entropie stets nur zu wachsen in dem Bestreben, ihren Maximalwert zu erreichen, findet mit ihrer statistischen Interpretation $S \propto k \log W$ eine plausible Erklärung. Die Entropie eines Makrozustandes wächst mit der Anzahl mikroskopischen Zustände, die zu dem Makrozustand Anlass geben. Ein ungeordneter Zustand hat größere Entropie als ein geordneter Zustand weil es mehr mikroskopische Anordnungen gibt, die ihn realisieren. Die Unordnung entsteht von allein, da ihr die höhere Wahrscheinlichkeit, die größere Entropie entspricht. Prozesse bei denen Unordnung entsteht und entsprechend die Entropie zunimmt sind Wärmeleitung, Mischung oder Ausströmung von Gasen.

Eine Ordnung muss dagegen künstlich hergestellt werden, da sie sehr unwahrscheinlich ist. So ist die Wahrscheinlichkeit dafür, ein Molekül in der rechten Hälfte eines Kastens zu finden gleich $1/2$. Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass sich alle N

Teilchen gleichzeitig in der rechten Hälfte aufhalten ist $(1/2)^N$. Für 1 cm^3 eines Gases unter Normalbedingungen ist $N \approx 2,7 \cdot 10^{19}$ und wir erhalten

$$(1/2)^{2,7 \cdot 10^{19}}.$$

Dies ist eine unglaublich winzige Zahl. Für die Verletzung des zweiten Hauptsatzes sind aber gerade derartige Ereignisse erforderlich, zum Beispiel bei der Kompression eines Gases *ohne* eine Arbeitsverrichtung am Gas. Die vernünftige Tätigkeit des Menschen ist darauf gerichtet, eine Erniedrigung der Ordnung wieder rückgängig zu machen.

10.2 Die wahrscheinlichste Verteilung im μ -Raum

Boltzmann beschäftigte sich mit der Frage, wie man das irreversible Verhalten makroskopischer Systeme aus den reversiblen mikroskopischen Grundgleichungen erklären kann. Wie erreicht ein isoliertes mechanisches System mit einer großen Anzahl Freiheitsgrade das thermische Gleichgewicht, in dem alle *makroskopische Variablen* stationäre Werte annehmen? Offenbar steht dies im Widerspruch zur Zeitumkehrinvarianz der Mikrophysik. Boltzmanns wesentlicher Beitrag bestand

darin, zu sehen, dass sich der Widerspruch auflöst, wenn man den Unterschied zwischen den Niveaus der Beschreibung auf der mikroskopischen und der makroskopischen Ebene beachtet. Auf makroskopischer Ebene ist uns nur eine kleine Zahl von Observablen zugänglich. Deren Zahl ist auf jeden Fall viel kleiner als die Anzahl mikroskopischer Freiheitsgrade. Mit Boltzmann betrachten wir zunächst den Fall des *klassischen idealen Gases*. Die N Atome haben eine Gesamtenergie E und sind in einem Kas-

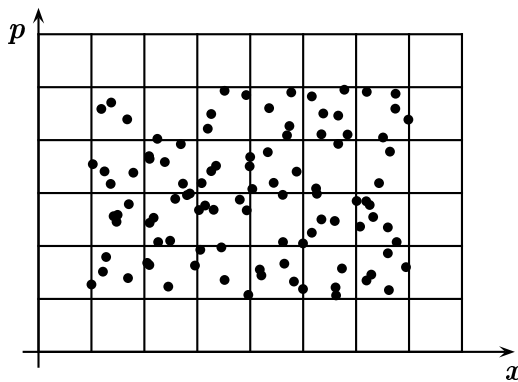


Abbildung 10.1: Zellen im μ -Raum

ten mit Volumen V eingesperrt. Ein mikroskopischer Zustand ist durch den Punkt $x = (\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N; \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$ im $6N$ -dimensionalen Phasenraum Γ oder *äquivalent* dazu durch Angabe der N Punkte $(\mathbf{x}_k, \mathbf{p}_k)$ im 6-dimensionalen μ -Raum gegeben. Es

ist der Phasenraum für *ein Teilchen*. Mit der Zeit werden sich die N Punkte im μ -Raum bewegen und miteinander kollidieren. Wir unterteilen den 6-dimensionalen μ -Raum in m Zellen, d.h. in 6-dimensionale Gebiete $\Omega_1, \Omega_2, \dots, \Omega_m$ mit Volumen $\omega_i = \text{Vol}(\Omega_i)$. Eine Zelle soll einerseits so groß sein, dass sich viele Atome darin aufhalten. Andererseits soll sie so klein sein, dass sie aus makroskopischer Sicht als infinitesimal gelten kann. Makroskopisch können dann die Orte und Impulse der Teilchen in einer Zelle Ω_i nicht mehr aufgelöst werden. Die Anzahl Teilchen in Ω_i zur Zeit t ist die *Besetzungszahl* N_i . Handelt es sich um ein System mit einer Gesamtzahl von N Teilchen, dann ist offensichtlich

$$\sum_{i=1}^m N_i = N. \quad (10.16)$$

Jeder Punkt x im Phasenraum entspricht einem bestimmten $\{N_1, \dots, N_m\}$ -Tupel, aber nicht umgekehrt.

Wie bei den Teilchen in den m Kästchen charakterisiert eine Verteilung $\{N_i\}$ auf die Zellen im μ -Raum einen gewissen Makrozustand des Gases. Alle zu einem festen Makrozustand $M = \{N_i\}$ gehörenden Punkte x im Phasenraum bilden ein Teilmenge $\Gamma_M \subset \Gamma$. Für gleichartige, aber unterscheidbare Teilchen ist das Volumen dieser Teilmenge

$$\text{Vol}(\Gamma_M) = \frac{N!}{N_1! \dots N_m!} \omega_1^{N_1} \omega_2^{N_2} \dots \omega_m^{N_m} \quad \text{mit} \quad \omega_i = \int_{\Omega_i} d^3x d^3p. \quad (10.17)$$

Der Vorfaktor ist wieder die Zahl der Möglichkeiten, N gleichartige *klassische Teilchen* auf m Zellen mit N_1, N_2, \dots, N_m Teilchen aufzuteilen. Im folgenden Kapitel werden wir sehen, dass für unterschiedliche Makrozustände die Volumen $\text{Vol}(\Gamma_M)$ sehr verschieden sein können.

Nach dem Boltzmann'schen Prinzip wird das Volumen (10.17) mit der Entropie von M in Verbindung stehen. Damit das Argument des Logarithmus dimensionslos wird, teilen wir $\text{Vol}(\Gamma_M)$ durch eine Konstante der Dimension (Wirkung) 3N . Im Moment spielt die Wahl der Konstanten keinerlei Rolle. Mit Hinblick auf die Quantenphysik wählen wir dafür h^{3N} , wobei h das Plancksche Wirkungsquantum ist. Die Größe $\text{Vol}(\Gamma_M)/h^{3N}$ ist dann proportional zum *statistischen Gewicht* des Makrozustandes $M = \{N_1, \dots, N_m\}$,

$$W(M) = c_N \frac{N!}{N_1! \dots N_m!} g_1^{N_1} g_2^{N_2} \dots g_m^{N_m}, \quad g_i = \frac{\omega_i}{h^3}. \quad (10.18)$$

Die klassisch irrelevante Konstante c_N wird so gewählt, dass $\log W$ zu einer extensiven Größe wird. Dazu betrachten wir zwei räumlich getrennte unabhängige Systeme in den Makrozuständen M und \tilde{M} . Dann gilt offenbar für das Phasenraumvolumen des Gesamtsystems mit Makrovariablen (M, \tilde{M})

$$\frac{1}{(N + \tilde{N})!} \text{Vol}(\Gamma_{M, \tilde{M}}) = \frac{1}{N!} \text{Vol}(\Gamma_M) \frac{1}{\tilde{N}!} \text{Vol}(\Gamma_{\tilde{M}}). \quad (10.19)$$

Die Fakultäten kommen davon, dass wir die Teilchen auf verschiedene Weise auf die beiden Untersysteme verteilen können. In der klassischen Physik glaubt man, die Bewegung der einzelnen Teilchen getrennt verfolgen zu können. In diesem Sinne ist der Austausch von zwei gleichartigen Teilchen eine neue Konfiguration, die einen weiteren Beitrag zum Phasenraumvolumen liefert. In der Quantenphysik ist dies nicht der Fall: wir können nach einer Kollision zwischen identischen Teilchen nicht entscheiden, welches Teilchen wohin gestreut ist. Also liefert die Quantenphysik bereits den korrekten Faktor $c_N = 1/N!$ für das statistische Gewicht

$$W(M) = \frac{1}{h^{3N} N!} \text{Vol}(\Gamma_M) = \frac{1}{N_1! \cdots N_m!} g_1^{N_1} \cdots g_m^{N_m}. \quad (10.20)$$

Damit wird $\log W$ zu einer extensiven Größe, $\log W(M, \tilde{M}) = \log W(M) + \log W(\tilde{M})$.

Wir suchen nun den Makrozustand mit maximalem Phasenraumvolumen, oder äquivalent dazu, das Maximum des Logarithmus des statistischen Gewichts

$$\log W = \log \left(\frac{1}{N_1! N_2! \cdots N_m!} g_1^{N_1} \cdots g_m^{N_m} \right), \quad g_i = \frac{\omega_i}{h^3}. \quad (10.21)$$

Für makroskopische Systeme sind die Besetzungszahlen derart groß, dass wir die *Stirlingsche-Formel* zur approximative Berechnung der Fakultäten in (10.21) benutzen dürfen. Mit Hilfe der Stirling-Formel finden wir für (10.21) die Näherung

$$\log W \approx - \sum_{i=1}^m N_i \log N_i + \sum_{i=1}^m N_i + \sum_{i=1}^m N_i \log g_i. \quad (10.22)$$

Um das Maximum dieser Größen zu finden, variieren wird die Besetzungszahlen N_i bei festgehaltener Teilchenzahl. Aus (10.22) ergibt sich die Bedingung

$$\delta \log W - \alpha \delta (N_1 + \cdots + N_m - N) = - \sum_i \delta N_i \left(\log \frac{N_i}{g_i} + \alpha \right) = 0, \quad (10.23)$$

woraus sofort folgt, dass die Quotienten N_i/g_i gar nicht von i abhängen. Wegen der Nebenbedingung führt dies auf die Besetzungszahlen

$$N_i = \frac{g_i}{g} N, \quad g = \sum_{i=1}^m g_i. \quad (10.24)$$

Deshalb ist das zu einem Makrozustand gehörige Phasenraumvolumen genau dann maximal, wenn die Besetzungszahl N_i proportional zum Volumen $\omega_i = \text{Vol}(\Omega_i)$ der Zelle Ω_i im μ -Raum ist. Dies ist der Zustand mit gleich verteilten Teilchen.

10.3 Ideale Gase mit fester Gesamtenergie

Für ein ideales Gas gibt es eine weitere Bedingung an die Besetzungszahlen N_i , die wir jetzt berücksichtigen wollen. Die Gesamtenergie eines idealen Gases ist gleich der Summe der kinetischen Energien. Die kinetische Energie eines Teilchens hängt aber nur davon ab, in welcher Zelle Ω_i im μ -Raum es sich aufhält. Etwas genauer, bei Vernachlässigung der Wechselwirkung zwischen den Atomen ist die Energie eines Atoms in Zelle Ω_i gleich $\epsilon_i = \mathbf{p}_i^2/2m$. Für ein abgeschlossenes System ist die Energie erhalten und es gilt

$$U = \sum_{i=1}^m N_i \epsilon_i = \text{konstant}. \quad (10.25)$$

Bei festgehaltener Gesamtenergie U erfüllen die Variationen der Besetzungszahlen die Bedingung $\sum_i \epsilon_i \delta N_i = 0$. Um die beiden Zwangsbedingungen (10.16) und (10.25) zu berücksichtigen, benutzen wir die elegante Methode der *Lagrangischen Multiplikatoren*. Wir ersetzen also (10.23) durch

$$\delta(\log W - \alpha N - \beta U) = \sum \delta N_i (\log g_i - \log N_i - \alpha - \beta \epsilon_i) = 0. \quad (10.26)$$

Nach Einführung der Multiplikatoren α und β dürfen die Variationen als unabhängig angesehen werden und (10.26) führt auf eine *Maxwell-Boltzmann-Verteilung*,

$$N_i = g_i e^{-\alpha - \beta \epsilon_i}. \quad (10.27)$$

Indem wir diese Werte für die maximierenden N_i in (10.22) einsetzen erhalten wir das maximale statistische Gewicht

$$\log W_{\max} = N + \alpha N + \beta U. \quad (10.28)$$

Für sehr große Besetzungszahlen ist das berechnete Maximum außerordentlich ausgeprägt verglichen mit den statistischen Gewichten der Zustände mit abweichenden N_i . Wir werden daher den makroskopischen Zustand mit maximaler Wahrscheinlichkeit mit dem Gleichgewichtszustand identifizieren, den wir bei der Beobachtung des Gases zu erwarten haben. Nach dem Boltzmannschen Prinzip ist dann $\log W_{\max}$ proportional zur Entropie des Gleichgewichtszustandes. Die Nebenbedingung $\sum N_i = N$ mit den N_i aus (10.27) bestimmt den Multiplikator α :

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{Z_0} \quad \text{mit} \quad Z_0 = \sum_i g_i e^{-\beta\epsilon_i}, \quad (10.29)$$

wobei die *Zustandssumme* Z_0 im μ -Raum auftritt. Daraus folgt dann

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i e^{-\beta\epsilon_i}}{Z_0} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_i} \log Z_0. \quad (10.30)$$

Wir setzen α aus (10.29) in $\log W_{\max}$ ein und finden die Boltzmannsche Entropie

$$S = k \log W_{\max} = kN \left(1 + \log \frac{Z_0}{N} \right) + k\beta U. \quad (10.31)$$

Mit der zweiten Nebenbedingung folgt

$$\frac{U}{N} = \frac{1}{N} \sum \epsilon_i N_i = \frac{1}{Z_0} \sum g_i \epsilon_i e^{-\beta\epsilon_i} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z_0. \quad (10.32)$$

Nun wollen wir noch durch den Vergleich mit der Thermodynamik dem Multiplikator β eine physikalische Bedeutung zuordnen. Aus (10.28) folgt für eine Zustandsänderung, bei der N fest bleibt, aber die Energie U durch äußere Einwirkungen geändert wird,

$$dS/k = N d\alpha + U d\beta + \beta dU. \quad (10.33)$$

Nun betrachten wir eine *isochore* Zustandsänderung. Für konstantes V bleibt die Einteilung des μ -Raums in Elementarzellen unverändert und es folgt durch Differentiation von $\alpha = \log Z_0 - \log N$ bei festem N

$$d\alpha = \frac{\partial \log Z_0}{\partial \beta} d\beta \stackrel{(10.32)}{=} -\frac{U}{N} d\beta,$$

und Gleichung (10.33) vereinfacht sich dann zu

$$dS = k\beta dU. \quad (10.34)$$

Nun ist nach dem zweiten Hauptsatz bei isochore Zustandsänderung

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = \frac{dU}{T}.$$

Aus dem Vergleich der beiden letzten Resultate folgt

$$\beta = \frac{1}{kT}. \quad (10.35)$$

Man kann zeigen, dass diese fundamentale Beziehung auch für allgemeine Zustandsänderungen des idealen Gases oder für ein Gas in einem äußeren Feld bestehen bleibt.

10.4 Mischentropie

Wir berechnen nun mit Hilfe der Boltzmann-Formel die Entropie eines Gemisches zweier Gase mit N_1 bzw. N_2 Molekülen. Vor ihrer Mischung waren die Gase durch eine Wand getrennt. Wir unterscheiden die Zustände der Gase allein durch den Aufenthaltsort der Moleküle: N_1 Moleküle des ersten Gases befinden sich mit Bestimmtheit in der linken und N_2 Moleküle des zweiten Gases in der rechten Hälfte des Behälters. Da extensive Entropie des Gesamtsystems ist dann $S = S_1 + S_2$. Nach dem Entfernen der Trennwand vermischen sich die Gase zu einem Gas mit $N = N_1 + N_2$ Atomen mit Entropie S' .

Die Situation ist ähnlich derjenigen beim Verteilen von $N_1 + N_2$ Teilchen auf zwei Kästchen. Sind alle N_1 Teilchen der ersten Sorte im linken Teilkasten, dann verschwindet die Entropie da das statistische Gewicht des Makrozustands gleich Eins ist. Genauso verhält es sich, wenn alle N_2 Teilchen der zweiten Sorte im rechten Teilkasten sind. Mischen wir jetzt, dann ist die Mischungsentropie $\Delta S = S' - S = S'$ gleich

$$\Delta S = k \log \frac{N!}{N_1!(N - N_1)!}. \quad (10.36)$$

Mit Hilfe dieser Stirlings Formel $\log N! \sim N \log N - N$ können wir den Ausdruck vereinfachen,

$$\Delta S = k (N \log N - N_1 \log N_1 - N_2 \log N_2).$$

Setzen wir hier $N = N_1 + N_2$, dann ergibt sich die einfache Formel

$$\Delta S = k \left(N_1 \log \frac{N_1 + N_2}{N_1} + N_2 \log \frac{N_1 + N_2}{N_2} \right). \quad (10.37)$$

Die Zahl der Moleküle können wir über die Molzahlen ausdrücken, $N_i = n_i N_A$, und mit $k N_A = R$ folgt dann aus (10.37) folgender Ausdruck für die Mischungsentropie,

$$\Delta S = R n_1 \log \frac{n_1 + n_2}{n_1} + R n_2 \log \frac{n_1 + n_2}{n_2}. \quad (10.38)$$

Dies ist aber die bereits in Abschnitt 3.2.3 über den Planckschen Ersatzprozess berechnete Entropie.

10.5 Übergang zur Kontinuumsbeschreibung

Für eine genügend feine (aber nicht zu feine) Zelleneinteilung dürfen wir die Summe über die Zellen durch die Integration über den μ -Raum ersetzen. Insbesondere wird die letzte Summe im Ausdruck für die Boltzmannsche Entropie

$$S(M) = k \log W(M) = k \sum_{i=1}^m (N_i \log g_i - \log N_i!) \xrightarrow{\text{Stirling}} k \left(N - \sum N_i \log \frac{N_i}{g_i} \right)$$

durch ein Integral approximiert. Mit $N_i/g_i \rightarrow n(\mathbf{x}, \mathbf{p})h^3$ folgt für diese Summe

$$\sum_{i=1}^m \omega_i \frac{N_i}{\omega_i} \log \left(h^3 \frac{N_i}{\omega_i} \right) \rightarrow \int n(\mathbf{x}, \mathbf{p}) \log (h^3 n(\mathbf{x}, \mathbf{p})) \, d^3x \, d^3p$$

und wir erhalten folgenden Kontinuumsausdruck für die Entropie eines Makrozustandes charakterisiert durch die Dichte $n(\mathbf{x}, \mathbf{p})$ im μ -Raum,

$$S(M) = kN - k \int n(\mathbf{x}, \mathbf{p}) \log (h^3 n(\mathbf{x}, \mathbf{p})) \, d^3x \, d^3p. \quad (10.39)$$

Das Integral auf der rechten Seite ist *Boltzmanns H-Funktion*. Die Zunahme der Entropie übersetzt sich in das *Boltzmannsche H-Theorem*: $H(t)$ ist eine mit der Zeit nicht-zunehmende Funktion.

11 Klassische Ensembles

Für wechselwirkende Systeme hängt die Energie des Gesamtsystems von der relativen Lage der mikroskopischen Teilchen ab. Die innere Energie wird dann nicht mehr, wie für ein ideales Gas, durch eine einfache Integration über die Variablen im μ -Raum berechenbar sein. Dies legt nahe, für wechselwirkende Systeme die Klassische Statistische Physik im Phasenraum zu formulieren. Diesen Weg wählte schon JOSIAH GIBBS in seinen bahnbrechenden Beiträgen.

11.1 Mittelbildungen und Ergodenhypothese

Makroskopische Messinstrumente haben eine endliche Zeit- und Raumaufösung und jede Messung beinhaltet eine Mittelung über Skalen, welche groß gegenüber den mikroskopischen Skalen sind. Im gegenwärtigen Kontext sind dies Mittelungen über Zeitintervalle T ,

$$\bar{O}_T = \frac{1}{T} \int_0^T dt O(x), \quad (11.1)$$

die deutlich größer als die Stoßzeit sind. \bar{O}_T ist der zeitliche Mittelwert der Observablen $O(x)$ entlang einer Trajektorie im Phasenraum. Die zentrale Annahme der statistischen Physik ist, dass diese Zeitmittlung durch ein Mittel über eine geeignet gewählte Menge von Systemen, auch *Gesamtheit* (gemischter Zustand, statistisches Ensemble, Schar) genannt, ersetzt werden kann.

Jeder Punkt im Phasenraum repräsentiert einen (reinen) Zustand. Eine Gesamtheit ist eine (im Idealfall) unendliche Menge von Kopien des betrachteten Systems in verschiedenen reinen Zuständen. Deren Verteilung wird durch eine Verteilungsfunktion $\varrho(t, x) \geq 0$ im Phasenraum charakterisiert. Dabei ist für jedes t

$$\varrho(t, x) d\Gamma \quad (11.2)$$

die Anzahl Systeme im infinitesimalen Phasenraumvolumen $d^{2f}x$ zur Zeit t . Zu jedem Zeitpunkt charakterisiert ϱ den gemischten Zustand, und dessen Zeitentwicklung wird durch die Liouville-Gleichung bestimmt ist, siehe Abschnitt 9.2.

Dann ist die Wahrscheinlichkeit dafür, das System in $d\Gamma$ zu finden, gleich

$$p(t, x) = \frac{1}{Z} \varrho(t, x), \quad Z = \int \varrho(t, x) d\Gamma. \quad (11.3)$$

Der Normierungsfaktor Z heisst die *Zustandssumme* der Gesamtheit, beschrieben durch ϱ . Das Ensemble- oder *Scharmittel* einer physikalischen Größe $O(x)$ berechnet sich dann gemäß

$$\langle O \rangle_\varrho = \frac{1}{Z} \int \varrho(t, x) O(x) d\Gamma. \quad (11.4)$$

Strebt das System ins thermischen Gleichgewicht, dann nähert sich die Gesamtheit einem Gleichgewichtsensemble mit zeitunabhängiger Verteilungsfunktion $\varrho(x)$. Den Scharmitteln bezüglich $\varrho(x)$ entsprechen die thermodynamischen Zustandsgrößen.

Die wichtige *Ergodenhypothese* besagt nun, das für $T \rightarrow \infty$ der zeitlicher Mittelwert gleich dem Scharmittel in einem Gleichgewichtszustand ist,

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \bar{O}_T = \langle O \rangle_\rho. \quad (11.5)$$

Wenn Gleichung (11.5) wahr ist, muss die Trajektorie ergodisch sein: Für fast alle Anfangsbedingungen kommt sie mit Sicherheit irgendeinem Punkt x auf der Energiefläche zu einem späteren Zeitpunkt beliebig nahe.

Eine Trajektorie in Γ ist durch ihren Anfangspunkt und die Hamiltonfunktion eindeutig bestimmt. Deshalb wollen wir annehmen, dass $\varrho(x)$ nur über $H(x)$ von den Orten und Impulsen der Teilchen abhängt, $\varrho = \varrho(H)$. Dann ist die Verteilung $\varrho(H)$ automatisch stationär, da die Hamiltonfunktion eine Konstante der Bewegung ist.

?

Überlegen Sie sich, dass für ein stationäres System eine nicht explizit zeitabhängige Verteilungsfunktion $\varrho(H)$ die Liouville-Gleichung erfüllt.

11.2 Mikrokanonische Gesamtheit

Das Volumen eines von einer in (9.31) definierten Energiefläche Γ_E umschlossenen Gebiets im Phasenraum von N Teilchen ist

$$\Omega_E = \int_{H(x) < E} d\Gamma = \int_{\Gamma} \theta(E - H(x)) d\Gamma, \quad d\Gamma = \prod_{i=1}^N d^3x_i d^3p_i \quad (11.6)$$

Weil die Orte aller Teilchen innerhalb des räumlichen Volumens V liegen, wird Ω_E auch von V abhängen. Nun betrachten wir eine dünne Energieschale bestehend aus reinen Zuständen mit Energien zwischen $E - \Delta E$ und E , wobei $\Delta E \ll E$ sein soll. Deren Phasenraumvolumen ist in guter Näherung gleich dem Flächeninhalt von Γ_E , multipliziert mit der Schalendicke ΔE ,

$$\Omega_E - \Omega_{E-\Delta E} \approx \frac{\partial \Omega_E}{\partial E} \Delta E. \quad (11.7)$$

Die Ableitung der Stufenfunktion θ in (11.6) nach der Energie liefert die Delta-Distribution und deshalb ist der Flächeninhalt von Γ_E gleich

$$\frac{\partial \Omega_E}{\partial E} = \text{Vol}(\Gamma_E) = \int_{\Gamma} \delta(E - H(x)) d\Gamma. \quad (11.8)$$

Nach diesen kurzen mass-theoretischen Betrachtungen kommen wir zum mikrokanonischen Ensemble. Dieses beschreibt abgeschlossene Systeme mit fester Gesamtenergie E . Aufgrund der Unsicherheit in der Energiemessung werden wir allerdings alle reinen Zustände in der Energieschale zwischen $E - \Delta E$ und E zulassen. Da eine nur über $H(x)$ von den Phasenraumpunkten abhängige Verteilung $\varrho(x) = \varrho(H(x))$ auf jeder Energiefläche konstant ist, setzen wir

$$\varrho_m(x) = \rho(H(x)) = \begin{cases} \varrho_0 & \text{für } E - \Delta E < H(x) \leq E \\ 0 & \text{sonst,} \end{cases} \quad (11.9)$$

Im mikrokanonischen Gleichgewichtszustand treten also alle reinen Zustände in einer dünnen Energieschale gleich wahrscheinlich auf. Wir werden später sehen, dass der Wert von ΔE unerheblich ist.

Für das mikrokanonische Ensemble ist die Zustandssumme in (11.3) proportional zum Phasenraumvolumen der Energieschale

$$\int_{\Gamma} \varrho_m(x) d\Gamma = \varrho_0 (\Omega_E - \Omega_{E-\Delta E}), \quad (11.10)$$

Wir wollen die Ausdrücke für die auftretenden Scharmittel umformen. Es gilt

$$\int_{E-\Delta E < H(x) \leq E} O(x) d\Gamma = \int_{E-\Delta E}^E dE' \int \delta(E' - H(x)) O(x) d\Gamma. \quad (11.11)$$

Andererseits gilt für stetige Funktionen

$$\frac{1}{\Delta E} \int_{E-\Delta}^E dE' f(E') \xrightarrow{\Delta E \rightarrow 0} f(E). \quad (11.12)$$

Damit können wir das Scharmittel einer Observablen vereinfachen.

Mittelwerte im mikrokanonischen Ensemble

Das mikrokanonische Scharmittel einer Observablen $O(x)$ ist

$$\begin{aligned} \langle O \rangle_E &= \frac{1}{Z_E} \frac{1}{h^{3N} N!} \int \delta(E - H(x)) O(x) d\Gamma \\ Z_E &= \frac{1}{h^{3N} N!} \int \delta(E - H(x)) d\Gamma = \frac{1}{h^{3N} N!} \frac{\partial \Omega_E}{\partial E}. \end{aligned} \quad (11.13)$$

Die mikrokanonische Zustandssumme Z_E ist gerade das statistische Gewicht in (10.20) und sie ist proportional zur Zustandsdichte $\partial_E \Omega_E$ auf Γ_E .

Der Faktor $(h^{3N} N!)$ in den Nennern sorgt dafür, dass Z_E dimensionslos und $\log Z_E$ eine extensive Größe ist. Entsprechend identifizieren wir die Entropie mit

$$S = k \log W = k \log Z_E. \quad (11.14)$$

Wählen wir speziell die Observable H^n in (11.13), dann folgt

$$\langle H^n \rangle_E = E^n \quad (11.15)$$

und damit verschwindet das mittlere Schwankungsquadrat der Energie im mikrokanonischen Ensemble. Die Gesamtenergie schwankt nicht und die Gesamtheit beschreibt ein abgeschlossenes System.

Mikrokanonisches Ensemble für ein ideales Gas

Für ein *ideales Gas* aus N (nicht-wechselwirkenden und gleich-schweren) Teilchen ist die Energie gleich der Summe der kinetischen Teilchenenergien,

$$E = \frac{1}{2m} \sum_{k=1}^N \mathbf{p}_k^2. \quad (11.16)$$

und die Energieflächen sind Sphären im Raum \mathbb{R}^{3N} aller Impulse mit Radius $\sqrt{2mE}$. Das Volumen einer d -dimensionalen Kugel mit Radius r ist

$$V_d = \frac{\pi^{d/2}}{\Gamma(1 + d/2)} r^d \equiv C_d r^d \quad (11.17)$$

und damit findet man für das Phasenraumvolumen einer von einer Energiesphäre eingeschlossene Phasenraumkugel

$$\Omega_E = \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(1 + 3N/2)} V^N (2mE)^{3N/2}. \quad (11.18)$$

Deshalb ist die Oberfläche einer Energiekugel

$$\frac{\partial \Omega_E}{\partial E} = \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(3N/2)} V^N (2mE)^{3N/2} \frac{1}{E}. \quad (11.19)$$

Der Faktor K spielt in der weiteren Betrachtung keine Rolle, weil er sich in Erwartungswerten weg hebt.

Es sei nun $O(x)$ eine Observable, deren Scharmittel im Gemisch (11.9) wir mit Hilfe von (11.13) nähern können. Wir wählen hier aber eine andere Näherung. Wegen des ungeheuer großen Exponenten in (11.18) und (11.19) sind Ω_E und seine Ableitung sehr schnell wachsende Funktionen der Energie,

$$\Omega_{E-\Delta E} \ll \Omega_E \quad , \quad \left. \frac{\partial \Omega}{\partial E} \right|_{E-\Delta E} \ll \left. \frac{\partial \Omega}{\partial E} \right|_E. \quad (11.20)$$

Deshalb kann für makroskopische Systeme die untere Integrationsgrenze $E - \Delta E$ in der Integration über die Energie ohne messbaren Fehler durch die minimal mögliche Energie ersetzt werden. Nach dieser Ersetzung findet man zum Beispiel für das Scharmittel der Energie des idealen Gases den Ausdruck

$$\langle H \rangle_m \approx \frac{1}{\Omega_E} \int_{E_{\min}}^E \frac{\partial \Omega_{E'}}{\partial E'} E' dE' = \frac{3N}{3N+2} E. \quad (11.21)$$

Bis auf einen Fehler der Ordnung $O(1/N)$ ist dieser Wert, obwohl die Energieschale maximale Dicke hat, gleich dem Erwartungswert $\langle H \rangle_E$ der Energie im Zustand (11.13) mit $\Delta E = 0$. Für $N \rightarrow \infty$ ist der Erwartungswert also unabhängig von der Dicke der Energieschale.

11.3 Kanonische Gesamtheit

Eine elegantere und in vielen Fällen leichter zu handhabende Methode zur Berechnung von Scharmitteln und damit von thermodynamischen Größen ist mit der *kanonischen Gesamtheit* möglich. Diese beschreibt thermodynamische Systeme, deren Energie E nicht mehr wie bei der mikrokanonischen Gesamtheit festgehalten ist. Stattdessen kann mit einem großen (im Idealfall unendlich großen) zweiten System Energie ausgetauscht werden. Dieses zweite System spielt die Rolle eines Wärmereservoirs in der Thermodynamik. Es soll nun auch hier der thermodynamische Gleichgewichtszustand, d.h. eine entsprechende stationäre Verteilungsfunktion, gefunden werden.

Wir werden für das Gesamtsystem, bestehend aus dem betrachteten System und dem Wärmebad, den mikrokanonischen Gleichgewichtszustand ansetzen. Die Hamiltonfunktion des Gesamtsystems ist dann

$$H_G(x; X) = H(x) + H_B(X) + U(x, X), \quad (11.22)$$

wobei x die kanonischen Variablen des Systems und X die kanonischen Variablen des Bades sind. Das Wechselwirkungspotential U sorgt hier für die Möglichkeit des Energieaustauschs. Es genügt dafür jedoch eine sehr kleine Störung U von $H + H_B$. Wir erwarten aus der Thermodynamik, dass der angestrebte Gleichgewichtszustand von den Details des Kontakts unabhängig ist. Wir setzen also in der Berechnung der mikrokanonischen Gesamtheit als Näherung einfach $U = 0$ (hierdurch entsteht definitiv ein nicht-ergodisches Gesamtsystem). Für Observablen, die nicht von den Koordinaten des Wärmebades abhängen, erhalten wir als Erwartungswert

$$\begin{aligned} \langle O \rangle &= \frac{1}{Z_{G,E_G}} \int d\Gamma d^{2F}X \delta(H(x) + H_B(X) - E_G) O(x) \\ &= \frac{1}{Z_{G,E_G}} \int d\Gamma O(x) \int d^{2F}X \delta(H_B(X) - \{E_G - H(x)\}) \\ &= \frac{1}{Z_{G,E_G}} \int d\Gamma O(x) Z_{B,E_G-H(x)}, \end{aligned} \quad (11.23)$$

wobei der Normierungsfaktor Z_{G,E_G} die mikrokanonische Zustandssumme des Gesamtsystems ist. In der letzten Formel haben wir die mikrokanonische Zustandssumme des Bades eingeführt,

$$Z_{B,E_B} = \int d^{2F}X \delta(H_B(X) - E_B), \quad (11.24)$$

wobei E_B als Differenz von Gesamtenergie E_G und Energie H des betrachteten Systems gleich der Energie des Wärmebades ist. Die Erwartungswerte bei Kontakt mit einem Wärmebad sind also durch eine Dichtefunktion gegeben, die nicht mehr nur auf eine Energiefläche konzentriert ist.

Vom Wärmebad geht also nur die mikrokanonische Zustandssumme ein. Wir wählen ein ideales Gas als Wärmebad. Dann ist Z_B proportional zu $\Gamma(E, V)$ in (11.19),

$$Z_{B,E_B} = K \cdot E_B^{3N_B/2-1}. \quad (11.25)$$

Wir lassen nun die Teilchenzahl des Bades gegen ∞ streben. Die Energie des Bades wird dann proportional zu N_B wachsen, $E_B = N_B E_1$. Für ein ideales einatomiges Gas ist im Mittel die Energie eines Teilchen $E_1 = 3kT/2$. Da das Wärmebad eine konstante Temperatur haben soll, halten wir den intensiven Parameter $E_1 = E_B/N_B$ fest. Für ein sehr großes Wärmebad ist $E_G \approx E_B = N_B E_1$. Mit dieser Näherung erhalten wir

$$\begin{aligned} \langle O \rangle_k &= \frac{K}{Z_{G,E_G}} \int d\Gamma O(x) (E_G - H(x))^{3N_B/2-1} \\ &= \frac{1}{Z_1} \int d\Gamma O(x) \left(1 - \frac{H(x)}{E_1 N_B}\right)^{3N_B/2-1}, \end{aligned} \quad (11.26)$$

was wegen $e^{-u} = \lim_{n \rightarrow \infty} (1 - u/n)^n$ für $N_B \rightarrow \infty$ übergeht in

$$\langle O \rangle_k = \lim_{N_B \rightarrow \infty} \langle O \rangle = \frac{1}{Z_1} \int d\Gamma O(x) e^{-3H(x)/2E_1}. \quad (11.27)$$

Mit $2E_1/3 = kT$ finden wir dann für das Scharmittel der kanonischen Gesamtheit

$$\langle O \rangle_k = \frac{\int d\Gamma O(x) e^{-H(x)/kT}}{\int d\Gamma e^{-H(x)/kT}}. \quad (11.28)$$

Dieses Scharmittel ist der *kanonische Erwartungswert* von O bei der Temperatur T . Wir schreiben auch $\langle O \rangle_\beta = \int d\Gamma p_\beta(x) O(x)$ mit der kanonischen Gesamtheit

$$p_\beta(x) = \frac{c_0}{Z} e^{-\beta H(x)}, \quad \beta = \frac{1}{kT}, \quad (11.29)$$

und der *kanonischen Zustandssumme*

$$Z = Z(\beta, V, N) = c_0 \int d\Gamma e^{-\beta H(x,p)}, \quad c_0 > 0. \quad (11.30)$$

Die temperaturunabhängige unbestimmte Konstante $c_0 = c_0(V, N)$ werden wir später festlegen. Leitet man Z zweimal nach β ab, so erhält man das Integral über den positiven Integranden $H^2 \exp(-\beta H)$. Somit ist $Z(\beta)$ eine konvexe Funktion.

Wir wollen noch einen direkten Zusammenhang zwischen Erwartungswerten für N Teilchen in den beiden Gesamtheiten herstellen. Wegen (11.13) gilt

$$\int f(H(x)) d\Gamma = \int dE f(E) \int \delta(E - H(x)) d\Gamma = \int dE f(E) Z_E \quad (11.31)$$

gilt nämlich

$$\langle O \rangle_\beta = \frac{\int dE e^{-\beta E} Z_E \langle O \rangle_E}{\int dE e^{-\beta E} Z_E}, \quad Z_E = \frac{1}{h^{3N} N!} \frac{\partial \Omega_E}{\partial E}. \quad (11.32)$$

Der Übergang geschieht also mittels einer Laplace-Transformation. Nun haben wir also zwei Gesamtheiten kennengelernt, die mikrokanonische und die kanonische. Diese werden sich im Allgemeinen unterscheiden, da ja die kanonische Gesamtheit im Gegensatz zur mikrokanonischen nirgends im Phasenraum verschwindet. Dies ist aber nicht störend, wenn wir beweisen können, dass der Unterschied zwischen beiden Gesamtheiten für sehr große Systeme irrelevant wird.

Große Systeme bedeutet hier im *thermodynamischen Limes* $N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty$ und entweder N/V oder β fest. Diese Behauptung nennt man *Äquivalenz der Gesamtheiten*. Unter gewissen Annahmen an die Wechselwirkung der Teilchen kann man beweisen, dass im thermodynamischen Limes die Erwartungswerte von Observablen, die von nur wenigen Teilchenkoordinaten abhängen, in den verschiedenen Gesamtheiten in der Tat gleich sind.

Wir zeigen hier, dass für große Systeme die kanonische Gesamtheit praktisch völlig in der Nähe einer einzigen Energiefläche konzentriert ist. Eine charakterisierende Größe ist hier die Streuung der Energie, d.h.

$$\begin{aligned} \langle (\Delta H)^2 \rangle_\beta &\equiv \langle H^2 \rangle_\beta - \langle H \rangle_\beta^2 = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \frac{1}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 \\ &= \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) = -\frac{\partial U}{\partial \beta} > 0, \end{aligned} \quad (11.33)$$

wobei wir das Scharmittel der Energie, die wir als innere Energie des Systems interpretieren, einführen:

$$U = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = \langle H \rangle_\beta. \quad (11.34)$$

Wir sehen, dass $U(\beta)$ eine mit β monoton abnehmende oder mit T monoton zunehmende Funktion ist. Mit $\beta = 1/kT$ ist dann

$$\langle(\Delta H)^2\rangle_\beta = kT^2 \frac{\partial U}{\partial T} = nkT^2 C_V \quad (11.35)$$

mit der Molwärme C_V . Nun ist aber nC_V eine extensive Größe proportional zu N . Die Varianz der Energieverteilung geht also im thermodynamischen Limes gegen Unendlich. Andererseits ist die Streuung der Energiedichte (Energie pro Teilchen) $h = H/N$

$$\langle(\Delta h)^2\rangle^{1/2} = \left(\frac{knC_V T^2}{N^2}\right)^{1/2} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} \frac{c}{\sqrt{N}}. \quad (11.36)$$

Die Schwankung der Energiedichte in der kanonischen Gesamtheit strebt im thermodynamischen Limes gegen Null.

11.3.1 Thermodynamische Potentiale

Wir schon die innere Energie U als Funktion von T, V und N mit $\langle H \rangle_\beta$ identifiziert. Dies sind aber die natürlichen Variablen für die freie Energie F und nicht die innere Energie. Letztere sind über

$$U = F + TS = F - T \frac{\partial F}{\partial T} = F + \beta \frac{\partial F}{\partial \beta} = \frac{\partial}{\partial \beta}(\beta F) \quad (11.37)$$

verbunden. Andererseits ist

$$U = \langle H \rangle_\beta = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z. \quad (11.38)$$

Vergleichen wir die letzten beiden Beziehungen, dann folgt für N Teilchen

$$F(T, V, N) = -\frac{1}{\beta} \log Z = -kT \log \left(c_0 \int d\Gamma e^{-H(x)/kT} \right), \quad (11.39)$$

worin eine mögliche Integrationskonstante in c_0 berücksichtigt ist. Um c_0 zu bestimmen, betrachten wir ein ideales Gas in einem Behälter mit räumlichem Volumen V . Die Zustandssumme ist

$$Z_0 = c_0 \cdot V^N \left(\int d^3 p e^{-\beta p^2/2m} \right)^{3N} = c_0 \cdot V^N \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3N/2}, \quad (11.40)$$

und hängt neben den thermodynamischen Größen noch von der Atommasse ab. Es ist

$$-\frac{1}{\beta} \log Z_0 = -kT \left(\frac{3N}{2} \log(2\pi mkT) + N \log V + \log c_0 \right), \quad (11.41)$$

was sich unmittelbar mit dem thermodynamischen Ergebnis (4.38) vergleichen lässt. Hier treten Logarithmen von dimensionellen Größen auf, so dass die Konstante von den gewählten Einheiten abhängt. Vergleicht man den Ausdruck (11.41) mit der thermodynamischen freien Energie für N Teilchen, dann fehlt ein Term $\propto N \log N \approx \log(N!)$ (er kommt vom Term $RT \log V_0$ in (4.38)). Erst nach Addition dieses Terms wird $\log Z$ in (11.41) zu einer extensiven Größe. In Kapitel 10 haben wir argumentiert, dass Teilchenkonfigurationen, die sich im Phasenraum nur in der Nummerierung der Teilchen unterscheiden, identifiziert werden. Es fallen dann jeweils $N!$ Phasenraumpunkte zusammen.

Als Maß im Phasenraum verwendet man anstelle des bisher verwendeten Maßes $d\Gamma$ das Maß $d\Gamma/N!$. Dies folgt auch, wenn wir die klassische statistische Mechanik als Grenzfall der Quantenstatistik ableiten. Dabei ergibt sich noch eine weitere Modifikation, nämlich eine Messung des Phasenraumvolumens in Einheiten der Planckschen Konstante. Wir benutzen für N Teilchen das dimensionslose Phasenraumvolumenelement

$$d\omega = \frac{1}{h^{3N} N!} d\Gamma = \frac{1}{h^{3N} N!} \prod_{i=1}^N d^3x_i d^3p_i, \quad (11.42)$$

was zu einer extensiven und dimensionell korrekten freien Energie führt,

$$F(T, V, N) = -kT \log Z_\beta, \quad Z_\beta = \int d\omega e^{-H(x)/kT}. \quad (11.43)$$

Mit dieser statistischen Form der freien Energie können thermodynamisch-makroskopische Stoffeigenschaften mikroskopisch, d.h. aus Kenntnis der Hamiltonfunktion, berechnet werden.

Die weiteren thermodynamischen Potentiale ergeben sich nun in bekannter Weise aus der freien Energie. Für die Entropie erhalten wir

$$\begin{aligned} S &= -\frac{\partial F}{\partial T} = -k\beta^2 \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{\log Z_\beta}{\beta} = k \log Z_\beta + k\beta \int d\omega H \left(\frac{e^{-\beta H}}{Z_\beta} \right) \\ &= k \int d\omega p_\beta (\log Z_\beta + \beta H) = -k \int d\omega p_\beta \log p_\beta. \end{aligned} \quad (11.44)$$

Diese schöne Formel besagt, dass die Entropie proportional zum Scharmittel von $\log p_\beta$ ist. Über die Diskussion der kanonischen Gesamtheit fanden wir wieder die Boltzmannsche Formel, nach der die Entropie dem Logarithmus der Anzahl mikroskopischer Realisierungen eines thermodynamischen Zustandes proportional ist. Die Formel (11.44) ist auch in der Informationstheorie als *Shannon-Entropie* bekannt. Sie ist ein Maß für die *Information*.

Die kanonische Gesamtheit führt nicht nur auf die thermodynamischen Potentiale. Man kann mit ihrer Hilfe auch Fluktuationen thermodynamischer Größen berechnen. Allerdings ist in der Praxis die dazu notwendige Berechnung oder Näherung von hochdimensionalen Integralen ein große Herausforderung. Die Virialentwicklung ist eine derartige Näherung.

11.4 Gleichverteilungssatz

Wir betrachten ein allgemeines System mit $f \gg 1$ Freiheitsgraden, zum Beispiel ein System aus N Teilchen. Es sei ξ eine der verallgemeinerten Koordinaten oder einer der dazu konjugierten Impulse, die in der Hamiltonfunktion H eines Systems vorkommen. Der Mittelwert der Größe

$$\xi \frac{\partial H}{\partial \xi}$$

ergibt sich zu:

$$\left\langle \xi \frac{\partial H}{\partial \xi} \right\rangle_\beta = \frac{1}{Z} \int d\xi d\eta^{2f-1} \xi \frac{\partial H}{\partial \xi} e^{-\beta H(\xi, \eta)}. \quad (11.45)$$

Darin steht η für die restlichen Koordinaten und Impulse. Faktoren wie $N!$ und Potenzen von h sind hier sowohl in der Zustandssumme als auch im Phasenraumintegral fortgelassen, da sie bei der Mittelbildung herausfallen. Nun wird vorausgesetzt, daß der Ausdruck $\xi \exp(-\beta H)$ für große $|\xi|$ schnell genug gegen Null strebt. Dann können mit Hilfe von

$$\frac{\partial}{\partial \xi} (\xi e^{-\beta H}) = e^{-\beta H} - \beta \xi \frac{\partial H}{\partial \xi} e^{-\beta H}$$

bezüglich ξ partiell integrieren,

$$\left\langle \xi \frac{\partial H}{\partial \xi} \right\rangle_\beta = \frac{1}{\beta Z} \int d\xi d\eta^{2f-1} e^{-\beta H(\xi, \eta)} = kT. \quad (11.46)$$

Ein wichtiger Spezialfall ergibt sich dann, wenn die Koordinate oder der Impuls ξ nur an einer Stelle der Hamiltonfunktion in der Form eines quadratischen Terms auftritt,

$$H(\xi, \eta) = f(\eta) \xi^2 + g(\eta). \quad (11.47)$$

Der Beitrag, den dieser Term zur inneren Energie liefert, ergibt sich zu

$$\langle f(\eta) \xi^2 \rangle_\beta = \frac{1}{2} \left\langle \xi \frac{\partial H}{\partial \xi} \right\rangle_\beta = \frac{kT}{2}. \quad (11.48)$$

Damit liefert jede kanonische Variable, die quadratisch in die Hamiltonfunktion eingeht einen Beitrag $kT/2$ zur Gesamtenergie. Dies ist der sogenannte *Gleichverteilungssatz*. Er gilt nur in der klassischen statistischen Mechanik. Insbesondere findet man für die mittlere kinetische Energie eines Teilchens

$$\left\langle \frac{\mathbf{p}_k^2}{2m} \right\rangle_\beta = \frac{3}{2} kT. \quad (11.49)$$

Wenn das Teilchen im Potential eines harmonischen Oszillators schwingt oder wenn man (wie im Festkörper) durch Transformation auf neue Koordinaten und Impulse ein System von unabhängigen harmonischen Oszillatoren erhält, dann ist die mittlere potentielle Energie, die zu jeder Koordinate gehört, ebenfalls gleich

$$\left\langle \frac{m\omega^2}{2} q_i^2 \right\rangle_\beta = \frac{1}{2} kT. \quad (11.50)$$

Für ein Kristallgitter aus N Gitteratomen existieren insgesamt $3N$ Normalschwingungskordinaten und der Gleichverteilungssatz führt zum *Gesetz von Dulong-Petit*

$$U(\text{Gitter}) = 3NkT. \quad (11.51)$$

Jede Schwingungsmode trägt mit kT bei, wobei jeweils eine Hälfte auf die potentielle und die andere Hälfte auf die kinetische Energie entfällt.

11.5 Thermische Zustandsgleichung realer Gase

Für ein reales Gas in einem Behälter lautet die Hamiltonfunktion

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^N V_{\text{Wand}}(\mathbf{r}_i) + V_w(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (11.52)$$

worin V_{Wand} das Potential zwischen der Wand und einem Teilchen und V_w das Wechselwirkungspotential zwischen den Teilchen modellieren. Das Wandpotential soll einen konstanten Wert A außerhalb des Behälters annehmen und innerhalb des Behälters Null sein. Für einen kubischen Behälter $[0, L]^3$ ist dann

$$V_{\text{Wand}}(\mathbf{r}) = A(1 - \chi_{[0,L]}(x) \chi_{[0,L]}(y) \chi_{[0,L]}(z)), \quad (11.53)$$

wobei die charakteristische Funktion $\chi_{[0,L]}$ des Intervalls $[0, L]$ die Differenz zweier Stufenfunktionen ist,

$$\chi_{[0,L]}(x) = \theta(x) - \theta(x - L). \quad (11.54)$$

Innerhalb $[0, L]$ nimmt sie den Wert 1 und außerhalb den Wert 0 an. Wegen

$$x \frac{d}{dx} \chi_{[0,L]}(x) = -L\delta(x - L) = -L \frac{\partial}{\partial L} \chi_{[0,L]}(x)$$

folgt dann mit $V = L^3$ die Beziehung

$$\sum_i \mathbf{r}_i \cdot \nabla_{\mathbf{r}_i} V_{\text{Wand}}(\mathbf{r}_i) = -L \frac{\partial}{\partial L} \sum_i V_{\text{Wand}}(\mathbf{r}_i) = -3V \frac{\partial H}{\partial V}. \quad (11.55)$$

Im letzten Schritt wurde berücksichtigt, dass H nur über das Wandpotential von L abhängt. Nun benutzen wir (11.46) und erhalten als Zwischenresultat

$$3NkT = \left\langle \sum_i \mathbf{r}_i \nabla_{\mathbf{r}_i} H \right\rangle = -3V \left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle + \left\langle \sum_i \mathbf{r}_i \nabla_{\mathbf{r}_i} V_w \right\rangle. \quad (11.56)$$

Wir wollen uns noch davon überzeugen, dass der zweitletzte Erwartungswert gleich dem negativen Druck ist,

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = kT \frac{\partial \log Z_\beta}{\partial V} = \frac{kT}{Z_\beta} \frac{\partial}{\partial V} \int d\omega e^{-\beta H} = - \left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle. \quad (11.57)$$

Eingesetzt in (11.56) erhalten die thermische Zustandsgleichung

$$NkT = pV + \frac{1}{3} \sum_i \langle \mathbf{r}_i \cdot \nabla_{\mathbf{r}_i} V_w \rangle. \quad (11.58)$$

Diese entspricht der idealen Gasgleichung, die um einen Zusatzterm – das Virial – erweitert ist. Das Virial kann in Potenzen der Teilchendichte N/V entwickelt werden und dies führt auf die später diskutierte Virialentwicklung.

11.6 Variationsprinzipien

Jede Gesamtheit (gemischter Zustand, Ensemble) ist durch eine Wahrscheinlichkeitsverteilung $p(x) \geq 0$ auf dem Phasenraum charakterisiert. Insbesondere gilt

$$\int p(x) d\omega = \langle 1 \rangle_p = 1. \quad (11.59)$$

Die bekannten Gesamtheiten können über Variationsprinzipien charakterisiert werden: Sie maximieren die Boltzmann-Shannon „Entropie“

$$S[p] = -k \int p(x) \log p(x) d\omega \quad (11.60)$$

auf der Menge der Zustände unter gewissen Nebenbedingungen. Die Art der physikalisch motivierten Nebenbedingungen legt fest, um welche Art von Gleichgewichtszustand es sich handelt. Gemäß dem Boltzmann'schen Prinzip haben wir – Shannon folgend – den Zusammenhang (11.44) zwischen Gesamtheit und Entropie von der kanonischen Gesamtheit auf beliebige Zustände übertragen.

11.6.1 Gleichverteilung

Maximieren wir die Entropie auf der Menge der Zustände $\{p\}$,

$$S[p_{\max}] = \sup_p S[p] \quad (11.61)$$

ohne Nebenbedingung, dann ist die maximierende Verteilung p_{\max} die Gleichverteilung auf dem Phasenraum (oder auf einer Energiefläche). Bei der Variation müssen wir allerdings die Normierungsbedingung (11.59) beachten und dies tun wir mit Hilfe eines Lagrangeschen Multiplikators λ . Wir müssen also das Variationsproblem

$$\sup_p \left\{ S[p] + k\lambda(\langle 1 \rangle_p - 1) \right\} = \sup_p \left\{ -k \int p \log p d\omega + k\lambda \left(\int p d\omega - 1 \right) \right\},$$

auf der Menge aller (positiven) Phasenraumfunktionen lösen. Die Variation ergibt

$$0 = \int \delta p(x) \left(\log p(x) + 1 - \lambda \right) d\omega = 0, \quad (11.62)$$

mit beliebigem δp . Offensichtlich muss $\log p(x) = \lambda - 1$ gelten. Der dimensionslose Multiplikator λ wird nun so gewählt, dass p eine Wahrscheinlichkeitsdichte ist. Dies ist nur möglich wenn der Phasenraum ein endliches Volumen hat, oder wenn wir p auf die Energiefläche einschränken. Die letzte Wahl führt dann auf das mikrokanonische Ensemble.

11.6.2 Kanonische Verteilung

Im kanonischen Ensemble ist die Energie $H(x)$ des mechanischen Systems nicht fixiert, sondern nur deren Erwartungswert

$$\langle H \rangle_p = \int p(x)H(x) d\omega, \quad (11.63)$$

die innere Energie. Wir suchen nun das Maximum der Entropie bei festgehaltener mittlerer Energie. Wir berücksichtigen die Nebenbedingung $\langle H \rangle_p = U$ durch Einführung eines Lagrangeschen Multiplikators k/T und dies führt auf das Variationsproblem

$$\sup_p \left\{ S[p] + k\lambda(\langle 1 \rangle_p - 1) - \frac{1}{T}(\langle H \rangle_p - U) \right\}. \quad (11.64)$$

Die Variation des Ausdrucks zwischen den Klammern muss verschwinden,

$$\int \delta p(x) \left(\log p + 1 - \lambda + \beta H(x) \right) d\omega = 0.$$

Der Multiplikator λ wird bei gegebenen β durch die Normierungsbedingung $\langle 1 \rangle_p = 1$ festgelegt und man erhält die *kanonische Gesamtheit*

$$p_\beta(x) = \frac{1}{Z_\beta} e^{-\beta H(x)}, \quad \text{wobei} \quad Z_\beta = \int e^{-\beta H(x)} d\omega \quad (11.65)$$

die *kanonische Zustandssumme* ist. Der Multiplikator $1/T$ könnte (im Prinzip) mit Hilfe der Nebenbedingung $\langle H \rangle_\beta = U$ berechnet werden. Da dies für realistische wechselwirkende Systeme nicht möglich ist, behält man den Multiplikator in der Verteilung bei, bemerkt aber, dass T die Bedeutung der absoluten Temperatur zukommt.

Bei der Berechnung der maximierenden Verteilung in (11.64) geht der Wert U der mittleren Energie nicht ein. Dieser würde nur gebraucht wenn wir den Multiplikator β durch U ausdrücken würden. Das Variationsproblem (11.64) ist also äquivalent zur Minimierung der *freien Energie*,

$$F_\beta \equiv F[p_\beta] = \inf_p F[p], \quad \text{mit} \quad F[p] = \langle H \rangle_p - TS[p] = U[p] - TS[p]. \quad (11.66)$$

Wir berechnen noch die Entropie des kanonischen Ensembles,

$$\frac{1}{k} S[p_\beta] = - \int p_\beta \log p_\beta d\omega = \int p_\beta (\beta H + \log Z_\beta) d\omega = \beta U[p_\beta] + \log Z_\beta.$$

Der Vergleich mit (11.66) zeigt, dass gilt

$$F_\beta = -kT \log Z_\beta, \quad (11.67)$$

in völliger Übereinstimmung mit unserem früheren Resultat (11.43).

11.6.3 Großkanonisches Verteilung

Nun erlauben wir neben dem Energieaustausch mit dem Wärmebad auch den Austausch von Teilchen. Obwohl die Teilchenzahl fluktuieren kann werden wir bei einer thermodynamischen Beschreibung den Erwartungswert der Teilchenzahl festhalten. Wir müssen also gleichzeitig Systeme mit $N = 0, 1, 2, \dots$ Teilchen zulassen. Das Untersystem mit N Teilchen werde durch eine Hamiltonfunktion H_N auf dem N -Teilchen Phasenraum $\Gamma^{(N)}$ beschrieben und die Verteilung der N Teilchen durch eine positive Funktion $p_N(x)$ mit $x \in \Gamma^{(N)}$ charakterisiert. Nur die Kenntnis aller Verteilungen $p = \{p_0, p_1, p_2, \dots\}$ in den Subsystemen mit fester Teilchenzahl bestimmt den Zustand des mechanischen Systems vollständig.

Das Integral $\int p_N d\omega_N$ ist die Wahrscheinlichkeit dafür, im System N Teilchen vorzufinden. Entsprechend werden wir fordern

$$\sum_{N=0}^{\infty} \int p_N(x) d\omega_N = 1. \quad (11.68)$$

Offensichtlich ist die *mittlere Teilchenzahl* dann gegeben durch

$$\langle N \rangle_p = \sum_{N=0}^{\infty} N \int p_N(x) d\omega_N. \quad (11.69)$$

Die Entropie eines Systems mit unbestimmter Teilchenzahl ist die Summe der Entropien der Subsysteme,

$$S[p] = \sum_{N=0}^{\infty} S[p_N] = -k \sum_{N=0}^{\infty} \int_{\Gamma^{(N)}} p_N(x) \log p_N(x) d\omega_N, \quad (11.70)$$

und der Erwartungswert der Energie ist

$$\langle H \rangle_p = \sum_{N=0}^{\infty} \langle H_N \rangle_{p_N} = \sum_{N=0}^{\infty} \int_{\Gamma^{(N)}} H_N(x) p_N(x) d\omega_N. \quad (11.71)$$

Wir suchen jetzt das Maximum der Entropie bei fluktuierender Energie und Teilchenzahl aber bei gegebener mittlerer Energie $\langle H \rangle_p = U$ und mittlerer Teilchenzahl $\langle N \rangle = \bar{N}$. Das Variationsprinzip lautet dann

$$\sup_p \left\{ S[p] + k\lambda(\langle 1 \rangle_p - 1) - \frac{1}{T}(\langle H \rangle_p - U) + \frac{\mu}{T}(\langle N \rangle_p - \bar{N}) \right\}. \quad (11.72)$$

Berücksichtigen wir noch (11.59) dann erhalten wir für die Variation

$$\sum_N \int \delta p_N(x) \left(\log p_N(x) + 1 - \lambda + \beta H_N(x) - \mu \beta N \right) d\omega_N = 0, \quad \beta = \frac{1}{kT}.$$

Die Multiplikatoren T, μ und λ berücksichtigen alle Nebenbedingungen, so dass die Variationen unabhängig sind. Nach Elimination des Multiplikators λ finden wir für die extremierende Verteilung die *großkanonische Gesamtheit*

$$p_{\beta,\mu} = \{p_{\beta,N}(x)\} \quad \text{mit} \quad p_{\beta,N}(x) = \frac{1}{Z_{\beta,\mu}} e^{-\beta(H_N(x) - \mu N)}. \quad (11.73)$$

Die hier auftretende *großkanonische Zustandssumme*

$$Z_{\beta,\mu} = \sum_N \int e^{-\beta(H_N - \mu N)} d\omega_N \quad (11.74)$$

ist die gewichtete Summe der kanonischen Zustandssummen der Systeme mit fester Teilchenzahl,

$$Z_{\beta,\mu} = \sum_N z^N Z_{\beta,N} \quad \text{mit} \quad Z_{\beta,N} = \int e^{-\beta H_N} d\omega_N \quad (11.75)$$

und der *Fugazität* $z = e^{\beta\mu}$.

Die großkanonische Zustandssumme hängt von den Multiplikatoren $1/T$ und μ ab. Wir werden nun begründen, dass der Multiplikator μ gerade das chemische Potential ist. Dazu berechnen wir die Entropie der großkanonischen Gesamtheit,

$$TS[p_{\beta,\mu}] = -kT \sum_N \int p_{\beta,N} \log p_{\beta,N} d\omega_N = \langle H \rangle_{\beta,\mu} - \mu \langle N \rangle_{\beta,\mu} + kT \log Z_{\beta,\mu}. \quad (11.76)$$

Hier erinnern wir uns an das großkanonische Potential

$$J(T, V, \mu) = F - \mu \bar{N} = U - \mu \bar{N} - TS, \quad (11.77)$$

siehe (4.54). Ein Vergleich der beiden letzten Beziehungen führt auf die Identifikation

$$J(T, V, \mu) = -kT \log Z_{\beta, \mu}. \quad (11.78)$$

Damit ist auch für das großkanonische Ensemble der Logarithmus der Zustandfunktion ein thermodynamisches Potential. Dies wird auch durch die Ableitungen von $-kT \log Z_{\beta, \mu}$ nach der Temperatur und dem chemischen Potential bestätigt,

$$\frac{\partial J}{\partial T} = -\frac{1}{T} (\langle H \rangle_{\beta, \mu} - \mu \langle N \rangle_{\beta, \mu} + kT \log Z_{\beta, \mu}) \stackrel{(11.76)}{=} -S[p_{\beta, \mu}] \quad (11.79)$$

$$\frac{\partial J}{\partial \mu} = -\langle N \rangle_{\beta, \mu}. \quad (11.80)$$

Das großkanonische Potential ist eine Funktion von V, T und μ und hat als extensive Größe deshalb die Form $J = \omega(T, \mu)V$. Seine partielle Ableitung nach V ist gleich dem negativen Druck, siehe (4.55). Also ist $\omega = -p$ und damit

$$J(T, V, \mu) = -pV = -kT \log Z_{\beta, \mu}. \quad (11.81)$$

Dass großkanonische Potential wird bei der Diskussion der Fermi-Dirac und Bose-Einstein Statistik eine wichtige Rolle spielen.

11.6.4 Teilchen mit Paarwechselwirkung

Für ein nicht-relativistisches System mit N gleichartigen Teilchen mit Paar-Wechselwirkung hat die Hamiltonfunktion die Form

$$H_N = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i<j} U(|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|). \quad (11.82)$$

und die kanonische Zustandsumme ist

$$Z_{\beta, N} = \frac{1}{N! h^{3N}} \left(\int e^{-\beta \mathbf{p}^2 / 2m} d^3 p \right)^N \int e^{-\beta \sum U(|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|)} \prod_i d^3 x_i. \quad (11.83)$$

Die Gaußschen Integrale über die Impulse können wir mit Hilfe der (bekannten) Formel

$$\int e^{-\beta \mathbf{p}^2 / 2m} d^3 p = \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2}$$

leicht ausführen. Wir finden

$$Z_{\beta,N} = \frac{1}{N!} \frac{1}{\lambda_{\text{dB}}^{3N}} \int e^{-\beta \sum U(|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|)} \prod_i d^3 x_i, \quad (11.84)$$

wobei die *thermische de-Broglie Wellenlänge* auftritt,

$$\lambda_{\text{dB}} = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k T}}. \quad (11.85)$$

Die thermische Wellenlänge stellt ein einfaches Mittel zur Abschätzung der Quantennatur eines System dar. Ist sie mit anderen charakteristischen Längen des Systems, zum Beispiel der mittleren freien Weglänge oder dem mittleren Abstand der Teilchen, vergleichbar, dann spielen Quanteneffekte eine Rolle. Sie nimmt bei sinkender Temperatur zu und ein System im Gleichgewicht verhält sich deshalb bei genügend tiefen Temperaturen nicht mehr klassisch.

Für ein ideales Gas aus N freien Teilchen ist die kanonische Zustandssumme

$$Z_{\beta,N} = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{\lambda_{\text{dB}}^{3N}}, \quad Z_{\beta,0} = 1, \quad (11.86)$$

und entsprechend finden wir für die großkanonische Zustandssumme

$$Z_{\beta,\mu} = \sum_N z^N Z_{\beta,N} = \sum_N \frac{1}{N!} \frac{z^N V^N}{\lambda_{\text{dB}}^{3N}} = e^{zV/\lambda_{\text{dB}}^3}. \quad (11.87)$$

Das entsprechende Potential (11.81) ist dann

$$J(T, V, \mu) = -\frac{kTz}{\lambda_{\text{dB}}^3} V, \quad (11.88)$$

und wir erhalten mit $dz/d\mu = \beta z$ folgenden Zusammenhang zwischen mittlerer Teilchenzahl und Fugazität

$$\langle N \rangle = -\frac{\partial J}{\partial \mu} = \frac{z}{\lambda_{\text{dB}}^3} V. \quad (11.89)$$

Ersetzen wir in (11.88) die Fugazität durch die mittlere Teilchenzahl, dann ergibt sich für das großkanonische Potential die Formel $J = -kT\bar{N}$, was mit $J = -pV$ sofort auf das ideale Gasgesetz führt,

$$pV = \bar{N}kT. \quad (11.90)$$

Abschließend notieren wir noch, dass nach (11.89) für ein ideales Gas die Fugazität proportional zur Teilchenzahldichte ist,

$$z = \lambda_{\text{dB}}^3 \frac{\langle N \rangle}{V} = \lambda_{\text{dB}}^3 n. \quad (11.91)$$

Die Fugazität ist die mittlere Anzahl Teilchen in einem Gebiet, dessen lineare Ausdehnung etwa gleich der thermischen de-Broglie Wellenlänge ist.

11.7 Virialentwicklung

Für ein System von wechselwirkenden Teilchen hat die kanonische Zustandssumme die Form (11.84). Die Funktion $U(r)$ im Exponenten ist das abstandsabhängige Potential zwischen zwei Teilchen. Für manche Gase ist das *Lennard-Jones-Potential* eine gute Näherung, welches ein anziehendes van-der-Waals Potential mit einer aufgrund des Pauli-Prinzips starken Abstoßung für kleine Abstände verbindet:

$$U(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (11.92)$$

Das Potential verschwindet bei $r = \sigma$ und ist minimal bei $r_{\text{min}} = 2^{1/6}\sigma$, wo es den Wert $-\varepsilon$ annimmt. Es wird gerne in Untersuchungen benutzt, bei denen es mehr um grundsätzliche Fragen und weniger um die Berechnung spezieller Materialien geht. Simulationen mit diesem Potential sind auch heute noch wichtig in der Festkörperphysik.

Weil die exakte Berechnung der Zustandssumme für reale Gase unmöglich ist, sind wir an einer Entwicklung nach der Dichte interessiert, welche Korrekturen zur Zustandsgleichung des idealen Gases liefert. Diese *Virialentwicklung* für die Zustandsgleichung hat die Form

$$\frac{p}{kT} = n + B_2(T) n^2 + B_3(T) n^3 + \dots, \quad n = \frac{N}{V}, \quad (11.93)$$

mit *Virialkoeffizienten* B_j . Zur Herleitung der Virialkoeffizienten setzt man eine Entwicklung nach der Fugazität an. Zuerst wird das großkanonische Potential $J = -pV = -kT \log Z_{\beta, \mu}$ nach z entwickelt, um dann über die Beziehung (11.80) den Zusammenhang zwischen z und Teilchenzahldichte bis zur gewünschten Ordnung zu erhalten. Die als Funktion der Dichte geschriebene Fugazität setzt man

anschließend in die Entwicklung von $J = -pV$ ein, um die gesuchte Modifikation des idealen Gasgesetzes zu finden.

Die großkanonische Zustandssumme hat die Potenzreihenentwicklung

$$Z_{\beta,\mu} = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_{\beta,N} = 1 + \sum_{N=1}^{\infty} z^N Z_{\beta,N}, \quad (11.94)$$

mit kanonischen Zustandssummen (11.84) in den Untersektoren mit N Teilchen. Wir finden dann folgende Entwicklung von $\log Z_{\beta,\mu}$ nach Potenzen von z :

$$\begin{aligned} \log Z_{\beta,\mu} &= -\frac{J}{kT} = \frac{pV}{kT} = \log \left(1 + \sum_{N=1}^{\infty} Z_{\beta,N} z^N \right) \\ &\equiv \frac{V}{\lambda_{\text{dB}}^3} \sum_{j=1,2,\dots} b_j(T) z^j. \end{aligned} \quad (11.95)$$

Die hier definierten Koeffizienten b_j können nach der Entwicklung des Logarithmus in Potenzen von z abgelesen werden:

$$b_1(T) = \frac{\lambda_{\text{dB}}^3}{V} Z_{\beta,1}, \quad b_2(T) = \frac{\lambda_{\text{dB}}^3}{V} \left(Z_{\beta,2} - \frac{1}{2} Z_{\beta,1}^2 \right), \quad \text{etc.} \quad (11.96)$$

Wir wollen hier nur die Terme bis zur Ordnung z^2 bestimmen. Die kanonische Zustandssumme für nur ein Teilchen enthält die Wechselwirkung noch nicht,

$$Z_{\beta,1} = \frac{1}{1!} \frac{1}{\lambda_{\text{dB}}^3} \int d^3x = \frac{V}{\lambda_{\text{dB}}^3}, \quad (11.97)$$

siehe (11.86), und deshalb ist $b_1(T) = 1$ konstant. Die kanonische Zustandssumme für zwei Teilchen hängt dagegen von deren Wechselwirkung ab,

$$Z_{\beta,2} = \frac{1}{2\lambda_{\text{dB}}^6} \int e^{-\beta U(|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|)} d^3\mathbf{x}_1 d^3\mathbf{x}_2. \quad (11.98)$$

Weiter unten werden wir $Z_{\beta,2}$ für realistische Potentiale abschätzen.

Um nun die Fugazität über die Dichte auszudrücken, benutzt man die Darstellung der Teilchenzahl als Ableitung von J nach dem chemischen Potential:

$$\bar{N} = - \left(\frac{\partial J}{\partial \mu} \right)_{T,V} = - \frac{\partial J}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial \mu} = z \frac{\partial}{\partial z} \log Z_{\beta,\mu} = \frac{V}{\lambda_{\text{dB}}^3} \sum_{j=1,2,\dots} j b_j(T) z^j. \quad (11.99)$$

Berücksichtigt man hier $b_1 = 1$, dann ergibt sich die Entwicklung

$$\frac{\bar{N}}{V} \equiv n = \frac{1}{\lambda_{\text{dB}}^3} [z + 2b_2(T)z^2 + \dots].$$

Daraus berechnet man nun $z(n)$ bis zur zweiten Ordnung in der Dichte,

$$z = \lambda_{\text{dB}}^3 n - 2b_2(T)z^2 + \dots \implies z = \lambda_{\text{dB}}^3 n - 2b_2(T)\lambda_{\text{dB}}^6 n^2 + O(n^3). \quad (11.100)$$

Das setzen wir in die Entwicklung für pV/kT ein und erhalten nach Division durch V

$$\begin{aligned} \frac{p}{kT} &= \frac{\log Z_{\beta,\mu}}{V} \stackrel{(11.95)}{=} \frac{1}{\lambda_{\text{dB}}^3} [z(n) + b_2 z^2(n) + \dots] \\ &= n - b_2(T)\lambda_{\text{dB}}^3 n^2 + O(n^3). \end{aligned} \quad (11.101)$$

Dies ist die gesuchte Virialentwicklung für pV/kT bis zur zweiten Ordnung in der Dichte. Der in (11.93) eingeführte zweite Virialkoeffizient ist demnach

$$B_2(T) = -\lambda_{\text{dB}}^3 b_2(T). \quad (11.102)$$

Es verbleibt die Berechnung von b_2 in (11.96):

$$\begin{aligned} b_2(T) &= \frac{\lambda_{\text{dB}}^3}{2V} \frac{1}{\lambda_{\text{dB}}^6} \left(\int e^{-\beta U(|\mathbf{x}-\mathbf{y}|)} d^3\mathbf{x} d^3\mathbf{y} - V^2 \right) \\ &= \frac{1}{2V\lambda_{\text{dB}}^3} \int (e^{-\beta U(|\mathbf{x}-\mathbf{y}|)} - 1) d^3\mathbf{x} d^3\mathbf{y}. \end{aligned} \quad (11.103)$$

Da der Integrand nur von $\mathbf{x} - \mathbf{y}$ abhängt, ist es naheliegend zu Relativ- und Schwerpunktkoordinaten der beiden Teilchen überzugehen. Wenn man aber bei festgehaltenem Schwerpunkt die Relativkoordinaten über den ganzen Raum variieren lässt werden auch Orte der Teilchen beschrieben, die außerhalb des vorgegebenen Kastens liegen. Weil aber der Integrand für große Relativabstände der Teilchen schnell gegen Null strebt, kann man den dadurch gemachten Fehler vernachlässigen und das Integral durch

$$\int_V d^3\mathbf{R} \int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{r} (e^{-\beta U(r)} - 1), \quad \text{mit } r = |\mathbf{r}|,$$

nähern. Nach der einfachen Integration über die Schwerpunktkoordinaten und über den Winkelanteil der Relativkoordinaten finden wir für das Integral

$$4\pi V \int_0^\infty r^2 [e^{-\beta U(r)} - 1] dr.$$

Insgesamt ergibt sich

$$b_2(T) = \frac{2\pi}{\lambda_{\text{dB}}^3} \int_0^\infty r^2 [e^{-\beta U(r)} - 1] dr \implies B_2(T) = 2\pi \int_0^\infty r^2 [1 - e^{-\beta U(r)}] dr. \quad (11.104)$$

Für ein Lennard-Jones Potential (11.92) kann man b_2 weiter vereinfachen, indem man ausnutzt, dass im Bereich $0 < r < \sigma$ das Potential wegen der Abstoßung sehr groß und deshalb der Term $\exp(-\beta V)$ sehr klein wird. Zudem entwickeln wir in Potenzen von $1/T$ um B_2 in eine Form zu bringen, die mit der van-der Waals Zustandsgleichung verglichen werden kann:

$$\begin{aligned} B_2(T) &\approx 2\pi \int_0^\sigma r^2 dr + 2\pi \int_\sigma^\infty r^2 [1 - e^{-\beta U(r)}] dr \\ &\approx \frac{2\pi}{3} \sigma^3 + 2\pi\beta \int_\sigma^\infty r^2 U(r) dr. \end{aligned} \quad (11.105)$$

Dividieren wir die van-der Waalsche Zustandsgleichung in der Formulierung (5.3) durch kT , dann erhalten wir

$$\frac{p}{kT} = \frac{n}{1 - nb_m} - a_m \frac{n^2}{kT} = n [1 + (b_m - \beta a_m)n + O(n^2)].$$

Ein Vergleich mit (11.93) zeigt, dass $b_m - \beta a_m$ gleich $B_2(T)$ in (11.105) sein muss. Damit ergeben sich folgende Ausdrücke für die mikroskopischen Koeffizienten in der vdW Zustandsgleichung:

$$\begin{aligned} b_m &= \frac{2\pi}{3} \sigma^3 = 4 \cdot \frac{4\pi}{3} \left(\frac{\sigma}{2}\right)^3 \\ a_m &= -2\pi \int_\sigma^\infty r^2 U(r) dr. \end{aligned} \quad (11.106)$$

Während b_m also bis auf eine Faktor 4 das Volumen eines Teilchens mit dem Durchmesser σ angibt (und so von der „hard-core“-Abstoßung kommt), beschreibt a_m den attraktiven und langreichweitigen Teil der Wechselwirkung. Für das Lennard-Jones Potential (11.98) ist $a_m = 16\pi\epsilon\sigma^3/9$.

Die Virialkoeffizienten B_j geben Auskunft über die Wechselwirkung zwischen den Gasteilchen und man kann über eine genaue Messung von Druck und Temperatur bei Variation der Teilchendichte Rückschlüsse auf die Form des Potentials ziehen. Von theoretischer Seite ist es deshalb von Interesse die Virialkoeffizienten für realistische Potentiale bis zu einer genügend hohen Ordnung zu berechnen.

Das Verfahren der Virialentwicklung findet zum Beispiel auch bei der Behandlung von Colloid-Lösungen Verwendung. Durch Wahl der Größe der großen und kleinen Colloidteilchen bzw. Polymere, durch Variation der Dichte der Polymere und durch Einbringen von elektrisch geladenen Teilchen können viele Zustände simuliert werden: Gele, Gase, Festkörper und Flüssigkeiten.

12 Quantenstatistik

In der klassischen statistischen Mechanik (KSM) tritt anstelle der deterministischen Beschreibung eines mechanischen Systems durch Phasenraumtrajektorien $x(t) \in \Gamma$ eine wahrscheinlichkeitstheoretische Beschreibung auf Grundlage einer Verteilungsfunktion $\varrho(t, x)$. Der Mittelwert einer klassischen Observablen ist

$$\langle O \rangle_t = \frac{1}{Z_\varrho} \int_\Gamma d\omega(x) \varrho(t, x) O(t, x), \quad Z_\varrho = \int_\Gamma d\omega(x) \varrho(t, x). \quad (12.1)$$

Wenn $H(x)$ die Hamilton-Funktion des Systems ist, dann genügt die Verteilungsfunktion der Liouville-Gleichung

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} = \{H, \varrho\}. \quad (12.2)$$

Befindet sich das System in einem Gleichgewichtszustand, dann ist ϱ zeitlich konstant und $\{H, \varrho\} = 0$. In einem Gleichgewichtszustand ist ϱ eine Funktion der (makroskopischen) Erhaltungsgrößen,

$$\varrho = \varrho(H, A_2, A_3, \dots). \quad (12.3)$$

Wir wollen uns nun überlegen, wie die klassischen Konzepte, Strukturen und Resultate in die Quantentheorie übertragen werden können.

12.1 Der Dichteoperator

In der Quantentheorie werden reine Mikrozustände durch Zustandsvektoren $|\psi\rangle$ im Hilbertraum \mathcal{H} repräsentiert und der Erwartungswert einer Observablen (welcher eine selbstadjungierter Operator \hat{O} zugeordnet wird) in diesem reinem Zustand ist

$$\langle \hat{O} \rangle_\psi = \langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle, \quad (12.4)$$

wobei wir annehmen, dass $|\psi\rangle$ auf Eins normiert ist. Der Erwartungswert kann mit Hilfe des orthogonalen Projektors

$$\hat{P}_\psi = |\psi\rangle\langle\psi|, \quad \hat{P}_\psi \hat{P}_\psi = \hat{P}_\psi = \hat{P}_\psi^\dagger \quad (12.5)$$

als Spur geschrieben werden,

$$\langle\hat{O}\rangle_\psi = \text{Sp}(\hat{P}_\psi \hat{O}). \quad (12.6)$$

Der hermitesche Operator \hat{P}_ψ projiziert orthogonal auf den von $|\psi\rangle$ aufgespannten eindimensionalen Unterraum von \mathcal{H} .

?

Beweisen Sie die Projektor-Eigenschaften von \hat{P}_ψ in (12.5)

Um die Identität (12.6) zu beweisen, wählt man eine adaptierte Orthonormalbasis bei der Berechnung der Spur

$$\text{Sp}(\hat{P}_\psi \hat{O}) = \sum_n \langle\psi_n|\hat{P}_\psi \hat{O}|\psi_n\rangle. \quad (12.7)$$

Diese Spurformel gilt für beliebige Orthonormalbasen im Hilbertraum. Wir wählen nun eine mit $\psi_1 = \psi$, so dass

$$\hat{P}_\psi|\psi_1\rangle = |\psi_1\rangle \quad \text{und} \quad \hat{P}_\psi|\psi_n\rangle = 0 \quad \text{für} \quad n \geq 2. \quad (12.8)$$

Eingesetzt in (12.7) folgt dann sofort die Beziehung (12.6).

Die Unmöglichkeit, die Gesamtheit der möglichen (reinen) Mikrozustände zu kontrollieren hat – ähnlich wie in der klassischen Physik – zur Folge, daß wieder nur Wahrscheinlichkeitsaussagen bezüglich der Mikrozustände gemacht werden sollen. Dieser von praktischen Erwägungen nahegelegte Verzicht auf eine vollständige Beschreibung eines Quantensystems sollte aber nicht mit den prinzipiellen Unbestimmtheiten in einer Quantentheorie verwechselt werden.

In der Quantenmechanik wird ein Gemisch durch einen statistischen Operator (Dichteoperator, Dichtematrix) realisiert,

$$\hat{\rho} = \sum_n p_n |\psi_n\rangle\langle\psi_n|, \quad p_n \geq 0, \quad \sum_n p_n = 1. \quad (12.9)$$

Die Zahl $0 \leq p_n \leq 1$ ist die relative Häufigkeit des reinen Zustands $|\psi_n\rangle$ im Gemisch. In der Darstellung (12.9) wurde angenommen, dass die $|\psi_n\rangle$ orthonormiert sind.

?

Überzeugen Sie sich davon, dass $|\psi_n\rangle$ Eigenvektor von $\hat{\rho}$ mit Eigenwert p_n ist,

$$\hat{\rho}|\psi_n\rangle = p_n|\psi_n\rangle. \quad (12.10)$$

Die erste Summe in (12.9) ist die Spektralzerlegung des statistischen Operators,

$$\hat{\rho} \equiv \sum_n p_n \hat{P}_{\psi_n}, \quad \hat{P}_{\psi_m} \hat{P}_{\psi_n} = \delta_{mn} \hat{P}_{\psi_n}. \quad (12.11)$$

Statistische Operatoren sind hermitesch und haben folgende Eigenschaften:

$$(1) \hat{\rho} \geq 0, \quad (2) \text{Sp}(\hat{\rho}) = 1, \quad (3) \hat{\rho} \text{ rein} \Leftrightarrow \hat{\rho}^2 = \hat{\rho}. \quad (12.12)$$

Die erste Eigenschaft folgt aus $p_n \geq 0$ und

$$\langle \psi | \hat{\rho} | \psi \rangle = \sum_n p_n \langle \psi | \psi_n \rangle \langle \psi_n | \psi \rangle = \sum_n p_n |\langle \psi | \psi_n \rangle|^2 \geq 0. \quad (12.13)$$

Die zweite Eigenschaft ist wahr, weil die Spur gleich der Summe der Eigenwerte – also der Wahrscheinlichkeiten p_n – ist. Ist $\hat{\rho}$ nun ein reiner Zustand, dann gibt es ein ψ mit $\hat{\rho} = \hat{P}_\psi$ und dann ist $\hat{\rho}^2 = \hat{\rho}$. Um die Umkehrung und damit die dritte Eigenschaft in (12.12) vollständig zu beweisen, bemerken wir zunächst

$$\hat{\rho}^2 = \sum_{m,n} p_m p_n \hat{P}_{\psi_m} \hat{P}_{\psi_n} = \sum_n p_n^2 \hat{P}_{\psi_n}, \quad (12.14)$$

wobei wir die Orthogonalität der Projektoren, ausgedrückt durch die zweite Beziehung in (12.11), ausnutzten. Die Dichtematrix in (12.11) und ihr Quadrat in (12.14) sind genau gleich, wenn $p_n^2 = p_n$ für alle n gilt. Dies bedeutet, dass $p_n \in \{0, 1\}$ ist. Da die Wahrscheinlichkeiten aber zu Eins addieren müssen, ist genau eine Wahrscheinlichkeit 1 und alle anderen sind Null. Dann ist $\hat{\rho}$ aber ein reiner Zustand.

?

Weisen Sie nach, dass ein reiner Zustand auch wie folgt charakterisiert ist:

$$\hat{\rho} \text{ rein} \iff \text{Sp}(\hat{\rho}^2) = 1. \quad (12.15)$$

Was ist nun der Erwartungswert einer durch den selbstadjungierten Operator \hat{O} repräsentierte Observablen? Für einen reinen Zustand steht die Antwort in (12.6). Mischen wir nun reine Zustände, repräsentierte durch orthonormierte Zustandsvektoren $|\psi_n\rangle$ mit relativen Häufigkeiten p_n , dann ist der Erwartungswert der Observablen im Gemisch

$$\langle \hat{O} \rangle = \sum_n p_n \langle \psi_n | \hat{O} | \psi_n \rangle = \sum_n p_n \text{Sp}(\hat{P}_{\psi_n} \hat{O}) = \text{Sp}(\hat{\varrho} \hat{O}). \quad (12.16)$$

Der Erwartungswert hängt linear vom statistischen Operator ab.

12.2 Vergleich mit der klassischer Statistik

Die Zeitentwicklung des statistischen Operators ist im Schrödingerbild durch die Zeitentwicklung der reinen Zustände gegeben, welche die Schrödingergleichung erfüllen,

$$i\hbar \dot{\hat{\varrho}} = \sum p_n (H|\psi_n\rangle\langle\psi_n| - |\psi_n\rangle\langle\psi_n|H) = [\hat{H}, \hat{\varrho}].$$

Die Evolutionsgleichung

$$i\hbar \dot{\hat{\varrho}} = [\hat{H}, \hat{\varrho}]. \quad (12.17)$$

trägt den Namen eines Pioniers der Quantenmechanik, des Mathematikers von Neumann. Ein Vergleich der *von Neumann-Gleichung* mit der klassischen Liouville-Gleichung (12.2) zeigt, dass der Übergang von der klassischen zur quantenmechanischen Beschreibung der bekannten Quantisierungsvorschrift entspricht, nach der klassischen Observablen selbstadjungierte Operatoren im Hilbertraum zugeordnet werden und die Poissonklammer bis auf ein $i\hbar$ in den Kommutator übergeht. Dem statistischen Operator entspricht eine (auf Eins normierte) Verteilungsfunktion im Phasenraum der klassischen Physik.

Es liegt nun nahe, die Entropie in völliger Analogie zur klassischen Physik über den Mittelwert

$$S = -k \sum_n p_n \log p_n = -k \sum_n \text{Sp} \left(p_n \log p_n \hat{P}_{\psi_n} \right) = -k \text{Sp} (\hat{\varrho} \log \hat{\varrho}) \quad (12.18)$$

zu definieren. Für einen Gleichgewichtszustand des Systems erwarten wir, daß

$$\dot{\hat{\varrho}} = 0 \quad \text{bzw.} \quad [\hat{H}, \hat{\varrho}] = 0 \quad (12.19)$$

gilt und somit $\hat{\rho}$ eine Funktion der mit \hat{H} und untereinander verträglichen Observablen ist. In einer statistischen Beschreibung werden wir deshalb neben \hat{H} nur *makroskopische* Erhaltungsgrößen $\hat{A}_2, \dots, \hat{A}_k$ zulassen, so dass

$$\hat{\rho} = \hat{\rho}(\hat{A}_1 = \hat{H}, \hat{A}_2, \dots, \hat{A}_k) \quad [\hat{A}_m, \hat{A}_n] = 0, \quad m, n = 1, \dots, k. \quad (12.20)$$

Im Folgenden sei \hat{A}_1 gleich der Hamilton-Operator \hat{H} . Der Hamilton-Operator und die makroskopischen Erhaltungsgrößen bilden keinen *vollständigen* Satz von verträglichen Observablen im Sinne der Quantenmechanik. Deshalb legen die Bedingungen

$$\hat{A}_n |\psi_i\rangle = a_n |\psi_i\rangle, \quad a_1 = E, a_2, \dots, a_k \in \mathbb{R} \quad (12.21)$$

den (reinen) Zustand $|\psi_i\rangle$ nicht fest. Zustände zu vorgegebenen makroskopischen Erhaltungsgrößen sind hochgradig entartet. Die Entartungsindex $i \in \{1, 2, \dots, \Omega\}$ in

$$|\psi_i\rangle = |a_1, a_2, \dots, a_k, i\rangle \equiv |a, i\rangle \quad (12.22)$$

nimmt viele verschiedene Werte an - der Entartungsgrad Ω ist etwa gleich der Anzahl Teilchen im System. Ähnlich wie in der klassischen statistischen Physik ist ein weiteres Prinzip notwendig, das ein zusätzliches klassisches Wahrscheinlichkeitselement in die Quantentheorie einbringt, nämlich das Prinzip der a priori Gleichwahrscheinlichkeit aller Mikrozustände eines abgeschlossenen Systems, die zu den gleichen makroskopischen Erhaltungsgrößen Anlass geben, also mit dem Makrozustand des Systems verträglich sind.

12.3 Die wichtigsten Gesamtheiten

Wie in der klassischen statistischen Mechanik besprechen wir im Folgenden die mikrokanonische, kanonische und großkanonische Gesamtheit. Diese beschreiben große Systeme im thermischen Gleichgewicht unter verschiedenen Nebenbedingungen.

12.3.1 Abgeschlossene Systeme

Die verträglichen und makroskopisch zugänglichen Observablen $\hat{A}_1, \dots, \hat{A}_k$ (wobei \hat{A}_1 der Hamilton-Operator ist) seien scharf und das Tupel $a = (a_1 = E, a_2, \dots, a_k)$

enthalte die gemessenen Werte dieser Größen. Es gäbe Ω reine Zustände mit festem a . Da uns nur eine kleine Anzahl makroskopischer Erhaltungsgrößen zugänglich ist, ist der Entartungsgrad $\Omega \gg 1$. Wegen unserer (gewollten) Ignoranz über die Werte der vielen anderen Observablen wird das System durch ein Gemisch beschrieben

$$\hat{\rho} = \sum_{i=1}^{\Omega} p_i |a, i\rangle \langle a, i| \quad \text{mit} \quad \text{Sp} \hat{\rho} = \sum_{i=1}^{\Omega} p_i = 1. \quad (12.23)$$

Die Entropie des Zustandes ist

$$S(\hat{\rho}) = -k \text{Sp} (\hat{\rho} \log \hat{\rho}) = -k \sum_{i=1}^{\Omega} p_i \log p_i. \quad (12.24)$$

Genauso wie in der klassischen statistischen Physik maximieren wir die Entropie in der Klasse der Makrozustände. Das Variationsproblem mit Nebenbedingung lautet

$$\delta (S(\hat{\rho}) - k\lambda [\text{Sp}(\hat{\rho}) - 1]) = 0, \quad (12.25)$$

worin λ der Lagrangesche Multiplikator ist. Dies ist gleichbedeutend mit

$$\frac{\partial}{\partial p_j} \left(\sum_{i=1}^{\Omega} p_i \log p_i + \lambda \sum_{i=1}^{\Omega} p_i \right) = \log p_j + 1 + \lambda = 0.$$

Dies bedeutet, dass alle Wahrscheinlichkeiten gleich groß sind. Die Nebenbedingung in (12.23) führt dann auf $p_1 = p_2 = \dots = p_{\Omega} = 1/\Omega$. Die entsprechende Dichtematrix

$$\hat{\rho}_a = \frac{1}{\Omega} \sum_{i=1}^{\Omega} |a, i\rangle \langle a, i| \quad (12.26)$$

mit konstanten Wahrscheinlichkeiten beschreibt den Zustand des mikrokanonischen Ensemble. Unter allen Zuständen mit Dichtematrizen (12.23) hat er die maximale Entropie. Diese ist $k \log \Omega$. Das Prinzip der gleichen Wahrscheinlichkeit (Gleichverteilung) kann als Prinzip für eine vorurteilsfreie Festlegung der Dichtematrix angesehen werden.

12.3.2 Nicht abgeschlossene Systeme

Mikrokanonische Ensembles sind wegen der nicht einfachen Abzählung von Mikrozuständen nur schwer handhabbar. Ähnlich wie in der klassischen Physik betrachten wir deshalb Gesamtheiten bei denen die Nebenbedingungen wie $E = \text{konstant}$

und $a =$ konstant aufgeweicht werden: Wir lassen fluktuierende Erhaltungsgrößen zu und geben nur deren Erwartungswerte vor. Diese Ensemble werden, ähnlich wie in der klassischen Physik, durch Teilsysteme von abgeschlossenen Systemen (für das die mikrokanonische Verteilung gilt) realisiert.

Die Dichtematrix wird nun durch die Forderung festgelegt, dass die Entropie $S(\hat{\rho})$ maximal sein soll bei vorgegebenen Mittelwerten der makroskopischen Erhaltungsgrößen,

$$\delta S = -k \delta \text{Sp} \hat{\rho} \log \hat{\rho} = 0, \quad \text{Sp} \hat{\rho} = 1, \quad \langle \hat{A}_n \rangle = a_n. \quad (12.27)$$

Wir erinnern uns, dass $\hat{H} = \hat{A}_1$ gesetzt wurde. Wir lösen das Variationsproblem wieder mit Hilfe von Lagrange-Multiplikatoren für die Zwangsbedingungen und erhalten

$$\delta \left(\text{Sp} \hat{\rho} \log \hat{\rho} + \lambda (\text{Sp} \hat{\rho} - 1) + \sum_{n=1}^k \lambda_n (\text{Sp} \hat{\rho} \hat{A}_n - a_n) \right) \quad (12.28)$$

$$= \text{Sp} \delta \hat{\rho} \left(\log \hat{\rho} + 1 + \lambda + \sum_{n=1}^k \lambda_n \hat{A}_n \right), \quad (12.29)$$

beziehungsweise

$$\hat{\rho}_\lambda = e^{-1-\lambda} \exp \left(- \sum_{n=1}^k \lambda_n \hat{A}_n \right), \quad (12.30)$$

wobei im Exponent diejenigen Erhaltungsgrößen auftreten, deren Erwartungswerte festgehalten werden. Die Zwangsbedingung $\text{Sp} \hat{\rho} = 1$ liefert den Multiplikator λ ,

$$e^{1+\lambda} = \text{Sp} \exp \left(- \sum_{n=1}^k \lambda_n \hat{A}_n \right), \quad (12.31)$$

so dass der maximierende statistische Operator folgende Form hat

$$\hat{\rho}_\lambda = \frac{1}{Z_\lambda} \exp \left(- \sum_{n=1}^k \lambda_n \hat{A}_n \right) \quad \text{mit} \quad Z_\lambda = \text{Sp} \exp \left(- \sum_{n=1}^k \lambda_n \hat{A}_n \right). \quad (12.32)$$

Der Normierungsfaktor Z_λ ist die Zustandssumme. Im Prinzip sind die Lagrange-Multiplikatoren durch die verbleibenden Zwangsbedingungen bestimmt,

$$a_n = \langle \hat{A}_n \rangle = \frac{1}{Z_\lambda} \text{Sp} \left(\hat{A}_n \exp \left(- \sum_{n=1}^k \lambda_n \hat{A}_n \right) \right) = - \frac{\partial}{\partial \lambda_n} \log Z_\lambda. \quad (12.33)$$

Da man diese Zwangsbedingungen praktisch nie lösen kann, behält man die Multiplikatoren und betrachtet diese als physikalische Parameter des System, welche die Erwartungswerte der Erhaltungsgrößen festlegen. Wir berechnen schlussendlich noch die Entropie des Ensembles mit maximaler Entropie:

$$\begin{aligned} S &= -k \text{Sp} (\hat{\rho}_\lambda \log \hat{\rho}_\lambda) \\ &= k \text{Sp} \left(\hat{\rho}_\lambda \left(\log Z_\lambda + \sum_{n=1}^k \lambda_n \hat{A}_n \right) \right) \\ &= k \log Z_\lambda + k \sum_{n=1}^k \lambda_n \langle \hat{A}_n \rangle \end{aligned} \quad (12.34)$$

$$= k \left(1 - \sum_{n=1}^k \lambda_n \frac{\partial}{\partial \lambda_n} \right) \log Z_\lambda. \quad (12.35)$$

Kanonische Gesamtheit

Ist das Teilsystem mit der Umgebung im thermischen Gleichgewicht und nimmt dessen Temperatur an, dann muss die Energie als fluktuierend angesehen werden, so dass nur noch die mittlere Energie $\hat{H} = \hat{A}_1$ vorgebar ist. Das entsprechende Ensemble ist die kanonische Gesamtheit,

$$\hat{\rho}_\beta = \frac{1}{Z_\beta} e^{-\beta \hat{H}}, \quad \beta = \frac{1}{kT}, \quad (12.36)$$

worin der Lagrangesche Multiplikator λ_1 mit β identifiziert wurde. Die mittlere Energie $\langle \hat{H} \rangle_\beta$ ist gleich der inneren Energie U , so dass (12.34) auf

$$U - TS = -kT \log Z_\beta \quad (12.37)$$

führt. Nach den thermodynamischen Beziehungen im Abschnitt 4.6 ist die rechte Seite gleich der freien Energie,

$$F(T, V) = -kT \log Z_\beta. \quad (12.38)$$

Die Beziehung 12.35 ist dann gleichbedeutend mit

$$S = k \left(1 + T \frac{\partial}{\partial T} \right) \log Z_\beta = -\frac{\partial F}{\partial T}. \quad (12.39)$$

Diesen Zusammenhang zwischen Entropie und freier Energie kennen wir schon.

Großkanonische Gesamtheit

Zur großkanonischen Gesamtheit gelangen wir, wenn die Erhaltungsgrößen Energie

und Teilchenzahl fluktuieren können und nur ihre Mittelwerte bekannt sind. Der statistische Operator lautet dann im Falle eines einkomponentigen und einphasigen Systems mit $\hat{A}_2 = \hat{N}$

$$\hat{\rho}_{\beta,\mu} = \frac{1}{Z_{\beta,\mu}} e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}, \quad Z_{\beta,\mu} = \text{Spe}^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}, \quad (12.40)$$

worin wir $\lambda_2 = -\beta\mu$ gesetzt wurde. Die mittlere Teilchenzahl $\langle \hat{N} \rangle$ wird mit N in der Thermodynamik identifiziert, so dass (12.34) auf

$$U - TS - \mu N = -kT \log Z_{\beta,\mu} \quad (12.41)$$

führt. Der Vergleich mit der Definition der großkanonischen Potentials auf Seite 77 zeigt, dass

$$J = -kT \log Z_{\beta,\mu} \quad (12.42)$$

das großkanonische Potential ist. Mit der Zustandssumme in (12.40) folgt dann sofort

$$S = - \left(\frac{\partial J}{\partial T} \right)_{\mu} \quad \text{und} \quad N = - \left(\frac{\partial J}{\partial \mu} \right)_T. \quad (12.43)$$

Für mehr-komponentige Systeme hält man die mittlere Teilchenzahl jeder Komponente fest. Dies erreicht man durch Einführung von mehreren chemischen Potentials – für jede Komponenten eins.

12.4 Viele unterscheidbare Teilsystemen

Wir betrachten das kanonische Ensemble für ein System bestehend aus N unterscheidbaren und nicht-wechselwirkenden Teilsystemen. Die freie Energie

$$F = -kT \log Z_{\beta}, \quad (12.44)$$

berechnet sich aus der temperaturabhängigen kanonischen Zustandssumme

$$Z_{\beta} = \text{Sp}_{\mathcal{H}} e^{-\beta\hat{H}}. \quad (12.45)$$

Hier ist die Spur im Hilbertraum \mathcal{H} des Gesamtsystems zu berechnen. Der Hamilton-Operator ist die Summe der N *kommutierenden* Hamilton-Operatoren der Teilsysteme,

$$\hat{H} = \sum_{n=1}^N \hat{h}^{(n)}. \quad (12.46)$$

Dabei wirkt $\hat{h}^{(n)}$ auf dem Hilbertraum des n 'ten Teilsystems $\mathfrak{h}^{(n)}$, so dass $\mathcal{H} = \mathfrak{h}^{(1)} \otimes \dots \otimes \mathfrak{h}^{(N)}$ ist. Im Allgemeinen sind die Hamilton-Operatoren $\hat{h}^{(n)}$ verschieden und haben unterschiedliche Energie-Eigenwerte. Da sie nach Voraussetzung vertauschen, faktorisiert die kanonische Zustandssumme,

$$\begin{aligned} Z_\beta &= \text{tr}_{\mathcal{H}} e^{-\beta \hat{H}} = \text{tr}_{\mathcal{H}} \left(e^{-\beta \hat{h}^{(1)}} \dots e^{-\beta \hat{h}^{(N)}} \right) \\ &= \text{tr}_{\mathfrak{h}^{(1)}} \left(e^{-\beta \hat{h}^{(1)}} \right) \dots \text{tr}_{\mathfrak{h}^{(N)}} \left(e^{-\beta \hat{h}^{(N)}} \right) = z_\beta^{(1)} \dots z_\beta^{(N)}. \end{aligned} \quad (12.47)$$

Dies bedeutet: die Zustandssumme des Gesamtsystems mit Hamilton-Operator $\hat{H} : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$ ist gleich dem Produkt der Zustandssummen der nicht-wechselwirkenden Teilsysteme mit Hamilton-Operatoren $\hat{h}^{(n)} : \mathfrak{h}^{(n)} \rightarrow \mathfrak{h}^{(n)}$.

12.4.1 Ein Gas aus harmonischen Oszillatoren

Nun wenden wir obige Resultate auf N *unterscheidbare* und nicht wechselwirkende harmonische Oszillatoren mit der gleichen Frequenz an. Die führt auf das Einstein-Modell der Gitterschwingungen einfacher Festkörper. Der Hamiltonian des 1-dimensionalen Oszillators

$$\hat{h} = \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \hat{n} \right) \quad (12.48)$$

enthält den Anzahloperator

$$\hat{n} = \hat{a}^\dagger \hat{a} \quad (12.49)$$

der die angeregten Quanten $\hbar\omega$ zählt, und \hat{a}^\dagger , \hat{a} sind die entsprechenden Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren. Die Zustandssumme für die N Oszillatoren ist

$$Z_\beta = (z_\beta)^N, \quad (12.50)$$

wobei z_β die Zustandssumme eines Oszillators ist,

$$z_\beta = \text{Sp}_{\mathfrak{h}} \left(e^{-\beta \hat{h}} \right) = e^{-\beta \hbar\omega/2} \sum_{p=0}^{\infty} e^{-p\beta \hbar\omega} = \frac{e^{-\beta \hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta \hbar\omega}}. \quad (12.51)$$

Damit ergibt sich für die freie Energie pro Oszillator der Ausdruck

$$\frac{F}{N} = \frac{\hbar\omega}{2} + kT \log \left(1 - e^{-\beta \hbar\omega} \right). \quad (12.52)$$

Die Entropie pro Oszillator ist entsprechend

$$\frac{S}{N} = -\frac{1}{N} \frac{\partial F}{\partial T} = k \frac{\beta \hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} - k \log(1 - e^{-\beta \hbar \omega}). \quad (12.53)$$

Und für die innere Energie pro Oszillator erhalten wir

$$\frac{U}{N} = -\frac{1}{N} \frac{\partial}{\partial \beta} \log Z_\beta = \langle \hat{h} \rangle = \frac{\hbar \omega}{2} + \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}, \quad (12.54)$$

Mit (12.48) findet man dann für die mittlere Besetzungszahl von angeregten Quanten der Energie $\hbar \omega$ im thermischen Gleichgewicht

$$\langle \hat{n} \rangle = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \quad (12.55)$$

Man spricht in diesem Zusammenhang auch davon, daß der harmonische Oszillator in einem thermischen Zustand angeregt ist. Jeder der N Oszillatoren trägt gleichermaßen mit der mittleren Energie $\hbar \omega (\frac{1}{2} + \langle \hat{n} \rangle)$ zur inneren Energie bei. Das Ergebnis macht klar, dass für quantenmechanische Oszillatoren der Gleichverteilungssatz nicht mehr gilt.

Für die Wärmekapazität erhalten wir

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = Nk (\beta \hbar \omega)^2 \frac{e^{\beta \hbar \omega}}{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)^2} = Nk \frac{(\frac{\beta \hbar \omega}{2})^2}{\sinh^2(\frac{\beta \hbar \omega}{2})} \quad (12.56)$$

und das Resultat ist in Abbildung 12.1 geplottet. Wir betrachten nun die Ergeb-

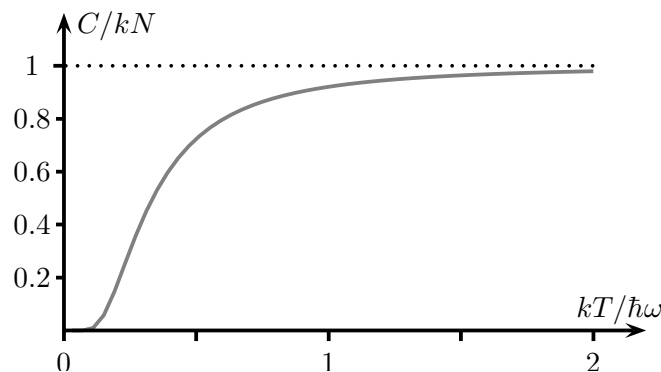


Abbildung 12.1: Spezifische Wärme für ein Quantengas von Oszillatoren.

nisse für hohe und tiefe Temperaturen etwas genauer.

Hohe Temperaturen

Ist die thermische Energie kT groß verglichen mit der charakteristischen Energie $\hbar\omega$ der Oszillatoren, dann ist $\beta\hbar\omega \ll 1$ und

$$\bar{n} = \frac{1}{\beta\hbar\omega} - \frac{1}{2} + \frac{\beta\hbar\omega}{12} - \frac{(\beta\hbar\omega)^3}{720} + O((\beta\hbar\omega)^5), \quad (12.57)$$

und es gilt das klassische Ergebnis

$$U = N\hbar\omega \left(\frac{1}{\beta\hbar\omega} + \frac{\beta\hbar\omega}{12} \right) + O((\beta\hbar\omega)^5) \approx NkT \quad \text{und} \quad C \approx Nk, \quad (12.58)$$

bzw.

$$U \approx 3NkT, \quad C \approx 3Nk \quad (12.59)$$

für den Fall von N räumlichen Oszillatoren. Für hohe Temperaturen erhalten wir den klassischen Gleichverteilungssatz: jeder quadratische Freiheitsgrad in der Hamiltonfunktion trägt mit $kT/2$ zur mittleren Energie bei. Für hinreichen hohe Temperaturen ist der Niveauabstand $\hbar\omega$ klein verglichen mit der thermischen Energie kT , so dass sich die diskrete Struktur des Energiespektrums nicht mehr bemerkbar macht.

Tiefe Temperaturen

Im umgekehrten Grenzfall

$$\hbar\omega \gg kT \quad \text{bzw.} \quad \beta\hbar\omega \gg 1 \quad (12.60)$$

erwarten wir dagegen merkliche Abweichungen vom klassischen Resultat. In diesem Fall ist $\langle \hat{n} \rangle \approx \exp(-\beta\hbar\omega)$ und folglich gilt

$$U \approx N\hbar\omega \left(\frac{1}{2} + e^{-\beta\hbar\omega} \right) \quad \text{und} \quad C \approx Nk (\beta\hbar\omega)^2 e^{-\beta\hbar\omega}. \quad (12.61)$$

Im Grenzfall $T \rightarrow 0$ sind alle Oszillatoren im Grundzustand und die innere Energie strebt gegen die Grundzustandsenergie,

$$\lim_{T \rightarrow 0} U = N \frac{1}{2} \hbar\omega = E_0 \quad \text{und} \quad \lim_{T \rightarrow 0} C = 0. \quad (12.62)$$

Wenn die thermische Energie klein gegenüber dem Energiegap $\hbar\omega$ ist, dann ist der Übergang in einen angeregten Zustand exponentiell unterdrückt. Es ist sehr unwahrscheinlich, dass das System die vom Wärmebad angebotene Energie kT aufnimmt solange diese nicht ungefähr von der Ordnung $\hbar\omega$ ist.

13 Ideale Quantengase

Unter bestimmten Bedingungen hängen die Eigenschaften eines Gases entscheidend davon ab, ob die Gasteilchen Fermionen oder Bosonen sind – man spricht dann von Quantengasen. Bosonen haben einen ganzzahligen und Fermionen haben einen halbganzen Spin. Ganz ohne Wechselwirkung würde jedes Teilchen dauerhaft einen der Einteilchen-Zustände $|\psi_i\rangle$ besetzen. Mit Wechselwirkung finden hin und wieder Stöße statt. Diese verteilen die Teilchen zwischen den Zuständen um. Erst dadurch kann sich ein Gleichgewicht einstellen. Die Stoßrate hängt von der Stärke der Wechselwirkung ab. Wir betrachten in diesem und im folgenden Kapitel Gase mit einer hinreichend schwachen Wechselwirkung zwischen den Teilchen, wie sie in verdünnten Substanzen gegeben ist, so dass zu jedem Zeitpunkt fast alle Teilchen ihren Einteilchenzustand besetzen und Stöße sehr selten sind.

Wir kennzeichnen einen Einteilchenzustand $|\psi_i\rangle$ durch einen vollständigen Satz von Quantenzahlen ξ_i . Das heißt, ξ_i soll die Eigenwerte eines vollständigen Satzes von verträglichen Einteilchen-Observablen repräsentieren. Um die Schreibweise einfach zu halten, werden wir vorerst annehmen, die Menge $\{\xi_i\}$ sei diskret.

13.1 Identische Teilchen in der Quantentheorie

Das Prinzip der Ununterscheidbarkeit identischer Teilchen besagt, dass sich die Erwartungswerte von Observablen nicht ändern dürfen, wenn man in der N -Teilchen-Wellenfunktion die Quantenzahlen der Teilchen i und j miteinander vertauscht:

$$\langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = \langle \hat{P}_{jk} \psi | \hat{O} | \hat{P}_{jk} \psi \rangle. \quad (13.1)$$

Kennzeichnet ξ_i die Quantenzahlen des „i'ten Teilchens“ dann transformiert die Amplitude

$$\psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) = \langle \xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N | \psi \rangle \quad (13.2)$$

unter einer Vertauschung der Quantenzahlen der Teilchen j und k wie folgt:

$$\left(\hat{P}_{jk}\psi\right)(\xi_1, \dots, \xi_j, \dots, \xi_k, \dots, \xi_N) = \psi(\xi_1, \dots, \xi_k, \dots, \xi_j, \dots, \xi_N). \quad (13.3)$$

Zum Beispiel ändert die Wellenfunktion für spinlose Teilchen im Ortsraum gemäß

$$\left(\hat{P}_{jk}\psi\right)(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_k, \dots, \mathbf{x}_N) = \psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_k, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_N). \quad (13.4)$$

Die hermiteschen Austauschoperatoren \hat{P}_{jk} quadrieren zur Einheit und sind unitär,

$$\hat{P}_{jk}\hat{P}_{jk} = \mathbb{1}, \quad \hat{P}_{jk}^\dagger = \hat{P}_{jk}^{-1}. \quad (13.5)$$

Jede Permutation π von N Elementen gewinnt man durch sukzessive Vertauschungen zweier Elemente. Als Produkt von unitären Transpositionsoperatoren \hat{P}_{jk} sind die Permutationsoperatoren \hat{P}_π unitär. Im Allgemeinen quadrieren sie aber nicht zu Eins.

Die Bedingung (13.1) impliziert dann, dass der Erwartungswert von Observablen bei einer beliebigen Permutation π der (ξ_1, \dots, ξ_N) nicht ändert. Sie ist äquivalent zu

$$\hat{P}_\pi^{-1}\hat{O}\hat{P}_\pi = \hat{O}, \quad (13.6)$$

beziehungsweise zu

$$\hat{O}(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) = \hat{O}(\xi_{\pi(1)}, \xi_{\pi(2)}, \dots, \xi_{\pi(N)}). \quad (13.7)$$

Die Observablen von identischen Teilchen müssen also *symmetrische Operatoren* sein. Dies sind Operatoren, die bei einer Permutation der Teilchenkoordinaten nicht ändern. Keine Observable kann identische Teilchen unterscheiden und alle Teilchen werden auf genau die gleiche Art behandelt. Beispiele von symmetrischen Observablen sind der Gesamtimpuls und gesamte Bahndrehimpuls,

$$\hat{\mathbf{p}} = \sum_i \hat{\mathbf{p}}_i \quad , \quad \hat{\mathbf{L}} = \sum_i \hat{\mathbf{L}}_i. \quad (13.8)$$

Die Bedingung (13.6) gilt insbesondere für den Hamilton-Operator

$$\hat{P}_\pi^{-1}\hat{H}\hat{P}_\pi = \hat{H} \iff [\hat{H}, \hat{P}_\pi] = 0. \quad (13.9)$$

Ist $|\psi\rangle$ Eigenzustand von \hat{H} , dann ist $\hat{P}(\pi)|\psi\rangle$ ebenfalls Eigenzustand mit gleicher Energie. Ist $\hat{P}(\pi)|\psi\rangle$ nicht proportional zu $|\psi\rangle$, dann ist die Energie entartet und man spricht von der *Austauschentartung*.

Nun ist es eine experimentelle Tatsache (die allerdings im Rahmen einer lokalen relativistischen Quantenfeldtheorie verstanden werden kann), dass die Wellenfunktionen von identischen Teilchen stets Eigenfunktionen der \hat{P}_π sind. Bei einem Austausch von zwei identischen Fermionen ändert die Wellenfunktion das Vorzeichen und bei Austausch von zwei identischen Bosonen bleibt sie unverändert:

$$\begin{aligned}\hat{P}_\pi|\psi\rangle &= \text{sign}(\pi)|\psi\rangle && \text{Fermionen} \\ \hat{P}_\pi|\psi\rangle &= |\psi\rangle && \text{Bosonen.}\end{aligned}\tag{13.10}$$

Hier ist $\text{sign}(\pi)$ das so-genannte Signum der Permutation: es ist 1 falls π aus einer geraden Anzahl von Transpositionen besteht und sonst -1 . Zum Beispiel ist $\hat{P}_{jk}|\psi\rangle = -|\psi\rangle$ für identische Fermionen und $\hat{P}_{jk}|\psi\rangle = |\psi\rangle$ für identische Bosonen.

Der Hamilton-Operator für ein System von nicht-wechselwirkenden identischen Teilchen ist die Summe von Einteilchen-Operatoren,

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^N \hat{h}(i).\tag{13.11}$$

Die orthonormierten Einteilchen-Zustände $|\psi_i\rangle$ seien Eigenzustände von \hat{h} mit Einteilchenenergien ε_i ,

$$\hat{h}|\psi_i\rangle = \varepsilon_i|\psi_i\rangle.\tag{13.12}$$

Dann sind die Lösungen der stationären Schrödingergleichung

$$\hat{H}_0|\psi\rangle = E|\psi\rangle\tag{13.13}$$

offensichtlich die Produkt-Wellenfunktionen

$$|\psi_{i_1 i_2 \dots i_N}\rangle = |\psi_{i_1}\rangle \otimes |\psi_{i_2}\rangle \otimes \dots \otimes |\psi_{i_N}\rangle.\tag{13.14}$$

Die Energien dieser Produktzustände sind gleich der Summe der Einteilchen-Energien,

$$E = \varepsilon_{i_1} + \dots + \varepsilon_{i_N}.\tag{13.15}$$

In der Lösung (13.14) ist das erste Teilchen im Zustand $|\psi_{i_1}\rangle$ mit Energie ε_{i_1} , das zweite Teilchen im Zustand $|\psi_{i_2}\rangle$ mit Energie ε_{i_2} usw. Wegen der Austauschbarkeit gibt es viele andere Lösungen von (13.13) mit gleicher Energie. Alle Produktzustände

$$P(\pi)|\psi_{i_1 i_2 \dots i_N}\rangle\tag{13.16}$$

haben die gleiche Energie wie der Zustand in (13.14). Aber weder der Zustand (13.14) noch eine der anderen mittels Permutation der Argumente gewonnenen Lösungen ist für identische Teilchen zugelassen. Wir müssen diejenigen Linearkombinationen der nicht erlaubten Lösungen konstruieren die (anti)symmetrisch in den Argumenten sind. Für *identische Bosonen* sind dies die symmetrischen Zustandsvektoren

$$|\psi\rangle_s \equiv |\psi_{i_1 \dots i_N}\rangle_s \propto \sum_{\pi} |\psi_{i_{\pi(1)}} \dots \psi_{i_{\pi(N)}}\rangle. \quad (13.17)$$

Die Summe erstreckt sich über alle $N!$ Permutationen der Indizes $1, \dots, N$. Die Energie dieses Zustandes ist gerade (13.15). Der Zustand $|\psi\rangle_s$ ist vollständig symmetrisch: vertauschen wir zwei seiner Argumente, dann bedeutet dies nur eine Umordnung der Summanden auf der rechten Seite.

Für *identische Fermionen* müssen wir vollständig antisymmetrische Zustandsvektoren konstruieren. Wie man leicht einsieht, ist

$$|\xi_1 \dots \xi_N\rangle_a = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\pi} \text{sign}(\pi) |\xi_{\pi(1)} \dots \xi_{\pi(N)}\rangle \quad (13.18)$$

vollständig antisymmetrisch, genauso wie die zugehörige Wellenfunktion,

$$\begin{aligned} \psi_{i_1 \dots i_N}^{\text{SD}}(\xi_1, \dots, \xi_N) &= {}_a \langle \xi_1 \dots \xi_N | \psi_{i_1} \dots \psi_{i_N} \rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\pi} \text{sign}(\pi) \psi_{i_{\pi(1)}}(\xi_1) \dots \psi_{i_{\pi(N)}}(\xi_N). \end{aligned} \quad (13.19)$$

Die Energie dieser Zustände ist ebenfalls durch (13.15) gegeben. Diese alternierende Summe kann auch als Determinante geschrieben werden:

$$\psi_{i_1 \dots i_N}^{\text{SD}}(\xi_1, \dots, \xi_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{pmatrix} \psi_{i_1}(\xi_1) & \psi_{i_1}(\xi_2) & \dots & \psi_{i_1}(\xi_N) \\ \psi_{i_2}(\xi_1) & \psi_{i_2}(\xi_2) & \dots & \psi_{i_2}(\xi_N) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \psi_{i_N}(\xi_1) & \psi_{i_N}(\xi_2) & \dots & \psi_{i_N}(\xi_N) \end{pmatrix}. \quad (13.20)$$

Für orthonormierte Einteilchenfunktionen ψ_i ist diese sogenannte *Slater-Determinante* auf Eins normiert.

Neben der symmetrischen und antisymmetrischen Darstellung gibt es noch viele andere irreduzible Darstellungen der nicht-Abelschen Permutationsgruppe. In 3

Raumdimensionen sind aber nur die (anti)symmetrischen erlaubt und in der Natur realisiert. In tieferen Dimensionen sind auch andere Darstellungen kompatibel mit einer lokalen Feldtheorie (Anyonen).

Wie sieht nun der Grundzustand für ein System von nicht wechselwirkenden Elektronen aus? Offensichtlich verschwindet die Slater-Determinante, wenn nur zwei Einteilchen-Wellenfunktionen gleich sind. Wir ordnen nun die Quantenzahlen der Einteilchenzustände, so dass die Einteilchenenergien der Größe nach geordnet sind,

$$\varepsilon_1 \leq \varepsilon_2 \leq \varepsilon_3 \leq \dots \quad (13.21)$$

Die Grundzustandsenergie für nicht-wechselwirkende Fermionen ist offenbar

$$E_0 = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i, \quad (13.22)$$

und der *Grundzustand* ist die Slaterdeterminante mit den Einteilchen-Eigenzuständen zu den N niedrigsten Energien. Im nichtrelativistischen Grenzfall ist der Einteilchen-Hamilton-Operator spinunabhängig und jede Einteilchenenergie ist mindestens doppelt entartet, da die Zustände mit Spin $\frac{1}{2}$ und $-\frac{1}{2}$ dieselbe Energie haben. Für N nicht-wechselwirkende identische Teilchen im Grundzustand sind die $[N/2]$ tiefsten Zustände des Einteilchen-Hamilton-Operators \hat{h} doppelt besetzt.

13.2 Quantenstatistik identischer Teilchen

Für ein System aus identischer Teilchen lässt sich wegen der *Ununterscheidbarkeit* der Teilchen ein Quantenzustand durch Angabe der Anzahlen n_i von Teilchen in den Einteilchenzuständen $|\psi_i\rangle$ eindeutig festlegen. Wir können nicht sagen, Teilchen 1 ist im Grundzustand und Teilchen 2 im ersten angeregten Zustand. Wir können nur sagen, ein Teilchen ist im Grundzustand und ein Teilchen im ersten angeregten Zustand. Für identische Teilchen ist ein Zustand eindeutig charakterisiert, wenn wir angeben, wieviele Teilchen die jeweiligen Einteilchenzustände besetzen (beachte, dass diese Aussagen nur für nicht-wechselwirkende Teilchen zutreffen). Ist nun \hat{n}_i der Operator für die Anzahl Teilchen, die sich in dem Einteilchenzustand $|\psi_i\rangle$ befinden, so lautet der Operator für die gesamte Teilchenzahl

$$\hat{N} = \sum_i \hat{n}_i. \quad (13.23)$$

Die Zustandssumme eines Systems identischer Teilchen kann am einfachsten berechnet werden, wenn die zu berücksichtigenden Zustände nicht durch die Nebenbedingung einer fest vorgegebenen Teilchenzahl eingeschränkt wird. Wir gehen deshalb von der *großkanonischen Verteilung* aus und betrachten die Zustandssumme

$$Z_{\beta,\mu} = \text{tr} e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}. \quad (13.24)$$

Wir berechnen die Spur in der *Besetzungszahldarstellung*, d.h. in der Basis gegeben durch Produkte von Eigenvektoren der Teilchenzahloperatoren

$$|n\rangle = |n_1, n_2, n_3, \dots\rangle \quad \text{mit} \quad \hat{n}_i |n\rangle = n_i |n\rangle, \quad (13.25)$$

und entsprechend

$$\hat{N}|n\rangle = \left(\sum_i n_i\right) |n\rangle \equiv N|n\rangle. \quad (13.26)$$

Man beachte, dass die Summen in (13.23) und (13.26) sich nicht mehr auf die verschiedenen Teilchen, sondern auf die Zustände des Einteilchensystems beziehen. Der Teilchenzahloperator vertauscht mit dem Hamilton-Operator und

$$Z_{\beta,\mu} = \sum_n \langle n | e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})} | n \rangle = \sum_n e^{\beta\mu N} \langle n | e^{-\beta\hat{H}} | n \rangle. \quad (13.27)$$

Der Wechselwirkungsanteil im Hamilton-Operator

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} \quad (13.28)$$

beschreibt die gegenseitige Beeinflussung der Teilchen. Im Sinne einer idealen Gasnäherung nehmen wir an, dieser Anteil sei klein und wollen ihn vorerst vernachlässigen. Da bei Vernachlässigung von \hat{V} die Teilchen nicht miteinander wechselwirken, setzt sich die Energie des Mikrozustandes $|n\rangle$ aus den Einteilchen-Energien additiv zusammen,

$$\hat{H}|n\rangle = \left(\sum_i n_i \varepsilon_i\right) |n\rangle. \quad (13.29)$$

Die großkanonische Zustandssumme ergibt sich in der Besetzungszahldarstellung zu

$$Z_{\beta,\mu} = \sum_{\{n_i\}} e^{\beta \sum_i (\mu - \varepsilon_i) n_i} = \sum_{\{n_i\}} \left(\prod_i (e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)})^{n_i} \right). \quad (13.30)$$

Dies bedeutet, dass die Zustandssumme faktorisiert,

$$Z_{\beta,\mu} = \prod_i Z_i, \quad Z_i = \sum_n (e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)})^n, \quad (13.31)$$

und entsprechend das zugehörige großkanonische Potential die Summe von Einteilchenpotentialen wird,

$$J = -kT \log(Z_{\beta,\mu}) = \sum_i J_i, \quad J_i = -kT \log Z_i. \quad (13.32)$$

13.2.1 Bose-Einstein Verteilung

Ein Einteilchenzustand kann mit einer beliebigen Anzahl Bosonen besetzt sein. Deshalb kann n in (13.31) die Werte $0, 1, 2, 3, \dots$ annehmen und die Reihe

$$Z_i = \sum_{n=0}^{\infty} (e^{\beta(\mu-\varepsilon_i)})^n \quad (13.33)$$

ist eine geometrische Reihe, die allerdings nur für $\mu - \varepsilon_i < 0$ konvergiert. Wegen $\varepsilon_i \geq 0$ können wir für Bosonen also kein positives chemisches Potential einführen. Für negative μ konvergiert die geometrische Reihe und ergibt

$$Z_i = \frac{1}{1 - e^{\beta(\mu-\varepsilon_i)}}. \quad (13.34)$$

Damit erhalten wir das großkanonische Potential

$$J = \sum J_i, \quad J_i = kT \log(1 - e^{\beta(\mu-\varepsilon_i)}). \quad (13.35)$$

Die mittlere Teilchenzahl ist bekanntlich

$$\bar{N} = -\frac{\partial J}{\partial \mu} = -\sum_i \frac{\partial J_i}{\partial \mu}. \quad (13.36)$$

Dies führt auf die *Bose-Einstein-Verteilung*

$$\bar{n}_i = -\frac{\partial J_i}{\partial \mu} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i-\mu)} - 1}. \quad (13.37)$$

für die mittlere Anzahl Teilchen im Zustand $|\psi_i\rangle$.

13.2.2 Fermi-Dirac Verteilung

Nach dem Pauli-Prinzip kann ein Einteilchenzustand mit keinem oder maximal mit einem Fermion besetzt sein. Dann finden wir

$$Z_i = \sum_{n=0}^1 (e^{\beta(\mu-\varepsilon_i)})^n = 1 + e^{\beta(\mu-\varepsilon_i)}. \quad (13.38)$$

Das großkanonische Potential lautet

$$J = \sum_i J_i, \quad J_i = -kT \log(1 + e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)}). \quad (13.39)$$

Dies führt auf die *Fermi-Dirac-Verteilung*

$$\bar{n}_i = -\frac{\partial J_i}{\partial \mu} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} + 1} \quad (13.40)$$

für die mittlere Anzahl von Teilchen im Zustand $|\psi_i\rangle$. Wegen des Pauli-Prinzips ist diese Anzahl zwischen 0 und 1. Wir fassen zusammen:

Bose-Einstein und Fermi-Dirac Verteilungen

Für ein System von nicht-wechselwirkenden identischen Bosonen bzw. Fermionen gilt

$$J = \sum_i J_i, \quad J_i = \pm kT \log(1 \mp e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)}), \quad (13.41)$$

wobei das obere Vorzeichen für identische Bosonen und das untere für identische Fermionen gilt. Die mittlere Teilchenzahl ist

$$\bar{N} = \sum_i \bar{n}_i, \quad \bar{n}_i = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} \mp 1}. \quad (13.42)$$

Im Grenzfall, wenn

$$e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} \gg 1 \quad (13.43)$$

strebt die mittlere Anzahl von Teilchen im Zustand $|\psi_i\rangle$ für Bosonen und Fermionen gegen

$$\bar{n}_i \approx e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)} \ll 1. \quad (13.44)$$

In diesem Grenzfall sind die Einteilchenzustände im Mittel kaum besetzt, so dass der Unterschied zwischen Bosonen und Fermionen nicht zum Tragen kommt und die klassische *Maxwell-Boltzmann-Statistik* anwendbar ist. Das Gas verhält sich klassisch wenn die Bedingung (13.43) für alle Energien erfüllt ist, oder in anderen Worten, wenn die Fugazität

$$z = e^{\beta\mu} \ll 1 \quad (13.45)$$

sehr viel kleiner als Eins ist.

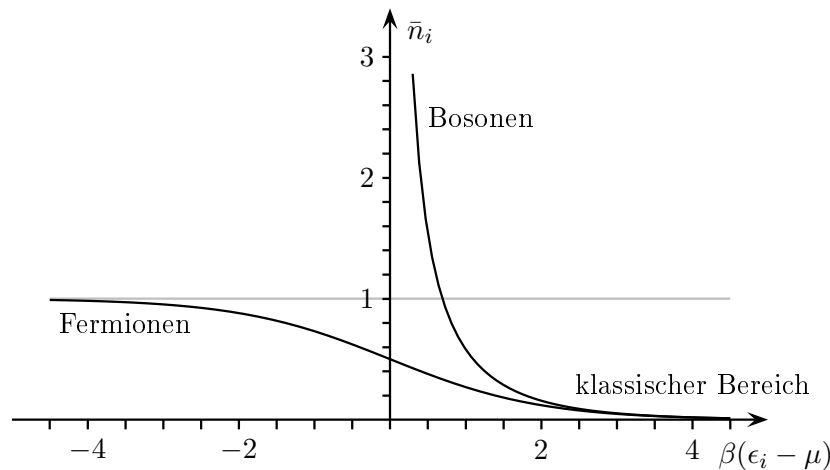


Abbildung 13.1: Die Bose-Einstein und Fermi-Dirac Verteilungn.

13.3 Ideales Maxwell-Boltzmann-Gas

Wir untersuchen zuerst den Grenzfall (13.43) in dem die Maxwell-Boltzmann Statistik gilt. Wegen $\exp(\beta(\mu - \epsilon_i)) \ll 1$ können wir den Logarithmus in (13.41) nähern,

$$\log(1 \mp e^{\beta(\mu - \epsilon_i)}) \approx \mp e^{\beta(\mu - \epsilon_i)}, \quad (13.46)$$

so dass das großkanonische Potential die Form

$$J = -kT e^{\beta\mu} \sum_i e^{-\beta\epsilon_i} \quad (13.47)$$

annimmt. Die mittlere Teilchenzahl ist

$$\bar{N} = - \left(\frac{\partial J}{\partial \mu} \right)_{T,V} = e^{\beta\mu} \sum_i e^{-\beta\epsilon_i} \quad (13.48)$$

und somit gilt

$$J = -\bar{N}kT. \quad (13.49)$$

Allgemein ist das großkanonische Potential proportional zum Druck,

$$J = -pV \quad (13.50)$$

und wir gelangen zu der bekannten thermischen Zustandsgleichung eines idealen Gases

$$pV = NkT, \quad N = \bar{N}. \quad (13.51)$$

Die Auflösung von (13.48) nach dem chemischen Potential ergibt

$$\mu = -kT \log \left(\frac{1}{N} \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i} \right). \quad (13.52)$$

Eingesetzt in

$$F = J + \mu N \quad (13.53)$$

finden wir mit Hilfe von (13.49) die freie Energie

$$F = -NkT \log \left(\frac{e}{N} \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i} \right). \quad (13.54)$$

Die klassische Theorie kennt nur spinlose Teilchen, für die die Summe über die Einteilchen-Energien in thermodynamischen Grenzfall $V \rightarrow \infty$ in ein Impulsintegral übergeht. Die periodischen Eigenfunktionen des Einteilchen-Hamilton-Operators

$$\hat{h} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \quad (13.55)$$

in einem kubischen Kasten mit Ausdehnung L sind

$$\psi_{\mathbf{p}} = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{x} / \hbar} \quad \text{mit} \quad \varepsilon_{\mathbf{p}} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}, \quad \mathbf{p} = \frac{2\pi\hbar}{L} \mathbf{n}, \quad (13.56)$$

wobei der Vektor $\mathbf{n} \in \mathbb{Z}^3$ ganzzahlige Komponenten hat. Die \mathbf{p} definieren das Impulsgitter mit gleichen Abständen der Gitterpunkte in die drei Richtungen,

$$\Delta p_1 = \Delta p_2 = \Delta p_3 = \frac{2\pi\hbar}{L}. \quad (13.57)$$

Für $L \rightarrow \infty$ wird das Impulsgitter feiner und feiner und die Summe in (13.52) wird zu einem Riemannschen Integral,

$$\sum_i \{ \dots \} = \left(\frac{L}{2\pi\hbar} \right)^3 \sum_{\mathbf{p}} \Delta p_1 \Delta p_2 \Delta p_3 \{ \dots \} \xrightarrow{V \rightarrow \infty} \frac{V}{h^3} \int d^3 p \{ \dots \}. \quad (13.58)$$

Für Teilchen mit Spin s müssen wir noch mit dem Entartungsfaktor $g = 2s + 1$ multiplizieren. Damit ergibt sich für die Summe unter dem Logarithmus in (13.54)

$$\sum_i e^{-\beta \varepsilon_i} \longrightarrow \frac{gV}{h^3} \int d^3 p e^{-\beta \mathbf{p}^2 / 2m} = \frac{g}{h^3} \int d^3 x d^3 p e^{-\beta \mathbf{p}^2 / 2m}, \quad (13.59)$$

und entsprechend für die freie Energie

$$F = -NkT \log \left(\frac{eg}{Nh^3} \int d^3x d^3p e^{-\beta p^2/2m} \right). \quad (13.60)$$

Wir erinnern an die Formel (11.43) für die freie Energie in der klassischen statistischen Physik:

$$\begin{aligned} F_{\text{klass.}} &= -kT \log \left(\frac{1}{N! h^{3N}} \left(\int d^3x d^3p e^{-\beta p^2/2m} \right)^N \right) \\ &= kT \log N! - kTN \log \left(\frac{1}{h^3} \int d^3x d^3p e^{-\beta p^2/2m} \right). \end{aligned} \quad (13.61)$$

Mit der Stirlingschen Formel $\log N! \approx N \log(N/e)$ sehen wir, dass die beiden Formeln bis auf den Spinentartungsfaktor g übereinstimmen. Insbesondere ist damit der Faktor $1/(N! h^{3N})$ im Phasenraumintegral der klassischen Statistischen Physik begründet.

13.4 Ideales Bose- und Fermi-Gas

Im thermodynamischen Grenzfall strebt die Summe (13.42) gegen das Riemann-Integral

$$\bar{N} = \frac{gV}{h^3} \int \bar{n}(\varepsilon_p) d^3p, \quad \bar{n}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} \mp 1} \quad (13.62)$$

worin die Einteilchenenergie ε_p nur vom Betrag des Impulses abhängt. Deshalb führen wir Kugelkoordinaten im Impulsraum ein und erhalten

$$\bar{N} = \frac{gV}{h^3} 4\pi \int_0^\infty dp p^2 \bar{n}(\varepsilon_p). \quad (13.63)$$

Zur Berechnung des verbliebenen eindimensionalen Integrals führen wir die Einteilchenenergie $\varepsilon = p^2/2m$ anstelle von p als neue Variable ein. Mit

$$d\varepsilon = \frac{p}{m} dp, \quad dp = \frac{m}{p} d\varepsilon \quad (13.64)$$

ergibt sich

$$p^2 dp = mp d\varepsilon = m (2m\varepsilon)^{1/2} d\varepsilon, \quad (13.65)$$

und somit nimmt (13.62) eine für die numerische Auswertung einfachere Form an,

$$\bar{N} = \int_0^\infty d\varepsilon D(\varepsilon) \bar{n}(\varepsilon) \quad (13.66)$$

mit der *Zustandsdichte* freier Elektronen

$$D(\varepsilon) = 4\pi (2m)^{3/2} \frac{g}{2h^3} V \varepsilon^{1/2}. \quad (13.67)$$

Um das großkanonische Potential zu berechnen, verfahren wir völlig analog wie bei der Berechnung der Teilchenzahl und erhalten

$$J = \pm kT \int_0^\infty d\varepsilon D(\varepsilon) \log(1 \mp e^{\beta(\mu - \varepsilon)}). \quad (13.68)$$

Die Zustandsdichte D ist proportional zur Ableitung von $\varepsilon^{3/2}$ und die Ableitung des Logarithmus ist proportional zur Besetzungswahrscheinlichkeit $\bar{n}(\varepsilon)$. Entsprechend führt die partielle Integration auf

$$J = -\frac{2}{3} \int_0^\infty d\varepsilon D(\varepsilon) \bar{n}(\varepsilon) \varepsilon. \quad (13.69)$$

In analoger Weise lässt sich die innere Energie

$$U = \langle \hat{H} \rangle = \sum_i \bar{n}_i \varepsilon_i \quad (13.70)$$

im großen Volumen durch ein Integral über die Einteilchen-Energien darstellen,

$$U = \int_0^\infty d\varepsilon D(\varepsilon) \bar{n}(\varepsilon) \varepsilon. \quad (13.71)$$

Ein Vergleich mit dem Ausdruck zeigt J zeigt:

Für ein wechselwirkungsfreies Gas von identischen Bosonen oder identischen Fermionen gilt immer die Beziehung

$$pV = -J = \frac{2}{3}U, \quad (13.72)$$

unabhängig von Temperatur und chemischen Potential.

Später werden wir sehen, dass bei Bildung eines Bose-Einstein Kondensats diese Relation modifiziert wird.

An dieser Stelle lohnt es sich, die von der dimensionslosen Variablen $\vartheta = \beta\mu$ abhängigen speziellen Funktionen

$$f_k^{(\mp)}(\vartheta) = \frac{\beta^k}{\Gamma(k)} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{k-1}}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} \mp 1} d\varepsilon = \frac{1}{\Gamma(k)} \int_0^\infty \frac{x^{k-1}}{e^{x-\vartheta} \mp 1} dx \quad (13.73)$$

einzuführen, wobei das obere Vorzeichen zu Bosonen und das untere Vorzeichen zu Fermionen gehört. Insbesondere ist die *mittlere Teilchenzahl* proportional zu $f_{3/2}^{(\mp)}$,

$$\bar{N} = \frac{gV}{\lambda_{\text{dB}}^3} f_{3/2}^{(\mp)}(\vartheta), \quad \lambda_{\text{dB}} = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}, \quad (13.74)$$

und die innere Energie und das großkanonische Potential proportional zu $f_{5/2}^{(\mp)}$:

$$U = \frac{3}{2} kT \frac{gV}{\lambda_{\text{dB}}^3} f_{5/2}^{(\mp)}(\vartheta) \quad , \quad J = -kT \frac{gV}{\lambda_{\text{dB}}^3} f_{5/2}^{(\mp)}(\vartheta). \quad (13.75)$$

13.4.1 Korrekturen zum klassischen Verhalten

Das Gas verhält sich klassisch wenn die Fugazität z gegen Null strebt. Deshalb verwenden wir bei der Berechnung der Korrekturen zum klassischen Verhalten die Potenzreihen-Entwicklung

$$f_k^{(\mp)} = \frac{1}{\Gamma(k)} \int_0^\infty \frac{ze^{-x}}{1 \mp ze^{-x}} x^{k-1} dx = \sum_{n \geq 1} (\pm)^{n-1} \frac{z^n}{n^k}, \quad (z = e^\vartheta = e^{\beta\mu}), \quad (13.76)$$

die im klassischen Regime $z \ll 1$, dass heißt für negative chemische Potentiale und tiefe Temperaturen, schnell konvergiert. Im letzten Schritt entwickelten wir den Integranden nach Potenzen der Fugazität z und benutzten die Integraldarstellung der *Gamma-Funktion*

$$\int_0^\infty dx x^{s-1} e^{-x} = \Gamma(s) \quad \text{bzw.} \quad \int_0^\infty dx x^{s-1} e^{-\alpha x} = \frac{\Gamma(s)}{\alpha^s}. \quad (13.77)$$

Für eine natürlich Zahl k ist $\Gamma(k+1) = k!$ und für beliebige Argumente erfüllt die Gamma-Funktion die Rekursionsrelation $\Gamma(s+1) = s\Gamma(s)$. Aus der Reihendarstellung folgen auch sofort die Rekursionsrelationen

$$z \frac{d}{dz} f_k^{(\mp)} = f_{k-1}^{(\mp)}. \quad (13.78)$$

Setzen wir die Entwicklungen (13.76) bis zur Ordnung $O(z^2)$ in (13.74) und (13.75) ein, dann ergibt sich

$$N \approx \frac{gV}{\lambda_{\text{dB}}^3} z \left(1 \pm \frac{z}{2^{3/2}} \right) \quad \text{und} \quad J = -pV \approx -kT \frac{gV}{\lambda_{\text{dB}}^3} z \left(1 \pm \frac{z}{2^{5/2}} \right). \quad (13.79)$$

Die zweiten Glieder zwischen den runden Klammern sind die führenden Quantenkorrekturen für die Teilchenzahl und das großkanonische Potential. Höhere Korrekturen sind mit Potenzen der Fugazität $z \ll 1$ unterdrückt. Um die Quantenkorrekturen zur klassischen Zustandsgleichung $pV = kNT$ zu berechnen (wir identifizieren \bar{N} mit N), schreiben wir die erste Gleichung in (13.79) in der Form

$$z^2 \pm 2^{3/2} z \mp 2^{3/2} n \lambda_{\text{dB}}^3 / g = 0, \quad n = \frac{N}{V}, \quad (13.80)$$

worin die Teilchendichte n auftritt. Wir lösen diese quadratische Relation nach der Fugazität auf. Im klassischen Grenzfall vernachlässigen wir den zweiten Term zwischen den Klammern in (13.79) und finden die einfache Lösung $z = n \lambda_{\text{dB}}^3 / g \ll 1$. Von den jeweils zwei Lösungen der quadratischen Gleichung (13.80) wählen wir diejenige mit dem korrekten klassischen Limes,

$$z = \begin{cases} -2^{1/2} + (2 + 2^{3/2} n \lambda_{\text{dB}}^3 / g)^{1/2} & \text{Bosonen} \\ 2^{1/2} - (2 - 2^{3/2} n \lambda_{\text{dB}}^3 / g)^{1/2} & \text{Fermionen.} \end{cases} \quad (13.81)$$

Im Rahmen unserer Näherung ist es ausreichend, die rechten Seiten bis zur zweiten Ordnung in $n \lambda_{\text{dB}}^3$ zu entwickeln. Dies führt auf die approximativen Lösungen

$$z \approx n \lambda_{\text{dB}}^3 / g \left(1 \mp 2^{-3/2} n \lambda_{\text{dB}}^3 / g \right), \quad (13.82)$$

wobei wieder das obere Vorzeichen für Bosonen und das untere für Fermionen gilt. Zur Elimination von z in (13.79) brauchen wir

$$z \left(1 \pm 2^{-5/2} z \right) \approx n \lambda_{\text{dB}}^3 / g \left(1 \mp 2^{-5/2} n \lambda_{\text{dB}}^3 / g \right). \quad (13.83)$$

Eingesetzt in (13.79) ergibt sich die genäherte Zustandsgleichung

$$p \approx nkT \left(1 \mp 2^{-5/2} n \lambda_{\text{dB}}^3 / g \right). \quad (13.84)$$

Unsere Näherung gilt nur wenn die thermische Wellenlänge sehr viel kleiner als der mittlere Abstand $(V/N)^{1/3}$ zwischen zwei Teilchen ist oder sich im Mittel weniger als ein Teilchen im Debye-Volumen aufhält. Mit abnehmender Temperatur wächst die thermischen Wellenlänge und die Korrekturen zum klassischen idealen

Gasgesetz werden größer. Die Korrekturen nehmen auch mit der Teilchendichte zu. Die Quanteneffekte nehmen also mit sinkender Temperatur und/oder zunehmender Dichte zu. Für *identische Bosonen* ist der Druck des Quantengases im Vergleich zum klassischen Gas geringer. Die quantenmechanischen Effekte führen hier einer effektiven „Anziehung“ der identischen Teilchen untereinander. Dagegen ist für *identische Fermionen* der Druck des Quantengases im Vergleich zum klassischen Gas höher. Die quantenmechanischen Effekte führen hier zu einer effektiven „Abstoßung“ der identischen Teilchen untereinander.

Abhängigkeit von der Raumdimension

Betrachtet man ideale Quantengase in d Raumdimensionen, dann ändert sich wenig. Nur bei der Ersetzung der Summe über die Einteilchenzustände durch ein Integral über die Impulse findet man die Modifikation

$$\sum_i \{\dots\} \xrightarrow{V \rightarrow \infty} \frac{gV}{(2\pi\hbar)^d} \int d^d p \{\dots\}, \quad (13.85)$$

und entsprechend ist das großkanonische Potential

$$J = \pm kT \frac{gV}{h^d} \int d^d p \log(1 \mp e^{\beta(\mu - \varepsilon_p)}) \quad (13.86)$$

und daraus folgt die mittlere Teilchenzahl

$$N = - \left(\frac{\partial J}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \frac{gV}{h^d} A_d \int_0^\infty dp p^{d-1} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_p - \mu)} \mp 1}, \quad (13.87)$$

worin die Oberfläche der Einheitssphäre in d Dimensionen auftritt,

$$A_d = \frac{2\pi^{d/2}}{\Gamma(d/2)}. \quad (13.88)$$

Nach einer partiellen Integration und dem Übergang von p zu $\varepsilon = p^2/2m$ mit

$$dp = \frac{m}{p} d\varepsilon \implies p^{d-1} dp = mp^{d-2} d\varepsilon = m(2m\varepsilon)^{(d-2)/2} d\varepsilon \quad (13.89)$$

erhalten wir folgenden Ausdruck für die Spektraldichte

$$D(\varepsilon) = A_d (2m)^{d/2} \frac{g}{2h^d} V \varepsilon^{(d-2)/2}. \quad (13.90)$$

Entsprechend findet man für die *mittlere Teilchenzahl* und die *innere Energie*

$$N = \int d\varepsilon D(\varepsilon) \bar{n}(\varepsilon) = \frac{gV}{\lambda_{\text{dB}}^d} f_{d/2}^{(\mp)}(\vartheta) \quad (13.91)$$

$$U = \int d\varepsilon \varepsilon D(\varepsilon) \bar{n}(\varepsilon) = \frac{d}{2} kT \frac{gV}{\lambda_{\text{dB}}^d} f_{d/2+1}^{(\mp)}(\vartheta), \quad (13.92)$$

und das *großkanonische Potential* in d Raumdimensionen hat die Form

$$J = -\frac{2}{d} \int d\varepsilon \varepsilon D(\varepsilon) \bar{n}(\varepsilon) = -kT \frac{gV}{\lambda_{\text{dB}}^d} f_{d/2+1}^{(\mp)}(\vartheta). \quad (13.93)$$

Der Vergleich mit (13.92) führt auf die allgemeine Relation

$$pV = \frac{2}{d} U. \quad (13.94)$$

Diese Formel gilt immer, wenn wir mit einer partiellen Integration das großkanonische Potential in die Form (13.93) bringen können.

14 Kalte und dichte Quantengase

Der Übergang vom normalen zum entarteten Gas findet statt, wenn die Wellenfunktionen der Teilchen zu überlappen anfangen. Das geschieht, wenn die thermische de-Broglie-Wellenlänge den mittleren Teilchenabstand übertrifft. Entartete Elektronen-Gase findet man in Festkörpern oder in dichten weißen Zwergen. Entartete Neutronengase findet man in den noch viel dichteren Neutronensternen. Der Übergang zu einem entarteten Fermi-Gas findet nicht durch einen scharfen Phasenübergang statt. Für ein System von identischen Bosonen ist die Situation eine andere. Man beobachtet einen Phasenübergang zwischen der normalen Gasphase und der kondensierten Tieftemperaturphase.

14.1 Nicht-relativistisches entartetes Fermi-Gas

Wir wollen die Eigenschaften eines nicht-relativistischen Fermi-Gases bei hinreichend tiefen Temperaturen oder bei hinreichend hohen Dichten etwas genauer untersuchen. Ausgangspunkt ist das Resultat für die mittlere Anzahl Teilchen in einem durch die Energie ε_i charakterisierten Einteilchenzustand,

$$\bar{n}_i = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} + 1}. \quad (14.1)$$

Für $T \rightarrow 0$ oder $\beta \rightarrow \infty$ ist dies eine Stufenfunktion

$$\bar{n}_i \xrightarrow{T \rightarrow 0} \theta(\mu - \varepsilon_i) \quad (14.2)$$

Am absoluten Temperatur-Nullpunkt sind alle Einteilchenzustände bis zur *Fermi-Energie* $\varepsilon_F = \mu$ besetzt und alle energetisch höher liegende Zustände unbesetzt. Die Fermi-Energie gibt die höchste Energie an, die ein Teilchen in einem Fermi-Gas haben kann, wenn das System in seinem Grundzustand ist. Die Fermi-Energie

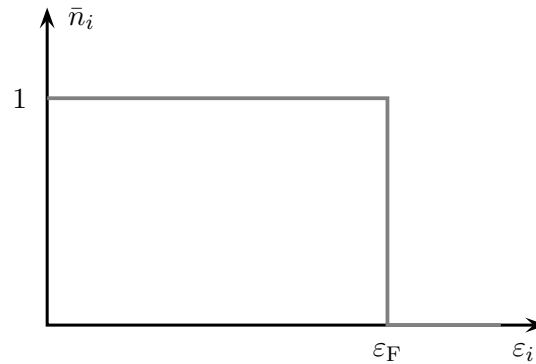


Abbildung 14.1: Verteilungsfunktion am absoluten Nullpunkt der Temperatur

definiert über die Energie-Impuls Beziehung den *Fermi-Impuls*

$$\varepsilon_F = \frac{p_F^2}{2m}. \quad (14.3)$$

Das Resultat (13.66) für die (mittlere) Teilchendichte vereinfacht sich zu

$$\bar{N} = \int_0^{\varepsilon_F} D(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{2}{3} D(\varepsilon_F) \varepsilon_F, \quad D(\varepsilon) = \frac{2\pi g}{h^3} (2m)^{3/2} V \varepsilon^{1/2}, \quad (14.4)$$

und das dasjenige für die innere Energie (13.71) zu

$$U = \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon D(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{2}{5} D(\varepsilon_F) \varepsilon_F^2 = \frac{3}{5} N \varepsilon_F. \quad (14.5)$$

Die Auflösung von (14.4) nach der Fermi-Energie führt zu folgender Beziehung zwischen Fermi-Energie und Teilchendichte n für ein entartetes Fermi-Gas:

$$\varepsilon_F = \frac{h^2}{8ma} n^{2/3} \quad \text{mit} \quad a = \left(\frac{g\pi}{6}\right)^{2/3}, \quad (14.6)$$

beziehungsweise zwischen Fermi-Impuls und Teilchendichte

$$p_F = \frac{h}{2\sqrt{a}} n^{1/3}. \quad (14.7)$$

Neben der Fermi-Energie und dem Fermi-Impuls führt man die *Fermi-Temperatur*, auch Entartungstemperatur genannt, ein

$$kT_F = \varepsilon_F \quad \text{bzw.} \quad T_F = \frac{h^2}{8kma} n^{2/3} \quad (14.8)$$

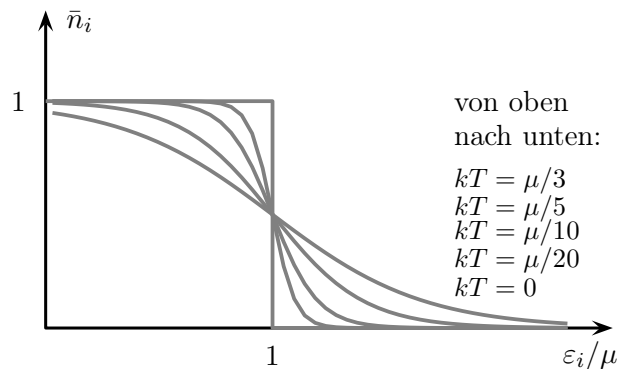


Abbildung 14.2: Die Besetzungswahrscheinlichkeit für identische Fermionen am absoluten Temperaturnullpunkt

Teilchen in einem Ensemble der Temperatur T_F haben im Mittel eine thermische Energie ε_F . Die Bedingung für starke Entartung ist offensichtlich

$$T \ll T_F. \quad (14.9)$$

In der Tat, mit (14.8) kann man nachprüfen, dass für $T \ll T_F$ die thermischen de Broglie Wellenlänge deutlich größer als der typische Teilchenabstand ist,

$$1 \ll \left(\frac{T_F}{T}\right)^{1/2} = c \lambda_{\text{dB}} n^{1/3} \approx \lambda_{\text{dB}} n^{1/3}, \quad c^3 = \frac{3\pi^{1/2}}{4g}. \quad (14.10)$$

Die allgemeine Beziehung $pV = 2U/3$ ergibt mit (14.5) die *thermische Zustandsgleichung* am absoluten Temperatur-Nullpunkt:

$$p = \frac{2}{5} n \varepsilon_F = \frac{h^2}{20 m a} n^{5/3}. \quad (14.11)$$

Der Druck des entarteten Fermi-Gases verschwindet also nicht wenn die Temperatur gegen Null strebt. Für $T = 0$ ist er proportional zur Potenz 5/3 der Dichte.

Nun erwärmen wir ein Fermi-Gas, wobei wir aber deutlich unterhalb der Fermi-Temperatur bleiben. Anstelle der Stufenfunktion als Verteilungsfunktion tritt dann eine „ausgewaschene Stufenfunktion“ wie in der Figur dargestellt. Für $T > 0$ sind nicht mehr alle Zustände mit Energien unterhalb $\mu = \varepsilon_F$ besetzt. Umgekehrt gibt es besetzte Zustände mit Energien oberhalb μ .

Sommerfeld'sche Tieftemperaturentwicklung

Bei endlichen Temperaturen sind das großkanonische Potential, die Teilchenzahl und die innere Energie (in beliebigen Dimensionen) proportional zu den Integralen

$$f_k^{(+)}(z) = \frac{1}{\Gamma(k)} \int_0^\infty \frac{x^{k-1}}{e^{x-\vartheta} + 1} dx, \quad \vartheta = \beta\mu. \quad (14.12)$$

In diesem Abschnitt betrachten wir Fermionen und können das Plus-Symbol an $f_k^{(+)}$ weglassen. Wir betrachten hier etwas allgemeinere Integrale von der Form

$$I_\varphi(\vartheta) = \int_0^\infty \frac{\varphi(x)}{e^{x-\vartheta} + 1} dx \quad (14.13)$$

mit einer langsam variierenden Funktion φ und approximieren diese Integrale für tiefe Temperaturen $\beta \rightarrow \infty$. Dies führt auf die Sommerfeld-Entwicklung in inversen Potenzen des bei tiefen Temperaturen großen Parameters $\vartheta = \beta\mu$ für die Integrale f_k . Zunächst wählen wir den Exponenten $x - \vartheta$ als neue Variable y , beziehungsweise setzen $x = \vartheta + y$. Dann folgt

$$I_\varphi(\vartheta) = \int_{-\vartheta}^0 \frac{\varphi(\vartheta + y)}{e^y + 1} dy + \int_0^\infty \frac{\varphi(\vartheta + y)}{e^y + 1} dy. \quad (14.14)$$

Im ersten Integral ersetzen wir y durch $-y$ und benutzen dann

$$\frac{1}{1 + e^{-y}} = 1 - \frac{1}{e^y + 1}. \quad (14.15)$$

Danach finden wir

$$I_\varphi(\vartheta) = \int_0^\vartheta \varphi(\vartheta - y) dy - \int_0^\vartheta \frac{\varphi(\vartheta - y)}{e^y + 1} dy + \int_0^\infty \frac{\varphi(\vartheta + y)}{e^y + 1} dy.$$

Bis hierher haben wir noch nicht genähert. Nun wollen wir annehmen $\vartheta \gg 1$. Dann dürfen wir im zweiten Integral die obere Integrationsgrenze ϑ durch ∞ ersetzen, da der Integrand für große y exponentiell abfällt, und erhalten

$$I_\varphi(\vartheta) = \int_0^\vartheta \varphi(u) du + \int_0^\infty \frac{\varphi(\vartheta + y) - \varphi(\vartheta - y)}{e^y + 1} dy + O(e^{-\vartheta}), \quad (14.16)$$

wobei wir im ersten Integral noch $\vartheta - y = u$ setzten. Nun dürfen wir für $\vartheta \gg 1$ noch die Funktion φ in Potenzen von y entwickeln, da nur Funktionswerte in der Umgebung von $y = 0$ zum Integral beitragen. Damit erhalten wir die Näherung

$$I_\varphi(\vartheta) \approx \int_0^\vartheta \varphi(u) du + \sum_{n=1,2,3,\dots} \frac{2}{(2n-1)!} \varphi^{(2n-1)}(\vartheta) \int_0^\infty \frac{y^{2n-1}}{e^y + 1} dy. \quad (14.17)$$

Das verbleibende Integral wird im Anhang ausgerechnet. Es ist proportional zu eine Bernoulli-Zahl B_{2n} :

$$\int \frac{y^{2n-1}}{e^y + 1} dy = \frac{(-1)^{n-1}}{2n} (2^{2n-1} - 1) \pi^{2n} B_{2n}. \quad (14.18)$$

Die in den führenden Termen auftretenden Bernoulli-Zahlen sind

$$B_2 = \frac{1}{6}, \quad B_4 = -\frac{1}{30}, \quad B_6 = \frac{1}{42}. \quad (14.19)$$

Somit nimmt die Reihenentwicklung (14.17) folgende Form an:

$$I_\varphi(\vartheta) \approx \int_0^\vartheta \varphi(u) du - \sum_{n \geq 1} \frac{(-1)^n}{(2n)!} \pi^{2n} (4^n - 2) B_{2n} \varphi^{(2n-1)}(\vartheta). \quad (14.20)$$

Mit obigen Bernoulli-Zahlen lauten die führenden Terme

$$I_\varphi(\vartheta) \approx \int_0^\vartheta \varphi(u) du + \frac{\pi^2}{6} \varphi'(\vartheta) + \frac{7\pi^4}{360} \varphi'''(\vartheta) + \frac{31\pi^6}{15120} \varphi^{(5)}(\vartheta) + \dots \quad (14.21)$$

Für die spezielle Wahl $\varphi(u) = u^{k-1}/\Gamma(k)$ ist I_φ gleich dem gesuchten Integral f_k und

$$\int_0^\vartheta \varphi(u) du = \frac{\vartheta^k}{\Gamma(k+1)} \quad \text{sowie} \quad \varphi^{(m)}(u)|_{u=\vartheta} = \frac{\vartheta^{(k-m-1)}}{\Gamma(k-m)}. \quad (14.22)$$

Setzen wir diese Resultate in (14.21) ein, dann erhalten wir die gesuchte Reihendarstellung

$$f_k(\vartheta) = \frac{\vartheta^k}{\Gamma(k+1)} \left(1 - \sum_{n \geq 1} (-1)^n (4^n - 2) \binom{k}{2n} \cdot B_{2n} \left(\frac{\pi}{\vartheta} \right)^{2n} \right). \quad (14.23)$$

Fermi-Integrale

Die Funktionen $f_{3/2}(\vartheta)$ und $f_{5/2}(\vartheta)$ haben für große ϑ die Entwicklungen:

$$f_{3/2}(\vartheta) = \frac{\vartheta^{3/2}}{\Gamma(5/2)} \left(1 + \frac{\pi^2}{8} \frac{1}{\vartheta^2} + \frac{7\pi^4}{640} \frac{1}{\vartheta^4} + \frac{31\pi^6}{3072} \frac{1}{\vartheta^6} + \dots \right), \quad (14.24)$$

$$f_{5/2}(\vartheta) = \frac{\vartheta^{5/2}}{\Gamma(7/2)} \left(1 + \frac{5\pi^2}{8} \frac{1}{\vartheta^2} - \frac{7\pi^4}{384} \frac{1}{\vartheta^4} - \frac{155\pi^6}{21504} \frac{1}{\vartheta^6} + \dots \right). \quad (14.25)$$

Die *mittlere Teilchenzahl* ist damit

$$N = \frac{gV}{\lambda_{\text{dB}}^3} f_{3/2}(\vartheta) = \frac{gV}{\lambda_{\text{dB}}^3} \frac{\vartheta^{3/2}}{\Gamma(5/2)} \left(1 + \frac{\pi^2}{8} \frac{1}{\vartheta^2} + \dots \right), \quad (14.26)$$

und für das *großkanonische Potential* finden wir

$$J = -kT \frac{gV}{\lambda_{\text{dB}}^3} f_{5/2}(\vartheta) = -kT \frac{gV}{\lambda_{\text{dB}}^3} \frac{\vartheta^{5/2}}{\Gamma(7/2)} \left(1 + \frac{5\pi^2}{8} \frac{1}{\vartheta^2} - \dots \right). \quad (14.27)$$

Wir müssen noch das chemische Potential in $\vartheta = \beta\mu$ durch die Teilchenzahl bzw. die Teilchenzahldichte ersetzen. Dazu dividieren wir (14.26) durch V und erhalten die Beziehung

$$\vartheta^{3/2} \left(1 + \frac{\pi^2}{8} \frac{1}{\vartheta^2} + \dots \right) = \frac{\Gamma(5/2)}{g} \lambda_{\text{dB}}^3 n \equiv \ell^3 n. \quad (14.28)$$

wobei wir, um die Notation einfach zu halten, die Hilfslänge $\ell \propto \lambda_{\text{dB}}$ einführen. Diese formale Potenzreihe in $1/\vartheta^2$ invertieren wir bis zur gewünschten Ordnung und erhalten ϑ als Potenzreihe in $(\ell^3 n)^{-4/3} \ll 1$:

$$\vartheta = (\ell^3 n)^{2/3} - \frac{\pi^2}{12} \frac{1}{(\ell^3 n)^{2/3}} - \frac{\pi^4}{80} \frac{1}{(\ell^3 n)^2} \dots \quad (14.29)$$

Nun ersetzen wir ϑ in der Entwicklung (14.27) für das großkanonische Potential um den Druck als Funktion der Teilchendichte, also die *thermische Zustandsgleichung* zu gewinnen,

$$p = kTn \left(\frac{2}{5} (\ell^3 n)^{2/3} + \frac{\pi^2}{6} \frac{1}{(\ell^3 n)^{2/3}} - \frac{\pi^4}{40} \frac{1}{(\ell^3 n)^2} + \dots \right). \quad (14.30)$$

Mit der für ideale Quantengase gültigen Relation $3pV = 2U$ gewinnen wir die Abhängigkeit der inneren Energie von der Teilchendichte, d.h. die *kalorische Zustandsgleichung*:

$$U = kTN \left(\frac{3}{5} (\ell^3 n)^{2/3} + \frac{\pi^2}{4} \frac{1}{(\ell^3 n)^{2/3}} - \frac{3\pi^4}{80} \frac{1}{(\ell^3 n)^2} + \dots \right). \quad (14.31)$$

Die Entropie ist proportional zur Ableitung des großkanonischen Potentials bei konstantem chemischen Potential,

$$S = - \left(\frac{\partial J}{\partial T} \right)_{\mu, V} = k \frac{V}{\ell^3} \vartheta^{5/2} \left(\frac{\pi^2}{2} \frac{1}{\vartheta^2} - \frac{7\pi^4}{240} \frac{1}{\vartheta^4} - \frac{31\pi^6}{1792} \frac{1}{\vartheta^6} + \dots \right). \quad (14.32)$$

Setzen wir für ϑ wieder die Reihenentwicklung (14.29) ein, dann finden wir

$$S = kN \left(\frac{\pi^2}{2} \frac{1}{(\ell^3 n)^{2/3}} - \frac{2\pi^4}{40} \frac{1}{(\ell^3 n)^2} - \frac{247}{315} \frac{1}{(\ell^3 n)^{10/3}} + \dots \right). \quad (14.33)$$

Für sehr kleine Temperaturen dominiert der erste Term, und

$$S \approx kN \frac{\pi^2}{2} \frac{1}{(\ell^3 n)^{2/3}} \propto T. \quad (14.34)$$

In Übereinstimmung mit dem dritten Hauptsatz verschwindet die Entropie am absoluten Nullpunkt der Temperatur. In führender Ordnung ist die Wärmekapazität $C_V = T(\partial S/\partial T)_{V,N}$ gleich der Entropie und verschwindet ebenfalls linear mit der Temperatur.

Übung: Ersetzen wir die Dichte durch die Fermi-Energie, dann vereinfachen sich einige Resultate. Zeige, dass

$$\vartheta = \frac{\varepsilon_F}{kT} \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^2 - \frac{\pi^4}{80} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^4 - \dots \right). \quad (14.35)$$

Zeige weiterhin, dass daraus folgende Entwicklung für den Druck $p = -J/V$ folgt,

$$p = \frac{2}{5} n \varepsilon_F \left(1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^2 - \frac{\pi^4}{16} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^4 - \dots \right). \quad (14.36)$$

Beim Studium des Verhaltens eines Fermi-Gases über den gesamten Temperaturbereich muss man die auftretenden Integrale f_k numerisch berechnen. Man kann zum Beispiel wie folgt vorgehen. Zuerst bestimmt man die Werte $\{n\}$ für vorgegebene Werte $\{\vartheta\}$ mit Hilfe der Relation

$$n = \frac{1}{\lambda_{\text{dB}}^3} f_{3/2}(\vartheta). \quad (14.37)$$

Für jedes ϑ muss dazu das Integral $f_{3/2}(\vartheta)$ berechnet werden. Nun bestimmen wir für jedes ϑ den Druck

$$p = \frac{kT}{\lambda_{\text{dB}}^3} f_{5/2}(\vartheta), \quad (14.38)$$

ebenfalls mit Hilfe einer numerischen Integration. Für jedes ϑ kennen wir damit die Dichte n und den Druck p und dies ergibt die gesuchte Abbildung $n \rightarrow p$ für jedes gewählte ϑ .

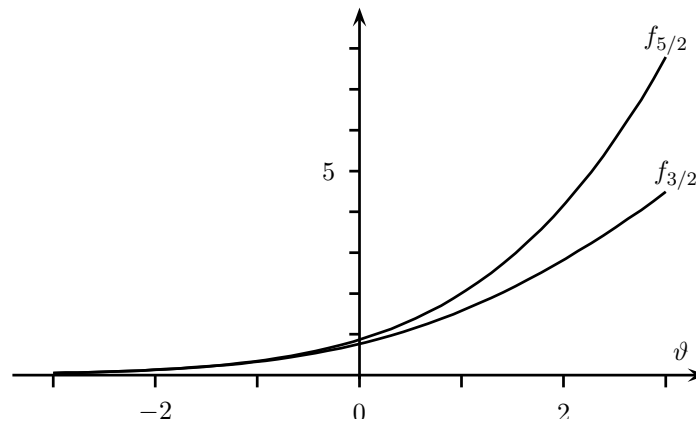


Abbildung 14.3: Die Fermi-Integrale f_k als Funktionen von $\vartheta = \beta\mu$ für $k = 3/2$ und $k = 5/2$.

In Abbildung 14.3 sind die Fermi-Integrale

$$f_k(\vartheta) = \frac{1}{\Gamma(k)} \int_0^\infty \frac{x^{k-1}}{e^{x-\vartheta} + 1} dx \quad (14.39)$$

für die relevanten Parameter $k = 3/2$ und $k = 5/2$ gezeigt. Die Abbildung 14.4 zeigt die resultierende thermische Zustandsgleichung für das Fermigas. Neben der numerischen Lösung sind auch die Näherungen $O(n^{5/3})$ in grau, $O(n^{1/3})$ in grün und $O(n^{-1})$ in blau eingezeichnet. (14.30)

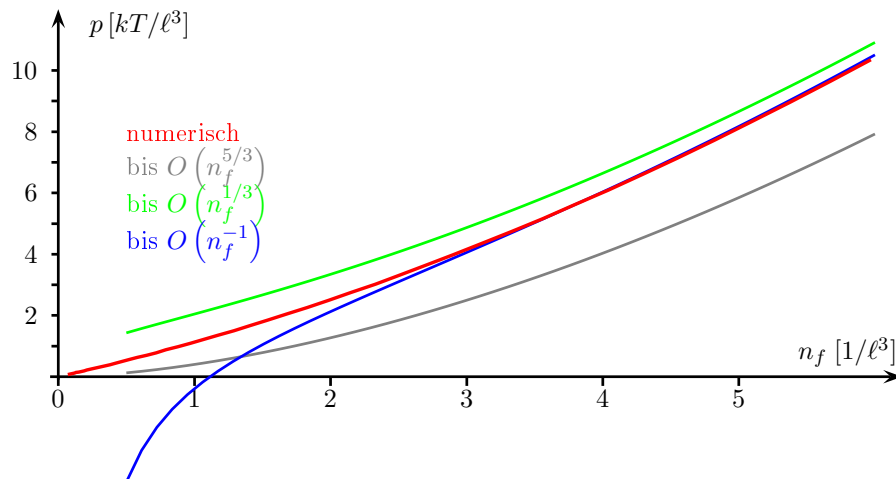


Abbildung 14.4: Thermischen Zustandsgleichung für ein Fermigas.

14.2 Fermi-Gase in Metallen

Alkalimetalle besitzen pro Atom ein Valenzelektron, das im Metall zu einem quasi-freien Leitungselektron wird. Die Konzentration der Leitungselektronen ist somit durch die Konzentration der Atome bestimmt. Wenn wir annehmen, dass sich die Leitungselektronen in guter Näherung wie ein ideales Elektronengas verhalten, dann finden wir für die Fermi-Energie

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2)^{2/3} n_e^{2/3}. \quad (14.40)$$

und daraus den Fermi-Impuls und die Fermi-Geschwindigkeit $v_F = (2\varepsilon_F/m)^{1/2}$ sowie die Entartungstemperatur $T_F = \varepsilon_F/k$. Beispiele sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Da die Entartungstemperatur typisch einige zehntausend Grad ist, ist für Zimmertemperaturen die Tieftemperaturnäherung $T/T_F \ll 1$ eine sehr gute Näherung.

	$n_e [10^{22} \text{cm}^{-3}]$	$v_F [10^8 \text{cm s}^{-1}]$	$\varepsilon_F [\text{eV}]$	$T_F [10^4 \text{K}]$
Li	4.60	1.30	4.7	5.5
Na	2.50	1.10	3.1	3.7
K	1.34	0.85	2.1	2.4
Rb	1.08	0.79	1.8	2.1
Cs	0.86	0.73	1.5	1.8
Cu	8.50	1.56	7.0	8.2
Ag	5.76	1.38	5.5	6.4
Au	5.90	1.39	5.5	6.4

Die spezifische Wärme bei konstantem Volumen ist die Summe der Beträge von den Elektronen und den Rumpfatomen, die zu Schwingungen im Gitter fähig sind. Bei niedrigen Temperaturen erwarten wir

$$C_V = AT + BT^3 + \dots, \quad (14.41)$$

Der Term linear in der Temperatur ist der Elektronenanteil und der kubische Term ist im wesentlichen der Beitrag der Gitterschwingungen. Für ein ideales Fermi-Gas mit $g = 2$ ist

$$A_F = \frac{\pi^2}{2} NkT_F^{-1}. \quad (14.42)$$

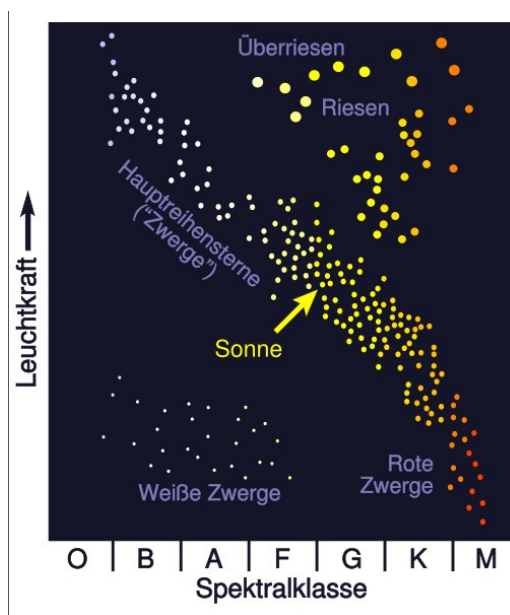
Die folgende Tabelle zeigt den Vergleich zwischen den gemessenen Werten von A und den Werten für ein ideales Fermi-Gas.

	A [mJ mol ⁻¹ K ⁻¹]	A_F [mJ mol ⁻¹ K ⁻¹]	A/A_F
Li	1.630	0.75	2.17
Na	1.380	1.14	1.21
K	2.080	1.69	1.23
Rb	2.410	1.97	1.22
Cs	3.200	2.36	1.35
Cu	0.695	0.50	1.39
Ag	0.646	0.65	1.00
Au	0.729	0.65	1.13

Man findet eine qualitativ gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen Werten A und denjenigen für ein ideales Fermi Gas A_F . Die Abweichungen vom idealen Verhalten rühren von der Elektron-Elektron-Wechselwirkung sowie der Elektron-Gitter-Wechselwirkung her.

14.3 Weisse Zwerge

In der Astrophysik werden Sterne im *Hertzsprung-Russell-Diagramm* eingeordnet, in dem die absolute Helligkeit M_V über der inversen Temperatur dargestellten Spektralklasse aufgetragen wird. Die meiste Zeit ihres Lebens verbringen Sterne auf der Hauptreihe, in der sich auch unsere Sonne, ein gewöhnlicher G -Stern, befindet. Bei einem Hauptreihenstern sind der Gravitationsdruck, der den Stern zusammendrückt, und der Druck des heißen Gases im Gleichgewicht. Es werden jedoch auch weitere Objekte beobachtet – die sogenannten *weißen Zwerge* – die nicht durch den gewöhnlichen Gasdruck stabilisiert werden können, da deren Gravitationsdruck viel größer als der Gasdruck ist.



Zum Beispiel hat Sirius B, der von W. ADAMS im Jahre 1925 als kompaktes Objekt identifizierte Begleiter von Sirius A, bei immerhin 1.05 Sonnenmassen einen Radius von nur 5160 km oder von 0.0074 Sonnenradien. Trotzdem beträgt seine effektive Temperatur nur $T_{\text{eff}} \approx 27\,000\text{ K}$. Die Stabilität der weißen Zwerge war ein Rätsel, das von der klassischen Physik nicht gelöst werden konnte sondern erst von der Quantenphysik und zwar mit den Methoden der Quantenstatistik. Die Erklärung der Stabilität geht auf FOWLER zurück, der zeigte, dass der Nullpunkts-Druck des Elektronengases – ein reiner Quanteneffekt – für die Stabilität der weißen Zwerge verantwortlich ist. Die chemische Zusammensetzung von weißen Zwergen variiert und ist noch nicht in allen Details bekannt. Zum Beispiel haben viele Kerne von planetarischen Nebel, dies sind weiße Zwerge in ihrer Frühphase, keinen Wasserstoff mehr. Wenn weiße Zwerge abkühlen beginnen sie zu kristallisieren. Die Kühlrate ist allerdings so langsam, dass die Zeit zur Bildung eines kristallinen Festkörper sehr groß ist.

Befindet sich ein kugelsymmetrischer Zwerg im hydrostatischen Gleichgewicht, dann ist

$$\frac{dp(r)}{dr} = -\frac{GM(r)}{r^2}\rho(r). \quad (14.43)$$

Es sei \bar{p} der mittlere Druck, $\bar{\rho}$ die mittlere Dichte und R der Radius des Zwergs. Dann gelten

$$\frac{dp(r)}{dr} \approx -\frac{\bar{p}}{R} \quad \text{und} \quad \frac{GM(r)}{r^2}\rho(r) \approx \frac{GM}{R^2}\bar{\rho} \quad (14.44)$$

Es folgt dann

$$\frac{\bar{p}}{R} \approx \frac{GM\bar{\rho}}{R^2} \implies \frac{\bar{p}}{\bar{\rho}c^2} \approx \frac{R_s}{R}, \quad \text{wobei} \quad R_s = \frac{2GM}{c^2} \quad (14.45)$$

der *Schwarzschildradius* des weißen Zwerges ist. Kollabiert ein Stern bis zu seinem Schwarzschildradius dann ist die Fluchtgeschwindigkeit $v^2 = 2GM/R$ gerade gleich der Lichtgeschwindigkeit. Der Faktor R_s/R in (14.45) ist ein Maß für die Rotverschiebung eines Photons, das von der Oberfläche des Zwerges abgesandt wird. Das Verhältnis von Druck und Ruhemassendichte in (14.45), charakterisiert die Kompaktheit eines gravitativen Körpers. Es ist $\approx 10^{-6}$ für die Sonne, $\approx 10^{-4}$ für weiße Zwerge und ≈ 1 für Neutronensterne.

Wird die Dichte eines Gases erhöht, dann nimmt der mittlere Abstand a zwischen den Atomen ab. Die Elektronen können dann von Atom zu Atom tunneln und dies führt zu einer Verbreiterung der Energieniveaus. Das Linienspektrum geht in ein Kontinuum über und wenn a kleiner als der Radius der K -Schale $= C a_0/Z$

(mit Bohrradius a_0 und Konstant $C = O(1)$) wird, dann werden die Atome ionisiert. Der mittlere Abstand zwischen den Atomen wird durch die Massendichte ϱ bestimmt, so dass die Bedingung für Ionisation lautet

$$\varrho = \frac{Am_p}{a^3} \geq \frac{Am_p}{a_0^3} \left(\frac{Z}{C}\right)^3, \quad (14.46)$$

wobei A die Massenzahl und m_p die Protonenmasse bezeichnen. Für Dichten größer als

$$\varrho_0 = \frac{AZ^4}{ZC^3} \cdot 10 \text{ g/cm}^3, \quad (14.47)$$

ist die Materie vollständig ionisiert und bildet ein Elektron-Kern Plasma. Quantenmechanische Rechnungen ergeben den Wert $C \approx 6$.

Zur Entartung des Kern- und Elektronengases: In einer ersten Näherung behandelt man die Elektronen und Kerne als Gas von nicht-wechselwirkenden Fermionen. Es sei N die Anzahl Teilchen im Volumen V . Für ein ideales *klassisches Gas* bei Temperatur T ist die Anzahl Teilchen in einer Impulsschale

$$dN_B = N \frac{\lambda_{\text{dB}}^3}{h^3} e^{-p^2/2mkT} 4\pi p^2 dp.$$

Elektronen gehorchen dem Pauliprinzip und deshalb ist ihre *maximal mögliche Anzahl* im räumlichen Volumen V und Impuls-Intervall $[p, p + dp]$ proportional dem Volumen der Impulsschale,

$$dN_{\text{max}} = \frac{V}{h^3} 2 \cdot 4\pi p^2 dp. \quad (14.48)$$

Der Faktor 2 berücksichtigt den Elektronenspin. Für kleine Energien $E \ll kT$ hat $dN_{\text{max}} \approx p^2 dp$ die gleiche Impulsabhängigkeit wie dN_B . Damit die klassische Boltzmannverteilung überhaupt realisiert werden kann muss offensichtlich gelten

$$\frac{dN_B}{dp} \leq \frac{dN_{\text{max}}}{dp} \quad \text{bzw.} \quad N\lambda_{\text{dB}}^3 \leq 2V$$

Das Gleichheitszeichen markiert die Grenze zwischen dem klassischen idealen-Gas Verhalten und dem entarteten Fermigas. Diese wird erreicht für

$$n^* = \frac{N^*}{V} = \frac{2}{\lambda_{\text{dB}}^3}. \quad (14.49)$$

Für ein Elektronengas ist die Grenzdichte

$$n_e^* = 4.8 \cdot 10^{15} T^{3/2} \text{ cm}^{-3} \quad (T \text{ in } ^\circ\text{K}). \quad (14.50)$$

Im Zentrum von Sirius B ist $T_c \approx 2.2 \cdot 10^7$ K und deshalb

$$n_e^* \approx 5 \cdot 10^{26} \text{ cm}^{-3}.$$

Die zentrale Massendichte in Sirius B ist $\rho_c \approx 3.3 \cdot 10^7 \text{ g/cm}^3$ und ergibt

$$n_e \approx \frac{\rho_c}{Am_p} \approx \frac{2}{A} \cdot 10^{31} \text{ cm}^{-3}.$$

Die Elektronendichte n_e ist viel größer als die Grenzdichte n_e^* . Die Elektronen in einem weißen Zwerg sind also in guter Näherung *vollständig entartet*. Sie werden durch das Pauli-Verbot zu höheren Impulsen gezwungen als der Maxwell-Boltzmann Verteilung entspräche. Für die Protonen ist die Grenzdichte größer als $n_p \approx n_e$,

$$n_p^* = \left(\frac{m_p}{m}\right)^{3/2} n_e^* \approx 4.5 \cdot 10^{31} \text{ cm}^{-3},$$

und deshalb können wir sie als nicht-entartetes klassisches Gas behandeln..

Die Dichte des vollständig entarteten Elektronengases ist proportional zur dritten Potenz des Fermi-Impulses,

$$n_e = \frac{8\pi}{h^3} \int_0^{p_F} p^2 dp = \frac{8\pi}{3h^3} p_F^3 \implies \frac{p_F}{m_e c} = \left(\frac{Z \rho_6}{A}\right)^{1/3}, \quad \rho_6 = \frac{\rho}{10^6 \text{ g/cm}^3}. \quad (14.51)$$

Der Fermi-Impuls wächst mit zunehmender Dichte. Im Zentrum von Sirius B ist der Fermi-Impuls der Elektronen etwa $m_e c$. Dies bedeutet, dass nahe der Fermi-Kante die *Elektronen relativistisch sind*. Für relativistische Elektronen ist die Beziehung zwischen Impuls und Energie

$$\varepsilon_p^2 - (\mathbf{p}c)^2 = (mc^2)^2 \implies \frac{d\varepsilon_p}{dp} = \frac{pc^2}{\varepsilon}. \quad (14.52)$$

Die Änderung der Energie-Impuls-Beziehung gegenüber der nichtrelativistischen Näherung $\varepsilon_p = \mathbf{p}^2/2m$ hat physikalische Konsequenzen.

14.3.1 Das entartete relativistische Elektronengas

Das Pauli-Prinzip spielt eine wesentliche Rolle um weiße Zwerge gegen den Gravitationskollaps zu stabilisieren. Wir müssen die Elektronen deshalb als Quantengas

behandeln und die Maxwell-Boltzmann Verteilung durch die Dirac-Fermi Verteilung ersetzen. Wir haben auch gesehen, dass die Elektronen in einem weißen Zwerg relativistisch sein können. Wir werden also die relativistische Beziehung (14.52) zwischen Energie und Impuls zugrunde legen.

Ausgangspunkt unserer Untersuchungen sind folgende Ausdrücke für das großkanonische Potential und die mittlere Teilchenzahl:

$$J = -kT \int dp D(p) \log (1 + e^{\beta(\mu - \varepsilon_p)}) \quad (14.53)$$

$$N = -\frac{\partial J}{\partial \mu} = \int dp D(p) \bar{n}(p). \quad (14.54)$$

Die Zustandsdichte D ist die maximale Zahl von Phasenraumzellen und mittlerer Besetzungszahl \bar{n} ist der Auffüllfaktor,

$$D(p) = \frac{8\pi V}{h^3} p^2, \quad \bar{n}(p) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_p - \mu)} + 1}. \quad (14.55)$$

Im relativistischen Fall ist die etwas kompliziertere Beziehung (14.52) zu verwenden und deshalb werden wir mit dem Betrag des Impulses anstelle der Einteilchen-Energie rechnen. Für $T \rightarrow 0$ gilt bekanntlich

$$\bar{n}(p) = \theta(\mu - \varepsilon_p) \quad (14.56)$$

Alle Impulseigenzustände mit $\varepsilon_p \leq \mu$ sind besetzt und alle Zustände mit höherer Energie bleiben unbesetzt. Das chemische Potential ist also gleich der Fermi-Energie,

$$\mu = \varepsilon_F. \quad (14.57)$$

Die Impulse mit $\varepsilon_p = \varepsilon_F$ liegen auf der *Fermi-Fläche* und wie für nicht-relativistische freie Fermionen ist dies für relativistische Fermionen eine Kugeloberfläche. Alle Zustände innerhalb der Kugel sind besetzt, alle Zustände außerhalb der Kugel sind unbesetzt. Damit ist die Teilchenzahldichte für $T = 0$ gegeben durch

$$n_e = \frac{8\pi}{3h^3} p_F^3. \quad (14.58)$$

Diese Beziehung erlaubt uns, den Fermi-Impuls der Elektronen durch die im Wesentlichen von den Kernen herrührende Massendichte auszudrücken,

$$\varrho = \frac{Am_p}{Z} n_p = \frac{Am_p}{Z} n_e = \varrho_* \left(\frac{p_F}{mc} \right)^3, \quad \varrho_* = 10^6 \frac{A}{Z} \cdot \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}. \quad (14.59)$$

Zustandsgleichung: Mithilfe von $[pD(p)]' = 3D$ und einer partiellen Integration in (14.53) finden wir für den Druck des Fermi-Gases

$$\begin{aligned} p_e V &= -\frac{kT}{3} \int dp \frac{d}{dp} [pD(p)] \log(1 + e^{\beta(\mu - \varepsilon_p)}) \\ &= \frac{1}{3} \int dp D(p) \bar{n}(p) p \frac{d\varepsilon_p}{dp}. \end{aligned} \quad (14.60)$$

Nach unseren früheren Abschätzungen sind Elektronen in weißen Zwergen hochgradig entartet und der Druck rührt im Wesentlichen von deren Nullpunktsbewegung. Wir setzen im Folgenden also $T = 0$. Für das vollständig entartete Elektronengas mit relativistischer Energie-Impuls-Beziehung ist dann

$$p_e = \frac{8\pi}{3h^3} \int_0^{p_F} \frac{p^4 c^2}{\sqrt{m_e^2 c^4 + p^2 c^2}} dp.$$

Wir setzen $x = p/m_e c$ und erhalten

$$p_e = p_* \int_0^{x_F} \frac{8x^4}{(1+x^2)^{1/2}} = p_* \cdot f(x_F), \quad (14.61)$$

wobei p_* proportional zum *Compton-Druck* ist,

$$p_* = \frac{1}{24\pi^2} \frac{m_e c^2}{\lambda_e^3} \approx 6 \cdot 10^{15} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2} = 6 \cdot 10^9 \text{ bar}. \quad (14.62)$$

Nun können wir den skalierten Fermi-Impuls $x_F = p_F/mc$ mit Hilfe von (14.59) durch die Massendichte ersetzen und erhalten

$$p_e = p_* \cdot f\left(\left(\frac{\rho}{\rho_*}\right)^{1/3}\right). \quad (14.63)$$

Für nicht-relativistische und relativistische Fermi-Impulse findet man folgende Entwicklungen für p_e/p_* :

$$\begin{aligned} \frac{p_e}{p_*} &\sim \frac{8}{5} \left(\frac{\rho}{\rho_*}\right)^{5/3} - \frac{4}{7} \left(\frac{\rho}{\rho_*}\right)^{7/3} + \dots \quad x_F \ll 1 \\ &\sim 2 \left(\frac{\rho}{\rho_*}\right)^{4/3} - 2 \left(\frac{\rho}{\rho_*}\right)^{2/3} + \dots \quad x_F \gg 1. \end{aligned} \quad (14.64)$$

Der Druck in einem weißen Zwerg kommt von der Nullpunktsbewegung der leichten Elektronen, so dass $p \approx p_e$. Die Masse kommt dagegen von den schweren Kernen.

Masse-Radius Beziehung Für $\varrho \ll \varrho_*$ oder $\varrho \gg \varrho_*$ erhalten wir in guter Näherung *polytrophe Zustandsgleichungen*

$$p = \frac{K}{n+1} \varrho^{1+1/n} \implies \frac{dp}{dr} = \frac{K}{n} \varrho^{1/n} \frac{d\varrho}{dr}. \quad (14.65)$$

Für kleine Sterndichten bzw. nicht-relativistische Elektronen ist der *Polytropenindex* $n = 3/2$ und für große Sterndichten bzw. relativistische Elektronen ist $n = 3$. Es sei nun $M(r)$ die Masse innerhalb des Radius r . Die Massenerhaltung

$$\frac{dM(r)}{dr} = 4\pi r^2 \varrho(r) \quad (14.66)$$

zusammen mit der hydrodynamischen Gleichgewichtsbedingung

$$\frac{dp(r)}{dr} = -\frac{GM(r)}{r^2} \varrho(r) \quad (14.67)$$

ergeben die Differentialgleichung

$$\frac{d}{dr} \left(\frac{r^2}{\varrho} \frac{dp}{dr} \right) = -G \frac{d}{dr} M = -4\pi G r^2 \varrho. \quad (14.68)$$

Nach der Variablenänderung $\varrho = \varrho_c y^n$ führt die Zustandsgleichung (14.65) auf

$$\frac{1}{\varrho} \frac{dp}{dr} = K \varrho_c^{1/n} \frac{dy}{dr}. \quad (14.69)$$

Reskalieren wir noch die radiale Variable gemäß

$$r = \alpha \varrho_c^{(1-n)/n} x, \quad \alpha = \left(\frac{K}{4\pi G} \right)^{1/2}, \quad (14.70)$$

dann ergibt sich die bekannte *Emden'sche Differentialgleichung*

$$\frac{1}{x^2} \frac{d}{dx} \left(x^2 \frac{dy}{dx} \right) = -y^n. \quad (14.71)$$

Analytische Lösungen sind bekannt für $n = 0, 1$ und 5 . Eine Randbedingung ist offensichtlich $y(x=0) = 1$. Um reguläre Lösungen zu erhalten fordern wir zusätzlich $y'(x=0) = 0$. Man kann zeigen, dass für $n < 5$ die skalierte Dichte $y(x)$ eine Nullstelle x_0 besitzt. Diese definiert den Sternradius $R = \alpha x_0$. Benutzt man die Emden'sche Differentialgleichung dann findet man für die Massenfunktion

$$M(r) = 4\pi \int_0^r r^2 \varrho(r) dr = -4\pi \alpha^3 \varrho_c^{(3-n)/2n} x^2 y'(x). \quad (14.72)$$

Die Gesamtmasse des Sterns ist

$$M = -4\pi\alpha^3 \varrho_c^{(3-n)/2n} x_0^2 y'(x_0) \quad (14.73)$$

Der *Sternradius*

$$R = \alpha \varrho_c^{(1-n)/2n} x_0 \quad (14.74)$$

bestimmt offensichtlich die Massendichte in Zentrum des Zwergs, $\varrho_c = \varrho_c(R, x_0)$. Diese Beziehung setzen wir in (14.73) ein und erhalten

$$M = -4\pi \left(\frac{K}{4\pi G} \right)^{n/(n-1)} x_0^{(1+n)/(n-1)} y'(x_0) R^{(3-n)/(1-n)}. \quad (14.75)$$

Es folgt $R^{3-n} \propto M^{1-n}$ oder

$$\frac{dR}{dM} \propto \frac{1-n}{3-n} M^{-2/(3-n)}. \quad (14.76)$$

Für weiße Zwerge ist $1 < n < 3$ und für diese Werte des Polytropenindex n nimmt der Radius mit zunehmender Masse ab,

$$\frac{dR}{dM} < 0. \quad (14.77)$$

Kleine Dichten: Für Zwerge mit Dichten klein gegenüber ϱ_* sind die Elektronen nicht-relativistisch und der Nullpunktsdruck

$$p \approx p_e = \frac{8}{5} p_* \left(\frac{\varrho}{\varrho_*} \right)^{5/3} \implies n = \frac{3}{2}, \quad K = \frac{4p_*}{\varrho_*^{5/3}},$$

nimmt relativ schnell mit der Dichte zu. Von der numerischen Lösung der Emden'schen Differentialgleichung findet man $x_0 = 3.65$ und $x_0^2 y'(x_0) = -2.71$. Eingesetzt in (14.75) ergibt sich

$$M = 0.70 \left(\frac{R}{10^4 \text{ km}} \right)^{-3} \left(\frac{2Z}{A} \right)^5 M_{\text{Sonne}}. \quad (14.78)$$

Nach (14.73) wächst die Masse mit zunehmender Dichte gemäß $M \sim \sqrt{\varrho_c}$, bis die Dichte ϱ_* erreicht ist. Mit zunehmender Masse schrumpft der weiße Zwerg.

Große Dichten: Für große Dichten ($\varrho \geq \varrho_*$) werden die Elektronen im Zentrum ultra-relativistisch und der Nullpunktsdruck wächst langsamer mit der Dichte an, als für nicht-relativistische Elektronen,

$$p \approx p_e = 2p_* \left(\frac{\varrho}{\varrho_*} \right)^{4/3}, \quad n = 3, \quad K = \frac{8p_*}{\varrho_*^{4/3}}.$$

Von der numerischen Lösung der Emden'schen Gleichung findet man $x_0 = 6.90$ und $x_0^2 y'(x_0) = -2.02$. Eingesetzt in (14.75) ergibt sich

$$M_{\text{Ch}} = 1.46 \left(\frac{2Z}{A} \right)^2 M_{\text{Sonne}}. \quad (14.79)$$

Für hohe Dichten ist die Masse also unabhängig von der zentralen Dichte und erreicht eine obere Grenze, die Chandrasekhar Masse M_{Ch} . Der Radius ist dann

$$R = 3.35 \cdot 10^4 \left(\frac{\rho_c}{10^6 \text{g/cm}^3} \right)^{-1/3} \left(\frac{2Z}{A} \right)^{2/3} \text{ km}. \quad (14.80)$$

Für $\rho_c \rightarrow \infty$ werden alle Elektronen relativistisch und die Masse strebt gegen die *Chandrasekhar Grenzmasse* M_{Ch} . Diese hängt nur vom Verhältnis A/Z ab. Werden relativistische Elektronen dichter gepackt, können sie weniger Masse tragen als vorher. Im Falle einer Störung kann der zusätzliche Fermi-Druck das Mehr an Gravitationsdruck nicht ausgleichen. Die Kompression setzt sich fort, bis mit einem Neutronenstern oder schwarzem Loch ein neuer Gleichgewichtszustand erreicht ist.

Löst man sich von der Polytropennäherung, dann findet man ganz ähnliche Resultate. Im Grenzfall $\varepsilon_F(r=0) \rightarrow \infty$ erhält man die Grenzmasse

$$M_{\text{Ch}} \approx 1.463 \cdot \left(\frac{2Z}{A} \right)^2 M_{\text{Sonne}}. \quad (14.81)$$

Für ^{56}Fe (mit 26 Protonen) ist $M_{\text{Ch}} \approx 1.26 M_{\text{Sonne}}$. Bei einer genaueren Behandlung der weißen Zwerge berücksichtigt man noch die den negativen Druckbeitrag durch die Coulomb-Kräfte der Ionen und Temperatureffekte aufgrund der nicht vollständigen Entartung. Der Wert der Grenzmasse ändert sich nur unwesentlich.

14.4 Bose-Einstein Kondensation

Das entartete Bose-Gas zeigt ein qualitativ anderes Verhalten als das entartete Fermi-Gas. Die mittlere Anzahl Teilchen im Zustand mit Energie ε_i ,

$$\bar{n}_i = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} - 1} \quad (\mu < 0) \quad (14.82)$$

strebt für alle $\varepsilon_i > 0$ gegen Null wenn die Temperatur gegen Null strebt. Also halten sich bei tiefen Temperaturen die Teilchen in den energetisch niedrigsten Zuständen

mit $\varepsilon_i \rightarrow 0$ auf. Wir erwarten, dass bei festgehaltener Teilchendichte das chemische Potential für $T \rightarrow 0$ sehr klein wird, $\exp(-\beta\mu) \approx 1$ und der Grundzustand mit einer makroskopischen Anzahl von Teilchen besetzt wird. Beim Übergang von den Summen

$$\sum \bar{n}_i, \quad \sum \varepsilon_i \bar{n}_i \quad \text{oder} \quad \sum_i J_i \quad (14.83)$$

zu den entsprechenden Integralen über die Impulse der Einteilchenzustände im Grenzfall $V \rightarrow \infty$ ist nun Vorsicht geboten. Die Zustandsdichte ist proportional zu $\varepsilon^{1/2}$ und bei einem sorglosen Übergang zum Integral über die Einteilchen-Energien fallen die Zustände mit verschwindender Energie heraus. Um dies zu verhindern zerlegen wir die Summe über einen Beitrag von der mittleren Anzahl Teilchen im Grundzustand und dem Beitrag der Gasteilchen in den angeregten Zuständen,

$$N = N_0 + N_g, \quad N_g = \sum_{i, \varepsilon_i > 0} \bar{n}_i. \quad (14.84)$$

Der erste Beitrag ist

$$N_0 = \frac{g}{e^{-\beta\mu} - 1} = g \frac{z}{1 - z}, \quad (z = e^{\beta\mu} < 1) \quad (14.85)$$

während der zweite Term der normalen Materie wieder in gewohnter Weise in ein Integral überführt werden kann, so dass

$$n_g = \frac{N_g}{V} = \frac{g}{\lambda_{\text{dB}}^3} f_{3/2}^{(-)}(z). \quad (14.86)$$

Die Tatsache, dass das *Bose-Integral*

$$f_k^{(-)}(z) = \frac{1}{\Gamma(k)} \int_0^\infty \frac{x^{k-1}}{e^{x-\vartheta} - 1} dx = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n}{n^k} \quad (z < 1) \quad (14.87)$$

bei $x = 0$ beginnt ist unproblematisch, da für $k > 1$ der Integrand am Ursprung verschwindet. Die Bose-Integrale wachsen monoton zwischen 0 und 1 und divergieren für $z > 1$. Sie erreichen ihr Maximum bei $z = 1$, wo sie den Wert $f_k(1) = \zeta_{\text{R}}(k)$ annehmen (wir schreiben nun f anstelle von $f^{(-)}$). Die Funktionen mit $k \leq 2$ haben bei $z = 1$ eine vertikale Tangente. In der folgenden Abbildung sind die Bose-Integrale $f_{3/2}$ und $f_{5/2}$ geplottet.

Mit $f_{3/2}$ ist auch die Dichte der Teilchen in den angeregten Zuständen nach oben beschränkt

$$n_g \leq n_{\text{max}} = \frac{g}{\lambda_{\text{dB}}^3} \zeta_{\text{R}}(3/2) \propto T^{3/2}. \quad (14.88)$$

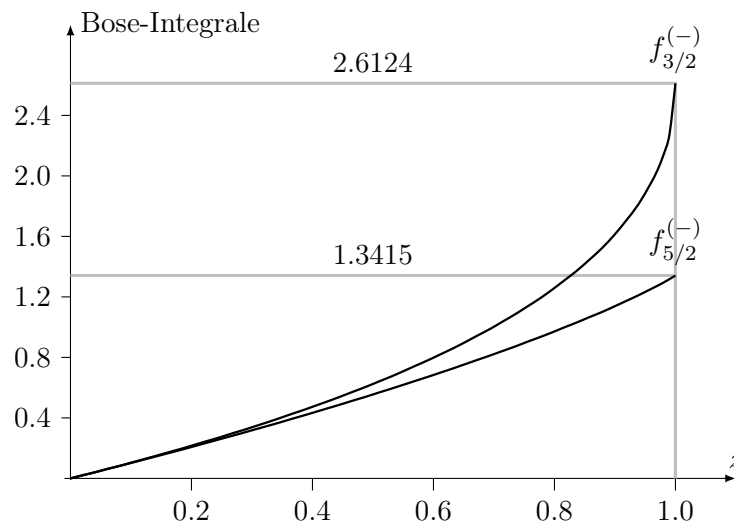


Abbildung 14.5: Wichtige Bose-Integrale als Funktion der Fugazität. Die Funktionen sind endlich aber nicht analytisch bei $z = 1$.

Überschreitet die Teilchendichte n die Grenzdichte n_{\max} , dann müssen die überzähligen Teilchen den Grundzustand bevölkern. Für diesen Zustand gibt es keine obere Grenze für die Teilchenzahl. Für $n > n_{\max}$ erhalten wir eine untere Schranke für die Dichte der Teilchen im Grundzustand:

$$n_0 = n - n_g \geq n - n_{\max}. \quad (14.89)$$

Für genügend große Dichten oder genügend tiefe Temperaturen wird ein makroskopische große Anzahl von Atomen im Grundzustand kondensieren. Wegen (14.85) ist für eine makroskopisches N_0 die Fugazität ganz nahe bei 1,

$$z = \frac{1}{1 + g/N_0} \approx 1 - \frac{g}{N_0}. \quad (14.90)$$

Im thermodynamischen Grenzfall divergiert bei konstanter Kondensatdichte $n_0 > 0$ die Anzahl Teilchen im Grundzustand und z strebt gegen 1. Gleichzeitig nimmt wegen (14.87) n_g seinen maximalen Wert n_{\max} an.

Die Bedingung

$$n \stackrel{!}{=} n_{\max} = g \zeta_{\text{R}}(3/2) \frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3} \quad (14.91)$$

unterscheidet die Phase ohne und mit Kondensation im Grundzustand und definiert bei gegebener Dichte die kritische Temperatur

$$T_c = \frac{h^2}{2\pi k m} \left(\frac{n}{g \zeta_{\text{R}}(3/2)} \right)^{2/3}, \quad (14.92)$$

unterhalb welcher die *Bose-Einstein Kondensation* im Grundzustand einsetzt. Eine interessante Größe ist die relative Häufigkeit der Kondensatteilchen für $T < T_c$. Die Teilchendichte ist nach (14.92) proportional zu $T_c^{3/2}$ und n_{\max} ist nach (14.88) proportional zu $T^{3/2}$. Deshalb gilt

$$\frac{n_0}{n} = \frac{n - n_g}{n} \xrightarrow{V \rightarrow \infty} 1 - \frac{n_{\max}}{n} = 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}. \quad (14.93)$$

Das Kondensat trägt offensichtlich nicht zur inneren Energie bei und wir können in bekannter Weise von der Summen- zur Integration übergehen, so dass

$$U = \frac{3kT}{2} \frac{gV}{\lambda_{\text{dB}}^3} f_{5/2}(z) \propto T^{5/2}. \quad (14.94)$$

Für hohe Dichten dürfen wir $f_{5/2}$ durch $\zeta_R(5/2)$ nähern.

Zustandsgleichung

Die kondensierten Teilchen haben verschwindenden Impuls und liefern keinen Beitrag zum Druck. Deshalb gilt weiterhin die Relation $3pV = 2U$, siehe (13.72), so dass

$$\frac{p}{kT} = \frac{g}{\lambda_{\text{dB}}^3} f_{5/2}(z). \quad (14.95)$$

In der kondensierten Phase mit $z = 1$ ist der Druck unabhängig von der Teilchendichte,

$$\frac{p}{kT} = \frac{g}{\lambda_{\text{dB}}^3} \zeta_R(5/2). \quad (14.96)$$

In der Gasphase können wir jedem erlaubten Wert der Fugazität mit Hilfe der Beziehung (14.86) das Volumen je Gaseilchen – gemessen in Einheiten des de Broglie Volumens – $1/(n_g \lambda_{\text{dB}}^3)$ und mit (14.95) den (mit der Temperatur) skalierten Druck $p \lambda_{\text{dB}}^3 / kT$ zuordnen. Ähnlich wie für das klassische ideale Gas liegen diese Größen auf einer universellen Kurve, die in der Abbildung 14.6 gezeigt ist. Zum Vergleich haben wir die entsprechende Kurve für das klassische ideale Gas geplottet. Wir sehen hier sehr schön das nicht-klassische Verhalten für hohe Drucke.

Spezifische Wärme

Aus der Wärmekapazität des Gases erkennen wir, dass die Temperatur T_c einen thermodynamischen Phasenübergang kennzeichnet. Zur Bestimmung der Wärme-

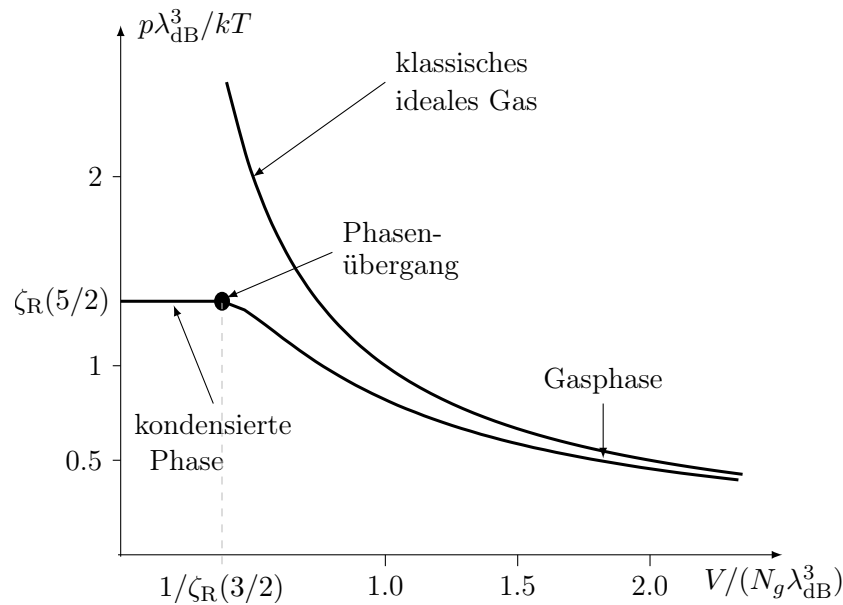


Abbildung 14.6: Der passend skalierte Druck als Funktion des mittleren Volumen je Gasteilchen in Einheiten von λ_{dB} (für $g = 1$).

kapazität benutzen wir das großkanonische Potential. Zuerst berechnen wir die Entropie aus

$$S = - \left(\frac{\partial J}{\partial T} \right)_{V, \mu}, \quad (14.97)$$

und aus der Entropie dann die Wärmekapazität

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V, N}. \quad (14.98)$$

Da hier die Konstanz der Teilchenzahl explizit gefordert wird, lässt sich die Wärmekapazität nicht direkt als zweite Ableitung von J bestimmen, da J als Argument das chemische Potential und nicht die Teilchenzahl hat. Dieser Umstand wird durch einen Korrekturterm berücksichtigt, und man erhält die Wärmekapazität ganz allgemein

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V, \mu} - T \left(\frac{\partial N}{\partial T} \right)_{V, \mu}^2 \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T, V}^{-1}. \quad (14.99)$$

Wir wollen diese allgemeine und nützliche Formel beweisen. Dazu leiten wir

$$S(T, N, V) = S(T, \mu(T, N, V), V) \quad (14.100)$$

bei festem Volumen und fester Teilchenzahl nach T ab,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,\mu} + \left(\frac{\partial S}{\partial \mu}\right)_{T,V} \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,N}. \quad (14.101)$$

Benutzen wir hier die Maxwell-Relation

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{V,\mu} \quad (14.102)$$

für den zweitletzten Term, dann finden wir

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,\mu} + T \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{V,\mu} \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,N}. \quad (14.103)$$

Um den letzten Faktor umzuformen, betrachten wir

$$dN = \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{V,\mu} dT + \left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_{T,\mu} dV + \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V} d\mu \quad (14.104)$$

für konstante Teilchenzahl und Volumen, d.h. für verschwindende dN und dV . Nach Division der resultierenden Relation durch dT ergibt sich

$$0 = \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{V,\mu} + \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V} \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,N}. \quad (14.105)$$

Damit können wir den letzten Faktor in (14.103) durch Ableitungen der mittleren Teilchenzahl ausdrücken, und erhalten die gesuchte Relation (14.99). Man beachte, dass das großkanonische Potential und die zugehörige Entropie

$$J = J_0 - kT \frac{gV}{\lambda_{\text{dB}}^3} f_{5/2}(z) \quad (14.106)$$

$$S = S_0 + k \frac{gV}{\lambda_{\text{dB}}^3} \left(\frac{5}{2} f_{5/2}(z) - \frac{\mu}{kT} f_{3/2}(z) \right) \quad (14.107)$$

Kondensatbeiträge aufweisen,

$$J_0 = kTg \log(1-z) \quad \text{und} \quad S_0 = k \left(\frac{\mu}{kT} N_0 - \frac{J_0}{kT} \right), \quad (14.108)$$

ähnlich wie die Teilchenzahl

$$N = N_0 + \frac{gV}{\lambda_{\text{dB}}^3} f_{3/2}(z), \quad N_0 = \frac{gz}{1-z} \quad (14.109)$$

einen Kondensatanteil N_0 hat. Wir wollen uns noch davon überzeugen, dass im thermodynamischen Limes die Kondensatbeiträge J_0 und S_0 langsamer als die Teilchenzahl und bei konstanter Dichte dann auch langsamer als das Volumen anwachsen. Für große N_0 folgt aus der Beziehung (14.90) nämlich sofort

$$\begin{aligned}\log(1-z) &= \log \frac{g}{N_0} - O(g/N_0) \\ \frac{\mu}{kT} N_0 &= -g + O(g/N_0)\end{aligned}$$

Die Beiträge von den Teilchen in den angeregten Zuständen sind extensiv und wachsen linear mit dem Volumen. Im thermodynamischen Limes für die Dichten J/V und S/V tragen die Kondensate dann nicht mehr bei.

In der Gasphase gibt es auch in endlichen Systemen keine Kondensatbeiträge und mit Hilfe der Rekursionsrelation (13.78) erhält man

$$C_V = \frac{15k}{4} \frac{gV}{\lambda_{\text{dB}}^3} \left(f_{5/2}(z) - \frac{3}{5} \frac{f_{3/2}^2(z)}{f_{1/2}(z)} \right) \quad \text{für } T > T_c. \quad (14.110)$$

Im klassischen Grenzfall $z \rightarrow 0$ strebt $f_k(z)$ gegen z und deshalb konvergiert die spezifische Wärme gegen den klassischen Wert

$$\frac{C_V}{N} = \frac{C_V}{nV} = \frac{15k}{4} \left(\frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)} - \frac{3}{5} \frac{f_{3/2}(z)}{f_{1/2}(z)} \right) \rightarrow \frac{3k}{2}. \quad (14.111)$$

In den kondensierten Phase entwickeln wir die Wärmekapazität in (14.99), worin wir die Potenziale J und S in (14.106) und (14.107) benutzen, in Potenzen von $1/V$ (dabei wird auch die Volumenabhängigkeit von z benötigt) und erhalten im thermodynamischen Grenzfall das einfache Resultat

$$C_V = \frac{15k}{4} \frac{gV}{\lambda_{\text{dB}}^3} \zeta(5/2). \quad (14.112)$$

Division durch die Teilchendichte, ausgedrückt durch die kritische Temperatur, ergibt

$$\frac{C_V}{N} = \frac{15k}{4} \frac{\zeta_{\text{R}}(5/2)}{\zeta_{\text{R}}(3/2)} \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \quad \text{für } T < T_c. \quad (14.113)$$

Die Abbildung 14.7 zeigt einen qualitativen Plot der spezifischen Wärme. Der Knick bei T_c weist darauf hin, dass die Bose-Einstein-Kondensation einen thermodynamischer Phasenübergang aufweist.

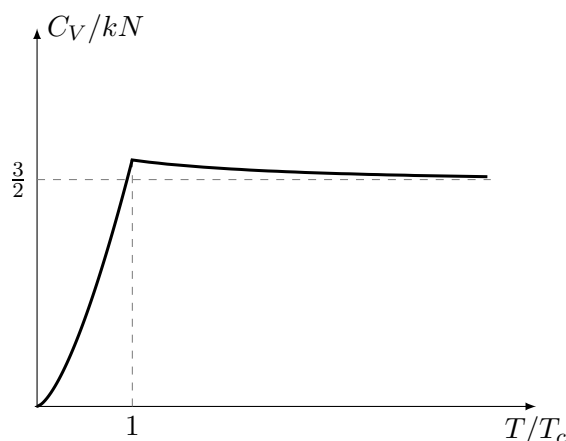


Abbildung 14.7: Die spezifischen Wärme hat einen Knick bei $T = T_c$.

14.4.1 Ultrakalte Gase

Flüssiges ^4He geht unterhalb des λ -Punktes, bei etwa 2,2 K, in den superfluiden Zustand über. Eine ^4He -Atom besteht aus 2 Protonen und 2 Neutronen und ist daher als Ganzes betrachtet ein Boson. Daher war es naheliegend, eine Verbindung zwischen der Bose-Einstein-Kondensation und der Superfluidität von ^4He anzunehmen. Wenn man für die Dichte von ^4He $\rho \approx 145 \text{ kg m}^{-3}$ und für die Atommasse $m \approx 4 m_p$ ansetzt, erhält man mit (14.92) einen Wert von etwa 3,1 K, was sehr dicht am tatsächlichen Wert des Übergangs zur Superfluidität ist. Allerdings kann ^4He nicht als ideales Bose-Gas beschrieben werden, da die Teilchendichte so hoch ist, dass die Wechselwirkung zwischen den Helium-Atomen nicht vernachlässigt werden kann. Tatsächlich gibt es viele Diskrepanzen zwischen den Eigenschaften von suprafluiden ^4He und den Vorhersagen für ein ideales Bose-Gas. Die Theorie des superfluiden Heliums ist wesentlich komplizierter als die Theorie der Bose-Einstein-Kondensation.

Im Jahr 1995 gelang es erstmals, an einem realen physikalischen System die Bose-Einstein-Kondensation zu realisieren. Dabei wurden stark verdünnte atomare Gase aus Alkalimetallen (Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Caesium, Francium) verwendet. Diese werden in Magnet- und Laserfallen eingefangen und gekühlt. Die Atomdichten in den Fallen liegen typischerweise im Bereich von 10^{11} bis 10^{15} cm^{-3} , also um viele Größenordnungen unter der atomaren Dichte $n \approx 2 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ von ^4He . Dazu kommt, dass die Atome von Alkalimetallen wesentlich schwerer als die von ^4He sind. Ausgehend von (14.92) erwarten wir kritische Temperaturen im

Bereich 10 nK bis 1 μ K. Die Temperaturen, bei denen Bose-Einstein-Kondensation beobachtet wurde, lagen tatsächlich im Bereich von 0,5 bis 2 μ K, wobei der genau Wert von der Atomsorte (^{87}Rb , ^{23}Na und ^7Li) und von der in der Falle erreichten Teilchendichte abhängt.

14.5 Hohlraumstrahlung

Wir betrachten das elektromagnetische Strahlungsfeld in einem Kasten, der von vollständig absorbierenden Wänden begrenzt sei. Die Strahlung im Kasten sei im thermischen Gleichgewicht mit der Materie in den Wänden. Man spricht in diesem Zusammenhang von einem *schwarzen Körper*. Die Beiträge von Max Planck zur Schwarzkörperstrahlung im Jahr 1900 markierten den Beginn der Quantenmechanik. Die Quanten des Strahlungsfeldes sind die masselosen Photonen mit der relativistischen Beziehung zwischen Energie und Impuls,

$$\varepsilon = pc, \quad (14.114)$$

was der Dispersionsrelation $\omega = kc$ elektromagnetischer Wellen im freien Raum entspricht, wenn die aus der Quantenmechanik bekannten Zuordnungen

$$\varepsilon = h\nu = \hbar\omega \quad \text{und} \quad \mathbf{p} = \hbar\mathbf{k} \quad (14.115)$$

vorgenommen werden. Photonen haben zwei Polarisationsfreiheitsgrade, so dass $g = 2$ ist. Wegen der verschwindenden Ruhemasse der Photonen können diese in beliebiger Anzahl erzeugt oder vernichtet werden. Die Photonenzahl ist also keine Erhaltungsgröße und wir können für Photonen kein chemisches Potential einführen. Die Anzahl der Photonenzustände mit Impulsbeträgen zwischen p und $p + dp$ bzw. Frequenzen zwischen ν und $\nu + d\nu$ ist

$$D(p) dp = D(\nu) d\nu \quad \text{mit} \quad D(p) = \frac{8\pi V}{h^3} p^2, \quad D(\nu) = \frac{8\pi V}{c^3} \nu^2, \quad (14.116)$$

wobei wir von der Beziehung $pc = h\nu$ Gebrauch machten. Die mittlere Besetzungszahl ist

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{pc/kT} - 1} = \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}. \quad (14.117)$$

Entsprechend erhalten wir für die mittlere Anzahl Photonen im Hohlraum

$$N = \int d\nu D(\nu) \bar{n}(\nu) = \frac{8\pi V}{c^3} \int_0^\infty \frac{\nu^2}{e^{h\nu/kT} - 1} d\nu. \quad (14.118)$$

Planck'sche Strahlungsformel

Die innere Energie des Strahlungsfeldes Hohlraum ist gegeben durch die Plancksche Strahlungsformel

$$U = \int d\nu h\nu D(\nu)\bar{n}(\nu) = V \int \varrho(T, \nu) d\nu, \quad (14.119)$$

mit der spektralen Energiedichte

$$\varrho(T, \nu) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}. \quad (14.120)$$

Die Abbildung 14.8 zeigt die von Max Planck erstmals abgeleitete spektrale Energiedichte für drei verschiedene Temperaturen. Das Plancksche Gesetz beschreibt die spektrale Energieverteilung der schwarzen Strahlung im gesamten Frequenzbereich richtig. RUBENS und KURLBAUM haben 1901 die verschiedenen Strahlungsformeln überprüft und Plancks Formel für korrekt befunden. Zur Berechnung der

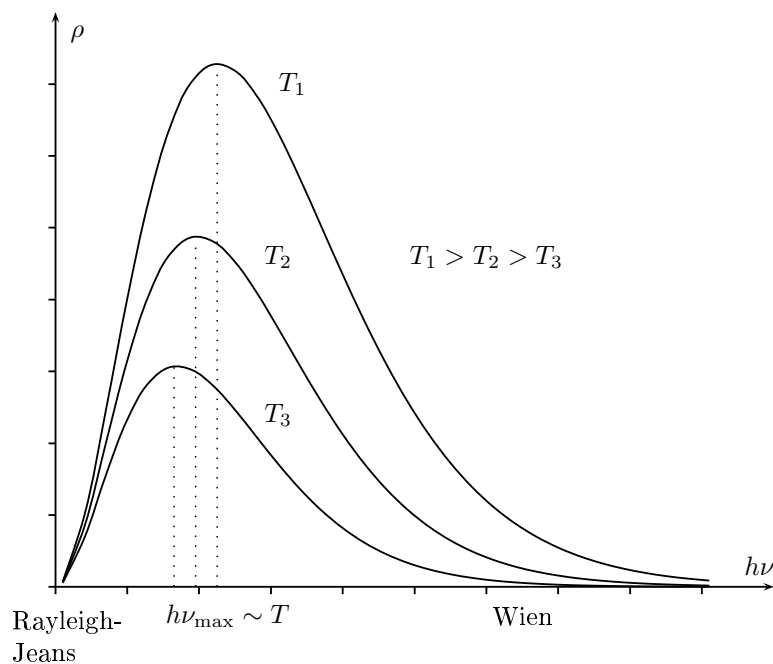


Abbildung 14.8: Die Spektraldichten für drei verschiedene Temperaturen.

Photonenzahl und Energie im Hohlraum setzen $h\nu/kT = x$ und erhalten mit (siehe

(13.76))

$$\frac{1}{\Gamma(k)} \int_0^\infty \frac{x^{k-1}}{e^x - 1} = f_k^{(-)}(1) = \zeta_R(k) \quad (14.121)$$

das einfache Ergebnisse

$$\frac{N}{V} = \frac{2\zeta_R(3)}{\pi^2} \left(\frac{kT}{\hbar c}\right)^3, \quad \frac{U}{V} = \frac{6\zeta_R(4)}{\pi^2} \left(\frac{kT}{\hbar c}\right)^3 kT. \quad (14.122)$$

Die Anzahl der Photonen wächst mit der dritten Potenz der Temperatur und die Energie mit der vierten Potenz. Sie verschwinden beide für tiefe Temperaturen $T \rightarrow 0$. Wegen $\mu = 0$ ist das großkanonische Potential gleich der freien Energie,

$$F = kT \sum_i \log(1 - e^{-\varepsilon_i/kT}). \quad (14.123)$$

Für große Volumen dürfen wir die Summe durch ein Riemannsches Integral nähern,

$$\begin{aligned} F &= kT \int d\nu D(\nu) \log(1 - e^{-h\nu/kT}) \\ &= \frac{8\pi V}{c^3} kT \int_0^\infty d\nu \nu^2 \log(1 - e^{-h\nu/kT}). \end{aligned} \quad (14.124)$$

Die partielle Integration mit anschließender Variablensubstitution $h\nu/kT = x$ führt auf

$$F = -\frac{2V\zeta_R(4)}{\pi^2} \left(\frac{kT}{\hbar c}\right)^3 kT = -\frac{4}{3} \frac{\sigma}{c} VT^4, \quad \sigma = \frac{k^4 \pi^2}{60c^2 \hbar^3}. \quad (14.125)$$

Aus der freien Energie können wir in bekannter Weise die Entropie gewinnen,

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \frac{16}{3} \frac{\sigma}{c} VT^3, \quad (14.126)$$

und genauso den Druck

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{4}{3} \frac{\sigma}{c} T^4. \quad (14.127)$$

Die aus freier Energie und Entropie berechnete innere Energie

$$U = F + TS = \frac{4\sigma}{c} VT^4 \quad (14.128)$$

ist natürlich identisch zum früheren Resultat in (14.122). Ein Photonengas hat die spezifische Wärme $C_V \propto T^3$ und diese ist verschieden zur spezifischen Wärme eines Gases von nicht-relativistischen identischen Bosonen.

14.6 Anhang: Zur Sommerfeld-Entwicklung

Zur Approximation des Integrals in (14.17) von 0 bis ∞ entwickeln wir den Integranden in Potenzen von $\exp(-x)$. Wegen (13.77) sind die entstehenden Integrale proportional zu Fakultäten:

$$\begin{aligned} \int \frac{x^{2n-1}}{e^x + 1} dx &= \int \frac{x^{2n-1} e^{-x}}{1 + e^{-x}} dx \\ &= \int x^{2n-1} \sum_{p=1}^{\infty} (-1)^{p-1} e^{-px} dx = (2n-1)! \sum_{p=1}^{\infty} \frac{(-1)^{p-1}}{p^{2n}}. \end{aligned}$$

Die letzte Summe ist genau die η -Funktion an der Stelle $2n$. Diese kann durch die Riemannsche ζ -Funktion ausgedrückt werden,

$$\eta(s) = \zeta_{\text{R}}(s) (1 - 2^{1-s}).$$

Die Integrale in (14.17) sind deshalb proportional zu Werten der Riemannschen ζ -Funktion,

$$\int \frac{x^{2n-1}}{e^x + 1} dx = (2n-1)! (1 - 2^{1-2n}) \zeta_{\text{R}}(2n) = \frac{(-1)^{n-1}}{2n} (2^{2n-1} - 1) \pi^{2n} B_{2n}.$$

In der letzten Gleichung benutzten wir, dass $\zeta_{\text{R}}(2n)$ proportional zu der Bernoulli-Zahl B_{2n} ist. Ganz analog findet man für die Bose-Integrale

$$\int \frac{x^{2n-1}}{e^x - 1} dx = (2n-1)! \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{p^{2n}} = (2n-1)! \zeta_{\text{R}}(2n) = \frac{(2\pi)^{2n}}{4n} (-1)^{n+1} B_{2n}.$$

15 Magnetische Eigenschaften der Materie

Bringt man Materie in ein magnetisches (elektrisches) Feld, so entsteht eine makroskopische Magnetisierung (Polarisation). Dabei spielen folgende Effekte eine Rolle:

- Schon vorhandene permanente Dipolmomente, zum Beispiel von Atomen mit nicht-abgeschlossenen Schalen, werden im äußeren Feld ausgerichtet. Dies führt zum temperaturabhängigen *Paramagnetismus*. bzw. dem elektrischen Analogon, der *Orientierungspolarisation*.
- Äußere Felder können Dipolmomente *induzieren*. Ein elektrisches Feld kann die Schwerpunkte positiver und negativer Ladungen in Atomen und Molekülen gegeneinander verschieben und so elektrische Dipole *erzeugen* deren Feld das angelegte Feld abschwächen. Magnetische Felder ändern die Elektronenzustände, insbesondere den Bahndrehimpuls, und dies führt zu einer Änderung der atomaren magnetischen Momente und damit zum *Diamagnetismus*. Diamagnetismus ist eine Eigenschaft aller Materie, auch biologischer.
- Ein Material heißt *ferromagnetisch*, wenn es in einem äußeren Magnetfeld selbst eine Magnetisierung zeigt. Die Elementarmagnete richten sich entsprechend diesem Magnetfeld aus und diese Ausrichtung bleibt nach Ausschalten des Feldes erhalten. Viele ferromagnetischen Materialien können bei Temperaturen unterhalb einer kritischen Temperatur T_c – der Curie-Temperatur – zu Permanentmagneten magnetisiert werden, das heißt dauerhaft eine makroskopische Magnetisierung annehmen. Typische Ferromagneten sind Eisen, Kobalt und Nickel mit Curie-Temperaturen 1 043, 1 403 und 631 °K.
- Beim *Antiferromagneten* sind die magnetischen Momente oder Spins der Atome mit einem konstanten, von Null verschiedenen Drehwinkel zueinander

ausgerichtet und kompensieren sich exakt über den gesamten Kristall. Im einfachsten Fall ist dieser Drehwinkel 180° , so dass die Spins benachbarter Atome antiparallel zueinander stehen.

- Der *Ferrimagnetismus* (z.B. in Ferriten) ist eine abgeschwächte Form des Ferromagnetismus. Hier sind die magnetischen Momente der Atome innerhalb gewisser Bereiche eines Kristalls abwechselnd antiparallel und parallel zueinander ausgerichtet. Im Gegensatz zum Antiferromagnetismus heben sie sich jedoch nicht gegenseitig auf, da eine der beiden Richtungen jeweils ein stärkeres Moment hat als die andere Richtung.

Die folgende Tabelle enthält die magnetischen Suszeptibilitäten χ für ausgewählte Substanzen bei Normalbedingungen. Am Vorzeichen kann man Para- und Diamagneten unterscheiden.

paramagnetisch Materialien	χ (10^{-6})	diamagnetische Materialien	χ (10^{-6})
MnSO ₄ · H ₂ O	2640	Stickstoff	-0.0003
Uran	400	Kupfer	-1,1
Platin	260	Blei	-1,8
CuSO ₄ · H ₂ O	176	Diamant	-2,1
Aluminium	22	Silber	-2,4
Natrium	7,2	Quecksilber	-2,9
Sauerstoff	1,9	Graphit(∥)	-3,8
		Benzol	-7,2
		NaCl	-13,9
		Wismut	-16,6
		Wasser	-90
		Graphit(⊥)	-260

Auf ein atomares Moment wirkt sowohl das angelegte äußere Feld als auch das von den atomaren Momenten der Umgebung erzeugte Feld. Bei der Behandlung des Paramagnetismus von Gasen darf man den zweiten Anteil vernachlässigen, im Gegensatz zum Ferro- und Antiferromagnetismus, wo gerade der zweite Anteil wichtig ist.

Wir werden einige einfache Systeme untersuchen und dabei zeitlich und räumlich konstante Felder voraussetzen. Als Betrag der Magnetisierung M definieren wir

$$M = |\mathbf{M}| = -\left\langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial B} \right\rangle = -\frac{\partial F}{\partial B}, \quad F = -kT \log Z, \quad (15.1)$$

wobei B der Betrag des Magnetfeldes ist und \hat{H} der Hamilton-Operator des Systems bei Anwesenheit des äußeren Feldes. Diese Definition ist naheliegend, wenn man sich an den Ausdruck für die Energie $-\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$ eines magnetischen Moments $\boldsymbol{\mu}$ im Feld \mathbf{B} erinnert. Entsprechend definiert man den Betrag der Polarisation,

$$P = -\left\langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial E} \right\rangle = -\frac{\partial F}{\partial E}, \quad (15.2)$$

worin E der Betrag des elektrischen Feldes ist.

15.1 Theorem von Bohr - van Leeuwen

Das Bohr-van-Leeuwen-Theorem ist ein Theorem der *klassischen* statistischen Physik. Es besagt, dass die Magnetisierung im thermischen Gleichgewicht verschwindet, da die Zustandssumme nicht vom Vektorpotential abhängt. Demnach ist Magnetismus in Festkörpern ein rein quantenmechanischer Effekt.

Der Beweis des Theorems ist denkbar einfach. Da es in der klassischen Physik keinen Spin gibt, tritt das Magnetfeld in der Hamiltonfunktion nur über das Vektorpotential in

$$H = \sum_i \frac{1}{2m_i} \left(\mathbf{p}_i - \frac{e}{c} \mathbf{A}(t, \mathbf{x}_i) \right)^2 + V(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \quad (15.3)$$

auf. Die kanonische Zustandssumme eines Systems aus N geladenen Teilchen im Magnetfeld hat dann die Form

$$Z = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{V^N} d^{3N} x \int_{R^{3N}} d^{3N} p \exp \left[-\beta H \left(\mathbf{p}_i - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{x}_i), \mathbf{x}_i \right) \right]. \quad (15.4)$$

Hierin substituiert man $\mathbf{p}'_i = \mathbf{p}_i - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{x}_i)$. Da alle Impulse über den gesamten Raum \mathbb{R}^3 integriert werden, ändern sich die Integrationsgrenzen nicht. Weiterhin ist $d^{3N} x d^{3N} p = d^{3N} x d^{3N} p'$. Die Zustandssumme lautet dann

$$Z = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{V^N} d^{3N} x \int_{R^{3N}} d^{3N} p' \exp \left[-\beta H(\mathbf{p}'_i, \mathbf{x}_i) \right], \quad (15.5)$$

und hängt offensichtlich nicht vom Vektorpotential ab. Somit ist sie unabhängig vom äußeren Magnetfeld und deshalb verschwindet die Magnetisierung,

$$M = -\frac{\partial F}{\partial B} = 0 \quad (\text{klassisch}). \quad (15.6)$$

Ein klassisches Modell mit Hamiltonfunktion (15.3) ist also außerstande, den beobachteten Magnetismus von Materie zu erklären.

15.2 Klassische Theorie des Paramagnetismus

Wir stellen hier ein einfaches klassisches Modell für den Para-Magnetismus vor. Dabei werden die permanente magnetische Momente $\boldsymbol{\mu}$ als Vektoren konstanter Länge μ_0 modelliert. Sie können in einem äußeren Magnetfeld beliebig orientiert sein und ihr Mittelwert in einer Substanz kann durch Mittlung über alle möglichen Richtungen berechnet werden. Ist θ der Winkel zwischen dem Magnetfeld $B\mathbf{e}_z$ und dem magnetischen Moment, dann ist die Energie des Dipols im äußeren Magnetfeld gleich $-\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = -\mu_0 B \cos \theta$ und entsprechend der Boltzmann-Faktor im klassischen kanonischen Ensemble proportional zu $\propto \exp(\beta\mu_0 B \cos \theta)$. Wegen $\sin \theta d\theta \propto d(\cos \theta)$ folgt dann

$$\langle \mu_z \rangle_{\text{kl}} = \frac{\int_{-1}^1 d(\cos \theta) \mu_0 \cos \theta \exp(\beta\mu_0 B \cos \theta)}{\int_{-1}^1 d(\cos \theta) \exp(\beta\mu_0 B \cos \theta)}. \quad (15.7)$$

Die Integrale im Zähler und Nenner sind berechenbar und führen auf

$$\langle \mu_z \rangle_{\text{kl}} = \mu_0 \left(\coth(\beta\mu_0 B) - \frac{1}{\beta\mu_0 B} \right) = \mu_0 L(\beta\mu_0 B). \quad (15.8)$$

Hierin ist

$$L(x) = \coth x - \frac{1}{x} \rightarrow \begin{cases} 1 & x \rightarrow \infty \\ x/3 & x \rightarrow 0. \end{cases} \quad (15.9)$$

die in Abbildung (15.1) gezeigte Langevin-Funktion.

Genauso wie in (15.7) kann man die *Polarisation* eines Dielektrikums berechnen. Für den Mittelwert des elektrischen Dipolmoments im äußeren elektrischen Feld $\mathbf{E} = E\mathbf{e}_z$ erhält man das einfache klassische Resultat

$$\langle p_z \rangle_{\text{kl}} = p_0 L(\beta p_0 E). \quad (15.10)$$

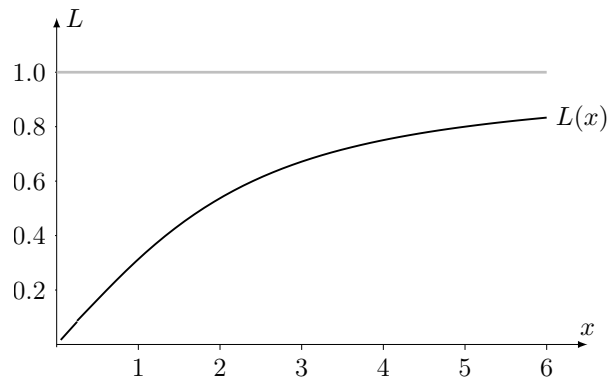


Abbildung 15.1: Die Langevin-Funktion in 15.9.

15.3 Freier Spin im Magnetfeld

Nach diesen Ausführungen über Magnetismus im Rahmen der klassischen statistischen Physik (mehr dazu im Abschnitt über Ising-Modelle) wenden wir uns wieder Quantensystemen zu. Wenn das magnetische Moment eines Teilchens, z.B. eines Elektrons, Protons, Atoms oder Atomkerns, ungleich Null ist, dann enthält der Hamiltonoperator des Teilchens im Magnetfeld den Term

$$\hat{H} = -\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathbf{B}, \quad \hat{\boldsymbol{\mu}} = g\mu \frac{\hat{\mathbf{S}}}{\hbar}, \quad (15.11)$$

wobei $\hat{\boldsymbol{\mu}}$ den Vektoroperator des magnetischen Moments und $\hat{\mathbf{S}}$ den Spin-Operator bezeichnet. Des Weiteren ist

$$\mu = \frac{q\hbar}{2m_e} \quad (15.12)$$

das *Magneton* und g der *Lande-Faktor* des Teilchens (nicht mit der Spin-Entartung verwechseln). Für ein Elektron ist $g \approx 2$. Da das Elektron eine negative Ladung $q = -e_0$ trägt, ist $\mu = -\mu_B < 0$ negativ und der Spin und das magnetische Moment sind entgegengesetzt gerichtet. Für ein in z -Richtung zeigendes Magnetfeld erhält man

$$\hat{H} = -\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathbf{B} = -\frac{g\mu}{\hbar} \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{B} = -\frac{g\mu}{\hbar} \hat{S}_3 B. \quad (15.13)$$

Der Spin ist festgelegt durch

$$\text{Eigenwert}(\hat{\mathbf{S}}^2) = \hbar^2 S(S+1), \quad S \in \{0, 1/2, 1, \dots\}, \quad (15.14)$$

und für einen festen Spin sind die möglichen Eigenwerte m von S_3/\hbar gleich

$$m = -S, -S+1, \dots, S-1, S. \quad (15.15)$$

Die zugehörigen Energie-Eigenwerte des Hamiltonoperators lauten dann

$$E_m = -g\mu B m. \quad (15.16)$$

Es ergeben sich im Magnetfeld also $2S + 1$ Niveaus mit äquidistanten Energien. Der Abstand zweier benachbarter Niveaus ist gleich dem *reduzierten Magnetfeld* $b \equiv g\mu B$.

Für die zugehörige Zustandssumme erhalten wir

$$Z = \text{tr} \left(e^{-\beta \hat{H}} \right) = \sum_{m=-S}^S e^{\beta b m} = \sum_{k=0}^{2S} e^{-\beta b (k-S)} = e^{\beta b S} \sum_{k=0}^{2S} (e^{-\beta b})^k.$$

Die letzte geometrische Reihe ergibt

$$\frac{1 - e^{-\beta b (2S+1)}}{1 - e^{-\beta b}}$$

und führt auf folgenden geschlossenen Ausdruck

$$Z = \frac{\sinh[\beta b (S + \frac{1}{2})]}{\sinh[\beta b / 2]}, \quad b = g\mu B. \quad (15.17)$$

Die freie Energie $F = -kT \log Z$ hängt vom Betrag des Magnetfeldes ab, weil dieser den Abstand der Energieniveaus bestimmt. Der statistische Mittelwert des magnetischen Momentes ergibt sich als Ableitung der freien Energie nach der Feldstärke,

$$\langle \hat{\mu}_z \rangle = \frac{1}{Z} \text{tr} (\hat{\mu}_z e^{\beta \hat{\mu}_z B}) = -\frac{\partial F}{\partial B} \quad (15.18)$$

Die explizite Rechnung ergibt

$$\langle \hat{\mu}_z \rangle = \frac{g\mu}{\beta} \frac{\partial}{\partial b} \log Z = g\mu S B_S(\beta b S), \quad b = g\mu B, \quad (15.19)$$

wobei wir die *Brillouinfunktion* B_S einführen

$$B_S(x) = \frac{2S+1}{2S} \coth \left(\frac{2S+1}{2S} x \right) - \frac{1}{2S} \coth \left(\frac{1}{2S} x \right). \quad (15.20)$$

Die Figur (15.2) zeigt die Funktion für folgende die Werte des Spins: $S = 1/2, 1, 3/2, 2$ und ∞ . Mit ∞ ist diejenige Kurve markiert, die sich im Grenzfall einer unendlich großen Spinquantenzahl ergibt. Das entspricht dem klassischen Grenzfall, siehe weiter unten.

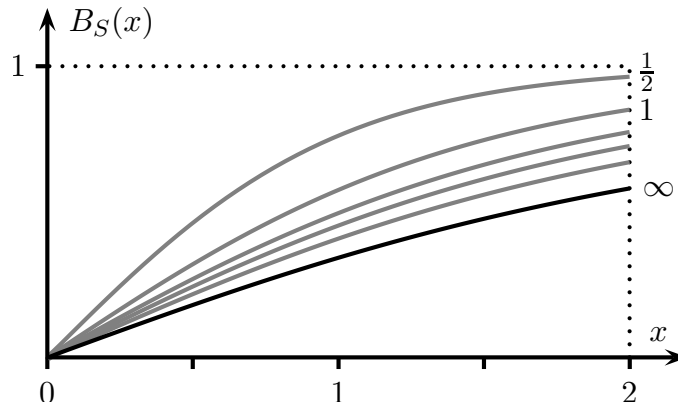


Abbildung 15.2: Die Brillouinfunktion für verschiedene Werte des Spins

Das mittlere magnetische Moment hängt nur über den Quotienten B/T von der Temperatur und dem Magnetfeldstärke ab. Für kleine Werte des Arguments, also für hohe Temperaturen oder niedrige Feldstärken, kann man die Brillouinfunktion mit Hilfe von $x \coth x = 1 + x^2/3 - x^4/45 + \dots$ entwickeln:

$$B_S(x) = \frac{S+1}{3S} x - \frac{1}{45} \frac{(2S+1)^4 - 1}{(2S)^4} x^3 + \dots \quad (15.21)$$

Es folgt, dass für $g\mu SB/kT \ll 1$ das mittlere magnetische Moment proportional zu B/T ist,

$$\langle \hat{\mu}_z \rangle \approx \frac{C}{T} B, \quad \text{wobei} \quad C = \frac{(g\mu)^2 S(S+1)}{3k} \quad (15.22)$$

die *Curie-Konstante* C bezeichnet. Die *magnetische Suszeptibilität* einer Probe von N nicht-wechselwirkender magnetischen Momente pro Volumeneinheit ist demnach

$$\chi = \frac{C}{T} N. \quad (15.23)$$

Dies ist das *Curie-Gesetz* für die magnetische Suszeptibilität eines Paramagneten.

Für starke Felder oder niedrige Temperaturen folgt aus $\coth x \rightarrow 1$ für $x \rightarrow \infty$

$$B_S(x) = \frac{1}{2S}(2S+1-1) = 1.$$

Entsprechend wird

$$\langle \hat{\mu}_z \rangle = g\mu S. \quad (15.24)$$

Das Moment ist in Feldrichtung ausgerichtet und nimmt seinen Maximalwert an.

15.3.1 Entropie und Wärmekapazität

Die *Entropie* erhält man als Ableitung der freien Energie nach der Temperatur

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = k \log Z + kT \frac{\partial}{\partial T} \log Z. \quad (15.25)$$

Wir werden nun den letzten Term über die soeben berechnete Magnetisierung $M = N\langle\mu_z\rangle$ ausdrücken. Da für freie Spins im Magnetfeld Z nur eine Funktion von B/T ist, gilt

$$\frac{\partial}{\partial B} \log Z = \frac{1}{T} (\log Z)' \quad \text{und} \quad \frac{\partial}{\partial T} \log Z = -\frac{B}{T^2} (\log Z)', \quad (15.26)$$

wobei ' die Ableitung nach dem Argument B/T bezeichnet. Ersetzen wir in der Formel für die Magnetisierung

$$M = -\frac{\partial F}{\partial B} = kT \frac{\partial}{\partial B} \log Z$$

mit Hilfe von (15.26) die Ableitung von $\log Z$ nach dem Magnetfeld durch die Ableitung nach der Temperatur, so ergibt sich

$$\frac{\partial}{\partial T} \log Z = -\frac{B}{kT^2} M. \quad (15.27)$$

Benutzen wir dies im letzten Term in (15.25) dann finden wir für die Entropie

$$S = k \log Z - \frac{B}{T} M. \quad (15.28)$$

Man beachte, dass $\log Z$ und M nur Funktionen von B/T sind. Deshalb ist auch die Entropie in (15.28) nur eine Funktion von B/T .

Die *Wärmekapazität* C_V bei konstantem Magnetfeld erhält man über die Ableitung der Entropie nach der Temperatur,

$$C_V = T \frac{\partial S}{\partial T} = kT \frac{\partial}{\partial T} \log Z + \frac{B}{T} M - B \frac{\partial M}{\partial T}.$$

Nun ersetzen wir $\partial_T \log Z$ nach (15.27) durch die Magnetisierung und finden die einfache Form

$$C_V = -B \frac{\partial M}{\partial T} = \left(\frac{B}{T}\right)^2 \cdot M' \left(\frac{B}{T}\right). \quad (15.29)$$

Im letzten Schritt benutzen wir, dass M nur über B/T von der Temperatur abhängt. Genauso wie Z und M ist auch die Wärmekapazität nur eine Funktion von B/T . Für schwache Magnetfelder oder hohe Temperaturen, wo man die Curie Näherung $M = NCB/T$ mit Curie-Konstante C benutzen darf, führt dies auf

$$C_V = NC \left(\frac{B}{T} \right)^2. \quad (15.30)$$

15.4 Molekularfeldnäherung

Das *Heisenberg-Modell* (Heisenberg, 1928) ist ein mathematisches Modell zur Beschreibung von Ferromagnetismus in Festkörpern. Der Ferromagnet wird durch einen effektiven Hamiltonoperator modelliert, der lediglich aus wechselwirkenden lokalisierten Spins $\{\hat{\mathbf{S}}_i\}$ auf den Punkten $\{i\}$ eines Gitters (dem Kristallgitter) aufgebaut ist. Die Wechselwirkung ist eine Paarwechselwirkung zwischen Spins auf verschiedenen Gitterpunkten,

$$\hat{H} = - \sum_i g\mu_B \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \mathbf{B} - \sum_{i,j} J_{ij} \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j, \quad J_{ij} \geq 0. \quad (15.31)$$

Die $\hat{\mathbf{S}}_i$ bzw. $\hat{\mathbf{S}}_j$ sind quantenmechanische Operatoren mit den Kommutationsregeln

$$[\hat{S}_{ix}, \hat{S}_{jy}] = i\hbar \delta_{ij} \hat{S}_z \quad \text{und zyklisch.} \quad (15.32)$$

Die Indizes i, j laufen über die Gitterplätze. Der erste Term in (15.31) ist die potentielle Energie der magnetischen Momente im äußeren Magnetfeld. Die Vorzeichen sind hier so gewählt, dass die Richtung der Spins und des magnetischen Moments übereinstimmen und die Spins bevorzugt in Richtung des Magnetfelds zeigen. Der zweite Term modelliert die Austauschwechselwirkung, verursacht durch die Coulomb-Abstoßung und das Pauli-Prinzip. Bei Beschränkung der Wechselwirkung auf nächste Nachbarn und Annahme der Isotropie wird die Wechselwirkung durch eine einzige Kopplungskonstante, J , der sogenannten Austauschenergie, ausgedrückt,

$$\hat{H} = - \sum_i g\mu_B \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \mathbf{B} - J \sum_{\langle i,j \rangle} \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j. \quad (15.33)$$

Die spitzen Klammern deuten darauf hin, dass i und j nächste Nachbarn sein müssen. Das Heisenberg-Modell eignet sich zur Beschreibung des Ferromagnetismus in Isolatoren, versagt aber bei den meisten Metallen.

Anstelle des quantenmechanischen Heisenbergmodells betrachtet man der Einfachheit halber oft *klassische Heisenbergmodelle*, bei denen die Spinoperatoren durch klassische Vektoren konstanter Länge ersetzt werden. Das klassische Heisenberg-Modell liefert oft erstaunlich gute Resultate für statistische Größen wie magnetische Suszeptibilität oder spezifische Wärme.

Ohne Austauschenergie hat man den bereits behandelten Fall nicht-wechselwirkender Spins im Magnetfeld vorliegen. Das Ergebnis für den Erwartungswert jedes Spins in einem Magnetfeld $B\mathbf{e}_z$ lautet

$$\langle \hat{S}_{iz} \rangle = S B_s(\beta S g \mu_B B), \quad (15.34)$$

siehe Gleichung (15.19). Bei Berücksichtigung der Austauschwechselwirkung zwischen Paaren von Spins ist die Dynamik des Spinsystems wesentlich komplizierter und es ist schwierig, Eigenzustände des Hamiltonoperators und thermische Erwartungswerte zu bestimmen.

In der oft gebrauchten *Molekularfeldnäherung* (mean field approximation) ersetzt man die mikroskopische Wechselwirkung eines herausgegriffenen Spins mit den anderen Spins durch die Wirkung des von den anderen Spins erzeugten effektiven Magnetfelds. Danach kann man das Ergebnis für den Fall freier Spins benutzen, indem man dieses effektive Feld anstelle des dort auftauchenden \mathbf{B} -Feldes einsetzt. Explizit ersetzt man im Hamiltonoperator

$$\hat{H} = - \sum_i g \mu_B \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \left(\mathbf{B} + \frac{1}{g \mu_B} \sum_j J_{ij} \hat{\mathbf{S}}_j \right)$$

den letzten Spinoperator durch seinen Erwartungswert, der für ein homogenes System unabhängig vom Gitterpunkt sein sollte,

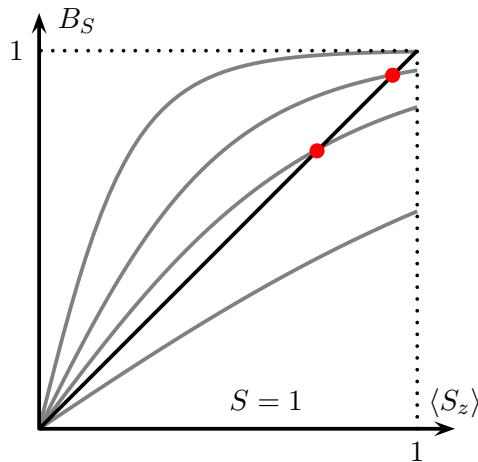
$$\hat{\mathbf{S}}_j \longrightarrow \langle \hat{\mathbf{S}}_j \rangle = \langle \hat{\mathbf{S}} \rangle.$$

Das entstehende effektive Magnetfeld

$$\mathbf{B}_{\text{eff}} = \mathbf{B} + \frac{1}{g \mu_B} \sum_j J_{ij} \langle \hat{\mathbf{S}}_j \rangle = \mathbf{B} + \frac{1}{g \mu_B} J_0 \langle \hat{\mathbf{S}} \rangle, \quad J_0 = \sum_j J_{ij}, \quad (15.35)$$

enthält einen äußeren Anteil und einen von der Austauschwechselwirkung herrührenden inneren Anteil. Aus dem Ergebnis (15.34) für freie Spins folgert man nun, dass bei Anwesenheit eines Magnetfeldes in z -Richtung der Erwartungswert von S_z gegeben ist durch

$$\langle \hat{S}_z \rangle = S \cdot B_S \left(\beta S g \mu_B B + \beta S J_0 \langle \hat{S}_z \rangle \right). \quad (15.36)$$



Der Graph dieser Funktion im Intervall $[0, S]$ schneidet die Diagonale, dann hat die transzendente Gleichung (15.37) eine Lösung $\langle \hat{S}_z \rangle \neq 0$.

Dies ist eine implizite Gleichung für den mittleren Spin. Mit Hilfe einer grafischen Konstruktion erhält man einen qualitativen Überblick über die Lösungen dieser transzendenten *Selbstkonsistenzgleichung*. Schaltet man das Magnetfeld aus, dann lautet sie

$$\langle \hat{S}_z \rangle = SB_S \left(\beta S J_0 \langle \hat{S}_z \rangle \right), \quad (15.37)$$

worin die rechte Seite eine monoton wachsende Funktion des Arguments ist. Schneidet der Graph die

Magnetisierung und kritische Temperatur

Für hohe Temperaturen ist die Steigung des Graphen so klein, dass der einzige Schnittpunkt bei $\langle \hat{S}_z \rangle = 0$ ist. Mit sinkender Temperatur nimmt die Steigung zu und unterhalb einer kritischen Temperatur T_c erscheint ein zweiter Schnittpunkt des Graphen mit der Diagonalen und damit eine nicht-triviale Lösung $\langle \hat{S}_z \rangle \neq 0$ der Gleichung (15.37). Das bedeutet, dass bei tiefen Temperaturen auch ohne äußeres Magnetfeld eine gegenseitige Ausrichtung der magnetischen Momente stattfindet. In der nebenstehenden Abbildung sind einige Graphen für $S = 1$ gezeichnet. Man sieht, dass für $T \rightarrow 0$ der Schnittpunkt des Graphen mit der Diagonalen gegen $\langle \hat{S}_z \rangle = S = 1$ strebt. Im Limes $T \rightarrow 0$ zeigen alle Spins in die gleiche Richtung.

Bei angelegtem Magnetfeld weist die Magnetisierung in Richtung des Magnetfeldes. Schaltet man das Magnetfeld ab, so zeigt die Magnetisierung in Richtung des Feldes kurz vor Abschalten desselben. Die Magnetisierung „erinnert“ sich also an die Richtung des Magnetfeldes bevor es abgeschaltet wurde. Obwohl der Hamiltonoperator drehinvariant ist, ist bei einer Magnetisierung der thermische Zustand nicht drehinvariant. Diese spontane Auswahl einer Richtung im Raum nennt man *spontane Symmetriebrechung*. Tatsächlich ist die Situation noch etwas komplizierter: In einer Rechnung ohne Molekularfeldnäherung verschwindet

die Magnetisierung für einen dreihinvarianten Hamiltonoperator für jedes endliche Spinsystem. Um eine spontane Magnetisierung zu finden muss man bei nicht-verschwindendem Magnetfeld den thermodynamischen Limes vornehmen (Anzahl Gitterpunkte gegen Unendlich) und erst danach das Magnetfeld ausschalten.

Um die kritische Temperatur in der Molekularfeldnäherung zu gewinnen, muss man die Steigung der Funktion $S B_S(\beta S J_0 \langle \hat{S}_z \rangle)$ am Ursprung berechnen. Ist diese Steigung größer Eins, dann hat (15.37) eine nicht-triviale Lösung, andernfalls nur die triviale Lösung $\langle \hat{S}_z \rangle = 0$. Aus (15.21) lesen wir die Steigung der Brillouinfunktion am Ursprung ab und finden für die Steigung von $S B_S$ am Ursprung

$$\frac{S(S+1)}{3} \beta J_0.$$

Bei der *kritischen Temperatur* ist die Steigung gleich Eins, also gilt

$$T_c = \frac{S(S+1)}{3k} J_0, \quad J_0 = \sum_j J_{ij}. \quad (15.38)$$

Die kritische Temperatur unterhalb derer permanenter Magnetismus vorliegt heißt auch *Curie-Temperatur*.

15.4.1 Verhalten nahe T_c und kritische Exponenten

Das Verhalten von statistischen Systemen in der Nähe von Phasenübergängen 2. Ordnung ist durch *kritischen Exponenten* charakterisiert, welche das singuläre Verhalten von thermodynamischen Größen in der Umgebung des Übergangs parametrisieren. Zum Beispiel definiert die Suszeptibilität nahe T_c den *kritischen Exponenten* γ :

$$\chi = C' \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right)^{-\gamma}. \quad (15.39)$$

In der Molekularfeldnäherung werden wir $\gamma = 1$ finden. Ist die Temperatur größer T_c dann verschwindet die Magnetisierung für $B = 0$. Für kleine Magnetfelder B ist also auch der mittlere Spin $\langle \hat{S}_z \rangle$ klein, so dass das Argument der Brillouinfunktion B_S in (15.36) klein ist. Mit Hilfe der Entwicklung (15.21) für kleine Argumente von B_S ergibt sich also für schwache Felder

$$\langle \hat{S}_z \rangle = \frac{S(S+1)}{3kT} \left(g\mu_B B + J_0 \langle \hat{S}_z \rangle \right). \quad (15.40)$$

Dies kann man nach $\langle \hat{S}_z \rangle$ auflösen,

$$\langle \hat{S}_z \rangle = \frac{S(S+1)}{3k} \frac{g\mu_B B}{T - S(S+1)J_0/3k}.$$

Für die Magnetisierung $M = Ng\mu_B \langle \hat{S}_z \rangle$ und magnetische Suszeptibilität oberhalb der kritischen Temperatur findet man für schwache Magnetfelder

$$M = \frac{NC}{T - T_c} B \implies \chi = \frac{NC}{T - T_c} \quad (T > T_c), \quad (15.41)$$

wobei C die in (15.23) eingeführte Curie-Konstante ist. Diese Formel für die Magnetisierung und Suszeptibilität wird als *Curie-Weiss Gesetz* bezeichnet. Ein Vergleich mit (15.39) zeigt, dass es gleichbedeutend mit der Aussage $\gamma = 1$ ist. Experimente und genauere Rechnungen ergeben abweichende Werte für den kritischen Exponenten γ .

Um die Temperaturabhängigkeit der *spontanen* Magnetisierung etwas unterhalb der kritischen Temperatur zu finden, benutzen wir die Entwicklung der Brillouinfunktion bis zur dritten Ordnung, siehe (15.21), und erhalten für $\mathbf{B} = 0$

$$\langle \hat{S}_z \rangle = \frac{S(S+1)}{3kT} J_0 \langle \hat{S}_z \rangle - \frac{1}{90} \frac{(2S+1)^4 - 1}{(2kT)^3} J_0^3 \langle \hat{S}_z \rangle^3 + \dots \quad (15.42)$$

Diese Entwicklung für kleine Argumente ist gültig für Temperaturen knapp unterhalb der kritischen Temperatur, für welche die Magnetisierung klein ist. Dividiert man durch $\langle \hat{S}_z \rangle$ und benutzt den Wert für die kritische Temperatur T_c in (15.38) um J_0 zu eliminieren, dann gewinnt man

$$1 = \frac{T_c}{T} - \frac{3}{10} \frac{S^2 + (S+1)^2}{S^2(S+1)^2} \left(\frac{T_c}{T} \right)^3 \langle \hat{S}_z \rangle^2.$$

Aufgelöst nach dem Quadrat des mittleren Spins ergibt sich

$$\langle \hat{S}_z \rangle^2 = \frac{T_c - T}{T_c} \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \left(\frac{3}{10} \frac{S^2 + (S+1)^2}{S^2(S+1)^2} \right)^{-1}. \quad (15.43)$$

Nahe der kritischen Temperatur sind der zweite und dritte Faktor in erster Ordnung konstant und man erhält

$$\langle \hat{S}_z \rangle \approx \text{const} \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right)^{1/2}. \quad (15.44)$$

Hier stoßen wir auf einen weiteren *kritischen Exponenten*, nämlich für die Magnetisierung,

$$M = M_0 \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right)^\beta. \quad (15.45)$$

In der Molekularfeldnäherung ist $\beta = 1/2$. Die tatsächlichen Werte sind kleiner.

Für die innere Energie findet man in der Molekularfeldnäherung

$$U = -Ng\mu_B B_{\text{eff}} \langle \hat{S}_z \rangle = -Ng\mu_B B \langle \hat{S}_z \rangle - NJ_0 \langle \hat{S}_z \rangle^2. \quad (15.46)$$

Daraus erhält man die Wärmekapazität C_B bei konstantem Magnetfeld $B = 0$,

$$C_B = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_{B=0} = -NJ_0 \left. \frac{\partial \langle \hat{S}_z \rangle^2}{\partial T} \right|_{B=0}. \quad (15.47)$$

Oberhalb der kritischen Temperatur verschwindet C_B , da es keine spontane Magnetisierung gibt. Unterhalb von T_c folgt aus (15.43) das Verhalten

$$\langle \hat{S}_z \rangle^2 = C' \frac{T_c - T}{T_c} \left(\frac{T}{T_c} \right)^2.$$

Dies bedeutet eine annähernd konstante Wärmekapazität leicht unterhalb der kritischen Temperatur,

$$C_B \approx C' \frac{NJ_0}{T_c}. \quad (15.48)$$

Die Wärmekapazität definiert die *kritische Exponenten* α und α' gemäß

$$\begin{aligned} C_B &\propto \left| \frac{T - T_c}{T_c} \right|^{-\alpha} \quad \text{für } T > T_c \\ C_B &\propto \left| \frac{T - T_c}{T_c} \right|^{-\alpha'} \quad \text{für } T < T_c. \end{aligned} \quad (15.49)$$

Diese verschwinden in der Molekularnäherung.

15.5 Ising-artige klassische Spinmodelle

Das Ising-Modell ist ein einfaches Modell für einen *Ferromagneten* mit „Elementarmagneten“ an den Punkten i eines Kristallgitters Λ , die sich gemeinsam ausrichten können. Es ist wohl das am meisten untersuchte Modell der Statistischen Physik und man nennt es zurecht den harmonischen Oszillator der statistischen Physik.

Von einem derart groben Modell sollte man keine genauen Resultate für realistische Spinsysteme erwarten. Es geht dabei eher um ein qualitatives Verständnis von Systemen mit sehr vielen oder – im Grenzfall eines unendlichen Gitters – mit unendlich vielen Freiheitsgraden. Von besonderem Interesse sind hierbei *Phasenübergänge* wie man sie bei Ferromagneten beobachtet.

Bei der Modellierung von Ferromagneten mithilfe des Ising-Modells wird angenommen, dass die Spins sich nur parallel oder antiparallel zu einer ausgezeichneten Achse ausrichten können. Oft wird zusätzlich angenommen, dass J_{ij} nur für benachbarte Spins ungleich Null ist und nicht vom betrachteten Paar abhängt,

$$H_{\Lambda} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j - h \sum_{i \in \Lambda} s_i, \quad s_i \in \{-1, 1\}. \quad (15.50)$$

Ist die Kopplungsstärke J positiv, so spricht man von einer ferromagnetischen Kopplung; ist sie negativ, so wird sie antiferromagnetisch genannt. Das Modell wurde 1920 von E. ISINGs Doktorvater WILHELM LENZ bei der Untersuchung des Ferromagnetismus eingeführt [2].

Das *eindimensionale Modell*, auch *Isingkette* genannt, wurde von ISING gelöst [3]. Die thermodynamischen Potentiale der Isingkette können exakt berechnet werden. Es zeigt sich, dass in einer Dimension das Phänomen der spontanen Magnetisierung nicht auftritt.

Für das *zweidimensionale Modell* gelang es PEIERLS 1936 erstmalig einen Beweis für die Existenz einer Tieftemperaturphase mit spontaner Magnetisierung zu führen [4]. Es tritt ein Phasenübergang bei endlicher Temperatur auf und KRAMERS und WANNIER konnten im Jahr 1941 die Phasenübergangstemperatur T_c ohne Magnetfeld exakt berechnen [5]. Drei Jahre später konstruierte LARS ONSAGER mit algebraischen Methoden die exakte Lösung [6]. Mit Hilfe der Transfermatrix fand er den expliziten Ausdruck für die Zustandssumme für verschwindendes äußeres Magnetfeld. Zweidimensionale Ising-artige Modelle sind nicht-triviale statistische Systeme mit einem Phasenübergang zeigen und analytisch gelöst werden können. Tatsächlich sind mehrere Lösungsmethoden bekannt. Seine große Bedeutung erlangt das Ising-Modell auch dadurch, dass Näherungsverfahren durch Vergleich mit der exakten Lösung getestet werden können.

In *drei Dimensionen* gibt es bis heute keine exakte Lösung des Modells. Man ist auf Approximationen, zum Beispiel die Hoch- und Tieftemperaturentwicklungen oder Simulationen angewiesen. In vier und mehr Dimensionen werden die kritischen

Eigenschaften des Modells durch die Molekularfeldnäherung korrekt beschrieben.

15.6 Spinsysteme im Gleichgewicht

Die Spins seien auf den Punkten eines endlichen hyperkubischen Gitters $\Lambda \subset \mathbb{Z}^d$ definiert. Eine Spinkonfiguration ordnet jedem Gitterpunkt $i \in \Lambda$ eine Spinvariable s_i zu. Im kanonischen Ensemble bestimmt die Energie $H(\{s_i\})$ einer Konfiguration von Spins $\{s_i\}$ deren Wahrscheinlichkeit. Eine Konfiguration $\{s_i\}$ tritt mit einer dem Boltzmannfaktor

$$\exp(-\beta H_\Lambda(\{s_i\})) \quad (15.51)$$

proportionalen Wahrscheinlichkeit auf. Die Zustandssumme ist durch

$$Z_\Lambda(\beta) = \sum_{\{s_i\}} \exp(-\beta H_\Lambda(\{s_i\})) \quad (15.52)$$

gegeben. Dabei erstreckt sich die Summe über alle Konfigurationen der $V \equiv |\Lambda|$ Spins. Der Erwartungswert einer Observablen $A(\{s_i\})$ ist gegeben durch

$$\langle A \rangle_\Lambda(\beta) = \frac{1}{Z_\Lambda(\beta)} \sum_{\{s_i\}} A(\{s_i\}) e^{-\beta H_\Lambda(\{s_i\})}. \quad (15.53)$$

Die freie Energiedichte ist proportional zum Logarithmus der Zustandssumme,

$$f_\Lambda(\beta) = -\frac{1}{V} kT \log Z_\Lambda(\beta). \quad (15.54)$$

Für kurzreichweitige Wechselwirkungen wie im Ising-Modell wird im thermodynamischen Grenzfall $V \rightarrow \infty$ die freie Energiedichte gegen die freie Energiedichte im unendlichen Volumen konvergieren,

$$f_\Lambda(\beta) \xrightarrow{V \rightarrow \infty} f(\beta). \quad (15.55)$$

Auch die Dichte der *inneren Energie*

$$u_\Lambda(\beta) = \frac{1}{V} U_\Lambda(\beta) = f_\Lambda(\beta, h) - T \frac{\partial}{\partial T} f_\Lambda(\beta, h) \quad (15.56)$$

strebt im thermodynamischen Grenzfall gegen eine Energiedichte $u(\beta)$. Die *makroskopischen Magnetisierung* ist gegeben durch die 1-Punktfunktion

$$m := \langle M \rangle = \langle s_i \rangle = -\frac{\partial}{\partial h} f_\Lambda(\beta, h), \quad M = \frac{1}{V} \sum_i s_i. \quad (15.57)$$

Die zweite Gleichung gilt wegen der Translationsinvarianz auf dem Gitter mit periodischen Randbedingungen. Für ausgeschaltetes Magnetfeld ist die Magnetisierung ein *Ordnungsparameter* für das System, da $m|_{h=0} \neq 0$ bedeutet, daß das System geordnet ist oder die Spins im Mittel ausgerichtet sind, und $m_{h=0} = 0$, daß das System ungeordnet ist.

Genauere Informationen über das System erhält man aus den n -Punkt Korrelationsfunktionen

$$G^{(n)}(i_1, \dots, i_n) = \langle s_{i_1} \cdots s_{i_n} \rangle, \quad i_1, \dots, i_n \in \Lambda. \quad (15.58)$$

Speziell die Zweipunktfunktion

$$G^{(2)}(i, j) \equiv G(i, j) = \langle s_i s_j \rangle \quad (15.59)$$

beschreibt die Korrelation zwischen zwei möglicherweise weit voneinander entfernten Spins. Ist sie zum Beispiel positiv, so gibt es eine Tendenz für diese Spins parallel zu sein. Gilt dies für beliebig weit entfernte Spins, so liegt *spontane Magnetisierung* vor. Kennt man alle Korrelationsfunktionen, dann kann man im Prinzip den Gibbs-Zustand rekonstruieren.

15.6.1 Molekularfeldnäherung für Ising Model

Wie bei der Behandlung des Heisenberg-Modells ersetzt man in der Energie die Wechselwirkung eines Spins mit seinen nächsten Nachbarn durch eine mittlere Wechselwirkung mit allen Spins,

$$J_{ij} \longrightarrow \frac{1}{V} \sum_j J_{ij} = \frac{J_0}{V} = \frac{2dJ}{V}. \quad (15.60)$$

Wegen der Translationsinvarianz auf dem Gitter hängt J_0 nicht vom Gitterpunkt i ab. In dieser Näherung vereinfacht sich der Ausdruck für die Energie wie folgt,

$$H \longrightarrow H_{\text{MF}} = -V \left\{ \frac{1}{2} J_0 m^2(s) + h m(s) \right\}, \quad m(s) = \frac{1}{V} \sum s_i. \quad (15.61)$$

Für das Isingmodell sind die Werte für das mittlere Feld $m(s)$ aus der Menge

$$M = \left\{ -1, -1 + \delta, -1 + 2\delta, \dots, 1 - \delta, 1 \right\}, \quad \delta = \frac{2}{V}.$$

Für ein mittleres Feld $m \in M$ zeigen $\frac{1}{2}V(1+m)$ Spins nach 'oben' und $\frac{1}{2}V(1-m)$ Spins nach 'unten'. Also gibt es zu jedem Wert von $m \in M$ genau

$$d(m) = \frac{V!}{\left[\frac{1}{2}V(1+m)\right]!\left[\frac{1}{2}V(1-m)\right]!} \quad (15.62)$$

Spinkonfigurationen $\{s_i\}$. Nach der Stirling'schen Formel ist

$$\log(n!) = n(\log n - 1) + o(n),$$

und wir finden für die freie Energiedichte in der Zustandssumme

$$Z_{\text{MF}} = \sum_{m \in M} d(m) e^{-\beta H_{\text{MF}}(m)} = \sum_m e^{-\beta V f_{\text{MF}}(m)} \quad (15.63)$$

die Näherungsformel

$$f_{\text{MF}}(m) \approx -\frac{J_0 m^2}{2} - hm + \frac{1+m}{2\beta} \log \frac{1+m}{2} + \frac{1-m}{2\beta} \log \frac{1-m}{2}. \quad (15.64)$$

Im thermodynamischen Grenzfall verschwinden die Korrekturterme und gleichzeitig wird m zu einem kontinuierlichen Feld mit Werten in $[-1, 1]$. Obige Schritte machen deutlich, dass

$$P_{\text{MF}}(m) = \frac{1}{Z_{\text{MF}}} e^{-\beta V f_{\text{MF}}(m)} \quad (15.65)$$

die Wahrscheinlichkeitsverteilung für das Auffinden des mittleren Feldes m in der Molekularfeldnäherung ist. Für große Volumen zeigt diese Verteilung ausgeprägte Maxima bei den Minimas der freien Energiedichte.

In der Abbildung 15.3 ist f_{MF}/J_0 für verschwindendes Magnetfeld und verschiedene Temperaturen geplottet. Für $T < T_c = J_0$ hat f_{MF} ein Maximum am Ursprung und zwei Minima bei $\pm m_0$, für $T > T_c$ ein globales Minimum am Ursprung. Die Werte des Potentials an den Endpunkten und am Ursprung sind

$$f_{\text{MF}}(h=0, m=0) = -kT \log 2 \quad \text{und} \quad f_{\text{MF}}(h=0, m=1) = -dJ. \quad (15.66)$$

Die freie Energiedichte $f_{\text{MF}}(m)$ ist extremal für die Lösung m_0 der *Gapgleichung*

$$J_0 m_0 + h = \frac{1}{2\beta} \log \frac{1+m_0}{1-m_0} \implies m_0 = \tanh(\beta J_0 m_0 + \beta h). \quad (15.67)$$

In dieser transzendenten *Selbstkonsistenzgleichung* für das mittlere Feld setzen wir $x = \beta J_0 m_0 + \beta h$. Die Bestimmungsgleichung für x hat dann die Form

$$\frac{1}{J_0} (kTx - h) = \tanh x. \quad (15.68)$$

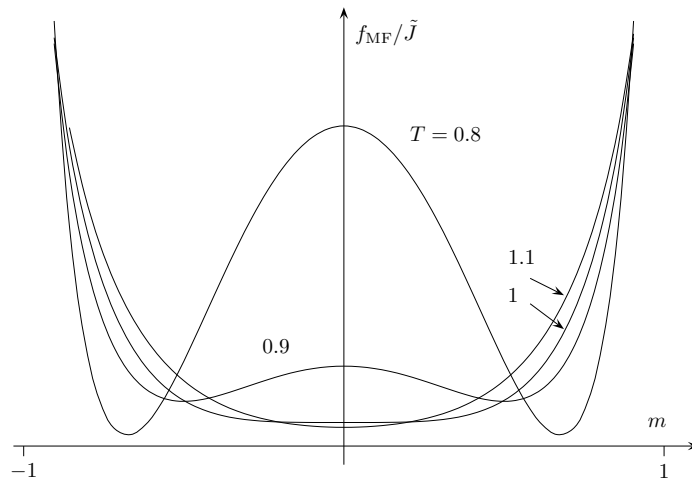


Abbildung 15.3: Die freie Energie in der Molekularfeldnäherung als Funktion der Magnetisierung für Werte von T/T_c .

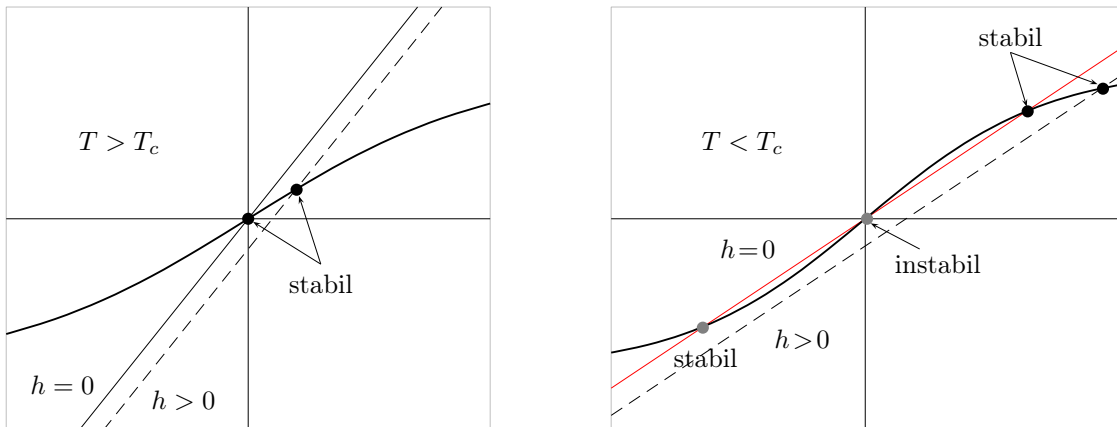


Abbildung 15.4: Zur graphischen Lösung der transzendenten Gleichung (15.68)

Die beiden Seiten der Gleichung sind in Abbildungen 15.4 gezeigt. Sie besitzt eine eindeutige Lösung wenn die Steigung kT/J_0 der linearen Funktion auf der linken Seite größer oder gleich der Steigung der \tanh -Funktion auf der rechten Seite ist, also wenn gilt

$$kT > kT_c = J_0 = 2dJ. \quad (15.69)$$

Oberhalb der kritischen Temperatur strebt die Lösung $m_0(h)$ für $h \rightarrow 0$ gegen Null und die Suszeptibilität

$$\chi = \left(\frac{\partial m_0}{\partial h} \right) \Big|_{h=0} \quad (15.70)$$

folgt mit (15.67) dem *Curie-Weiss'schen Gesetz*,

$$\chi \stackrel{m_0(0)=0}{=} \beta(J_0\chi + 1) \implies \chi = \frac{1}{k(T - T_c)}. \quad (15.71)$$

Es ist Brauch, die dimensionslose Temperaturdifferenz einzuführen,

$$\epsilon = \frac{T_c - T}{T_c}. \quad (15.72)$$

Die Divergenz der Suszeptibilität in der Nähe des *kritischen Punktes* bei T_c wird mit dem kritischen Exponenten γ charakterisiert, siehe (15.39). In der Molekularfeldnäherung für das Ising-Modell erhalten wir $\gamma = 1$.

Unterhalb der kritischen Temperatur und für $h > 0$ ist $m_0(h)$ die größte der drei Lösungen der Gapgleichung (15.67). Für $h \downarrow 0$ ergibt sich eine spontane Magnetisierung $m_0(T) > 0$. In der Nähe der kritischen Temperatur strebt m_0 gegen Null und wir können $\tanh \beta J_0 m$ in der Formel (15.67) mit $h = 0$ in eine Potenzreihe entwickeln,

$$m_0 = \beta J_0 m_0 - \frac{1}{3}(\beta J_0 m_0)^3 + \dots$$

Diese Gleichung hat wie erwartet drei Lösungen,

$$m_0 = 0 \quad \text{und} \quad m_0 = \pm \left(\frac{1}{\beta J_0} \right)^{3/2} \sqrt{3} (\beta J_0 - 1)^{1/2}. \quad (15.73)$$

Die erste Lösung gehört zum ungeordneten paramagnetischen Hochtemperaturzustand und die beiden anderen Lösungen zu den geordneten ferromagnetischen Tieftemperaturzuständen. Für $T < T_c = J_0$ haben die geordneten Zustände eine geringere freie Energiedichte. Die Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung ist in Abbildung (15.5) gezeigt. Sie verschwindet für $T \uparrow T_c$ gemäß

$$m_0(T) = \sqrt{3} \frac{T}{T_c} \epsilon^{1/2}. \quad (15.74)$$

Der kritische Exponent für den Ordnungsparameter m_0 ist β^1 , siehe (15.45), so das in der MFA des Isingmodells dieser gleich $\frac{1}{2}$ ist. Weiter springt in der Molekularfeldnäherung die *spezifische Wärme* bei T_c von einem endlichen Wert unterhalb T_c auf 0 oberhalb T_c . Die Höhe des Sprungs ist $3k/2$.

¹Bitte nicht mit der inversen Temperatur verwechseln!

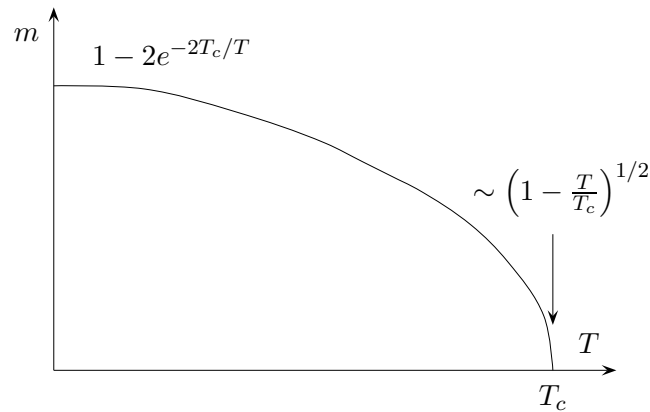


Abbildung 15.5: Die Magnetisierung unterhalb der kritischen Temperatur.

Die Magnetisierung als Funktion des Magnetfeldes h folgt aus der Selbstkonsistenzgleichung (15.67) wenn wir die rechte Seite dieser Gleichung für $T = T_c$ bis zur dritten Ordnung in h entwickeln,

$$m_0 = m_0 + \beta_c h - \frac{1}{3}(m_0 + \beta_c h)^3 + \dots \quad (15.75)$$

Für sehr kleine m_0 und h dürfen wir $\beta_c h \ll m_0$ annehmen. Dann finden wir

$$m_0 \sim (3\beta_c h)^{1/3}, \quad (T = T_c), \quad (15.76)$$

was mit unserer Annahme verträglich ist. Im Allgemeinen hat man

$$m_0 \sim h^{1/\delta} \quad \text{für } T = T_c. \quad (15.77)$$

In der Molekularfeldnäherung ist $\delta = 3$.

Schlußendlich vergleichen wir die Resultate der MFA in der Nähe des Phasenübergangs mit exakten Resultaten. Die Tatsache, dass das MFA-Resultat für T_c nur von der Anzahl Nachbarn q über

$$J_0 = qJ \quad (15.78)$$

abhängt, und nicht von der Dimension des Gitters, ist eine der großen Schwächen der Näherung. Die einfache MFA sagt für das eindimensionale Isingmodell einen Phasenübergang bei $T_c > 0$ voraus, und dies ist bekanntlich nicht richtig. In der folgenden Tabelle werden die MFA-Werte für T_c mit den best-bekanntesten Werten für T_c für 2- und 3-dimensionale Gitter verglichen. In jeder Dimension wird die Vorhersage der MFA besser wenn die Anzahl nächster Nachbarn (die Koordinationszahl) zunimmt.

Gitter	d	q	$T_{c,\text{MF}}/T_c$	$T_c/T_{c,\text{MF}}$
Quadrat	2	4	1.763	0.567
Dreieck	2	6	1.648	0.607
einfach kubisch	3	6	1.330	0.752
bcc	3	8	1.260	0.794
fcc	3	12	1.225	0.816

(15.79)

Eine weitere Vorhersage ist, dass in der Nähe der kritischen Temperatur die verschiedenen thermodynamischen Größen ein Potenzverhalten zeigen. In der MFA sind die kritischen Exponenten $\beta = 1/2$, $\gamma = 1$ und $\delta = 3$ unabhängig von der Dimension. Sie stimmen nicht mit den exakten kritischen Exponenten der Onsager-Lösung für das 2-dimensionale Isingmodell überein. Weiterhin macht in der MFA die spezifische Wärme einen Sprung bei T_c , im Gegensatz zur Onsager-Lösung, in der sie eine logarithmische Singularität am kritischen Punkt hat. Ähnliche Diskrepanzen findet man in 3 Dimensionen. Aber in 4 und mehr Dimensionen sind die kritischen Exponenten der MFA korrekt. In der folgenden Tabelle sind die wichtigsten Exponenten für das Isingmodell tabelliert.

Größe	Exponent	d=2 (exakt)	d=3	MFA
spezifische Wärme	α	0 (logar.)	0.113	0 (Sprung)
Ordnungsparameter	β	1/8	0.324	1/2
Suszeptibilität	γ	7/4	1.238	1
Zustandsgleichung	δ	15	4.82	3
	η	1/4	0.031(5)	0
Korrelationslänge	ν	1	0.629(4)	1/2
Potenzgesetz bei T_c	η	0	1/4	0.04

Wir fassen zusammen:

- In der MFA sind die kritischen Exponenten in allen Dimensionen gleich. Der einzige dimensionsabhängige Parameter ist $J_0 = 2dJ$.
- Die Art des Phasenübergangs wird für $d \geq 2$ richtig und $d = 1$ falsch vorausgesagt.

- Für $d \geq 2$ ist die kritische Temperatur der MFA zu hoch und das kritische Verhalten (die Art der Singularität bei $T = T_c$ und $h = 0$) wird nicht immer korrekt wiedergegeben.
- Die MFA zeigt nicht, dass kurzreichweitige Wechselwirkungen zu langreichweitigen Korrelationen führen können.

16 Fluktuationen, Korrelationen und Linear Response

In diesem Kapitel untersuchen wir thermodynamische Systeme in der Nähe eines Gleichgewichtszustandes. In diesen Systemen fluktuiert jede Observable \hat{A} um ihren zeitgemittelten Wert, der (für ergodische Systeme) gleich dem Ensemble-Erwartungswert $\langle \hat{A} \rangle$ ist. Es wird sich zeigen, dass die spontanen Fluktuationen um den Erwartungswert in enger Beziehung stehen zu den durch äußere Eingriffe erzwungenen Abweichungen vom Gleichgewicht. Für schwache Störungen wird dieser Zusammenhang im *Fluktuations-Dissipations-Theorem* zum Ausdruck gebracht.

16.1 Fluktuationen

Wir hatten bisher die Annahme gemacht, dass makroskopische Größen eines physikalischen Systems durch Mittelwerte über die das System repräsentierende statistische Gesamtheit berechnet werden können. Als Maß für die Güte dieser Näherung kann man die relative Schwankung

$$\frac{\Delta A}{A}, \quad \text{mit } A = \langle \hat{A} \rangle, \quad (\Delta A)^2 = \langle \hat{A}^2 \rangle - \langle \hat{A} \rangle^2 \geq 0 \quad (16.1)$$

heranziehen. Wir betrachten nun einige wichtige Spezialfälle.

16.1.1 Schwankungen der inneren Energie

Die innere Energie einer kanonischen Gesamtheit ist

$$U = \langle \hat{H} \rangle = \frac{1}{Z} \text{Sp} \left(\hat{H} e^{-\beta \hat{H}} \right), \quad (16.2)$$

und deren Ableitung nach β ist proportional zur quadratischen Schwankung der Energie,

$$-\frac{\partial U}{\partial \beta} = \langle \hat{H}^2 \rangle - \langle \hat{H} \rangle^2 = (\Delta H)^2. \quad (16.3)$$

Benutzt man auf linken Seite $\partial_\beta = -kT^2 \partial_T$ und $\partial_T U = N c_V$, worin c_V die *spezifische Wärmekapazität* bei konstantem Volumen ist, dann folgt

$$\frac{(\Delta H)^2}{U^2} = \frac{kT^2 N c_V}{U^2}. \quad (16.4)$$

Dieses Resultat hatten wir schon im Rahmen der klassischen statistischen Physik abgeleitet, siehe die Überlegungen in Abschnitt 11.3. Im Gegensatz zur intensiven Temperatur wächst die extensive Größe U linear mit der Teilchenzahl N und die relative Schwankung nimmt deshalb mit wachsender Teilchenzahl ab,

$$\frac{\Delta H}{U} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (16.5)$$

Bei großen Systemen sind die Schwankungen der Energie gegenüber der Gesamtenergie also vernachlässigbar klein, zumindest wenn man sich nicht in unmittelbarer Nähe eines Phasenübergangs befindet, wo c_V divergieren kann. Insbesondere für ein ideales klassisches Gas mit $c_V = 3k/2$ und $U = c_V N T$ die relative Fluktuation der Energie

$$\frac{\Delta H}{U} = \sqrt{\frac{2}{3}} \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (16.6)$$

16.1.2 Schwankungen der Teilchenzahl

Analog berechnet sich die mittlere quadratische Schwankung der Teilchenzahl in der großkanonischen Gesamtheit durch Ableiten der mittleren Teilchenzahl

$$N = \langle \hat{N} \rangle = \frac{1}{Z_{\beta, \mu}} \text{Sp} \left(\hat{N} e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} \right) \quad (16.7)$$

nach dem chemischen Potential

$$\frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \langle \hat{N} \rangle}{\partial \mu} \right)_T = \langle \hat{N}^2 \rangle - \langle \hat{N} \rangle^2 = (\Delta N)^2. \quad (16.8)$$

Die quadratische Fluktuation der Teilchenzahl kann durch die *isotherme Kompressibilität*

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (16.9)$$

ausgedrückt werden. Um dies zu beweisen benutzen wir die *Gibbs-Duhem Relation*, Gleichung (4.55) in Kapitel 4

$$N d\mu = -S dT + V dp. \quad (16.10)$$

Die thermodynamische Größe N entspricht dem statistischen Mittelwert des Teilchenzahloperators $\langle \hat{N} \rangle$. Für isotherme, quasistatische Prozesse folgt $V dp = N d\mu$ oder

$$V \left(\frac{\partial p}{\partial N} \right)_T = N \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_T. \quad (16.11)$$

Für ein homogenes System hängt der intensive Druck außer von T nur noch von der Dichte N/V ab, so dass

$$N \left(\frac{\partial p}{\partial N} \right)_T = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{\kappa_T} \implies \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_T = \frac{V}{N^2} \frac{1}{\kappa_T}. \quad (16.12)$$

Damit finden wir

$$\left(\frac{\Delta N}{N} \right)^2 \stackrel{(16.8)}{=} \frac{1}{\beta N^2} \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_T = \frac{kT}{V} \kappa_T. \quad (16.13)$$

Da V eine extensive Größe ist, T und κ_T jedoch intensive Größen, bleibt

$$\frac{\Delta N}{N} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (16.14)$$

Wir schließen, dass für makroskopische Systeme die Fluktuationen von Energie und Teilchenzahl vernachlässigbar sind gegenüber der Energie und Teilchenzahl des Systems. Daher ist es für makroskopische Systeme praktische bedeutungslos, ob man ein System durch die mikrokanonische, die kanonische oder großkanonische Gesamtheit beschreibt, solange man sich nur für Aussagen über das System im Gleichgewicht interessiert.

16.2 Linear Response Näherung

Der Hamiltonoperator \hat{H} bestehe aus einem zeitunabhängigen Systemanteil \hat{H}_0 und einer im Allgemeinen zeitabhängigen äußeren Störung $\hat{V}(t)$,

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{V}(t). \quad (16.15)$$

Nach den Regeln der Quantenmechanik ist der Erwartungswert einer zeitunabhängigen Observablen, repräsentiert durch den selbstadjungierten Operator \hat{A} , in einem gemischten Zustand $\hat{\varrho}(t)$ gegeben durch

$$\langle \hat{A} \rangle = \text{Sp} \hat{\varrho}(t) \hat{A}. \quad (16.16)$$

Die Zeitabhängigkeit des Erwartungswertes im Schrödingerbild kommt von der Zeitabhängigkeit des statistischen Operators (Dichtematrix, gemischter Zustand) $\hat{\varrho}(t)$. Dieser erfüllt die *von-Neumann Gleichung*

$$i\hbar \frac{d\hat{\varrho}}{dt} = [\hat{H}, \hat{\varrho}], \quad (16.17)$$

die quantenmechanische Version der klassischen Liouville-Gleichung, siehe Abschnitt 12.2. Nur spalten wir die vom System-Hamiltonian \hat{H}_0 herrührende Zeitentwicklung mit unitärem

$$\hat{U}_0(t) = e^{-it\hat{H}_0/\hbar} \quad (16.18)$$

ab, indem wir ins Wechselwirkungsbild übergehen. Dichtematrix und Operatoren im Schrödinger- und Wechselwirkungsbild sind bekanntlich über eine Ähnlichkeitstransformation verbunden,

$$\hat{\varrho}_W(t) = \hat{U}_0^{-1}(t) \hat{\varrho}(t) \hat{U}_0(t) \quad , \quad \hat{A}_W(t) = \hat{U}_0^{-1} \hat{A} \hat{U}_0(t), \quad (16.19)$$

so dass ein Erwartungswert wie folgt geschrieben werden kann,

$$\langle \hat{A} \rangle = \text{Sp} \hat{\varrho}(t) \hat{A} = \text{Sp} \hat{\varrho}_W(t) \hat{A}_W(t). \quad (16.20)$$

Die Dichtematrix im Wechselwirkungsbild erfüllt folgende Differentialgleichung:

$$i\hbar \dot{\hat{\varrho}}_W = \hat{U}_0^{-1}(t) \left(-[\hat{H}_0, \hat{\varrho}] + [\hat{H}, \hat{\varrho}] \right) \hat{U}_0(t) = \hat{U}_0^{-1}(t) [\hat{V}, \hat{\varrho}] \hat{U}_0(t). \quad (16.21)$$

Der letzte Ausdruck ist gerade der Kommutator von \hat{V} und $\hat{\varrho}$ im Wechselwirkungsbild, so dass

$$i\hbar \frac{d\hat{\varrho}_W}{dt} = [\hat{V}_W, \hat{\varrho}_W]. \quad (16.22)$$

Nachdem wir die von H_0 herrührende Zeitentwicklung wegtransformiert haben, ändert sich die Dichtematrix nur noch bei Anwesenheit der äußeren Störung. Wir nehmen an, dass die Störung in der Vergangenheit eingeschaltet wurde, so dass

$$\hat{V}_W(t \rightarrow -\infty) = 0 \quad (16.23)$$

gilt. Ähnlich wie in der Quantenmechanik ersetzen wir die Evolutionsgleichung (16.22) und die *Anfangsbedingung*

$$\hat{\rho}(t \rightarrow -\infty) = \hat{\rho}_0 = \frac{1}{Z} e^{-\beta(\hat{H}_0 - \mu\hat{N})}, \quad (16.24)$$

durch eine Integralgleichung. Mit unserer Annahme $[\hat{H}_0, \hat{N}] = 0$ ist die Dichtematrix der großkanonischen Gesamtheit in beiden Bildern gleich, $\hat{\rho}_0 = \hat{\rho}_{0,W}$, so dass

$$\hat{\rho}_W(t) = \hat{\rho}_{0,W} - \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' [\hat{V}_W(t'), \hat{\rho}_W(t')], \quad \hat{\rho}_{0,W} = \frac{1}{Z} e^{-\beta(\hat{H}_0 - \mu\hat{N})}. \quad (16.25)$$

Die Integralgleichung kann nun iterativ gelöst werden. In tiefster Ordnung $O(V^0)$ ist $\hat{\rho}_W = \hat{\rho}_{0,W}$. Dies setzen wir auf der rechten Seite in (16.25) ein und erhalten die Näherung erster Ordnung

$$\hat{\rho}_{1,W}(t) = \hat{\rho}_{0,W} - \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' [\hat{V}_W(t'), \hat{\rho}_{0,W}]. \quad (16.26)$$

Setzen wir die erste Ordnung auf der rechten Seite in (16.25) ein, dann erhalten wir die Näherung zweiter Ordnung. Setzt man diese Iteration fort, dann findet man die Dyson'sche Reihenentwicklung in Potenzen der Störung \hat{V} .

Die Störungstheorie erster Ordnung führt auf die *lineare Response Näherung*. In dieser Näherung ist

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle_1 &= \text{Sp} \hat{\rho}_{1,W}(t) \hat{A}_W(t) \\ &= \text{Sp} \hat{\rho}_{0,W} \hat{A}_W(t) - \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' \text{Sp} \left([\hat{V}_W(t'), \hat{\rho}_{0,W}] \hat{A}_W(t) \right). \end{aligned}$$

Im ersten Term auf der rechten Seite dürfen wir, da $\hat{\rho}_{0,W} = \hat{\rho}_0$ mit $\hat{U}_0(t)$ vertauscht, \hat{A}_W durch \hat{A} ersetzen. Im zweiten Term benutzen wir die Invarianz der Spur unter zyklischer Vertauschung der Argumente,

$$\text{Sp} \left([\hat{V}_W, \hat{\rho}_0] \hat{A}_W \right) = \text{Sp} \left(\hat{\rho}_0 [\hat{A}_W, \hat{V}_W] \right).$$

Damit ergibt sich

$$\langle \hat{A} \rangle_1 = \langle \hat{A} \rangle_0 - \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' \langle [\hat{A}_W(t), \hat{V}_W(t')] \rangle_0, \quad \langle \hat{A} \rangle_0 = \text{Sp } \hat{\rho}_0 \hat{A}. \quad (16.27)$$

Der Erwartungswert des Kommutators ist proportional zur *Greenfunktion*. Wir sehen hier explizit, dass nur die zu Zeiten $t' \leq t$ auf das System einwirkende Störungen den Erwartungswert zur Zeit t beeinflussen können. Dies ist in Einklang mit dem kausalen Zusammenhang zwischen Ursache und Wirkung. In der linearen Response Theorie ist die Antwort $\langle \hat{A} \rangle_1 - \langle \hat{A} \rangle_0$ auf eine äußere Störung \hat{V} ein lineares Funktional derselben. Die Störung, die ein System aus dem Gleichgewicht treibt, kann ein äußeres Feld sein und die Antwort eine Magnetisierung oder ein Strom.

Im Folgenden soll die retardierte Greenfunktion G_{ret} in

$$\langle \hat{A} \rangle_1 = \langle \hat{A} \rangle_0 + \int_{-\infty}^{\infty} dt' G_{AV}^{\text{ret}}(t, t') \quad (16.28)$$

die nur für $t \geq t'$ ungleich Null ist,

$$G_{AV}^{\text{ret}}(t, t') = -\frac{i}{\hbar} \theta(t - t') \langle [\hat{A}_W(t), \hat{V}_W(t')] \rangle_0 \quad (16.29)$$

etwas näher untersucht werden. Weil \hat{U}_0 mit $\hat{\rho}_0$ vertauscht und die Spur sich bei zyklischer Vertauschung der Argumente nicht ändert, ist sie nur eine Funktion der Zeitdifferenz,

$$G_{AV}^{\text{ret}}(t, t') = -\frac{i}{\hbar} \theta(t - t') \langle [\hat{A}_W(0), \hat{V}_W(t' - t)] \rangle_0 \quad (16.30)$$

Wir betrachten nun eine zeitlich periodische äußere Störung, die langsam eingeschaltet wird,

$$\hat{V}(\omega, t) = e^{\varepsilon t} \sum_{\omega} e^{-i\omega t} \hat{V}(\omega). \quad (16.31)$$

Der erste Faktor auf der rechten Seite modelliert den adiabatischen Einschaltvorgang. Im Endresultat lassen wir dann den Einschaltparameter ε gegen Null streben. Im Schrödingerbild sind die $\hat{V}(\omega)$ zeitunabhängige Operatoren.

Wir erhalten damit für den Erwartungswert in der Linear-Response Näherung

$$\langle \hat{A} \rangle_1 = \langle \hat{A} \rangle_0 - \frac{i}{\hbar} \sum_{\omega} \int_{-\infty}^t dt' \langle [\hat{A}_W(t), \hat{V}_W(\omega, t')] \rangle_0 e^{\varepsilon t' - i\omega t'}. \quad (16.32)$$

Der letzte Erwartungswert hängt nur von der Zeitdifferenz $\tau = t' - t \leq 0$ ab, z.B.

$$\text{Sp } \hat{\rho}_0 \hat{U}_0^{-1}(t) \hat{A} \hat{U}_0(-\tau) \hat{V}(\omega) \hat{U}_0(t') = \text{Sp } \hat{\rho}_0 \hat{A} \hat{U}_0(-\tau) \hat{V}(\omega) \hat{U}_0^{-1}(-\tau).$$

Schreiben wir noch den letzten Faktor in (16.32) gemäß

$$e^{\varepsilon t' - i\omega t'} = e^{i(\omega + i\varepsilon)(t-t')} e^{\varepsilon t - i\omega t}$$

und verschieben die Integrationsvariable, $t' = t + \tau$, dann ergibt sich

$$\langle \hat{A} \rangle_1 = \langle \hat{A} \rangle_0 + \sum_{\omega} \tilde{G}(\omega + i\varepsilon) e^{\varepsilon t - i\omega t} \quad (16.33)$$

mit der *Responsefunktion*

$$\tilde{G}(\omega) = -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^0 d\tau \left\langle [\hat{A}_W(0), \hat{V}_W(\omega, \tau)] \right\rangle_0. \quad (16.34)$$

16.2.1 Kubo-Formel

Die lineare Response Näherung hat viele Anwendungen, besonders in der Festkörperphysik. Stört man zum Beispiel ein Vielteilchensystem durch ein elektrisches Feld

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E} \cos \omega t, \quad (16.35)$$

dann ist der Störoperator proportional zur elektrischen Ladungsdichte ρ ,

$$V(t) = e^{\varepsilon t} \cos(\omega t) e\varphi(\mathbf{x}) \rho, \quad \varphi = \mathbf{E} \cdot \mathbf{x}.$$

Die lineare Response Theorie für den Erwartungswert der elektrischen Stromdichte ergibt dann

$$\langle \mathbf{j}(t) \rangle = V \Re(\sigma^{kl}(\omega) E^l e^{-i\omega t + \varepsilon t}), \quad (16.36)$$

wobei V das Systemvolumen ist. Dies führt dann auf die wichtige *Kubo-Formel* für die *Leitfähigkeit*,

$$\sigma^{kl}(\omega) = i \frac{e^2 n}{m\omega} \delta^{kl} + \frac{1}{\omega V} \int_0^{\infty} d\tau \left\langle [J_W^k(0), J_W^l(\tau)] \right\rangle_0 e^{-i\omega\tau + \varepsilon\tau}. \quad (16.37)$$

Hierin bezeichnet $n = N/V$ die Teilchenzahldichte.

17 Boltzmann-Transporttheorie

Die kinetische Gastheorie geht auf LUDWIG BOLTZMANN zurück und damit auf eine Zeit vor Entwicklung der Quantentheorie. In diesem Kapitel werden wir uns auf ein klassisches Gas beschränken, d.h. wir werden die Gasmoleküle im Rahmen der klassischen Mechanik beschreiben. Dies sollte dann eine gute Näherung sein, wenn die de-Broglie Wellenlänge der Gasmoleküle klein ist gegenüber ihrem mittleren Abstand. Die typische kinetische Energie eines Gasteilchens ist von der Größenordnung kT und sein Impuls von der Größenordnung $\sqrt{2mkT}$, so dass die Bedingung lautet

$$\lambda = \frac{hc}{p} \ll \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} \quad \text{oder} \quad \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}} \cdot n^{1/3} = \lambda_{\text{dB}} \cdot n^{1/3} \ll 1. \quad (17.1)$$

Die klassische Beschreibung ist also gut bei hohen Temperaturen in verdünnten Systemen. Für eine klassische Beschreibung müssten wir auch noch fordern, dass die de-Broglie Wellenlänge klein gegenüber der Ausdehnung der Moleküle sei. Andernfalls müssen wir nämlich auch die Streuung der Moleküle aneinander quantenmechanisch behandeln. Man kann die weiter unten eingeführte *Boltzmann-Gleichung* allerdings so formulieren, dass sie problemlos sowohl die klassische als auch die quantenmechanische Behandlung von Stößen zulässt.

17.1 BBGKY-Hierarchie

Die im Folgenden vorgestellte Hierarchie ist benannt nach Bogoliubov, Born, Green, Kirkwood und Yvon. Wir erinnern daran, dass ein klassisches statistisches Ensemble mit N Teilchen und Zuständen, die als Punkte

$$x = (\mathbf{x}_1, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{p}_N) \equiv (\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) \quad (17.2)$$

im $6N$ -dimensionalen Phasenraum Γ dargestellt werden, durch eine Verteilungsfunktion $\varrho(t, x)$ beschrieben wird. Dies ist eine Wahrscheinlichkeitsdichte dafür,

das Teilchen 1 am Ort \mathbf{x}_1 mit Impuls \mathbf{p}_1 , das Teilchen 2 am Ort \mathbf{x}_2 mit Impuls \mathbf{p}_2 usw. zu finden. Für Systeme weg vom Gleichgewicht wird die Verteilungsfunktion explizit von der Zeit abhängen. Ensemble-Mittelwerte von Observablen erhält man durch Mittlung über die reinen Zustände, d.h. über die Punkte im Phasenraum

$$\langle O(t) \rangle = \int d\omega O(x)p(t, x). \quad (17.3)$$

Wir nehmen nun an, die Teilchen seien ununterscheidbar, d.h. alle Observablen seien symmetrisch. Dann dürfen wir auch eine symmetrische Verteilungsfunktion ρ annehmen. Diese erfüllt die Liouville-Gleichung

$$\partial_t \rho = \{H, \rho\} = \sum \left(\frac{\partial H}{\partial q^i} \frac{\partial \rho}{\partial p_i} - \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial \rho}{\partial q^i} \right) = L_N \rho, \quad (17.4)$$

siehe Gl. (9.23). Für N Teilchen lautet der lineare *Liouville Operator*

$$L_N = \sum_{i=1}^N (\nabla_{\mathbf{x}_i} H \cdot \nabla_{\mathbf{p}_i} - \nabla_{\mathbf{p}_i} H \cdot \nabla_{\mathbf{x}_i}). \quad (17.5)$$

In der nicht-relativistischen Näherung hat die Hamilton-Funktion die Form

$$H = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + U(\mathbf{x}_i) \right] + \mathcal{V}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N), \quad \mathcal{V} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j), \quad (17.6)$$

wobei U das Potential eines äußeren Kraftfeld ist, $\mathbf{F}^{(a)}(\mathbf{x}) = -\nabla U(\mathbf{x})$, und die Teilchen über ein Paarpotential V wechselwirken. Wegen Actio=Reactio ist das Paarpotential eine gerade Funktion seiner Argumente, $V(\boldsymbol{\xi}) = V(-\boldsymbol{\xi})$. Die Hamilton'schen Bewegungsgleichungen lauten

$$\dot{\mathbf{x}}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m} \quad \text{und} \quad \dot{\mathbf{p}}_i = \mathbf{F}^{(a)}(\mathbf{x}_i) + \sum_{j \neq i} \mathbf{F}(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j). \quad (17.7)$$

Die negative Ableitung des Wechselwirkungspotentials \mathcal{V} nach \mathbf{x}_i ergibt die Kraft mit der die anderen Teilchen auf das Teilchen i wirkt. Der Liouville-Operator hat die Form

$$L_N = - \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{m} \mathbf{p}_i \cdot \nabla_{\mathbf{x}_i} + \mathbf{F}_i^{(a)} \cdot \nabla_{\mathbf{p}_i} \right) - \sum_{j \neq i} \mathbf{F}(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) \cdot \nabla_{\mathbf{p}_i}. \quad (17.8)$$

Für viele Zwecke genügt es, reduzierte Verteilungsfunktionen zu betrachten. Wichtige Beispiele sind die Einteilchen-Verteilungsfunktion, d.h. die Wahrscheinlichkeitsdichte, irgendeines der Teilchen bei $\xi = (\mathbf{x}, \mathbf{p})$ zu finden,

$$f_1(t, \xi) = \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\xi - \xi_i) \right\rangle = N \int d^6\xi_2 \cdots d^6\xi_N \varrho(t, \xi, \xi_2, \dots, \xi_N), \quad (17.9)$$

oder die *Korrelationsfunktion* (n -Teilchen-Verteilungsfunktion), d.h. die Wahrscheinlichkeitsdichte dafür, gleichzeitig Teilchen bei ξ_1, \dots, ξ_n zu finden,

$$f_n(\xi_1, \dots, \xi_n) = \frac{N!}{(N-n)!} \int d^6\xi_{n+1} \cdots d^6\xi_N \varrho(\xi_1, \dots, \xi_n, \xi_{n+1}, \dots, \xi_N). \quad (17.10)$$

Damit können wir bereits einfache physikalische Einteilchen-Größen berechnen, z.B.

$$\begin{aligned} \text{Teilchendichte} \quad n(t, \mathbf{x}) &= \int d^3\mathbf{p} f_1(t, \mathbf{x}, \mathbf{p}) \\ \text{(Teilchen)Stromdichte} \quad \mathbf{j}(t, \mathbf{x}) &= \int d^3\mathbf{p} \frac{\mathbf{p}}{m} f_1(t, \mathbf{x}, \mathbf{p}), \end{aligned} \quad (17.11)$$

oder Zweiteilchen-Größen, wie die mittlere Wechselwirkungsenergie. Nun berechnen wir die partielle Zeitableitung von f_n :

$$\frac{\partial f_n}{\partial t} = \frac{N!}{(N-n)!} \int d^6\xi_{n+1} \cdots d^6\xi_N (L_N \rho)(\xi_1, \dots, \xi_N). \quad (17.12)$$

Auf der rechten Seite verschwinden nach Integration über die Variablen ξ_{n+1}, \dots, ξ_N alle Beiträge in $L_N \rho$ mit den Termen $\nabla_{\mathbf{x}_i} \rho$ und $\nabla_{\mathbf{p}_i} \rho$ für $i > n$. Ein Problem macht die Wechselwirkung zwischen Paaren von Teilchen. Diese koppelt die Teilchen und ist verantwortlich dafür, dass die zeitliche Änderung von f_n von f_{n+1} abhängt. Insbesondere erhalten wir auf der rechten Seite in (17.12) den Beitrag

$$\begin{aligned} & - \frac{N!}{(N-n)!} \sum_{j \neq i} \int \mathbf{F}(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) \nabla_{\mathbf{p}_i} \varrho(\xi_1, \dots, \xi_N) d^6\xi_{n+1} \cdots d^6\xi_N \\ &= - \sum_{1 \leq i \neq j \leq n} F(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) \nabla_{\mathbf{p}_i} f_n \\ & - \frac{N!}{(N-n)!} \sum_{i \leq n, j > i} \int \mathbf{F}(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) \nabla_{\mathbf{p}_i} \rho(\xi_1, \dots, \xi_N) d^6\xi_{n+1} \cdots d^6\xi_N. \end{aligned}$$

Wegen der Symmetrie von ρ in seinen Argumenten sind in der letzten Summe die Summanden unabhängig von j . Wir wählen $j = n+1$ und finden für diese Summe

$$- \frac{N!}{(N-n-1)!} \sum_{i \leq n} \int \mathbf{F}(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_{n+1}) \nabla_{\mathbf{p}_i} \rho(\xi_1, \dots, \xi_N) d^6\xi_{n+1} \cdots d^6\xi_N.$$

Die Kräfte hängen nun nicht von den Variablen ξ_{n+2}, \dots, ξ_N ab, über die wir integrieren können. Dabei entsteht die Verteilungsfunktion f_{n+1} . Die führt schlussendlich auf die gesuchte Hierarchie von Gleichungen

$$\frac{\partial f_n}{\partial t} = L_n f_n + C_{n,n+1} f_{n+1} \quad (17.13)$$

wobei der Integraloperator $C_{n,n+1}$ die $n+1$ -Teilchen Korrelationsfunktion in eine n -Teilchen Korrelationsfunktion umwandelt,

$$(C_{n,n+1} f_{n+1})(t, \xi_1, \dots, \xi_n) = - \sum_{i=1}^n \int d\xi_{n+1} \mathbf{F}(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_{n+1}) \cdot \nabla_{\mathbf{p}_i} f_{n+1}(t, \xi_1, \dots, \xi_{n+1}). \quad (17.14)$$

Diese Hierarchie von Gleichungen ist immer noch zeitumkehrinvariant. Um ein geschlossenes System von Gleichungen zu erhalten, müssen wir die Hierarchie mit Hilfe einer Approximation abbrechen. Eine wichtige Approximation (Trunkierung) nähert die rechte Seite der Gleichung für $f_1 \equiv f$,

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{x}} + \mathbf{F}^{(a)}(\mathbf{x}) \cdot \nabla_{\mathbf{p}} \right) f(t, \mathbf{x}, \mathbf{p}) = C_{1,2} f_2(t, \mathbf{x}, \mathbf{p}) \quad (17.15)$$

durch einen Stoßterm,

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{x}} + \mathbf{F}^{(a)}(\mathbf{x}) \cdot \nabla_{\mathbf{p}} \right) f(t, \mathbf{x}, \mathbf{p}) = \left(\frac{\partial}{\partial t} f(t, \mathbf{x}, \mathbf{p}) \right)_{\text{coll}}. \quad (17.16)$$

Die letzte approximative Gleichung ist die irreversible *Boltzmann-Gleichung*. Das Problem ist nun, das Stoßintegral auf der rechten Seite, das von der Wechselwirkung herrührt, zu bestimmen. Die Boltzmann-Gleichung war für verdünnte Gase entwickelt worden. Sie hat aber auch eine große Bedeutung in anderen Nichtgleichgewichtsprozessen der Physik und findet zum Beispiel Anwendung bei der Beschreibung von Elektronen in Festkörpern.

17.2 Boltzmann-Gleichung

Es sei $f(t, \mathbf{x}, \mathbf{p})$ die früher eingeführte Einteilchen-Verteilungsfunktion, im Folgenden kurz Verteilungsfunktion genannt. Ziel der folgenden Betrachtungen ist es, die Verteilungsfunktion für eine gegebene molekulare Wechselwirkung zu finden. Für asymptotisch späte Zeiten wird das System einen Gleichgewichtszustand annehmen und entsprechend $f(t)$ gegen eine Gleichgewichtsverteilung streben. Zur

Ableitung der Bewegungsgleichung für f überlegen wir uns die Bilanz für f . Die Verteilungsfunktion ändert sich mit der Zeit, weil

- ein Teilchen mit Koordinaten \mathbf{x}, \mathbf{p} zur Zeit t sich zur Zeit $t + dt$ bei $\mathbf{x} + \mathbf{p} dt/m, \mathbf{p} + \mathbf{F}^{(a)} dt$ befindet, wobei $\mathbf{F}^{(a)}$ eine externe, auf das Teilchen wirkende Kraft ist, z.B. die Lorentzkraft im äußeren elektrischen und magnetischen Feld.
- Teilchen aufgrund von Stößen ihren Impuls ändern können. Die Dichte der Teilchen bei \mathbf{x}, \mathbf{p} wird im Zeitintervall dt durch Stöße verkleinert, da Teilchen von \mathbf{p} zu anderen Impulsen \mathbf{p}' streuen. Die Gesamtrate dieser Änderungen werden wir mit $S_{\mathbf{p}}$ bezeichnen, dem sogenannten *Stoßintegral*; es ist im allgemeinen ein Funktional der Verteilungsfunktion selbst. Genau sei

$$S_{\mathbf{p}} d^3p d^3x dt \quad (17.17)$$

die Änderung in der Zeit dt der Anzahl Moleküle mit Impulsen d^3p um \mathbf{p} und Orten in d^3x um \mathbf{x} .

Damit finden wir folgende Gleichung für die Verteilungsfunktion

$$f(t + dt, \mathbf{x} + \mathbf{p} dt/m, \mathbf{p} + \mathbf{F} dt) d^3x' d^3p' = f(t, \mathbf{x}, \mathbf{p}) d^3x d^3p + S_{\mathbf{p}}[f] d^3x d^3p dt. \quad (17.18)$$

Hierbei bezeichnet $d^3x' d^3p'$ das durch die Bewegung der Teilchen (ohne Stöße) während der kleinen Zeit dt deformierte Volumenelement $d^3x d^3p$. Wir werden uns nun davon überzeugen, dass bis zur Ordnung $O(dt)$ die Gleichung $d^3x' d^3p' = d^3x d^3p$ gilt. Ausgangspunkt sind die Bewegungsgleichungen

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = -\nabla_{\mathbf{x}} H \quad \text{und} \quad \frac{d\mathbf{x}}{dt} = \nabla_{\mathbf{p}} H, \quad (17.19)$$

wobei H die Hamilton-Funktion für das System mit äußeren Kräften aber *ohne Wechselwirkung* zwischen den Teilchen ist. Bezeichnen wir Ort und Impuls zur Zeit $t + dt$ mit einem Strich, dann gilt

$$\mathbf{p}' = \mathbf{p} - \nabla_{\mathbf{x}} H dt \quad \text{und} \quad \mathbf{x}' = \mathbf{x} + \nabla_{\mathbf{p}} H dt.$$

Die Volumenänderung ist durch die zugehörige Jacobi-Determinante gegeben. Beschränken wir uns auf die Koordinaten x_i, p_i , dann erhalten wir

$$dx'_i dp'_i = \left| \frac{\partial(x'_i, p'_i)}{\partial(x_i, p_i)} \right| dx_i dp_i = \left| \begin{pmatrix} 1 - H_{,x_i p_i} dt & -H_{,x_i x_i} dt \\ H_{,p_i p_i} dt & 1 + H_{,x_i p_i} dt \end{pmatrix} \right| dx_i dp_i.$$

Die Determinante ist $1 + O(dt^2)$, und damit ist zu linearer Ordnung in dt

$$d^3x' d^3p' = \prod_i dx'_i dp'_i = \prod_i dx_i dp_i = d^3x d^3p. \quad (17.20)$$

Setzen wir dies in die Gleichung (17.18) ein und entwickeln bis zur ersten Ordnung in dt , so erhalten wir die Bewegungsgleichung

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{x}} + \mathbf{F}^{(a)} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} \right) f(t, \mathbf{x}, \mathbf{p}) = S_{\mathbf{p}}[f], \quad (17.21)$$

also die Gleichung (17.16) mit der Identifikation

$$S_{\mathbf{p}}[f] = \left(\frac{\partial}{\partial t} f(t, \mathbf{x}, \mathbf{p}) \right)_{\text{coll}}. \quad (17.22)$$

17.2.1 Das Stoßintegral

Nun wenden wir uns dem Stoßintegral $S_{\mathbf{p}}[f]$ zu. Wir nehmen an, dass das Gas derart verdünnt ist, dass nur Stöße zwischen zwei Teilchen auftreten. Stöße zwischen drei oder mehr Teilchen werden also vernachlässigt. Es sei $w(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2; \mathbf{p}_3, \mathbf{p}_4)$ die Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein Stoß $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2 \rightarrow \mathbf{p}_3, \mathbf{p}_4$ zweier Teilchen stattfindet. Es seien N_1, N_2 die in einem Impulsraum-Volumenelement und einem Einheitsvolumen im Ortsraum enthaltenen Teilchen mit Impulsen \mathbf{p}_1 und \mathbf{p}_2 , d.h. $N_i = \int f(t, \mathbf{x}, \mathbf{p}_i) d^3p_i$. Die Wahrscheinlichkeit w ist nun dadurch definiert, dass nach einer Zeit dt in einem Volumenelement d^3x

$$dt N_1 N_2 w(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2; \mathbf{p}_3, \mathbf{p}_4) d^3p_3 d^3p_4 d^3x \quad (17.23)$$

Stöße stattgefunden haben, wobei ein Teilchen in ein Impulsraum-Volumenelement d^3p_3 um \mathbf{p}_3 und das andere in ein Volumenelement d^3p_4 um \mathbf{p}_4 gestreut wurde. Wir haben angenommen, dass die Wahrscheinlichkeiten ein Teilchen mit Impuls \mathbf{p}_1 oder ein Teilchen mit Impuls \mathbf{p}_2 im Volumen d^3x zu finden, unabhängig voneinander sind. Für verdünnte Gase ist dies eine vernünftige Annahme.

Bei jedem Stoß sind Energie und Impuls erhalten, und deshalb erwarten wir

$$w(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2; \mathbf{p}_3, \mathbf{p}_4) \propto \delta(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \varepsilon_3 - \varepsilon_4) \delta(\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_3 - \mathbf{p}_4), \quad (17.24)$$

wobei ε die Einteilchen-Energie eines Teilchens mit Impuls \mathbf{p} ist. Hier haben wir wieder angenommen, dass das Gas verdünnt ist.

Symmetrien von w :

Wir können die Bezeichnung der beiden Teilchen beliebig vertauschen, so dass gilt

$$w(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2; \mathbf{p}_3, \mathbf{p}_4) = w(\mathbf{p}_2, \mathbf{p}_1; \mathbf{p}_4, \mathbf{p}_3). \quad (17.25)$$

Nun werden wir die Relation

$$w(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2; \mathbf{p}_3, \mathbf{p}_4) = w(\mathbf{p}_3, \mathbf{p}_4; \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) \quad (17.26)$$

beweisen. Dazu bemerken wird, dass die Wahrscheinlichkeiten w in allen Inertialsystemen gleich sein müssen. Der Übergang zwischen Inertialsystemen geschieht mit Hilfe einer Galilei-Transformation. Zum Beispiel sind in einem bewegten Bezugssystem alle Impulse um einen festen Impuls verschoben, $\mathbf{p}_i \rightarrow \mathbf{p}_i - \mathbf{q}$, und deshalb gilt

$$w(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2; \mathbf{p}_3, \mathbf{p}_4) = w(\mathbf{p}_1 - \mathbf{q}, \mathbf{p}_2 - \mathbf{q}; \mathbf{p}_3 - \mathbf{q}, \mathbf{p}_4 - \mathbf{q}). \quad (17.27)$$

Bei einem rotierten Bezugssysteme sind alle Impulse gedreht, $\mathbf{p}_i \rightarrow R\mathbf{p}_i$, und

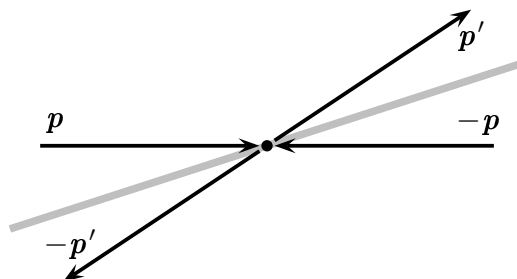
$$w(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2; \mathbf{p}_3, \mathbf{p}_4) = w(R\mathbf{p}_1, R\mathbf{p}_2; R\mathbf{p}_3, R\mathbf{p}_4). \quad (17.28)$$

Nun transformieren wir in das Schwerpunktsystem der stoßenden Teilchen, indem wir $\mathbf{q} = (\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2)/2$ wählen. Dann laufen die Teilchen mit den Impulsen $\mathbf{p} = (\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2)/2$ und $-\mathbf{p}$ ein. Wegen der Impulserhaltung haben dann auch die auslaufenden Teilchen entgegengesetzte Impulse, \mathbf{p}' und $-\mathbf{p}'$. Damit erhalten wir

$$w(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2; \mathbf{p}_3, \mathbf{p}_4) = w(\mathbf{p}, -\mathbf{p}; \mathbf{p}', -\mathbf{p}')$$

Drehen wir nun das Koordinatensystem um π um die Winkelhalbierende von \mathbf{p} und $-\mathbf{p}'$, siehe die folgende Abbildung, dann folgt

$$w(\mathbf{p}, -\mathbf{p}; \mathbf{p}', -\mathbf{p}') = w(-\mathbf{p}', \mathbf{p}'; -\mathbf{p}, \mathbf{p}).$$



Benutzen wir nun noch die Eigenschaft (17.25), dann folgt

$$w(\mathbf{p}, -\mathbf{p}; \mathbf{p}', -\mathbf{p}') = w(\mathbf{p}', -\mathbf{p}'; \mathbf{p}, -\mathbf{p}).$$

Die ist aber genau die gesuchte Relation (17.26) im Schwerpunktsystem.

Nun kehren wir zum Stoßintegral zurück. Dieses enthält einen positiven Beitrag aufgrund von Stößen, bei denen ein Teilchen nach \mathbf{p}_1 gestreut wird und einen negative Beitrag aufgrund von Stößen, bei denen ein Teilchen aus \mathbf{p}_1 herausgestreut wird. Dabei müssen wir noch über alle Prozesse mit beliebigen $\mathbf{p}_2, \mathbf{p}_3, \mathbf{p}_4$ integrieren. Deshalb haben wir für die Gesamtzahl der Stöße im Zeitintervall dt in d^3x um \mathbf{x} und d^3p_1 um \mathbf{p}_1 den Ausdruck

$$d^3x d^3p_1 dt \int d^3p_2 d^3p_3 d^3p_4 \left[w(\mathbf{p}_3, \mathbf{p}_4; \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) f(t, \mathbf{x}, \mathbf{p}_3) f(t, \mathbf{x}, \mathbf{p}_4) \right. \\ \left. - w(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2; \mathbf{p}_3, \mathbf{p}_4) f(t, \mathbf{x}, \mathbf{p}_1) f(t, \mathbf{x}, \mathbf{p}_2) \right].$$

Durch Vergleich mit der Definition des Stoßintegrals (17.17) ergibt sich

$$S_{\mathbf{p}_1} = \int d^3p_2 d^3p_3 d^3p_4 \left[w(\mathbf{p}_3, \mathbf{p}_4; \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) f(t, \mathbf{x}, \mathbf{p}_3) f(t, \mathbf{x}, \mathbf{p}_4) \right. \\ \left. - w(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2; \mathbf{p}_3, \mathbf{p}_4) f(t, \mathbf{x}, \mathbf{p}_1) f(t, \mathbf{x}, \mathbf{p}_2) \right]. \quad (17.29)$$

Mit der Relation (17.26) finden wir nun den Stoßterm

$$S_{\mathbf{p}_1} = \int d^3p_2 d^3p_3 d^3p_4 w(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2; \mathbf{p}_3, \mathbf{p}_4) \\ \left[f(t, \mathbf{x}, \mathbf{p}_3) f(t, \mathbf{x}, \mathbf{p}_4) - f(t, \mathbf{x}, \mathbf{p}_1) f(t, \mathbf{x}, \mathbf{p}_2) \right]. \quad (17.30)$$

Diese Ausdruck für den Stoßterm $S_{\mathbf{p}}$ wird nun in die Boltzmann-Gleichung (17.21) eingesetzt und macht diese zu einer im Allgemeinen schwer lösbaren nichtlinearen Integro-Differentialgleichung. Aber die interessantesten Gleichgewichtslösungen können leicht gefunden werden. Sie hängen nicht von den Streuwahrscheinlichkeiten w ab.

18 Hydrodynamik

Interessieren wir uns für die makroskopischen Eigenschaften einer Flüssigkeit auf Skalen groß verglichen mit den Größen seiner Bestandteile (Atome und Moleküle) und deren mittleren Abstand, dann ist eine Kontinuumsbeschreibung angebracht. Das Verhalten des Systems auf makroskopischen Skalen ist dann bestimmt durch das gemittelte Verhalten einer großen Anzahl seiner Konstituenten. Man sollte aber nicht vergessen, dass diese hydrodynamische Kontinuums-Näherung ihre Gültigkeit verliert, wenn man sich für Eigenschaften einer Flüssigkeit auf mikroskopischen Skalen interessiert

Eine Flüssigkeit ist also ein Kontinuum und besteht in der hydrodynamischen Beschreibung nicht aus diskreten Teilchen. Trotzdem spricht man oft von Flüssigkeitsteilchen oder der Geschwindigkeit der Teilchen. Man meint damit ein infinitesimalen Element der Flüssigkeit (das man durch Einfärbung kenntlich machen könnte.)

18.1 1-Teilchen Verteilungsfunktion

Als Ausgangspunkt wählen wir die in Kapitel 8 eingeführte Einteilchen-Verteilungsfunktion $f(t, \mathbf{x}, \mathbf{u})$. Wir bezeichnen die Geschwindigkeit hier mit \mathbf{u} , um sie von der später eingeführten mittleren Geschwindigkeit \mathbf{v} zu unterscheiden. Die zeitliche Änderung von f ist

$$df = f(t + dt, \mathbf{x} + \mathbf{u} dt, \mathbf{u} + \dot{\mathbf{u}} dt) - f(t, \mathbf{x}, \mathbf{u}) \quad (18.1)$$

da das Fluidelement zum Zeitpunkt $t + dt$ an den Ort $\mathbf{x} + \mathbf{u} dt$ gewandert ist und die Geschwindigkeit sich ebenfalls nach $\mathbf{u} + \dot{\mathbf{u}} dt$ verschoben hat. Hier bezeichnet \mathbf{u} die Geschwindigkeit längs einer Stromlinie. Die Taylorentwicklung bis zur ersten

Ordnung ergibt

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial t} + \nabla_x f \cdot \mathbf{u} + \nabla_u f \cdot \dot{\mathbf{u}} \right) dt. \quad (18.2)$$

Längs der Trajektorien der Flüssigkeitsteilchen gilt

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{u} \quad \text{und} \quad \dot{\mathbf{u}} = \frac{\mathbf{F}}{m}. \quad (18.3)$$

Nach dem Satz von Liouville ist die Teilchenzahl entlang der Trajektorien erhalten, und deshalb lautet die Erhaltung der Teilchenzahl wie folgt,

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla_x f + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \nabla_u f = 0. \quad (18.4)$$

Dies ist keine geschlossene Gleichung, da die Kraftdichte \mathbf{F} immer noch von allen anderen Teilchen abhängt (Wechselwirkungsterme). Um zu einer praktikablen Näherung zu gelangen, mittelt man die Kräfte über das Volumenelement. Dabei werden die Wechselwirkungsbeiträge in einem Stoßterm zusammengefasst, so dass \mathbf{F} nur noch die makroskopischen Kräfte (Gravitationskraft, Lorentzkraft) enthält. Die neue, gemittelte Verteilungsfunktion gehorcht dann der *Boltzmann-Gleichung*

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla_x f + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \nabla_u f = (\partial_t f)_{\text{Coll}}. \quad (18.5)$$

Von (18.4) nach (18.5) gelangt man nach einer Mittelung, so dass die Größen (f, \mathbf{F}) in den beiden Beziehungen unterschiedliche Bedeutungen haben, obwohl wir der Einfachheit halber gleiche Symbole verwenden. Das Stoßintegral auf der rechten Seite in (18.5) kann sehr komplex sein, selbst bei der Beschränkung auf Zweierstöße. Der Term sollte aber mit der Erhaltung der Teilchenzahl und des Impulses (bei einer Teilchenkomponente) verträglich sein:

$$\text{Teilchenzahlerhaltung:} \quad \int d^3u (\partial_t f)_{\text{Coll}} = 0 \quad (18.6)$$

$$\text{Impulserhaltung:} \quad \int d^3u \mathbf{u} (\partial_t f)_{\text{Coll}} = 0. \quad (18.7)$$

Die Anzahldichte n und Massendichte ϱ erhält man aus der Verteilungsfunktion nach Integration über die Geschwindigkeiten,

$$n(t, \mathbf{x}) = \int d^3u f(t, \mathbf{x}, \mathbf{u}), \quad \varrho(t, \mathbf{x}) = mn(t, \mathbf{x}). \quad (18.8)$$

Das mittlere Geschwindigkeitsfeld des Fluids erhält man ebenfalls durch Mittelung über die Geschwindigkeiten,

$$n(t, \mathbf{x}) \mathbf{v}(t, \mathbf{x}) = \int d^3u f(t, \mathbf{x}, \mathbf{u}) \mathbf{u}. \quad (18.9)$$

Es gibt nun zwei Arten, die Gleichungen der Hydrodynamik zu formulieren. Beide gehen auf Leonard Euler (1707-1783) zurück.

Lagrangesche (materielle) Beschreibung: Die Betrachtungsweise ist eng an das Vorgehen in der Punktmechanik angelehnt und beschreibt ein Fluid aus der Perspektive eines mit der mittleren Geschwindigkeit \mathbf{v} mitbewegten Beobachters. Sind \mathbf{x}_0 die Koordinaten eines Fluidteilchens zur Zeit $t = 0$, dann ist dessen Trajektorie

$$\mathbf{x} = \mathbf{x}(t, \mathbf{x}_0) \quad (18.10)$$

eindeutig bestimmt. Die Geschwindigkeit der Elemente ist $\mathbf{v}(t, \mathbf{x}_0)$ und weitere Materie- oder Substanzgrößen, wie zum Beispiel Dichte und Temperatur, werden durch Funktionen wie $T(t, \mathbf{x}_0)$ und $\rho(t, \mathbf{x}_0)$ beschrieben. In der Lagrangeschen Beschreibung sind die Bewegungsgleichungen oft sehr kompliziert und erfordern dann erheblichen mathematischen Aufwand. Deshalb wird diese selten benutzt.

Eulersche (räumliche) Beschreibung: Hier interessiert nicht das Einzelschicksal der Fluidteilchen, sondern das Verhalten der ständig wechselnden Fluidelemente, die eine festgelegte Stelle passieren. Man nimmt die Perspektive eines ortsfesten Beobachters ein. Dabei steht die Geschwindigkeit $\mathbf{v}(t, \mathbf{x})$ oder die Temperatur $T(t, \mathbf{x})$ an einem festem Raumpunkt im Vordergrund. Die Bahn des Flüssigkeitsteilchens, das zur Zeit t am Ort \mathbf{x} ist, interessiert nicht. Die sich aus der Boltzmann-Gleichung ergebenden Eulerschen Gleichungen bilden die Grundlage der Strömungsmechanik. Da eine Flusslinie tangential zur Geschwindigkeit bei \mathbf{x} ist, gilt

$$d\mathbf{x} = \mathbf{v} dt \quad (18.11)$$

In stationären Strömungen sind die Flusslinien gleich den Trajektorien der Fluidelemente.

Kurz zusammengefasst gilt:

- In der Lagrangeschen Betrachtungsweise ist die Geschwindigkeitsbeschreibung teilchengebunden: $\mathbf{v} = \mathbf{v}(t_0, t; \mathbf{x}_0)$.
- In der Eulerschen Betrachtungsweise ist die Geschwindigkeitsbeschreibung ortsgebunden: $\mathbf{v} = \mathbf{v}(t, \mathbf{x})$. Wir wählen fast immer diese Darstellung.

Die zeitliche Änderung einer Feldgröße im bewegten Fluid, zum Beispiel der oben eingeführten Massendichte, ist $d\rho = \rho(t + dt, \mathbf{x} + \mathbf{v}t) - \rho(t, \mathbf{x})$, da das Element zum Zeitpunkt $t + dt$ an den Ort $\mathbf{x} + \mathbf{v}t$ gewandert ist, wobei \mathbf{v} die mittlere Geschwindigkeit längs einer Stromlinie ist. Die Taylorentwicklung bis zur 1. Ordnung ergibt

$$d\rho = \frac{\partial \rho}{\partial t} dt + \nabla \rho \cdot d\mathbf{x}$$

und führt auf die sogenannte *substantielle-* oder *Lagrangesche Zeitableitung* D_t :

$$d\rho = D_t \rho dt, \quad D_t = \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla. \quad (18.12)$$

Angewandt auf die Geschwindigkeit erhält man die Beschleunigung eines Fluidelements,

$$\mathbf{a} = D_t \mathbf{v} = \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v}. \quad (18.13)$$

18.2 Kontinuitätsgleichung

Sie folgt unmittelbar aus der Evolutionsgleichung für die gemittelte Verteilungsfunktion (18.5), nachdem wir über die Geschwindigkeiten mitteln,

$$\partial_t n = - \int d^3u \mathbf{u} \cdot \nabla_x f - \frac{\mathbf{F}}{m} \int d^3u \nabla_u f + \int d^3u (\partial_t f)_{\text{Coll}}.$$

Wir setzen voraus, dass das äußere Kraftfeld nicht von der Geschwindigkeit abhängt. Der Beitrag mit dem Stoßterm verschwindet wegen der Teilchenzahlerhaltung (18.6). Der zweitletzte Term ist ein Oberflächenintegral im Geschwindigkeitsraum und verschwindet für eine normierbare Verteilungsfunktion f . Deshalb erhalten wir mit (18.9) die Kontinuitätsgleichung

$$\partial_t n + \nabla_x \cdot (n\mathbf{v}) = 0. \quad (18.14)$$

Diese drückt die Massenerhaltung im Fluid aus. Um dies ganz deutlich zu machen, betrachten wir ein beliebig herausgegriffenes Volumenelement V mit Rand ∂V und $d\mathbf{f}$ als nach außen gerichteten Oberflächenelement. Die Masse des Fluids in V ist

$$m(V) = \int_V \rho d^3x \quad \rho = mn. \quad (18.15)$$

Wegen der Massenerhaltung kann diese nur zu- oder abnehmen, wenn die Massenstromdichte $\rho \mathbf{v}$ durch den Rand zu- oder abfließt,

$$\frac{dm(V)}{dt} = - \oint_{\partial V} \rho \mathbf{v} \cdot d\mathbf{f} = - \int_V \nabla(\rho \mathbf{v}) d^3x. \quad (18.16)$$

Bei festgehaltenem V ist die linke Seite

$$\frac{dm(V)}{dt} = \int_V \frac{\partial \rho}{\partial t} d^3x. \quad (18.17)$$

Die rechten Seiten von (18.16) und (18.17) müssen für alle Volumenelemente gleich sein, also folgt die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla(\rho \mathbf{v}) = D_t \rho + \rho \nabla \cdot \mathbf{v} = 0. \quad (18.18)$$

Diese vereinfacht sich in zwei wichtigen Spezialfällen:

1. Bei einer *stationären Strömung* verschwinden alle partiellen Ableitungen nach der Zeit und es folgt

$$\nabla(\rho \mathbf{v}) = 0. \quad (18.19)$$

Das bedeutet, dass die Massenstromdichte quellenfrei ist.

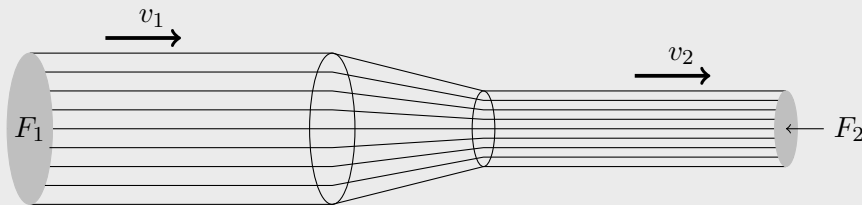
2. Bei einer *inkompressiblen Flüssigkeit* ist ρ konstant, und entsprechend

$$D_t \rho = 0 \iff \nabla \cdot \mathbf{v} = 0. \quad (18.20)$$

Das Geschwindigkeitsfeld hat also weder Quellen noch Senken.

Anwendung der Kontinuitätsgleichung

Wir betrachten eine inkompressible Flüssigkeit in einem Rohr mit Engstelle.



Die Geschwindigkeiten v_1 und v_2 sind in guter Näherung konstant. Die inte-

grierte Kontinuitätsgleichung liefert

$$0 = \varrho \oint_{\partial V} \mathbf{v} \cdot d\mathbf{f} = -\varrho v_1 F_1 + \varrho v_2 F_2 \Rightarrow v_1 F_1 = v_2 F_2. \quad (18.21)$$

Ist die Querschnittsfläche F_2 im engen Rohr die Hälfte der Fläche F_1 im weiten Rohr, dann gilt $v_2 = 2v_1$. Die Flüssigkeit rechts muss doppelt so schnell fließen.

Um den Unterschied zwischen der Eulerschen und Lagrangeschen Formulierung noch deutlicher zu machen, betrachten wir ein einfaches Beispiel einer eindimensionalen Flüssigkeit: Zur Zeit $t = 0$ beginnt jedes Teilchen eine Bewegung mit einer Geschwindigkeit gleich dem Abstand vom Koordinatenursprung multipliziert mit der Konstante K und behält dann diese Geschwindigkeit bei.

In der Lagrangeschen Beschreibung ist

$$x(t, x_0) = x_0 + Kx_0 t \quad \text{und} \quad v(t, x_0) = Kx_0. \quad (18.22)$$

In der Eulerschen Darstellung ist

$$v(t, x) = Kx_0(t, x) = \frac{Kx}{1 + Kt}. \quad (18.23)$$

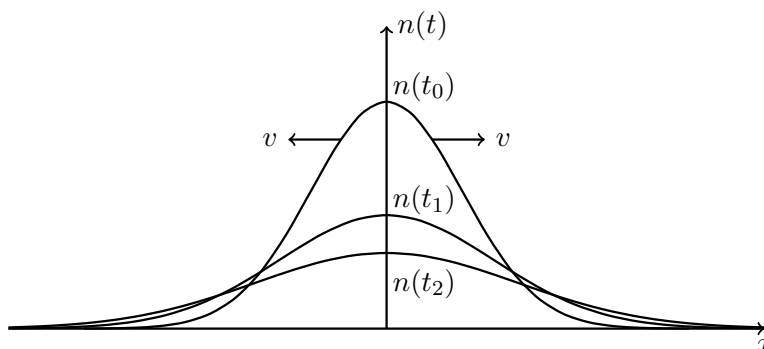
Die Kontinuitätsgleichung für n (in der Eulerschen Formulierung) lautet

$$\partial_t n + \frac{K}{1 + Kt} \partial_x (nx) = 0. \quad (18.24)$$

Ist $n_0(x)$ die Teilchenzahldichte zur Anfangszeit $t = 0$ dann ist die Lösung dieser Gleichung

$$n(t, x) = \frac{1}{1 + Kt} n_0 \left(\frac{x}{1 + Kt} \right). \quad (18.25)$$

Insbesondere bleibt eine Gauß'sche Verteilung zu allen späteren Zeiten Gauß'sch, wie in der Abbildung gezeigt.



Ausgedrückt durch x_0 ist die Dichte

$$n(t, x_0) = \frac{n_0(x_0)}{1 + Kt}. \quad (18.26)$$

Das Integral von $n(t, x)$ über alle x ist konstant. Dies gilt nicht für $n(t, x_0)$.

18.3 Die Eulersche Gleichung

Wir multiplizieren die kinetische Gleichung für die Verteilungsfunktion (18.5) mit \mathbf{u} und integrieren über die Geschwindigkeiten. Das Integral über den Stoßterm verschwindet wegen (18.7) und wir erhalten

$$\int d^3u \mathbf{u} \partial_t f = \int d^3u \mathbf{u} (\mathbf{u} \cdot \nabla_x f) + \int d^3u \mathbf{u} \left(\frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \nabla_u f \right). \quad (18.27)$$

Der erste Summand ist wegen (18.9) gleich $\partial_t(n\mathbf{v})$. Der zweite Term kann wie folgt geschrieben werden,

$$\int d^3u u^i u^j \partial_{x^j} f = \partial_{x^j} \int d^3u u^i u^j f. \quad (18.28)$$

Hier erscheint die Mittelung von Termen quadratisch in der Geschwindigkeit. Diese können mit der kinetischen Energie und dem Druck in Verbindung gebracht werden (siehe die Diskussion in Kapitel 8). Dazu zerlegen wir die Zufallsvariable \mathbf{u} in eine makroskopische Schwerpunktsgeschwindigkeit \mathbf{v} und einen thermischen Anteil mit verschwindendem Mittelwert

$$\mathbf{u} = \mathbf{v} + \mathbf{w}, \quad n\mathbf{v} = \int d^3u f \mathbf{u}, \quad \int d^3u \mathbf{w} f = 0. \quad (18.29)$$

Insbesondere hängt \mathbf{v} nicht mehr von \mathbf{u} ab. Dann schreibt sich das Integral auf der rechten Seite in (18.28) gemäß

$$\int d^3u (v^i v^j + v^i w^j + w^i v^j + w^i w^j) f = n v^i v^j + \frac{1}{m} P^{ij} \quad (18.30)$$

$$\text{mit Drucktensor} \quad P^{ij} = m \int d^3u w^i w^j f. \quad (18.31)$$

Für eine isotrope Flüssigkeit ist

$$i = j : \quad m \int d^3u (w_i)^2 f = \frac{mn}{3} \langle \mathbf{w}^2 \rangle = p \quad (\text{Druck}). \quad (18.32)$$

Sind w^i und w^j für $i \neq j$ unkorreliert, dann verschwindet P^{ij} und es gilt

$$P^{ij} = p \delta^{ij}. \quad (18.33)$$

Im allgemeinen Fall bezeichnet man P^{ij} in (18.31) als Drucktensor. Er ist Teil des Energie-Impulstensors der Materie.

Die i 'the Komponente des letzten Terms in (18.27) ist wegen $\partial_{w^j} u^i = \delta_j^i$ und $\partial_{w^j} F_j = 0$ proportional zu

$$\int d^3u u^i F_j \partial_{w^j} f = \int d^3u \partial_{w^j} (u^i F_j f) - \delta_j^i \int d^3u F_j f. \quad (18.34)$$

Das erste Integral auf der rechten Seite kann mit dem Satz von Gauß in ein Oberflächenintegral umgewandelt werden und verschwindet für zugelassene Verteilungsfunktionen. Im letzten Integral dürfen wir die \mathbf{u} -unabhängige äußere Kraft aus dem Integral ziehen, so dass gilt

$$\int d^3u \mathbf{u} (\mathbf{F} \cdot \nabla_u f) = -n \mathbf{F}. \quad (18.35)$$

Sammeln wir nun aller Terme in (18.27) ein, dann erhalten wir für ein Fluid mit isotrop verteilten und statistisch unkorrelierten Komponenten der thermischen Geschwindigkeit \mathbf{w} folgende Bilanzgleichung für die Impulsstromdichte $\varrho \mathbf{v} = mn \mathbf{v}$:

$$\partial_t(\varrho \mathbf{v}) = -\nabla p - \nabla(\varrho \mathbf{v} \otimes \mathbf{v}) + n \mathbf{F}. \quad (18.36)$$

Dies ist beinahe schon die gesuchte *Eulersche Gleichung*. Sie besagt, dass die gesamte Impulsänderung (linke Seite) durch den Gradienten des Drucks, der seine Ursache in der thermischen Bewegung hat, den Gradienten einer Terms quadratisch in der Schwerpunktgeschwindigkeit und der an den Flüssigkeitselementen angreifenden äußeren Kraft verursacht wird.

Ohne äußere Kraft kann man mithilfe des symmetrischen Tensors der Impulsstromdichte

$$\pi^{ij} = p \delta^{ij} + \varrho v^i v^j \quad \text{bzw.} \quad \pi = p \mathbb{1} + \varrho \mathbf{v} \otimes \mathbf{v} \quad (18.37)$$

die Bilanzgleichung für die Impulsstromdichte etwas kompakter schreiben,

$$\partial_t(\varrho \mathbf{v}) = -\nabla \pi. \quad (18.38)$$

Die Integration dieser Bilanzgleichung über irgendein Volumen liefert

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V d^3x \varrho v^i = - \int_V d^3x \frac{\partial \pi^{ik}}{\partial x^k} = - \oint_{\partial V} \pi^{ik} df_k. \quad (18.39)$$

Demnach ist die zeitliche Änderung der i -ten Impulskomponente in einem Gebiet gleich der Menge des Impulses, die pro Zeiteinheit in Richtung i durch den Rand des Gebiets fließt. Masse und Energie sind Skalare, Masse- und Energiestrom sind Vektoren. Der Impuls ist ein Vektor und entsprechend ist der Impulsstrom ein Tensor.

?

Überzeugen Sie sich davon, dass die Bilanzgleichung für den Impuls mithilfe der Kontinuitätsgleichung folgende Gleichung für die zeitliche Entwicklung des Geschwindigkeitsfeldes impliziert:

$$\rho D_t \mathbf{v} \equiv \rho (\partial_t \mathbf{v} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v}) = -\nabla p + n \mathbf{F}. \quad (18.40)$$

Diese Gleichung ist nach Euler benannt. Sie enthält die substantielle Ableitung und beschreibt die Änderung der Geschwindigkeit im Ruhesystem.

18.4 Isentrope Strömungen

Das Fehlen des Wärmeaustauschs zwischen Flüssigkeitselementen bedeutet, dass die Bewegung überall adiabatisch (isentrop) verläuft. Dann ändert sich die Entropie eines jeden Fluidelements nicht. Die Entropie pro Masseneinheit sei s . Bei isentroper Bewegung gilt dann

$$D_t s = \frac{\partial s}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) s = 0. \quad (18.41)$$

Mithilfe der Kontinuitätsgleichung für die Masse (18.18) folgt dann sofort eine Kontinuitätsgleichung für die Entropie

$$\frac{\partial(\rho s)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho s \mathbf{v}) = 0. \quad (18.42)$$

Für isentrope Bewegungen kann man die Eulersche Gleichung in eine andere Form bringen. Dazu verwenden wir die Beziehung

$$dh = T ds + V dp \quad (18.43)$$

für die Änderung der Enthalpie pro Masseneinheit. Hier bezeichnet s die spezifische Entropie und V das spezifische Volumen (Volumen der Masseneinheit). Für

isentropen Strömungen ist $ds = 0$ und entsprechend

$$dh = V dp = \frac{1}{\rho} dp \quad \text{bzw.} \quad \frac{1}{\rho} \nabla p = \nabla h. \quad (18.44)$$

Aus schreibt sich die Eulergleichung (18.40) gemäß

$$D_t \mathbf{v} = -\nabla h + \frac{1}{m} \mathbf{F}. \quad (18.45)$$

Eine weitere Variante der Euler-Gleichung enthält nur die Geschwindigkeit. Wir benutzen die Identität

$$\mathbf{v} \times (\nabla \times \mathbf{v}) = \frac{1}{2} \nabla v^2 - (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} \quad (18.46)$$

und ersetzen damit $(\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v}$ in (18.45). Dies führt auf folgende Form der Euler-Gleichung

$$\partial_t \mathbf{v} - \mathbf{v} \times (\nabla \times \mathbf{v}) = -\frac{1}{\rho} \nabla p - \nabla \left(\frac{v^2}{2} \right) + \frac{1}{m} \mathbf{F}. \quad (18.47)$$

Die Rotation dieser Beziehung ergibt dann

$$\frac{\partial}{\partial t} (\nabla \times \mathbf{v}) = \nabla \times (\mathbf{v} \times \nabla \times \mathbf{v}) + \frac{1}{m} \nabla \times \mathbf{F}. \quad (18.48)$$

Für konservative Kraftdichten verschwindet der letzte Term auch noch.

18.5 Die Bernoullische Gleichung

Für stationäre Strömungen vereinfachen sich die Gleichungen der Hydrodynamik erheblich. So vereinfacht sich mit $\partial_t \mathbf{v} = 0$ die Euler-Gleichung (18.47) für eine Potentialkraft $\mathbf{F} = -\nabla \varphi$ gemäß

$$\nabla \left(\frac{v^2}{2} + \frac{1}{m} \varphi \right) - \mathbf{v} \times (\nabla \times \mathbf{v}) = -\frac{\nabla p}{\rho} = -\nabla h. \quad (18.49)$$

Es sein nun \mathbf{l} der Einheitsvektor in Richtung von \mathbf{v} . Das Einheits-Vektorfeld \mathbf{l} ist damit tangential an den Stromlinien. Wir projizieren nun die Beziehung (18.49) auf die Richtung \mathbf{l} und führen die Richtungsableitung $\partial_l = \mathbf{t} \cdot \nabla$ längs der Stromlinien ein. Dann gilt

$$\frac{\partial}{\partial l} \left(\frac{v^2}{2} + \frac{1}{m} \varphi + h \right) = 0. \quad (18.50)$$

Entlang einer Stromlinie gilt also

$$\frac{m}{2} \mathbf{v}^2 + \varphi + mh = \text{const}, \quad (18.51)$$

wobei die Konstante für verschiedene Stromlinien verschiedene Werte annehmen wird. Für eine Fluidströmung im Schwerfeld der Erde ist $\varphi = mgz$, und entsprechend

$$\frac{v^2}{2} + gz + h = \text{const}. \quad (18.52)$$

Für eine konstante Massendichte ist $h = p/\rho$ und es folgt

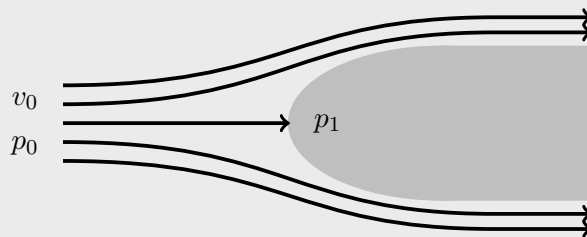
$$\frac{\rho v^2}{2} + \rho gz + p = \text{const}. \quad (18.53)$$

Dieser Energieerhaltungssatz ist die *Bernoulli-Gleichung* für eine stationäre und inkompressible Flüssigkeit. Er besagt, dass die Energiedichte plus die „potentielle Energie“ p der inneren Kräfte konstant ist. Die Bernoulli-Gleichung ist eine Energiegleichung, obwohl sie aus der Impuls-Bilanzgleichung abgeleitet wurde.

Aufstau vor Hindernis

Befindet sich, wie in der Abbildung gezeigt, in einer gleichförmigen Strömung mit Geschwindigkeit v_0 und Druck p_0 ein Hindernis, so staut sich die Strömung und zerteilt sich. Am Scheidepunkt oder Staupunkt kommt die Strömung zur Ruhe. Vernachlässigen wir die Schwerkraft, so bedeutet (18.53)

$$p_1 = p_0 + \frac{1}{2} \rho v_0^2. \quad (18.54)$$



Die Differenz $p_1 - p_0 = \rho v_0^2/2$ ist der Staudruck am Staupunkt.

18.6 Die Energiebilanzgleichung

Wir betrachten ein festes Flüssigkeitselement und bestimmen, wie sich dessen Energie im Laufe der Zeit ändert. Diese enthält einen kinetischen und einen inneren Betrag

$$\frac{\rho}{2} \mathbf{v}^2 + \rho \varepsilon, \quad (18.55)$$

worin ε die innere Energie pro Masseneinheit bezeichnet. Wir berechnen zuerst die zeitliche Änderung der kinetischen Energie der mittleren Bewertung:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\rho}{2} \mathbf{v}^2 \right) = \frac{\mathbf{v}^2}{2} \partial_t \rho + \rho \mathbf{v} \cdot \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t}. \quad (18.56)$$

Wir benutzen die Kontinuitätsgleichung (18.18) und die Eulergleichung (18.40)

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\rho}{2} \mathbf{v}^2 \right) = -\frac{\mathbf{v}^2}{2} \nabla(\rho \mathbf{v}) - \mathbf{v} \cdot \nabla p - \rho \mathbf{v} \cdot (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} + n \mathbf{v} \cdot \mathbf{F}. \quad (18.57)$$

Der zweitletzte Term kann mit

$$\mathbf{v} \cdot (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} = \frac{\mathbf{v}}{2} \nabla \mathbf{v}^2 \quad (18.58)$$

vereinfacht werden und den Druckgradienten ersetzen wir mit der thermodynamischen Beziehung

$$dh = T ds + \frac{dp}{\rho} \Rightarrow \nabla p = \rho \nabla h - \rho T \nabla s. \quad (18.59)$$

Damit finden wir

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\rho}{2} \mathbf{v}^2 \right) = -\frac{\mathbf{v}^2}{2} \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) - \rho \mathbf{v} \cdot \nabla \left(\frac{\mathbf{v}^2}{2} + h \right) + \rho T \mathbf{v} \cdot \nabla s + n \mathbf{v} \cdot \mathbf{F}. \quad (18.60)$$

Wir wenden uns der zeitlichen Änderung der inneren Energie in (18.55) zu. Nach dem ersten Hauptsatz ist

$$d\varepsilon = T ds - p dV = T ds + \frac{p}{\rho^2} d\rho \quad (18.61)$$

Des weiteren, mit $\varepsilon = h - pV = h - p/\rho$ folgt

$$d(\rho \varepsilon) = \left(h - \frac{p}{\rho} \right) d\rho + \rho T ds + \frac{p}{\rho} d\rho = h d\rho + \rho T ds \quad (18.62)$$

und damit

$$\partial_t(\varrho\varepsilon) = h\partial_t\varrho + \varrho T\partial_t s. \quad (18.63)$$

Die beiden Terme auf der rechten Seite können mithilfe der Kontinuitätsgleichungen für die Masse (18.18) und Entropie (18.41) umgeschrieben werden,

$$\partial_t(\varrho\varepsilon) = -h\nabla \cdot (\varrho\mathbf{v}) - \varrho T\mathbf{v} \cdot \nabla s. \quad (18.64)$$

Mit den Teilresultaten (18.60) und (18.64) finden wir für die zeitliche Änderung der Energie in (18.55) den Ausdruck

$$\partial_t \left(\frac{\varrho}{2} \mathbf{v}^2 + \varrho\varepsilon \right) = - \left(\frac{\mathbf{v}^2}{2} + h \right) \nabla(\varrho\mathbf{v}) - \varrho\mathbf{v} \cdot \nabla \left(\frac{\mathbf{v}^2}{2} + h \right) + n\mathbf{v} \cdot \mathbf{F}, \quad (18.65)$$

beziehungsweise

$$\partial_t \left(\frac{\varrho}{2} \mathbf{v}^2 + \varrho\varepsilon \right) = -\nabla \cdot \left[\varrho\mathbf{v} \left(\frac{\mathbf{v}^2}{2} + h \right) \right] + n\mathbf{v} \cdot \mathbf{F}. \quad (18.66)$$

Die Bedeutung dieser Bilanzgleichung ergibt sich nach Integration über ein beliebig herausgegriffenes Volumen V mit Rand ∂V . Ohne äußere Kraft findet man mit dem Gaußschen Satz

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V d^3x \left(\frac{\varrho}{2} \mathbf{v}^2 + \varrho\varepsilon \right) = - \oint_{\partial V} \mathbf{v} \left(\frac{\varrho}{2} \mathbf{v}^2 + \varrho h \right) d\mathbf{f}. \quad (18.67)$$

Links steht die Energieänderung der Flüssigkeit pro Zeiteinheit in dem gewählten Volumen. Rechts steht die pro Zeiteinheit aus dem Volumen heraus fließende Energiemenge. Das Vektorfeld

$$\mathbf{j}_E = \mathbf{v} \left(\frac{\varrho}{2} \mathbf{v}^2 + \varrho h \right) \quad (18.68)$$

repräsentiert deshalb die Energiestromdichte. Die Flüssigkeit führt pro Volumeneinheit bei der Bewegung die Energie $\varrho h + \varrho\mathbf{v}^2/2$ mit sich. Man beachte, dass in der Stromdichte die spezifische Enthalpie und nicht die spezifische innere Energie auftritt. Die Enthalpie berücksichtigt neben der transportierten Energie auch die Arbeit, die von den Druckkräften an der Flüssigkeit geleistet wird.

18.7 Zirkulation und Potenzialströmungen

Die Zirkulation längs einer geschlossenen Kurve (Schleife) ist definiert als

$$\Gamma = \oint_C \mathbf{v} \cdot d\boldsymbol{\ell}, \quad (18.69)$$

wobei $d\ell$ ein Linienelement auf der Kurve \mathcal{C} ist. Bei der Bewegung der Flüssigkeit ändern sich \mathbf{v} und die Gestalt einer von der Strömung *mitgeschleppten Schleife*. Die zeitliche Änderung der Zirkulation rührt von der Änderung des Geschwindigkeitsfeldes und der Bewegung der Schleife. Wir werden zeigen, dass in vielen Situationen die Zirkulation gar nicht von der Zeit abhängt.

?

Überzeugen Sie sich davon, indem Sie $d\ell = \hat{\ell} d\ell$ auf der Kurve zur Zeit t mit dem mitbewegten $d\ell'$ auf der Schleife zur Zeit $t + dt$ vergleichen, dass gilt

$$\mathbf{v} \cdot \frac{d}{dt} d\ell = \frac{1}{2} d\ell \cdot \nabla v^2 = \frac{1}{2} \partial_\ell v^2 d\ell. \quad (18.70)$$

Rechts steht die Richtungsableitung von v^2 längs der Tangente an der Kurve.

Damit ist die zeitliche Änderung der Zirkulation gleich

$$\frac{d}{dt} \oint_{\mathcal{C}} \mathbf{v} \cdot d\ell = \oint_{\mathcal{C}} \left(\mathbf{a} d\ell + \frac{1}{2} \partial_\ell v^2 d\ell \right), \quad \mathbf{a} = D_t \mathbf{v}. \quad (18.71)$$

Da das Integral von $\partial_\ell v^2$ längs einer Schleife verschwindet, bleibt

$$\frac{d}{dt} \oint_{\mathcal{C}} \mathbf{v} \cdot d\ell = \oint_{\mathcal{C}} \mathbf{a} d\ell. \quad (18.72)$$

Für eine isentrope Strömung in einem konservativen Kraftfeld, $\mathbf{F} = -\nabla\varphi$, ist die Beschleunigung gemäß (18.45) gleich

$$\mathbf{a} = -\nabla \left(h + \frac{\varphi}{m} \right). \quad (18.73)$$

Damit verschwindet auch noch das Schleifenintegral in (18.72). Es folgt, dass für eine isentrope Strömung in einem konservativen Kraftfeld die Zirkulation gar nicht von der Zeit abhängt,

$$\Gamma = \oint_{\mathcal{C}} \mathbf{v} \cdot d\ell = \text{const.} \quad (18.74)$$

Dies ist der *Satz von Thomson*. Er gilt, wenn die Strömung isentrop ist, d.h. ein eindeutiger Zusammenhang zwischen p und ϱ besteht.

Potentialströmungen: Eine Strömung mit wirbelfreiem Geschwindigkeitsfeld

$$\nabla \times \mathbf{v} = 0 \quad (18.75)$$

heißt Potentialströmung. Es sei nun \mathbf{v} zu einer festen Zeit wirbelfrei. Dann verschwinden zu dieser Zeit alle Zirkulationen, da

$$\Gamma = \oint_c \mathbf{v} \cdot d\mathbf{l} = \oint_g (\nabla \times \mathbf{v}) \cdot d\mathbf{f} = 0. \quad (18.76)$$

Weil für isentrope Flüssigkeiten in konservativen Kraftfeldern die Zirkulationen konstant sind, verschwinden Sie auch zu allen späteren Zeiten. Deshalb ist das Geschwindigkeitsfeld auch zu späteren Zeiten wirbelfrei¹. Ein wirbelfreies Geschwindigkeitsfeld ist ein Gradientenfeld,

$$\mathbf{v} = \nabla\phi. \quad (18.77)$$

so dass sich die Eulergleichung (18.47) wie folgt vereinfacht

$$\nabla \left(\frac{\partial\phi}{\partial t} + \frac{1}{2}(\nabla\phi)^2 + h + \frac{1}{m}\varphi \right) = 0. \quad (18.78)$$

Dies bedeutet, dass der Ausdruck zwischen den großen runden Klammern räumlich konstant sein muss,

$$\frac{\partial\phi}{\partial t} + \frac{1}{2}(\nabla\phi)^2 + h + \frac{1}{m}\varphi = f(t). \quad (18.79)$$

Dabei können wir ohne Beschränkung der Allgemeinheit $f = 0$ setzen, da die Potentiale nur bis auf additive zeitabhängige Funktion bestimmt sind. Für eine stationäre Strömung mit $\partial_t\phi = 0$ gilt sogar

$$\frac{1}{2}(\nabla\phi)^2 + \frac{1}{m}\varphi + h = 0. \quad (18.80)$$

Dies ist die Bernoulli-Gleichung (18.50) für wirbelfreie Strömungen. Für eine inkompressible Flüssigkeit ist das Geschwindigkeitspotential wegen $\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$ eine harmonische Funktion,

$$\Delta\phi = \nabla \cdot (\nabla\phi) = 0. \quad (18.81)$$

ähnlich dem Potential in der Elektrostatik. Zusammen mit den Randbedingungen bestimmt sie das Potential eindeutig. Die Randbedingung ergeben sich aus der Tatsache, daß die Normalkomponente $\mathbf{v} \cdot \mathbf{f}$ der Geschwindigkeit am Rand mit der Bewegung des Randes in Richtung der Normalen \mathbf{f} übereinstimmen muss. Man hat also die Randbedingung

$$\mathbf{f} \cdot \nabla\phi = s(t, \mathbf{x}), \quad (18.82)$$

wobei $s(t, \mathbf{x})$ die Normalgeschwindigkeit des Randes zur Zeit t am Ort \mathbf{x} beschreibt.

¹Wir wollen hier annehmen, dass Strömungsgebiet sei einfach zusammenhängend, auch um globale Fragen aus dem Weg zu gehen.

18.8 Bemerkungen zu viskosen Flüssigkeiten

Die Euler-Gleichungen beschreiben die Strömung von reibungsfreien elastischen Fluiden. Oft wird nur die Impulsgleichung als Euler-Gleichung bezeichnet. Die Euler-Gleichungen im weiteren Sinn sind die Euler-Gleichung, die Kontinuitätsgleichung und die Energiegleichung. Es ist ein System von nichtlinearen partiellen Differentialgleichungen erster Ordnung. Anwendung finden die Euler-Gleichungen bei laminaren Strömungen, wie sie in technischen Rohrströmungen oder in der Flugzeugentwicklung in guter Näherung angenommen werden können. Bei Inkompressibilität lässt sich aus den Euler-Gleichungen die Bernoulli-Gleichung ableiten und bei zusätzlich wirbelfreier Strömung ergeben sich Potentialströmungen.

Die Euler-Gleichungen sind ein Sonderfall der *Navier-Stokes-Gleichungen*, in dem die innere Reibung (Viskosität) und die Wärmeleitung des Fluids berücksichtigt werden. Schon von d'Alembert bemerkte ein Paradoxon der Eulerschen Gleichungen, demgemäß von der Strömung viskositätsfreier Flüssigkeiten auf einen Körper keine Kraft in Richtung der Strömung ausgeübt wird. Wegen dieser und weiterer Paradoxien viskositätsfreier Strömungen war schon früh klar, dass die Eulerschen Gleichungen erweitert werden müssen. Die Navier-Stokes-Gleichungen, sind eine erfolgreiche Erweiterung der Euler-Gleichungen, die das Verhalten von realen Flüssigkeiten sehr gut beschreiben. Es sind nichtlineare partielle Differentialgleichungen zweiter Ordnung. Wir notieren zuerst die Impulsbilanz:

$$\varrho(\partial_t \mathbf{v} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v}) = -\nabla p + \mu \Delta \mathbf{v} + (\lambda + \mu) \nabla(\nabla \cdot \mathbf{v}) + n \mathbf{F}. \quad (18.83)$$

Bei den neuen Parametern μ und λ handelt es sich um die *dynamische Viskosität* und die erste *Lamé-Konstante*. In der Praxis gewinnt man analytische Lösungen dieser Gleichungen, indem man die physikalischen Modelle vereinfacht. Besondere Schwierigkeit bei der analytischen Behandlung bereitet die Nichtlinearität der konvektiven Beschleunigung

$$(\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} = \frac{1}{2} \nabla(\mathbf{v}^2) - \mathbf{v} \times \boldsymbol{\omega}, \quad \boldsymbol{\omega} = \nabla \times \mathbf{v}. \quad (18.84)$$

Analytische Lösungen existieren fast nur für Systeme, bei denen die Vortizität $\boldsymbol{\omega}$ parallel zu \mathbf{v} ist, in welchem Fall der Term $\mathbf{v} \times \boldsymbol{\omega}$ in (18.84) verschwindet. Für viskose Flüssigkeiten bleibt die Kontinuitätsgleichung für die Masse unverändert

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} + \nabla(\varrho \mathbf{v}) = 0. \quad (18.85)$$

Die Energiegleichung für reibungsfreie Flüssigkeiten (18.66) erhält dagegen Zusatzterme, die neben λ und μ auch den Wärmeleitkoeffizienten κ enthalten.

Literaturverzeichnis

- [1] H. Poincare, *Les méthodes nouvelles de la mécanique céleste*, Paris. Gauthier-Villars et Fils, 1892-1899
- [2] W. Lenz, *Beitrag zum Verständnis der magnetischen Erscheinungen in Festkörper*, Z. Physik **21** (1920) 613.
- [3] E. Ising, *Beitrag zur Theorie des Ferromagnetismus*, Zeitschrift f. Physik **31** (1925) 253.
- [4] R. Peierls, *Statistical theory of adsorption with interaction between the adsorbed atoms*, Proc. Camb. Phil. Soc. **32** (1936) 471; *On Ising's Model of Ferromagnetism*, Proc. Camb. Phil. Soc. **32** (1936) 477.
- [5] H.A. Kramers und G.H. Wannier, *Statistics of the Two-Dimensional Ferromagnet. Part I*, Phys. Rev. **60** (1941) 252.
- [6] L. Onsager, *Crystal Statistics. I. A Two-Dimensional Model with an Order-Disorder Transition*, Phys. Rev. **65** (1944) 117