B

Gleichgewichtsgesamtheiten

Equilibrium Ensembles

4 Mikrokanonische Gesamtheit (klassisch)

4.a Beschreibung der Gesamtheit

Wir betrachten ein klassisches System mit vorgegebener Teilchenzahl N in einem Volumen V. Die Energie des Systems liege zwischen $E - \Delta$ und E. Weitere Information über den Zustand des Systems sei nicht bekannt. Wegen dieser fehlenden Information ersetzen wir das System durch ein Ensemble mit konstanter Verteilungsfunktion ρ_0 in diesem Energieintervall (Gleichverteilung).

Dem liegt die Idee Scharmittel gleich Zeitmittel zu Grunde. Das heißt, dass im Laufe einer hinreichend langen Zeit alle Bereiche dieser Energieschale so durchlaufen werden, dass das Zeitmittel von Beobachtungsgrößen mit dem Scharmittel, das heißt dem Mittel über die Schar aller Zustände übereinstimmt. Dieses wäre allerdings zu zeigen.

Wir setzen daher

4 Microcanonical ensemble (classical)

4.a Description of the ensemble

We consider a classical system with given particle number N in a volume V. The energy of the system be between $E-\Delta$ and E. Further infomation on the system be missing. Due to this missing information we replace the system by an ensemble of constant distribution function ρ_0 within this energy interval (equal partion).

Behind this is the idea, ensemble average equals time average. That is, in the course of a sufficiently long time interval all regions of the energy shell will be transversed by the system so that the average of an observable in time equals the ensemble average. Of course, this had to be proven.

Thus we set

$$\rho(H) = \begin{cases} \rho_0 & E - \Delta < H \leq E, \\ 0 & \begin{matrix}\text{sonst} \\ \text{otherwise}\end{matrix}. \end{cases} \tag{4.1}$$

Dieses mikrokanonische Ensemble ist ein stationäres Ensemble.

Das Phasenraumvolumen für die Zustände mit Energie $H \leq E$ beträgt

This microcanonical ensemble is a stationary ensemble.

The volume of the phase space for the states with energy $H \leq E$ amounts to

$$\Phi(E) = \int \mathrm{d}^{3N}x\mathrm{d}^{3N}p\Theta(E-H) \tag{4.2}$$

mit der bekannten Heavyside-Stufenfunktion

with the well-known Heaviside step-function

$$\Theta(x) = \begin{cases} 0 & x < 0 \\ 1 & x \geq 0 \end{cases}. \tag{4.3}$$

Wir haben hier etwas willkürlich $\Theta(0) = 1$ gesetzt, da wir die Zustände der Energie $H = E$ mitnehmen wollen.

We have chosen here $\Theta(0) = 1$ somehow arbitrarily, since we wish to include the states with $H = E$.

Für die Konstante ρ_0 erhalten wir dann

Then we obtain for the constant ρ_0

$$\int \mathrm{d}^{3N}x\mathrm{d}^{3N}p\rho(H) = \rho_0(\Phi(E) - \Phi(E - \Delta)) = 1, \tag{4.4}$$

also

thus

$$\rho_0 = \frac{1}{\Phi(E) - \Phi(E - \Delta)}. \tag{4.5}$$

Verlangen wir exakt $H = E$, so führen wir den Limes $\Delta \to 0$ durch und erhalten $\rho(H) = c\delta(E - H)$ mit

If we require precisely $H = E$, then we perform the limit $\Delta \to 0$ and obtain $\rho(H) = c\delta(E - H)$ with

$$\int \mathrm{d}^{3N}x\mathrm{d}^{3N}pc\delta(E - H) = c\int \mathrm{d}^{3N}x\mathrm{d}^{3N}p\frac{\partial\Theta(E - H)}{\partial E} = c\frac{\partial\Phi(E)}{\partial E} = 1, \tag{4.6}$$

also

thus

$$\rho = \left(\frac{\partial\Phi(E, V)}{\partial E}\right)^{-1} \delta(E - H). \tag{4.7}$$

4.b Einatomiges ideales Gas

4.b Monatomic ideal gas

Wir betrachten ein einatomiges ideales Gas. Der Hamilton-Operator besteht nur aus der kinetischen Energie

We consider now a monatomic ideal gas. The Hamiltonian consists only of the kinetic energy

$$H = \frac{1}{2m}\sum_{i=1}^{N} p_i^2. \tag{4.8}$$

Für das Phasenraum-Volumen erhalten wir

We obtain for the volume of the phase-space

$$\begin{aligned}
\Phi(E) &= \int \mathrm{d}^{3N}x\mathrm{d}^{3N}p\Theta(E - H) = V^N\int \mathrm{d}^{3N}p\Theta(2mE - \sum_i p_i^2) && (4.9)\\
&= V^N \times \begin{array}{l}\text{Volumen der } 3N\text{-dimensionalen Kugel vom Radius } \sqrt{2mE}\\ \text{volume of the } 3N\text{-dimensional sphere of radius } \sqrt{2mE}\end{array} && (4.10)\\
&= V^N\Omega_{3N}\int_0^{\sqrt{2mE}} p^{3N-1}\mathrm{d}p = V^N\frac{\Omega_{3N}}{3N}(2mE)^{3N/2}, && (4.11)
\end{aligned}$$

wobei Ω_{3N} der volle Raumwinkel in $3N$ Dimensionen ist oder gleichbedeutend die Oberfläche der $3N$-dimensionalen Einheitskugel, das heißt der $3N$-dimensionalen Kugel mit Radius 1.

where Ω_{3N} is the full solid angle in $3N$ dimensions, which is equivalent to the surface of the $3N$-dimensional unit sphere, that is of the $3N$-dimensional sphere of radius 1.

Diesen Raumwinkel können wir bestimmen, indem wir das folgende Integral auf zwei Arten auswerten

This solid angle can be determined by evaluating the following integral in two different ways

$$\int \mathrm{d}^d\alpha \mathrm{e}^{-\alpha_1^2-\ldots-\alpha_d^2} = \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}\alpha_1\mathrm{e}^{-\alpha_1^2}\right)^d = \pi^{d/2} \tag{4.12}$$

$$= \quad \Omega_d \int_0^\infty \mathrm{e}^{-\alpha^2} \alpha^{d-1} \mathrm{d}\alpha = \frac{\Omega_d}{2} \int_0^\infty \mathrm{e}^{-\alpha^2} \left(\alpha^2\right)^{d/2-1} \mathrm{d}\alpha^2 = \frac{\Omega_d}{2} \left(\frac{d}{2} - 1\right)! \tag{4.13}$$

Dabei schreibe ich vielfach $a!$ ("a Fakultät") auch für nicht ganzzahliges a, meine dabei aber stets $a! = \Gamma(a+1)$. Damit erhält man

I often write $a!$ ("a factorial") even for non-integer a with the understanding that $a! = \Gamma(a+1)$. Then one obtains

$$\Omega_d = \frac{2\pi^{d/2}}{(\frac{d}{2} - 1)!}. \tag{4.14}$$

Für $d = 1$ erhält man mit $(-\frac{1}{2})! = \Gamma(\frac{1}{2}) = \pi^{1/2}$ das Ergebnis $\Omega_1 = 2$. Dies ist die Anzahl der Endpunkte der Strecke von -1 bis 1. Für $d = 2$ hat man $0! = \Gamma(1) = 1$ und damit $\Omega_2 = 2\pi$, den Umfang des Einheitskreises und für $d = 3$ erhält man $(\frac{1}{2})! = \frac{1}{2}(-\frac{1}{2})! = \pi^{1/2}/2$ und damit den dreidimensionalen Raumwinkel $\Omega_3 = 4\pi$.

For $d = 1$ one obtains with $(-\frac{1}{2})! = \Gamma(\frac{1}{2}) = \pi^{1/2}$ the result $\Omega_1 = 2$. This is the number of end-points of the line from -1 to $+1$. For $d = 2$ one has $0! = \Gamma(1) = 1$ and therefore $\Omega_2 = 2\pi$, the perimeter of the unit circle and for $d = 3$ one obtains $(\frac{1}{2})! = \frac{1}{2}(-\frac{1}{2})! = \pi^{1/2}/2$ and thus the three-dimensional solid angle $\Omega_3 = 4\pi$.

Das sich ergebende Phasenraumvolumen

The volume of the phase-space thus obtained

$$\Phi(E) = \frac{V^N (2mE)^{3N/2} \pi^{3N/2}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!} \tag{4.15}$$

wächst als Funktion der Energie E extrem rasch an. Aus diesem Grund haben wir in (4.1) die Grenzen als E und $E - \Delta$ gewählt und nicht etwa $E + \Delta$ und E, da das Ergebnis stärker von der oberen als der unteren Grenze abhängt. Daher setzt man oft auch $\Delta = \infty$ und erhält damit ein Ergebnis, das Δ nicht mehr enthält. Man sagt auch: Fast das ganze Phasenraumvolumen ist in der Energieschale.

increases as function of the energy E extremely rapidly. Thus we have chosen in (4.1) the bounds E and $E - \Delta$ and not $E + \Delta$ and E, since the result depends stronger on the upper then the lower bound. For the same reason one often chooses $\Delta = \infty$ and obtains in this way a result which no longer contains Δ. One says: Nearly the whole volume of the phase-space is in the energy shell.

Man kann aber auch die Energieschale $H = E$ (4.7) wählen, also $\Delta = 0$. Dann erhalten wir für die Normierungskonstante c

One may, however, also choose the enrgy shell $H = E$ (4.7), that is $\Delta = 0$. Then we obtain for the normalization constant c

$$\frac{1}{c} = \frac{\partial \Phi(E,V)}{\partial E} = \frac{V^N (2mE)^{3N/2-1} \pi^{3N/2} 2m}{\left(\frac{3N}{2} - 1\right)!}. \tag{4.16}$$

Wir werden nach Bedarf die eine oder andere Möglichkeit wählen.

Upon demand we will choose one or the other possibility.

5 Maxwell-Verteilung und Zustandsgleichung des idealen klassischen einatomigen Gases

5 Maxwell distribution and the equation of state of the ideal classical monatomic gas

5.a Maxwell-Verteilung

5.a Maxwell-distribution

Wir stellen nun die Frage: Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit, $w_{\mathbf{p}_1}(\mathbf{p}_1)\mathrm{d}^3p_1$, das Atom # 1 im Impuls-Intervall $p_{1x}..p_{1x}+\mathrm{d}p_{1x}$, $p_{1y}..p_{1y}+\mathrm{d}p_{1y}$, $p_{1z}..p_{1z}+\mathrm{d}p_{1z}$ anzutreffen? Dazu berechnen wir

We ask now the question: What is the probability $w_{\mathbf{p}_1}(\mathbf{p}_1)\mathrm{d}^3p_1$, to find the atom # 1 in the momentum interval $p_{1x}..p_{1x}+\mathrm{d}p_{1x}$, $p_{1y}..p_{1y}+\mathrm{d}p_{1y}$, $p_{1z}..p_{1z}+\mathrm{d}p_{1z}$? For this purpose we calculate

$$w(\mathbf{p}_1) = \int \rho(p,x)\mathrm{d}^3p_2...\mathrm{d}^3p_N\mathrm{d}^3x_1...\mathrm{d}^3x_N \tag{5.1}$$

mit

with

$$\rho(p,x) = \frac{1}{\frac{\partial\Phi}{\partial E}}\delta(E-H). \tag{5.2}$$

Wir führen jetzt die Hamilton-Funktion H' und die Energie E' für die $N-1$ übrigen Atome ein,

Now we introduce the Hamiltonian function H' and the energy E' for the other $N-1$ atoms

$$H' = \frac{1}{2m}(p_2^2+...p_N^2), \quad E' = E - \frac{1}{2m}p_1^2, \quad E-H = E'-H' \tag{5.3}$$

und erhalten

and obtain

$$\begin{aligned} w(\mathbf{p}_1) &= \frac{1}{\frac{\partial\Phi_N(E)}{\partial E}}\int\delta(E'-H')\mathrm{d}^3p_2...\mathrm{d}^3p_N\mathrm{d}^3x_1...\mathrm{d}^3x_N = \frac{V\frac{\partial\Phi_{N-1}(E')}{\partial E'}}{\frac{\partial\Phi_N(E)}{\partial E}} \\ &= \frac{(\frac{3}{2}N-1)!}{\pi^{3/2}(\frac{3}{2}N-\frac{5}{2})!(2mE)^{3/2}}\left(\frac{E'}{E}\right)^{\frac{3N}{2}-\frac{5}{2}}. \end{aligned} \tag{5.4}$$

Für $a \ll \frac{3N}{2}$, $b \ll \frac{3N}{2}$, $1 \ll \frac{3N}{2}$ gilt

For $a \ll \frac{3N}{2}$, $b \ll \frac{3N}{2}$, $1 \ll \frac{3N}{2}$ one has

$$\frac{(\frac{3N}{2}-a)!}{(\frac{3N}{2}-b)!} \approx \frac{(\frac{3N}{2})!}{(\frac{3N}{2})^a}\frac{(\frac{3N}{2})^b}{(\frac{3N}{2})!} = \left(\frac{3N}{2}\right)^{b-a}, \tag{5.5}$$

da in $(\frac{3N}{2}-a)!$ a Faktoren ungefähr der Größe $\frac{3N}{2}$ zu $(\frac{3N}{2})!$ fehlen, was für ganzes a unmittelbar offensichtlich ist, aber auch für nicht ganzes a gilt. Letzteres kann man zum Beispiel aus der Stirling-Formel (A.5) herleiten. Damit folgt

since in $(\frac{3N}{2}-a)!$ a factors are missing to $(\frac{3N}{2})!$ approximately of size $\frac{3N}{2}$, which is immediately obvious for integer a, but holds true also for non-integer a. This can be derived from the Stirling formula (A.5). Thus one obtains

$$w(\mathbf{p}_1) = \left(\frac{3N}{4\pi mE}\right)^{3/2}\left(1-\frac{p_1^2}{2mE}\right)^{\frac{3N}{2}-\frac{5}{2}}. \tag{5.6}$$

Im Mittel entfällt auf ein Atom die Energie $\frac{E}{N}$. Daher ist $p_1^2 = O(\frac{2mE}{N})$. Im Limes großer N können wir daher $(1-\frac{a}{N})^{bN} = \exp(-ab)$ verwenden und erhalten

In the average one atom carries the energy $\frac{E}{N}$. Thus one has $p_1^2 = O(\frac{2mE}{N})$. In the limit of large N we may thus use $(1-\frac{a}{N})^{bN} = \exp(-ab)$ and obtain

$$\left(1-\frac{p_1^2}{2mE}\right)^{\frac{3N}{2}-\frac{5}{2}} = \exp(-\frac{3N}{2}\frac{p_1^2}{2mE}), \tag{5.7}$$

wobei $(...)^{-5/2}$ für große N gegen 1 geht. Mit der Abkürzung

where $(...)^{-5/2}$ converges for large N to 1. With the abreviation

$$\beta = \frac{3N}{2E} \tag{5.8}$$

erhält man die Maxwell-Verteilung

one obtains the Maxwell distribution

$$w(\mathbf{p}_1) = \left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{3/2} \exp\left(-\beta\frac{p_1^2}{2m}\right). \tag{5.9}$$

Wir können hieraus zum Beispiel den Erwartungswert von p_{1x}^2 berechnen,

From this distribution we may calculate the expectation value of p_{1x}^2

$$\begin{aligned} \langle p_{1x}^2\rangle &= \int \mathrm{d}^3p_1 p_{1x}^2 w(\mathbf{p}_1) && (5.10)\\ &= \left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{1/2}\int \mathrm{d}p_{1x}p_{1x}^2\exp(-\beta\frac{p_{1x}^2}{2m})\left(\left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{1/2}\int \mathrm{d}p_{1y}\exp(-\beta\frac{p_{1y}^2}{2m})\right)^2 && (5.11)\\ &= \frac{m}{\beta}1^2 = \frac{2mE}{3N}. && (5.12) \end{aligned}$$

5.b Zustandsgleichung

5.b Equation of state

Zur Bestimmung des Druckes P nehmen wir an, das Gas sei in einem Kasten der Länge l eingesperrt und übe auf eine Begrenzungsfläche F die Kraft K aus. Dann ergibt sich der Druck zu

In order to determine the pressure P we assume that the gas is enclosed in a box of length l and exerts a force K on the boundary area F at the end of the box. Then the pressure is given by

$$P = \frac{\langle K\rangle}{F}. \tag{5.13}$$

Der Impulsübertrag in der Zeit t ist durch die Kraft gegeben zu $\int K\mathrm{d}t = t\langle K\rangle$. Betrachten wir ein Atom, so ist sein Impulsübertrag bei einem Stoß $2p_{1x}$ und die Zeit t, nach der das Atom erneut an die Wand stoßen wird ist $t = 2lm/p_{1x}$. Damit folgt für den Druck

The momentum transfer during time t is given by the force as $\int K\mathrm{d}t = t\langle K\rangle$. If we consider one atom then its momentum transfer per collision is $2p_{1x}$ and the time t, after which the atom hits again the wall is $t = 2lm/p_{1x}$. Then one obtains for the pressure

$$P = N\langle\frac{2p_{1x}}{tF}\rangle = N\langle\frac{2p_{1x}p_{1x}}{2lmF}\rangle = \frac{N}{Vm}\langle p_{1x}^2\rangle = \frac{N}{V}\frac{1}{\beta}, \tag{5.14}$$

das heißt man erhält die Zustandsgleichung

that is one obtains the equation of state

$$PV = N\frac{1}{\beta}. \tag{5.15}$$

Der Vergleich mit der bekannten Zustandsgleichung

Comparison with the well-known equation of state

$$PV = Nk_\mathrm{B}T \tag{5.16}$$

zeigt, dass die Größe β mit der Temperatur T verknüpft ist,

shows that the quantity β is related to the temperature T by

$$\frac{1}{\beta} = k_\mathrm{B}T, \tag{5.17}$$

wobei $k_\mathrm{B} = 1.380 \cdot 10^{-16}\mathrm{erg\ K}^{-1}$ die Boltzmann-Konstante ist. Die Zustandsgleichung wird auch häufig für ein Mol eines Gases angegeben. Ein Mol enthält $N_\mathrm{mol} = 6.025 \cdot 10^{23}$ Atome (Loschmidt-Zahl). Daraus ergibt sich die Zustandsgleichung zu

where $k_\mathrm{B} = 1.380 \cdot 10^{-16}\mathrm{erg\ K}^{-1}$ is the Boltzmann constant. The equation of state is often given for one mole of a gas. One mole contains $N_\mathrm{mol} = 6.025 \cdot 10^{23}$ atoms (Loschmidt number). This yields the equation of state

$$PV = RT \tag{5.18}$$

mit der Gaskonstanten $R = N_\mathrm{mol} k_\mathrm{B} = 8.316 \cdot 10^7 \mathrm{erg\ K}^{-1}$. Schließlich geben wir noch die Energie als Funktion der Temperatur unter Verwendung von (5.8) an

with the gas constant $R = N_\mathrm{mol} k_\mathrm{B} = 8.316 \cdot 10^7 \mathrm{erg\ K}^{-1}$. Finally we express the energy as a function of temperature using (5.8)

$$E = \frac{3N}{2\beta} = \frac{3}{2} N k_\mathrm{B} T. \tag{5.19}$$

Die Boltzmann-Konstante ist ein Umrechnungsfaktor zwischen Temperatur und Energie.

The Boltzmann constant is a conversion factor between temperature and energy.

6 Mikrokanonische Gesamtheit (quantenmechanisch)

6 Microcanonical ensemble (quantummechanical)

6.a Gesamtheit

6.a Ensemble

Wie im klassischen Fall habe das System ein festes Volumen V und feste Teilchenzahl N. Die Energie liege zwischen $E-\Delta$ und E. Das Ensemble bestehe aus allen Zuständen in diesem Energieintervall mit gleicher Wahrscheinlichkeit

As in the classical case the system have fixed volume V and fixed particle number N. The energy be within $E-\Delta$ and E. The ensemble consists of all states in this energy interval with equal probability

$$\rho = \rho_0 \sum_{n|_{E-\Delta<E_n\le E}} |n\rangle\langle n| = \rho_0(\Theta(E-H)-\Theta(E-\Delta-H)), \tag{6.1}$$

wobei die Zustände $|n\rangle$ Eigenzustände des Hamilton-Operators sind, $H|n\rangle = E_n|n\rangle$. Die Anzahl der Zustände mit Energien E_n bis E sei

where the states $|n\rangle$ are eigenstates of the Hamiltonian $H|n\rangle = E_n|n\rangle$. The number of states with energies E_n up to E be

$$W_N(E) = \mathrm{Sp}(\Theta(E-H)) = \sum_n \Theta(E-E_n). \tag{6.2}$$

Aus der Normierungsbedingung $\mathrm{Sp}(\rho)=1$

One obtains from the normalization condition $\mathrm{Sp}(\rho)=1$

$$\rho_0 \underbrace{(W_N(E)-W_N(E-\Delta))}_{W} = 1 \tag{6.3}$$

errechnet sich ρ_0,

the constant ρ_0

$$\rho_0 = \frac{1}{W}. \tag{6.4}$$

Für die mikrokanonische Gesamtheit führt man die Entropie durch die Beziehung

One introduces the entropy for the microcanonical ensemble by

$$W = \mathrm{e}^{S/k_\mathrm{B}}, \quad S = k_\mathrm{B}\ln W \tag{6.5}$$

ein. Dies ist der Zusammenhang zwischen Entropie und der Anzahl der möglichen Zustände nach Boltzmann, oder ausgedrückt durch ρ_0

This is the relation between entropy and the number of possible states according to Boltzmann, or expressed by ρ_0

$$S = -k_\mathrm{B}\ln\rho_0. \tag{6.6}$$

6.b Beispiel: Freies Atom im Quader

6.b Example: Free atom in a cuboid

Wir betrachten *ein* freies Teilchen ($N=1$) im Quader der Kantenlängen L_1,L_2 und L_3, $0\le x\le L_1$, $0\le y\le L_2$, $0\le z\le L_3$. Dabei betrachten wir zwei Randbedingungen:

We consider one free particle ($N=1$) in a cuboid with lengths of edges L_1,L_2, and L_3, $0\le x\le L_1$, $0\le y\le L_2$, $0\le z\le L_3$. We consider two boundary conditions:

Randbedingung 1 (RB1) Die Wellenfunktion verschwinde am Rand (z.B. im unendlich tiefen Potentialtopf. Dann kann man die Lösungen in der Form

Boundary condition 1 (RB1) The wavefunction vanishes at the boundary (e.g. in an infinitely deep potential. Then the solutions can be written in the form

$$\psi(x,y,z) = \sqrt{\frac{8}{V}}\sin(k_1x)\sin(k_2y)\sin(k_3z), \quad k_\alpha = \frac{\pi n_\alpha}{L_\alpha}, \quad n_\alpha = 1,2,3,... \tag{6.7}$$

schreiben.

Randbedingung 2 (RB2) Es gelten periodische Randbedingungen

Boundary condition 2 (RB2) We assume periodic boundary conditions

$$\psi(x,y,z) = \psi(x+L_1,y,z) = \psi(x,y+L_2,z) = \psi(x,y,z+L_3). \tag{6.8}$$

Dann können die Lösungen in der Form

Then the solution can be written in the form

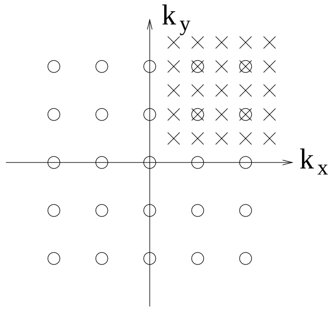
$$\psi(x,y,z) = \frac{1}{\sqrt{V}}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad k_\alpha = \frac{2\pi n_\alpha}{L_\alpha}, \quad n_\alpha = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, ... \tag{6.9}$$

geschrieben werden.

Wir betrachten nun die Dichte der Zustände im k-Raum (Impuls-Raum)

Now we consider the density of states in k-space (momentum space)

Dichte der Zustände im k-Raum. Kreuze geben die zulässigen k-Vektoren für RB1 an, die Kreise die für RB2.



Density of states in k-space. Crosses indicate the permitted k-vectors for boundary condition RB1, circles those for RB2.

Wir finden für die beiden Randbedingungen

We obtain for the two boundary conditions

$$
\begin{aligned}
&\text{(RB1)} && \text{(RB2)} && (6.10)\\
\mathrm{d}W &= \frac{L_1L_2L_3}{\pi^3}\mathrm{d}^3k & \mathrm{d}W &= \frac{L_1L_2L_3}{(2\pi)^3}\mathrm{d}^3k & (6.11)\\
&= \frac{V}{\pi^3}\mathrm{d}^3k & &= \frac{V}{(2\pi)^3}\mathrm{d}^3k & (6.12)\\
&k_1 > 0, k_2 > 0, k_3 > 0. & & & (6.13)\\
\Delta n_\alpha &= \frac{L_\alpha}{\pi}\Delta k_\alpha & \Delta n_\alpha &= \frac{L_\alpha}{2\pi}\Delta k_\alpha & (6.14)
\end{aligned}
$$

Damit erhält man für die Anzahl $W(E)$ der Zustände bis zur Energie E

Then one obtains for the number $W(E)$ of states up to energy E

$$\left.\begin{array}{ll} \text{(RB1)} & W = \frac{V}{\pi^3}\int \mathrm{d}^3k \\ \text{(RB2)} & W = \frac{V}{(2\pi)^3}\int \mathrm{d}^3k \end{array}\right\} = \frac{V}{(2\pi)^3}\frac{4\pi}{3}\left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{3/2} \tag{6.15}$$

Für die Randbedingung 1 erstreckt sich das Integral über eine Achtelkugel, für die Randbedingung 2 über die ganze Kugel von Radius $(2mE/\hbar^2)^{1/2}$.
Die Randbedingung 1 führt auf stehende Wellen. Beiträge mit der Komponente k_α des Wellenvektors schließen $-k_\alpha$ mit ein, so dass nur $k_\alpha > 0$ zu berücksichtigen ist. Dafür liegen die Zustände dann in jeder Richtung im $\mathbf{k}$-Raum doppelt so dicht wie für periodische Randbedingungen. Insgesamt ergibt sich die gleiche Anzahl $W(E)$ von Zuständen. Meist arbeitet man mit periodischen Randbedingungen.

For the boundary condition 1 the integral extends over one eighth of a sphere, for the boundary condition 2 over the whole sphere of radius $(2mE/\hbar^2)^{1/2}$.
Boundary condition 1 yields standing waves. Contributions with components k_α include those with $-k_\alpha$, so that only $k_\alpha > 0$ has to be considered. Then the states lie doubly dense in all directions in $\mathbf{k}$-space in comparison to periodic boundary conditions. In total one obtains the same number $W(E)$ of states. In most cases one works with periodic boundary conditions.

7 Vergleich zwischen quantenmechanischem und klassischem Verhalten

7 Comparison between quantum mechanical and classical behavior

7.a Normierung des Phasenraumvolumens

7.a Normalization of Phase-space

Für *ein* freies Teilchen im Quader des Volumens V fanden wir (für $W \gg 1$)

For one free particle in a cuboid of volume V we obtained (for $W \gg 1$)

$$W_1^{\rm qu}(E) = \frac{4\pi}{3}\frac{V(2mE)^{3/2}}{h^3}, \quad \Phi_1^{\rm cl}(E) = \frac{4\pi}{3}V(2mE)^{3/2}, \tag{7.1}$$

also den Zusammenhang

that is the connection

$$W_1^{\rm qu}(E) = \frac{1}{h^3}\Phi_1^{\rm cl}(E). \tag{7.2}$$

Im Allgemeinen wird es keine so einfache Beziehung zwischen $W_N^{\rm qu}$ und $\Phi_N^{\rm cl}$ geben. Es stellt sich aber die Frage, welche Beziehung zwischen $W_N^{\rm qu}$ und $\Phi_N^{\rm cl}$ besteht, wenn man in dem Grenzfall ist, in dem sich das quantenmechanische System auch in klassischer Näherung beschreiben lässt. Ist dann generell der Phasenraum $\mathrm{d}^3p\,\mathrm{d}^3x$ durch h^3 zu dividieren, womit der Phasenraum dann eine dimensionslose Zahl wird?

Wir betrachten, wie dicht ein vollständiges System von Wellenfunktionen im Phasenraum liegt und führen die Überlegung für *eine* Lagekoordinate x und *eine* Impulskoordinate p durch. Die Verallgemeinerung auf $3N$ Paare ist dann offensichtlich. Dazu teilen wir x in Intervalle der Länge x_0 ein; das n-te Intervall sei

In general there is not such a simple relation between $W_N^{\rm qu}$ and $\Phi_N^{\rm cl}$. There is however the question which relation holds between $W_N^{\rm qu}$ and $\Phi_N^{\rm cl}$, if one is in the limit in which a quantum mechanical system can be described within classical approximation. Is in such a case generally the phase space $\mathrm{d}^3p\,\mathrm{d}^3x$ to be divided by h^3, such that it becomes a dimensionless number?

We consider how dense a complete system of wave-functions is packed in phase space and perform the reflection for one space coordinate x and one momentum coordinate p. The generalzation to $3N$ pairs is obvious. For this purpose we divide x into intervals of length x_0; the nth interval be

$$nx_0 \le x \le (n+1)x_0, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, ... \tag{7.3}$$

Eine vollständige orthonormierte Basis von Wellenfunktionen in diesem Intervall ist gegeben durch

A complete orthonormal basis of wave functions in this interval is given by

$$\psi_{n,m}(x) = \frac{1}{\sqrt{x_0}}\begin{cases} \mathrm{e}^{\mathrm{i}kx} & \text{im Intervall} \\ & \text{in the interval} \\ 0 & \text{sonst} \\ & \text{elsewhere} \end{cases} \tag{7.4}$$

mit $kx_0 = 2\pi m$, m ganz, das heißt

with $kx_0 = 2\pi m$, m integer, that is

$$p = \hbar k = \frac{2\pi\hbar m}{x_0} = p_0 m, \quad p_0 = \frac{h}{x_0}. \tag{7.5}$$

Im (p,x)-Raum beansprucht eine Funktion den Raum $x_0 p_0 = h$. Man findet daher im Phasenraum Φ etwa Φ/h Zustände. Für $3N$ Paare (p,x) erwartet man daher $W_N^{\rm cl}(E) = \Phi_N(E)/h^{3N}$, wobei $W_N^{\rm cl}(E)$ die Anzahl der quantenmechanischen Zustände in einer quasiklassischen Näherung ist.

One function requires the space $x_0 p_0 = h$ in (p,x) space. Thus one finds within the phase space Φ approximately Φ/h states. For $3N$ pairs (p,x) one expects $W_N^{\rm cl}(E) = \Phi_N(E)/h^{3N}$, where $W_N^{\rm cl}(E)$ is the number of quantum mechanical states in a quasiclassical approximation.

7.b Ununterscheidbarkeit der Teilchen

7.b Undistinguishability of particles

Ein und dieselbe Sorte quantenmechanischer Teilchen sind ununterscheidbar, während klassische unterscheidbar sind. Im Phasenraum unterscheiden wir

One and the same kind of quantum mechanical particles are undistinguishable. In phase space we distinguish

$$p_1 = p,\, p_2 = p' \overset{\text{und}}{\underset{\text{and}}{}} p_1 = p',\, p_2 = p. \tag{7.6}$$

Generell sind die Zustände des Phasenraums, die durch Permutationen ineinander übergehen, quantenmechanisch ununterscheidbar. Daher ist im semiklassischen Limes Φ_N durch $N!$ zu dividieren,

The states in phase space which transform into each other under permutations are generally quantum mechanical undistinguishable. Thus one has to divide Φ_N by $N!$ in the semi-classical limit

$$W_N^{\rm cl}(E) = \frac{1}{h^{3N} N!}\Phi_N(E). \tag{7.7}$$

7.c Anwendung auf das ideale Gas

7.c Application to the ideal gas

Wir wenden dieses Ergebnis auf das ideale Gas an

We apply this result to the ideal gas

$$W_N^{\rm cl}(E) = \frac{1}{h^{3N} N!}\Phi_N(E) = \frac{V^N (2mE)^{3N/2}\pi^{3N/2}}{h^{3N} N! (\frac{3N}{2})!} = \frac{1}{\sqrt{6}\pi N}\left(\frac{V(2mE)^{3/2}\pi^{3/2}{\rm e}^{5/2}}{h^3 N (\frac{3N}{2})^{3/2}}\right)^N \tag{7.8}$$

und führen das Volumen v pro Atom, die Energie ϵ pro Atom und die thermische de Broglie-Wellenlänge λ ein,

and introduce the volume v per atom, the energy ϵ per atom and the thermal de Broglie wave-length λ,

$$v = \frac{V}{N}, \quad \epsilon = \frac{E}{N}, \quad \lambda^2 = \frac{h^2}{\frac{4\pi}{3} m\epsilon} = \frac{h^2}{2\pi m k_{\rm B} T}. \tag{7.9}$$

Die thermische de Broglie-Wellenlänge ist die quantenmechanische Wellenlänge eines Teilchens der Energie $\frac{2\pi}{3}\epsilon = \pi k_{\rm B} T$. Dann können wir W ausdrücken durch

The thermal de Broglie wave-length is the quantum mechanical wave-length of a particle of energy $\frac{2\pi}{3}\epsilon = \pi k_{\rm B} T$. Then W reads

$$W_N^{\rm cl}(E,V) = \frac{1}{\sqrt{6}\pi N}\left(\frac{v}{\lambda^3}{\rm e}^{5/2}\right)^N. \tag{7.10}$$

Dies ist eine gute Näherung für ein quantenmechanisches Gas, so lange $v\lambda^{-3}{\rm e}^{5/2} \gg 1$, das heißt für ein dünnes heißes Gas. Die Entropie dieses Gases ergibt sich dann zu

This is a good approximation for a quantum mechanical gas as long as $v\lambda^{-3}{\rm e}^{5/2} \gg 1$ holds, that is for a dilute hot gas. The entropy of this gas reads

$$S_N^{\rm cl}(E,V) = k_{\rm B} \ln W_N^{\rm cl}(E,V) = N k_{\rm B} \ln\left(\frac{v{\rm e}^{5/2}}{\lambda^3}\right) - k_{\rm B}\ln(\sqrt{6}\pi N), \tag{7.11}$$

wobei für große Systeme der letzte Term gegen den vorhergehenden zu vernachlässigen ist.

where for large systems the last term is negligible in comparison to the predecessing one.

8 Systeme im Wärmekontakt

Wir betrachten zwei Systeme mit Teilchenzahlen N_1, N_2 in Volumina V_1, V_2 beschrieben durch Hamilton-Operatoren H_1 und H_2, die in Wechselwirkung $H_{1,2}$ miteinander stehen. Das Gesamtsystem wird beschrieben durch

8 Systems in heat (thermal) contact

We consider two systems with particle numbers N_1, N_2 in volumes V_1, V_2 described by Hamiltonians H_1 and H_2, which interact via an interaction H_{12}. The total system is described by

$$H = H_1 + H_2 + H_{1,2}. \tag{8.1}$$

Die Wechselwirkung erlaube einen Austausch der Energie zwischen den beiden Einzelsystemen. Wir nehmen jedoch an, dass der Beitrag $H_{1,2}$ zur Energie des Gesamtsystems vernachlässigbar sei. Die Maximalenergie des Gesamtsystems sei E und wir fragen nach der Zahl der Eigenwerte $E_n \le E$ beziehungsweise im klassischen Fall nach dem entsprechend normierten Phasen-Raum des Gesamtsystems,

The interaction allows an exchange of energy between the two single systems. We assume however, that the contribution $H_{1,2}$ to the energy of the total system be negligible. The maximum energy of the total system be E and we ask for the number of eigenvalues $E_n \le E$, and in classical systems for the normalized phase-space of the total system,

quantenmechanisch
quantum mechanical
$$W(E) = \mathrm{Sp}\Theta(E-H) \tag{8.2}$$

klassisch
classical
$$W(E) = \frac{1}{N_1!N_2!h^{3N_1+3N_2}} \int \mathrm{d}^{3N_1+3N_2}p\, \mathrm{d}^{3N_1+3N_2}x\, \Theta(E-H). \tag{8.3}$$

Im quasiklassischen Fall gehen wir davon aus, dass wir zwischen den N_1 Teilchen im Volumen V_1 und den N_2 Teilchen im Volumen V_2 unterscheiden können. Unter Vernachlässigung von $H_{1,2}$ erhalten wir dann

We assume in the quasiclassical case, that we can distinguish between the N_1 particles in the volume V_1 and the N_2 particles inside volume V_2. Neglection of $H_{1,2}$ yields

$$\Theta(E-H) = \Theta(E-H_1-H_2) = \int \mathrm{d}E_1 \int \mathrm{d}E_2 \Theta(E-E_1-E_2)\delta(E_1-H_1)\delta(E_2-H_2). \tag{8.4}$$

Im quantenmechanischen Fall erhalten wir

We obtain in the quantum mechanical case

$$\mathrm{Sp}\delta(E_1-H_1)\delta(E_2-H_2) = \mathrm{Sp}_1\delta(E_1-H_1)\mathrm{Sp}_2\delta(E_2-H_2) = \frac{\partial W_1(E_1)}{\partial E_1}\frac{\partial W_2(E_2)}{\partial E_2}. \tag{8.5}$$

Dabei sind Sp_1 und Sp_2 die Spuren in den Hilberträumen der Teilsysteme 1 und 2. Die Ableitungen

Here Sp_1 and Sp_2 are the traces in the Hilbert spaces of the subsystems 1 and 2. The derivatives

$$\frac{\partial W_i(E_i)}{\partial E_i} = \omega_i(E_i) \tag{8.6}$$

sind die Dichten der (N_i-Teilchen-)Zustände pro Energie. Damit folgt

are the densities of the (N_i-particle) states per energy. This yields

$$W(E) = \int \mathrm{d}E_1 \mathrm{d}E_2 \Theta(E-E_1-E_2)\omega_1(E_1)\omega_2(E_2). \tag{8.7}$$

Der gleiche Ausdruck ergibt sich auch im klassischen Fall mit

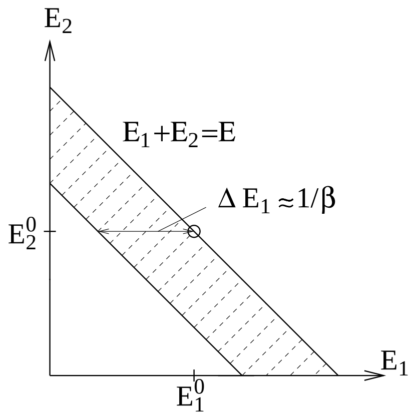
The same expression is obtained in the classical case with

$$\omega_i(E_i) = \frac{1}{N_i!h^{3N_i}} \frac{\partial \Phi_{N_i}(E_i, V_i)}{\partial E_i}. \tag{8.8}$$

Es ist daher das Produkt $\omega_1(E_1)\omega_2(E_2)$ über alle Energien $E_1 + E_2 \leq E$ aufzuintegrieren. Da $W_i(E_i)$ als Funktion der Energie sehr rasch anwächst, gilt das Gleiche für $\omega_i(E_i)$. Man erwartet daher das Maximum des Integranden $\omega_1\omega_2$ an einer Stelle, an der die Summe der beiden Energien ihren Maximalwert E erreicht haben, $E_1^0 + E_2^0 = E$.

Thus the product $\omega_1(E_1)\omega_2(E_2)$ has to be integrated over all energies $E_1 + E_2 \leq E$. Since $W_i(E_i)$ increases rapidly as a function of energy, the same is true for $\omega_i(E_i)$. Thus one expects the maximum of the integrand $\omega_1\omega_2$ at a point, where the sum of both energies has reached its maximum, $E_1^0 + E_2^0 = E$.

Der Integrationsbereich E_1, E_2. Es wird über $E_1 + E_2 \leq E$ integriert. Der Hauptbeitrag rührt vom schraffierten Bereich her.



The region of integration E_1, E_2. Integration is performed over $E_1 + E_2 \leq E$. The main contribution comes from the hatched region.

Für das Maximum gilt dann

Then the maximum obeys

$$\frac{\partial}{\partial E_1^0}\left(\omega_1(E_1^0)\omega_2(E - E_1^0)\right) = 0, \tag{8.9}$$

das heißt, nach Division durch $\omega_1\omega_2$

that is after division by $\omega_1\omega_2$

$$\frac{\partial \ln \omega_1(E_1^0)}{\partial E_1^0} = \frac{\partial \ln \omega_2(E_2^0)}{\partial E_2^0} =: \beta. \tag{8.10}$$

Dies ist die Gleichgewichtsbedingung für zwei Systeme im thermischen Kontakt.

This is the equilibrium condition for two systems in thermal equilibrium.

Zwei solche Systeme haben die gleiche Temperatur. Wir schließen daraus, dass β eine Funktion der Temperatur unabhängig vom jeweiligen System ist. Für das ideale Gas hatten wir bereits $\beta = 1/(k_\mathrm{B}T)$ gefunden. Wählen wir für das System 2 das ideale Gas, so folgt, dass für ein beliebiges System 1 der Zusammenhang $\beta = 1/(k_\mathrm{B}T)$ gilt.

Two such systems have the same temperature. We conclude, that β is a function of temperature independent of the system under consideration. For the ideal gas we have already found that $\beta = 1/(k_\mathrm{B}T)$. If we choose as system 2 an ideal gas then we conclude that for an arbitrary system 1 we have $\beta = 1/(k_\mathrm{B}T)$.

Zur Abschätzung des Integrals für $W(E)$ integrieren wir $\partial \ln \omega_1/\partial E_1 = \beta$ zu

In order to estimate the integral for $W(E)$ we integrate $\partial \ln \omega_1/\partial E_1 = \beta$ and obtain

$$\omega_1(E_1) = \omega_1(E_1^0)\mathrm{e}^{\beta(E_1 - E_1^0)} \tag{8.11}$$

für Energien nahe E_1^0. Nochmalige Integration ergibt

for energies close to E_1^0. A second integration yields

$$W_1(E_1) = \frac{1}{\beta}\omega_1(E_1), \tag{8.12}$$

wobei keine Integrationskonstante hinzutritt, da $W_1(E_1) \ll W_1(E_1^0)$ für $\beta(E_1^0 - E_1) \gg 1$ wird. Wir finden dann für $W(E)$

where no constant of integration has to be added, since $W_1(E_1) \ll W_1(E_1^0)$ for $\beta(E_1^0 - E_1) \gg 1$. Then we obtain for $W(E)$

$$W(E) \approx \omega_1(E_1^0)\omega_2(E_2^0)\frac{1}{\beta}\Delta E_1 = W_1(E_1^0)W_2(E_2^0)\beta\Delta E_1, \tag{8.13}$$

wobei $\Delta E_1/\beta$ die Fläche in der (E_1, E_2)-Ebene ist, in der $\omega_1\omega_2$ von der Größenordnung des Maximums dieser Funktion ist.

Große Zahlen und extrem große Zahlen Bei makroskopischen Systemen sind die Anzahl der Teilchen N und die Entropie in Einheiten der mikroskopischen Größe k_B von der Ordnung der Loschmidt-Zahl, also große Zahlen von der Ordnung 10^{23} oder ähnlich. Bei der Anzahl der Quantenzustände eines makroskopischen Systems haben wir es aber mit Zahlen von der Ordnung 10 hoch oder e hoch 10^{23} zu tun, also Zahlen, die sich nicht durch 23 oder eine ähnliche Anzahl von Stellen ausdrücken lassen sondern durch 10^{23} Stellen. Solche Zahlen bezeichnen wir als extrem groß. Die hier betrachteten Größen W und ω haben diese Eigenschaft. Auch die Zustandssummen, die wir später betrachten werden, haben diese Eigenschaft.

Es wird nun wie hier immer wieder vorkommen, dass wir das Produkt zweier solcher Größen zu bilden haben und über eine Variable (hier die Energie) zu integrieren haben. Dann genügt es, das Maximum aufzusuchen und den entsprechenden Funktionswert zu nehmen. Genau genommen müssten wir noch mit der Breite, über die das Produkt abfällt, multiplizieren (das ΔE_1 in (8.13)). Dieser Faktor ist aber in der Regel klein gegen den Funktionswert im Maximum. Da wir letztendlich fast immer den Logarithmus benötigen, ist die Breite tatsächlich vernachlässigbar. Dies ist auch der Grund warum wir den letzten Term in (7.11) vernachlässigen können. Bisweilen wird aber die Breite benötigt, um die Fluktuation der Größe, über die integriert wurde, zu erhalten. Diese lässt sich aber meist aus der zweiten Ableitung des Logarithmus berechnen.

where $\Delta E_1/\beta$ is the area of the (E_1, E_2)-plane in which $\omega_1\omega_2$ is of the order of magnitude of the maximum of this function.

Large numbers and extremely large numbers The number of particles N and the entropy in units of the microscopic k_B are for macroscopic systems of the order of the Loschmidt number, thus large numbers of the order of 10^{23} or similarly. The number of quantum states of a macroscopic system is however a number of the order of 10 or e to the power of 10^{23}, thus a number which cannot be expressed by 23 or so digits but by 10^{23} digits. We call such numbers extremely large. The quantities W and ω which we have considered here have this property. Also the partition functions which we will consider later have this property.

Similarly as here it will happen, that we have to multiply two quantities of this type and to integrate the product over a variable (here the energy). Then it is sufficient to look for its maximum and to take the corresponding value of the product. More precisely we had to multiply by the width over which the function decays (the ΔE_1 in (8.13)). Normally this factor is small in comparison to the product at its maximum. Since finally nearly always we have to take the logarithm of the integral we can neglect this width. Also this is the reason why we can neglect the last term in (7.11). Sometimes we will need the width in order to determine the fluctuations of the quantity over which we integrated. This can be determined in many cases from the second derivative of the logarithm.

9 Entropie als additive und extensive Größe

9.a Additivität

Besteht ein System aus zwei Teilsystemen mit Volumina V_1, V_2 und Teilchenzahlen N_1, N_2, so gilt für das Volumen V und die Teilchenzahl N des Gesamtsystems

9 Entropy as additive and extensive quantity

9.a Additivity

If a system consists of two systems with volumina V_1 and V_2 and particle numbers N_1 and N_2, then the volume V and the particle number N of the total system are

$$V = V_1 + V_2, \quad N = N_1 + N_2. \tag{9.1}$$

Man bezeichnet daher Volumen und Teilchenzahl als additive Größen. Auch Impuls, Drehimpuls, magnetisches und elektrisches Moment haben diese Eigenschaft. Dies gilt auch für die Energie zweier nicht wechselwirkender Systeme. Wenn sie wechselwirken, muss man die Wechselwirkungsenergie geeignet auf die Teilsysteme aufteilen.

Auch für die Entropie zweier nicht wechselwirkender (schwach wechselwirkender) Systeme gilt diese Eigenschaft, wenn die Einzelsysteme mikrokanonische Gesamtheiten sind. Enthält nämlich die Gesamtheit des Systems 1 W_1 Zustände $|n\rangle$ und die des Systems 2 W_2 Zustände $|m\rangle$, so enthält das Gesamtsystem $W = W_1 W_2$ Zustände $|n, m\rangle$. Daher ist dann die Entropie additiv

Therefore one calls volume and particle number additive quantities. Momentum, angular momentum, magnetic and electric moment have the same property. It holds for the energy of two non-interacting systems, too. If they interact, then the interaction energy has to be divided appropriately to the two subsystems.

Similarly the same property holds for two non-interacting (weakly interacting) systems, if the single systems are microcanonical systems. If the ensemble of system 1 contains W_1 states $|n\rangle$ and that of system 2 W_2 states $|m\rangle$, then the total system contains $W = W_1 W_2$ states $|n, m\rangle$. Thus the entropy is additive

$$S = k_\mathrm{B} \ln W = k_\mathrm{B} \ln W_1 + k_\mathrm{B} \ln W_2 = S_1 + S_2. \tag{9.2}$$

Diese Gesamtheit ist jedoch nicht mikrokanonisch.

Im vorhergehenden Abschnitt hatten wir ein mikrokanonisches System bestehend aus zwei Teilsystemen im thermischen Kontakt betrachtet. Für dieses folgt aus $W = W_1 W_2 \beta \Delta E_1$,

Note however, that the total ensemble is not microcanonical.

In the preceeding section we considered a macrocanonical system consisting of two subsystems in thermal contact. For this ensemble one obtains from $W = W_1 W_2 \beta \Delta E_1$

$$S = S_1 + S_2 + k_\mathrm{B} \ln(\beta \Delta E_1), \tag{9.3}$$

wobei S_1 und S_2 die Entropien der Teilsysteme bei den definierten Energien E_1^0 und E_2^0 sind. Nun ist aber $S_1 + S_2$ für makroskopische Systeme (siehe ideales Gas) sehr groß gegen $k_\mathrm{B} \ln(\beta \Delta E_1)$, so dass dieser letzte Term vernachlässigt werden kann.

where S_1 and S_2 are the entropies of the subsystems at defined energies E_1^0 and E_2^0. Since now $S_1 + S_2$ is large for macroscopical systems (see ideal gas) in comparison to $k_\mathrm{B} \ln(\beta \Delta E_1)$, this last term can be neglected.

9.b Entropie als extensive Größe

Halbieren wir ein System in zwei Teilsysteme $V_1 = V_2 = \frac{1}{2}V$, $N_1 = N_2 = \frac{1}{2}N$, so findet man das im vorhergehenden Abschnitt gesuchte Maximum von $\omega_{N_1}(E_1)\omega_{N_2}(E-E_1 = E_2)$ in der Regel bei $E_1^0 = E_2^0 = \frac{1}{2}E$. Dann gilt für die Entropie

9.b Entropy as extensive quantity

If we halve the system into two subsystems $V_1 = V_2 = \frac{1}{2}V$, $N_1 = N_2 = \frac{1}{2}N$, then the maximum of $\omega_{N_1}(E_1)\omega_{N_2}(E - E_1 = E_2)$ will normally be found at $E_1^0 = E_2^0 = \frac{1}{2}E$. Then one obtains for the entropy

$$S(E,V,N) = 2S(\frac{E}{2}, \frac{V}{2}, \frac{N}{2}). \tag{9.4}$$

Die gleiche Überlegung kann man anstellen für ν gleiche Systeme im thermischen Gleichgewicht. Dann gilt entsprechend

The same consideration can be applied for ν equal systems in thermal equilibrium. Then similarly one has

$$S(E,V,N) = \nu S(\frac{E}{\nu}, \frac{V}{\nu}, \frac{N}{\nu}). \tag{9.5}$$

Wir wählen nun $\nu = N/N_0$, wobei N_0 eine feste Teilchenzahl groß gegen 1 sei; dann folgt

We now choose $\nu = N/N_0$ where N_0 is a fixed particle number large in comparison to one; then one obtains

$$S(E,V,N) = N\sigma(\frac{E}{N}, \frac{V}{N}), \quad \sigma(\frac{E}{N}, \frac{V}{N}) := \frac{1}{N_0}S(N_0\frac{E}{N}, N_0\frac{V}{N}, N_0). \tag{9.6}$$

Bei fester Energie- und Teilchendichte wächst daher die Entropie proportional zur Teilchenzahl an. Derartige Größen bezeichnet man als extensiv. Im Gegensatz dazu bezeichnet man Größen, die mit wachsender Systemgröße bei selber Qualität des Systems konstant bleiben als intensiv. Solche Größen sind zum Beispiel die Energiedichte und die Teilchendichte, aber auch die Temperatur oder der Druck

Thus at fixed densities of energy and particles the entropy grows proportional to the number of particles. Such quantities are called extensive. In contrast one calls quantities which stay constant with increasing size of the system at constant quality of the system intensive. Such quantities are for example the densities of energy and particle number, but also temperature and pressure.

Bemerkungen: Für Gase und Flüssigkeiten muss man neben dem Energieaustausch auch den Teilchenaustausch zulassen. Er kann ähnlich wie der Energieaustausch behandelt werden. (Vgl. Abschnitt 12.)
Wählt man die Teilsysteme sehr klein, so können die Terme $\beta\Delta E$, die dann in der $(\nu - 1)$-ten Potenz auftreten, wichtig werden. Dies kann jedoch ohne Schwierigkeiten berücksichtigt werden.

Schwieriger ist die Abschätzung der Wechselwirkungs-Beiträge aus $H_{1,2}$ an den Grenzflächen der Teilvolumina. Wir gehen hier nicht darauf ein. Falls langreichweitige Kräfte auftreten, wird die Situation besonders schwierig. Es gibt jedoch Beweise, dass die Entropie eines neutralen Systems bestehend aus positiven Kernen und negativen Elektronen (Fermionen!) mit Coulomb-Wechselwirkung extensiv ist. Vgl. Thirring, Vorlesungen über Mathematische Physik, Quantenmechanik großer Systeme und Lebowitz und Lieb, Adv. in Math. 9, 316 (1972). Im Falle der Gravitation ist die Entropie nicht extensiv (Sterne).

Remarks. For gases and fluids one has to allow for the exchange of particles besides energy exchange. This can be done similarly to the enrgy exchange (see section 12.)

If the subsystems are small, then the terms $\beta\Delta E$ can become important, which then appear in the $(\nu-1)$-th power. They can be taken into account without problems.

It is more difficult to estimate the contributions of the interactions $H_{1,2}$ at the boundary surfaces of the partial volumina. We do not consider this. If long-range interactions are present then the situation becomes particularly difficutl. There are proofs, that the entropy of a neutral system consisting of positive nuclei and negative electrons (fermions!) with Coulomb-interaction is extensive. Compare Thirring, Vorlesungen über Mathematische Physik. Quantenmechanik großer Systeme und Lebowitz and Lieb, Adv. in Math. 9, 316 (1972). The entropy is not extensive in the case of gravitation (stars).

9.c Ableitung der Entropie nach der Energie

Wir leiten einen Zusammenhang zwischen β und der Entropie für makroskopische Systeme her. Nach Abschnitt 8 gilt

9.c Derivative of the entropy with respect to the energy

We derive a relation between β and the entropy for macroscopic systems. According to section 8 one has

$$\beta = \left.\frac{\partial \ln \omega(E)}{\partial E}\right|_{V,N}, \quad \omega(E) = \beta W(E). \tag{9.7}$$

Daraus folgt mit $W = \mathrm{e}^{S/k_\mathrm{B}}$

From this one obtains with $W = \mathrm{e}^{S/k_\mathrm{B}}$

$$\left.\frac{\partial S(E,V,N)}{\partial E}\right|_{V,N} = k_\mathrm{B} \left.\frac{\partial \ln W}{\partial E}\right|_{V,N} = k_\mathrm{B} \left.\frac{\partial \ln \omega}{\partial E}\right|_{V,N} - k_\mathrm{B} \left.\frac{\partial \ln \beta}{\partial E}\right|_{V,N}. \tag{9.8}$$

Der letzte Term ist von Ordnung $1/N$ und daher für große Systeme vernachlässigbar. Damit folgt

The last term is of order $1/N$ and thus negligible for large systems. Then one obtains

$$\left.\frac{\partial S(E,V,N)}{\partial E}\right|_{V,N} = k_\mathrm{B}\beta = \frac{1}{T}. \tag{9.9}$$

Für konstantes Volumen und Teilchenzahl folgt damit beim Übergang zwischen Gleichgewichtszuständen $\mathrm{d}E = T\mathrm{d}S$, wobei die Energie über thermische Kontakte zugeführt wird. Daher ist $T\mathrm{d}S$ die Wärmemenge, die dem System zugeführt wird.

For constant volume and particle number one obtains for the transition between equilibrium states $\mathrm{d}E = T\mathrm{d}S$, where the energy is transmitted by means of thermal contacts. Thus $T\mathrm{d}S$ is the amount of heat added to the system.

10 Kanonische Gesamtheit

10.a Kanonische Gesamtheit: quantenmechanisch

Wir betrachten nochmals zwei Systeme im thermischen Kontakt und fragen nach dem statistischen Operator des Systems 1. Es sei

$$\rho = \rho_0 \Theta(E - H_1 - H_2) = \rho_0 \sum_{n,m} \Theta(E - E_n - E_m)|n,m\rangle\langle n,m|. \tag{10.1}$$

Dabei sind $|n\rangle$ die Energie-Eigenzustände im Teilsystem 1 und $|m\rangle$ die Zustände im Teilsystem 2. Wir berechnen die reduzierte Dichtematrix

$$\rho_1 = \mathrm{Sp}_2\rho = \rho_0 \sum_n \left(\sum_m \Theta(E - E_n - E_m) \right) |n\rangle\langle n| = \rho_0 \sum_n W_2(E - E_n)|n\rangle\langle n|. \tag{10.2}$$

Nun ist

$$\ln W_2(E - E_n) = \frac{1}{k_\mathrm{B}} S_2(E - E_n) = \frac{N_2}{k_\mathrm{B}} \sigma_2(\frac{E - E_n}{N_2}, \frac{V_2}{N_2}). \tag{10.3}$$

Dabei nützen wir aus, dass die Entropie extensiv ist (vgl. Abschnitt 9). Wir entwickeln nun nach E_n

$$\ln W_2(E - E_n) = \frac{N_2}{k_\mathrm{B}} \sigma_2(\frac{E}{N_2}) - \frac{E_n}{k_\mathrm{B}} \frac{\partial \sigma_2}{\partial (E/N_2)} + \frac{E_n^2}{2k_\mathrm{B} N_2} \frac{\partial^2 \sigma_2}{\partial (E/N_2)^2} - ... \tag{10.4}$$

Halten wir E/N_2, V_2/N_2 fest und lassen N_2 sehr groß werden, so bleibt

$$\ln W_2(E - E_n) = \ln W_2(E) - \beta E_n, \tag{10.5}$$

wobei $\beta = 1/(k_\mathrm{B} T)$ durch die Temperatur des zweiten Systems gegeben ist, da

$$\frac{\partial \sigma_2}{\partial (E/N_2)} = \frac{\partial S_2}{\partial E} = \frac{1}{T_2}. \tag{10.6}$$

Damit folgt

$$\rho_1 = \frac{1}{Z} \sum_n \mathrm{e}^{-\beta E_n} |n\rangle\langle n| = \frac{1}{Z} \mathrm{e}^{-\beta H_1}. \tag{10.7}$$

In einem Wärmebad (System 2), das groß gegen das System 1 ist, ist das System 1 eine Gesamtheit beschrieben durch $\rho_1 \propto \mathrm{e}^{-\beta H_1}$. Diese Gesamtheit heißt kanonische Gesamtheit. (Wir lassen jetzt den Index 1 weg). Der Normierungsfaktor

$$Z(\beta, V, N) = \mathrm{Sp} \mathrm{e}^{-\beta H} = \sum_n \mathrm{e}^{-\beta E_n} = \int \mathrm{d}E \omega(E, V, N) \mathrm{e}^{-\beta E} \tag{10.8}$$

heißt kanonische Zustandssumme.

10 Canonical ensemble

10.a Canonical ensemble quantum mechanical

Again we consider two systems in thermal contact and ask for the statistical operator of system 1. One has (10.1)

Here $|n\rangle$ are the energy eigenstates in the subsystem 1 and $|m\rangle$ are the states in the subsystem 2. We calculate the reduced densitiy matrix (10.2)

Now we have (10.3)

Here we use, that the entropy is extensive. (comp. section 9). We expand now in E_n (10.4)

If we keep E/N, V_2/N_2 fixed and consider the limit of large N_2 then we are left with (10.5)

where $\beta = 1/(k_\mathrm{B} T)$ is given by the temperature of the second system, since (10.6)

Then one obtains (10.7)

In a heat bath (system 2) which is large in comparison to system 1, the system 1 is an ensemble described by $\rho_1 \propto \mathrm{e}^{-\beta H_1}$. This ensemble is called canonical enmsemble. (Now we drop the index 1). The normalization factor (10.8)

is called canonical partition function.

10.b Klassischer Fall

Entsprechende Überlegungen gelten auch im klassischen Limes. Dort findet man

10.b Classical case

Corresponding considerations apply to the classical limit. There one obtains

$$\rho_1(p^{(1)}, x^{(1)}) = \int \mathrm{d}^{3N_2}p^{(2)}\mathrm{d}^{3N_2}x^{(2)}\rho_0\Theta(E - H_1 - H_2) = \rho_0\Phi^{(2)}_{N_2}(E - H_1) = \rho_0 N_2! h^{3N_2} W^{(2)}(E - H_1) \tag{10.9}$$

und im Limes eines großen Systems 2 (Wärmereservoir)

and in the limit of a large system 2 (heat reservoir)

$$\rho_1(p^{(1)}, x^{(1)}) \propto \mathrm{e}^{-\beta H_1}. \tag{10.10}$$

Definieren wir nun (wir lassen die Indices 1 weg) die Zustandssumme

If we define (we drop now the index 1) the partition function

$$Z = \frac{1}{h^{3N}N!}\int \mathrm{d}^{3N}p\mathrm{d}^{3N}x\mathrm{e}^{-\beta H}, \tag{10.11}$$

so folgt

then one obtains

$$\rho(p, x) = \frac{1}{Z\, h^{3N}N!}\mathrm{e}^{-\beta H}. \tag{10.12}$$

Für

For

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + H_{\mathrm{pot}}(x) \tag{10.13}$$

kann man die p-Integration ausführen und erhält

one can perform the p-integration which yields

$$Z = \frac{1}{N!}\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{3N/2}\int \mathrm{d}^{3N}x\mathrm{e}^{-\beta H_{\mathrm{pot}}(x)} = \frac{1}{N!\lambda^{3N}}\int \mathrm{d}^{3N}x\mathrm{e}^{-\beta H_{\mathrm{pot}}(x)} \tag{10.14}$$

mit der thermischen de Broglie-Wellenlänge (Abschnitt 7)

with the thermal de Broglie wave-length (section 7)

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_{\mathrm{B}}T}}. \tag{10.15}$$

10.c Barometrische Höhenformel

Wir betrachten nun ein Gas, dessen Atome sich in einem äußeren Potential $V(\mathbf{x})$ befinden, aber untereinander nicht wechselwirken.

10.c Barometric pressure equation

We consider now a gas, whose atoms are in an external potential $V(\mathbf{x})$, which however, do not interact with each other.

$$H = \sum_i \left(\frac{p_i^2}{2m} + V(x_i)\right). \tag{10.16}$$

In diesem wechselwirkungsfreien System ist

In an interaction-free system we have

$$\rho(\mathbf{p}_1, ...\mathbf{p}_N, \mathbf{x}_1, ...\mathbf{x}_N) = \prod_{i=1}^N \rho_1(\mathbf{p}_i, \mathbf{x}_i) \tag{10.17}$$

mit

with

$$\rho_1(\mathbf{p}, \mathbf{x}) = c\mathrm{e}^{-\beta p^2/(2m) - \beta V(x)}. \tag{10.18}$$

Für die Teilchendichte $n(\mathbf{x})$ am Ort $\mathbf{x}$ folgt

One obtains for the particle density $n(\mathbf{x})$ at point $\mathbf{x}$

$$n(\mathbf{x}) = \sum_i \langle \delta^3(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i)\rangle = N\int \mathrm{d}^3p\rho_1(\mathbf{p}, \mathbf{x}) = n_0\mathrm{e}^{-\beta V(x)} \tag{10.19}$$

mit

with

$$n_0 = \frac{N}{\int \mathrm{d}^3 x \mathrm{e}^{-\beta V(x)}} \tag{10.20}$$

Die barometrische Höhenformel (10.19) lässt sich auch aus dem mechanischen Gleichgewicht herleiten. Es sei $P(\mathbf{x})$ der Druck am Ort $\mathbf{x}$. Die Kraft auf ein Teilchen ist $-\operatorname{grad} V(\mathbf{x})$. Die mittlere Kraftdichte ist daher $\mathbf{k}(\mathbf{x}) = -n(\mathbf{x}) \operatorname{grad} V(\mathbf{x})$. Diese muss im Gleichgewicht mit dem Gradienten des Drucks übereinstimmen

The barometric pressure formula (10.19) can also be derived from mechanical equilibrium. Let us denote the pressure at $\mathbf{x}$ by $P(\mathbf{x})$. The force acting on a particle is $-\operatorname{grad} V(\mathbf{x})$. Thus the average force density is given by $\mathbf{k}(\mathbf{x}) = -n(\mathbf{x}) \operatorname{grad} V(\mathbf{x})$. It must coincide with the gradient of the pressure

$$\operatorname{grad} P(\mathbf{x}) = -n(\mathbf{x}) \operatorname{grad} V(\mathbf{x}). \tag{10.21}$$

Andererseits gilt die Zustandsgleichung $P(\mathbf{x}) = n(\mathbf{x}) k_{\mathrm{B}} T$. Daraus folgt dann

On the other hand one has the equation of state $P(\mathbf{x}) = n(\mathbf{x}) k_{\mathrm{B}} T$. Using this expression one obtains

$$\begin{aligned} k_{\mathrm{B}} T \operatorname{grad} n(\mathbf{x}) &= -n(\mathbf{x}) \operatorname{grad} V(\mathbf{x}), & (10.22) \\ k_{\mathrm{B}} T \operatorname{grad} \ln n(\mathbf{x}) &= -\operatorname{grad} V(\mathbf{x}), & (10.23) \\ n(\mathbf{x}) &= n_0 \mathrm{e}^{-\beta V(\mathbf{x})}. & (10.24) \end{aligned}$$

11 Gleichverteilungssatz und Virialsatz

11 Equipartition theorem and virial theorem

11.a Gleichverteilungssatz

11.a Equipartition theorem

Wir leiten den Gleichverteilungssatz her, der für klassische Systeme gilt, wobei wir die kanonische Gesamtheit ($\rho \propto \mathrm{e}^{-\beta H}$) zu Grunde legen. Hierzu betrachten wir

We derive the equipartition theorem for classical systems, where we start with the canonical ensemble ($\rho \propto \mathrm{e}^{-\beta H}$). For this purpose we consider

$$\int \mathrm{d}^{3N}p\mathrm{d}^{3N}x \frac{\partial}{\partial p_{i\alpha}}(A(\mathbf{p},\mathbf{x})\rho(\mathbf{p},\mathbf{x})) = \int \mathrm{d}^{3N}p\mathrm{d}^{3N}x \left(\frac{\partial A}{\partial p_{i\alpha}} - \beta A \frac{\partial H}{\partial p_{i\alpha}}\right)\rho = \langle \frac{\partial A}{\partial p_{i\alpha}} \rangle - \beta \langle A \frac{\partial H}{\partial p_{i\alpha}} \rangle = 0. \tag{11.1}$$

Das Integral verschwindet, falls $A\rho$ hinreichend schnell als Funktion von $p_{i\alpha}$ abfällt, da dann das Integral über $p_{i\alpha}$ verschwindet. Daraus folgt dann

The integral vanishes, if $A\rho$ decays sufficiently rapidly as function of $p_{i\alpha}$, since then the integral over $p_{i\alpha}$ vanishes

$$\langle A \frac{\partial H}{\partial p_{i\alpha}} \rangle = k_{\mathrm{B}} T \langle \frac{\partial A}{\partial p_{i\alpha}} \rangle. \tag{11.2}$$

Ähnlich zeigt man

Similarly one shows

$$\langle A \frac{\partial H}{\partial x_{i\alpha}} \rangle = k_{\mathrm{B}} T \langle \frac{\partial A}{\partial x_{i\alpha}} \rangle. \tag{11.3}$$

Daraus folgt dann zum Beispiel

This yields for example

$$\langle p_{i\alpha} \frac{\partial H}{\partial p_{i\alpha}} \rangle = k_{\mathrm{B}} T, \tag{11.4}$$

$$\langle x_{i\alpha} \frac{\partial H}{\partial x_{i\alpha}} \rangle = k_{\mathrm{B}} T. \tag{11.5}$$

Die letztere Beziehung gilt allerdings nur dann, wenn das Potential, das der Massenpunkt spürt, hinreichend stark anwächst. Für

The second relation holds only if the potential experienced by the mass point increases suffiently rapidly. For

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + H_{\mathrm{pot}}(\mathbf{x}) \tag{11.6}$$

folgt dann

one obtains

$$\langle \frac{p_{i\alpha}^2}{m_i} \rangle = k_{\mathrm{B}} T, \tag{11.7}$$

$$\langle x_{i\alpha} \frac{\partial H_{\mathrm{pot}}}{\partial x_{i\alpha}} \rangle = k_{\mathrm{B}} T. \tag{11.8}$$

Für den harmonischen Oszillator $H_{\mathrm{pot}} = \frac{f}{2} x_\alpha^2$ folgt dann

One obtains for the harmonic oscillator $H_{\mathrm{pot}} = \frac{f}{2} x_\alpha^2$

$$\langle \frac{f}{2} x_\alpha^2 \rangle = \frac{1}{2} k_{\mathrm{B}} T. \tag{11.9}$$

Für einen harmonischen Festkörper, genauer gesagt, für einen Festkörper, dessen Atome aus der Ruhelage im Mittel so wenig ausgelenkt sind, dass es reicht, das Potential bis zur zweiten Ordnung der Auslenkungen $\mathbf{x}$ zu entwickeln,

A harmonic solid, more precisely for a solid whose atoms are elongated in the average so weakly that it is sufficient to expand the potential up to second order in the elongation $\mathbf{x}$,

$$H_{\rm pot} = \frac{1}{2}\sum f_{i\alpha,j\beta} x_{i\alpha} x_{j\beta} \tag{11.10}$$

(und der andererseits bereits so stark angeregt ist, dass das quantenmechanische Verhalten keine Rolle mehr spielt), folgt dann

(and which on the other hand is so strongly excited that its quantum mechanical behavior can be neglected) obeys

$$\sum_{i\alpha}\langle x_{i\alpha}\frac{\partial H}{\partial x_{i\alpha}}\rangle = 2\langle H_{\rm pot}\rangle \;=\; 3Nk_{\rm B}T, \tag{11.11}$$

$$\sum_{i\alpha}\langle p_{i\alpha}\frac{\partial H}{\partial p_{i\alpha}}\rangle = 2\langle H_{\rm kin}\rangle \;=\; 3Nk_{\rm B}T. \tag{11.12}$$

Hieraus folgt das Dulong-Petit-Gesetz

From these relations one obtains the law of Dulong and Petit

$$\langle H\rangle = 3Nk_{\rm B}T. \tag{11.13}$$

Für reale Festkörper ergeben sich Abweichungen: Bei tiefen Temperaturen durch das Einfrieren der Freiheitsgrade (Quanteneffekte), bei hohen durch die Anharmonizitäten in der Wechselwirkung.

For real solids there are deviations from this law; at low temperatures the degrees of freedom are frozen in (quantum effects), at high temperatures anharmonicities of the interaction become important.

11.b Virialsatz klassisch

11.b Virial theorem classical

Für ein Gas oder eine Flüssigkeit, die in einem Behälter eingesperrt ist, setzt sich die potentielle Energie aus der Wechselwirkungsenergie w zwischen den Atomen oder Molekülen und der Wechselwirkung $W_{\rm a}$ mit der Wand zusammen,

The potential energy of a gas or a liquid which is confined in a vessel is composed of the interaction energies w between the atoms or molecules and the interaction $W_{\rm a}$ with the wall,

$$H_{\rm pot} = H_{\rm int} + H_{\rm w}, \quad H_{\rm w} = \sum_i W_{\rm a}(\mathbf{x}_i), \quad H_{\rm int} = \frac{1}{2}\sum_{ij} w(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j). \tag{11.14}$$

Wir formen nun zunächst die Summe

We transform now the sum

$$\begin{aligned}
\sum_{i\alpha} x_{i\alpha}\frac{\partial H_{\rm int}}{\partial x_{i\alpha}} &= \frac{1}{2}\sum_{i\alpha,j,k} x_{i\alpha}\frac{\partial w(\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_k)}{\partial x_{i\alpha}} \\
&= \frac{1}{2}\sum_{i\alpha,j,k\beta} x_{i\alpha}\frac{\partial w(\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_k)}{\partial(x_{j\beta} - x_{k\beta})}\frac{\partial(x_{j\beta} - x_{k\beta})}{\partial x_{i\alpha}} \\
&= \frac{1}{2}\sum_{i\alpha,j,k\beta} x_{i\alpha}\frac{\partial w(\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_k)}{\partial(x_{j\beta} - x_{k\beta})}(\delta_{ij} - \delta_{ik})\delta_{\alpha\beta} \\
&= \frac{1}{2}\sum_{j,k}(\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_k)\frac{\partial w(\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_k)}{\partial(\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_k)}
\end{aligned} \tag{11.15}$$

um. Andererseits ist

On the other hand we have

$$\sum_i\langle \mathbf{x}_i\frac{\partial W_{\rm a}}{\partial \mathbf{x}_i}\rangle = \int \mathbf{x}\cdot\mathbf{k}\mathrm{d}^3x = \int \mathbf{x}\cdot P\mathbf{d}f = P\int \mathrm{div}\,\mathbf{x}\mathrm{d}^3x = 3PV. \tag{11.16}$$

Dabei ist $\mathbf{k}$ die Kraftdichte (Kraft pro Volumen) auf die Wand. Ihre Reichweite ist natürlich durch die Reichweite von W_a gegeben. Wir haben den Gaussschen Satz und $\operatorname{div}\mathbf{x} = 3$ verwendet. Aus (11.11), (11.15) und (11.16) folgt der Virialsatz

Here $\mathbf{k}$ is the force density (force per volume) acting on the wall. Obviously its range is given by the range of W_a. We have used Gauss' theorem and $\operatorname{div}\mathbf{x} = 3$. From (11.11), (11.15), and (11.16) one obtains the virial theorem

$$PV = Nk_\mathrm{B}T - \frac{1}{6}\sum_{ij}\langle \mathbf{x}_{ij}\frac{\partial w}{\partial \mathbf{x}_{ij}}\rangle. \tag{11.17}$$

11.c Virialsatz quantenmechanisch

11.c Virial theorem quantum mechanical

Einen Gleichverteilungssatz wie für klassische Systeme können wir für quantenmechanische Systeme nicht herleiten. Zwar bewirkt ein Kommutator von $x_{j\alpha}$ mit $A\rho$ im Wesentlichen auch eine Ableitung von $A\rho$ nach $p_{j\alpha}$. Da aber der Kommutator von H mit $x_{j\alpha}$ im Allgemeinen nicht mit H kommutiert, lässt sich der Kommutator von $x_{j\alpha}$ mit $\rho \propto \mathrm{e}^{-\beta H}$ nicht einfach ausdrücken.

Stattdessen betrachten wir den Kommutator von H mit $A\rho$, wobei A ein noch zu wählender Operator ist. Dann gilt

It is not possible to derive an equipartition theorem for quantum mechanical systems as for classical systems. Indeed a commutator of $x_{j\alpha}$ with $A\rho$ is basically the same as a derivative of $A\rho$ with respect to $p_{j\alpha}$. But since the commutator of H with $x_{j\alpha}$ in generally does not commute with H, it is not possible to express the commutator of $x_{j\alpha}$ with $\rho \propto \mathrm{e}^{-\beta H}$ in a simple way.

Instead we consider the commutator of H with $A\rho$, where A is an operator to be choosen. Then one obtains

$$\mathrm{Sp}([H, A\rho]) = 0 = \mathrm{Sp}([H, A]\rho), \tag{11.18}$$

da $[H, \rho] = 0$. Damit folgt

since $[H, \rho] = 0$. Thus one has

$$\langle [H, A]\rangle = 0. \tag{11.19}$$

Mit $A = \sum_j \mathbf{x}_j \cdot \mathbf{p}_j$ und dem Hamilton-Operator (11.6) folgt

With $A = \sum_j \mathbf{x}_j \cdot \mathbf{p}_j$ and the Hamiltonian (11.6) one obtains

$$[H, A] = \sum_{ji\alpha}[\frac{p_{i\alpha}^2}{2m_i}, \mathbf{x}_j]\cdot \mathbf{p}_j + \sum_j \mathbf{x}_j \cdot [H_\mathrm{pot}(\mathbf{x}), \mathbf{p}_j] = \frac{\hbar}{\mathrm{i}}\sum_{j\alpha}\frac{p_{j\alpha}^2}{m_j} + \mathrm{i}\hbar\sum_i \mathbf{x}_i \cdot \frac{\partial H_\mathrm{pot}(\mathbf{x})}{\partial \mathbf{x}_i}. \tag{11.20}$$

Daraus folgt

This yields

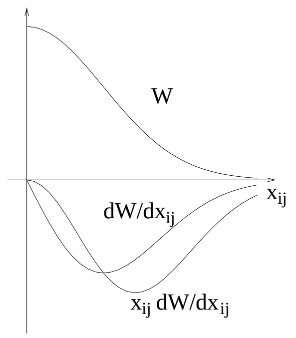
$$\sum_{i\alpha}\langle x_{i\alpha}\frac{\partial H_\mathrm{pot}}{\partial x_{i\alpha}}\rangle = 2\langle H_\mathrm{kin}\rangle. \tag{11.21}$$

Unter Verwendung von (11.15), (11.21) folgt dann

Using (11.15), (11.21) one obtains

$$PV = \frac{2}{3}\langle H_\mathrm{kin}\rangle - \frac{1}{6}\sum_{ij}\langle \mathbf{x}_{ij}\frac{\partial w}{\partial \mathbf{x}_{ij}}\rangle. \tag{11.22}$$

Beispiel: W, $\partial W/\partial x$ und $x\partial W/\partial x$ für ein abstoßendes Potential



Example: W, $\partial W/\partial x$ and $x\partial W/\partial x$ for a repulsive potential.

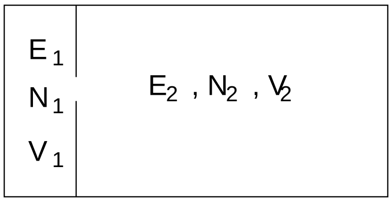
12 Systeme mit Teilchenaustausch: Großkanonische Gesamtheit

12 Systems with exchange of particles: Grandcanonical Ensemble

Wir teilen nun ein mikrokanonisches System in zwei Teilsysteme mit Volumina V_1 und V_2 ein. Zwischen den beiden Teilsystemen kann sowohl ein Energieaustausch als auch ein Teilchenaustausch stattfinden, nur eine Obergrenze E für die Gesamtenergie als auch die Gesamtzahl N der Teilchen sei festgelegt.

We divide a microcanonical system into two subsystems with volumes V_1 and V_2. There can be an exchange of both energy and particles between these two subsystems; only an upper limit E for the total energy and a total number N of particles is fixed.

Zwei Teilsysteme



Two subsystems

$$E_1 + E_2 \leq E, \quad N_1 + N_2 = N. \tag{12.1}$$

Die Behandlung der Teilsysteme erfolgt ähnlich wie beim Wärmeaustausch. Der statistische Operator des Gesamtsystems ist

We treat the subsystems similarly as in the case of heat exchange. The statistical operator of the total system is

$$\rho = \rho_0 \Theta(E - H_1 - H_2)\delta_{N,\hat{N}_1+\hat{N}_2} = \rho_0 \sum_{n,m} \Theta(E - E_n^{(1)} - E_m^{(2)})\delta_{N,N_n^{(1)}+N_m^{(2)}} |n,m\rangle\langle n,m|, \tag{12.2}$$

wobei die $|n,m\rangle$ Eigenzustände zu den Hamilton-Operatoren und Teilchenzahl-Operatoren sind,

where $|n,m\rangle$ are the eigenstates of the Hamiltonians and the operators of the particle numbers

$$H_1|n,m\rangle = E_n^{(1)}|n,m\rangle, \quad H_2|n,m\rangle = E_m^{(2)}|n,m\rangle, \quad \hat{N}_1|n,m\rangle = N_n^{(1)}|n,m\rangle, \quad \hat{N}_2|n,m\rangle = N_m^{(2)}|n,m\rangle. \tag{12.3}$$

Bilden wir nun die Spur über das Teilsystem 2, so bleibt für das System 1 der reduzierte Dichteoperator

If we perform the trace over subsystem 2, then there remains the reduced density operator for system 1

$$\rho_1 = \mathrm{Sp}_2\rho = \rho_0 \sum_n W^{(2)}(E - E_n^{(1)}, N - N_n^{(1)}, V_2)|n\rangle\langle n|. \tag{12.4}$$

Wir formen nun den Logarithmus von $W^{(2)}$ ähnlich wie früher um, indem wir zunächst ausnützen, dass die Entropie extensiv ist (9.6),

We now transform the logarithm of $W^{(2)}$ similarly as we did before, where we use that the entropy is extensive (9.6),

$$\ln W^{(2)}(E,N,V_2) = \frac{1}{k_\mathrm{B}} S^{(2)}(E,N,V_2) = \frac{1}{k_\mathrm{B}} V_2 \frac{N}{V_2} \sigma(\frac{E/V_2}{N/V_2}, \frac{1}{N/V_2}) = \frac{1}{k_\mathrm{B}} V_2 \tilde{\sigma}(\frac{E}{V_2}, \frac{N}{V_2}). \tag{12.5}$$

Dann können wir

Then we may write

$$\ln W^{(2)}(E - E_n^{(1)}, N - N_n^{(1)}, V_2) = \frac{1}{k_\mathrm{B}} V_2 \tilde{\sigma}(\frac{E}{V_2} - \frac{E_n^{(1)}}{V_2}, \frac{N}{V_2} - \frac{N_n^{(1)}}{V_2}) \tag{12.6}$$

schreiben. Wir halten nun E/V_2 und N/V_2 konstant und lassen V_2 sehr groß werden. Dann folgt

Now we keep E/V_2 and N/V_2 constant and let V_2 become very large. Then we obtain

$$\ln W^{(2)}(E - E_n^{(1)}, N - N_n^{(1)}, V_2) = \ln W^{(2)}(E, N, V_2) - E_n^{(1)} \underbrace{\frac{1}{k_B}\frac{\partial S^{(2)}}{\partial E}}_{\beta} - N_n^{(1)} \underbrace{\frac{1}{k_B}\frac{\partial S^{(2)}}{\partial N}}_{\alpha} + O(\frac{1}{V_2}), \quad (12.7)$$

woraus dann im Limes $V_2 \to \infty$

from which we conclude in the limit $V_2 \to \infty$

$$\rho_1 = \frac{1}{Y}\sum_n \mathrm{e}^{-\beta E_n^{(1)} - \alpha N_n^{(1)}} |n\rangle\langle n| \quad (12.8)$$

folgt. Diese Gesamtheit bezeichnet man als großkanonische Gesamtheit. Sie enthält Zustände beliebiger Teilchenzahl $N_n^{(1)}$. Von dem Reservoir System 2 wirken sich nur die beiden Größen α und β auf das System 1 aus.

This ensemble is called grandcanonical ensemble. It contains states of arbitrary particle number $N_n^{(1)}$. Only the two quantities α and β of the reservoir system 2 have an effect on system 1.

Für zwei Systeme im Teilchenaustausch gilt ähnlich wie für den Energieaustausch

For two systems with particle exchange one has similarly as for energy exchange

$$\frac{\partial \ln W^{(1)}}{\partial N^{(1)}} = \frac{\partial \ln W^{(2)}}{\partial N^{(2)}} = \alpha, \quad (12.9)$$

da $W^{(1)}(N^{(1)})W^{(2)}(N^{(2)} = N - N^{(1)})$ ein Maximum als Funktion von $N^{(1)}$ annehmen muss. Man schreibt üblicherweise $\alpha = -\beta\mu$ und bezeichnet μ als das chemische Potential. Im Gleichgewicht gilt bei Wärme- und Teilchenaustausch

since $W^{(1)}(N^{(1)})W^{(2)}(N^{(2)} = N - N^{(1)})$ has to assume a maximum as function of $N^{(1)}$. Usually one writes $\alpha = -\beta\mu$ and calls μ the chemical potential. In equilibrium one has for heat and particle exchange

$$\beta_1 = \beta_2, \quad \mu_1 = \mu_2. \quad (12.10)$$

Wie wir dem System 2 entnehmen, Gl. (12.7), gilt

As we see for system 2, eq. (12.7) one has

$$\mathrm{d}\ln W = \frac{1}{k_B}\mathrm{d}S = \beta \mathrm{d}E - \beta\mu \mathrm{d}N \quad (12.11)$$

und auf Grund von (9.9, 12.9) gilt das in gleicher Weise für System 1. Also erhalten wir

and due to (9.9, 12.9) this holds similarly for system 1. Thus we obtain

$$\mathrm{d}E = T\mathrm{d}S + \mu \mathrm{d}N \quad (12.12)$$

für festes Volumen V.

for fixed volume V.

Wir können nun den Dichte-Operator ρ der großkanonischen Gesamtheit in der Form

We may now write the density operator ρ of the grandcanonical ensemble

$$\rho = \frac{1}{Y}\sum_n \mathrm{e}^{-\beta(E_n - \mu N_n)}|n\rangle\langle n| = \frac{1}{Y}\mathrm{e}^{-\beta(H - \mu\hat{N})} \quad (12.13)$$

schreiben. Der Normierungsfaktor Y ist die großkanonische Zustandssumme

The normalization factor Y is the grandcanonical partition function

$$Y(\mu, \beta, V) = \sum_n \mathrm{e}^{-\beta(E_n - \mu N_n)} = \mathrm{Sp}\mathrm{e}^{-\beta(H - \mu\hat{N})} = \sum_N Z(N, \beta, V)\mathrm{e}^{\beta\mu N}. \quad (12.14)$$

Im Exponenten haben wir nun

We have now in the exponent

$$H - \mu\hat{N} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + \sum_i (V_1(r_i) - \mu) + \frac{1}{2}\sum_{i,j} V_2(r_i - r_j). \quad (12.15)$$

Sobald die Teilchenzahl variabel ist, gibt es keine willkürliche additive Konstante zum Einteilchen-Potential V_1 mehr. Sie wird vielmehr durch das chemische Potential μ festgelegt. Wir beobachten weiterhin in (12.13), dass ein größeres μ größere Teilchenzahlen begünstigt. Daher wächst N mit μ.

As soon as the particle number is variable there is no more an arbitrary additive constant to the one-particle potential V_1. It is now determined by the chemical potential μ. Furthermore we observe in (12.13) that a larger μ favors a larger number of particles. Thus N increases with μ.

13 Druck und Enthalpie

Bisher haben wir Systeme in festen Volumina V betrachtet. Stattdessen können wir das System mit einem Stempel abschließen, der einen Druck P ausübt. Die Fläche des Stempels sei F. Der Druck kann etwa durch eine Masse $m = PF/g$ realisiert werden. Die potentielle Energie des Stempels beträgt dann

13 Pressure and enthalpy

Until now we considered systems in fixed volumina V. Instead we may close the system with a piston, which exerts a pressure P. The area of the piston be F. The pressure can be realized by a mass $m = PF/g$. Then the potential energy of the piston is

$$mgz = PFz = PV. \tag{13.1}$$

Den Gesamtbetrag aus der inneren Energie E des Systems und der potentiellen Energie des Stempels bezeichnet man als Enthalpie

The total of the internal energy E of the system and the potential energy of the piston is called enthalpy

$$I = E + PV. \tag{13.2}$$

Im mikrokanonischen Ensemble folgt dann (klassisch, ähnlich quantenmechanisch)

In a microcanonical ensemble one obtains (classically, similarly for the quantum mechanical case)

$$\tilde{W}_N(I, P) = \frac{1}{h^{3N} N! a} \int \mathrm{d}^{3N} x \mathrm{d}^{3N} p \mathrm{d}z \Theta(I - H(\mathbf{p}, \mathbf{x}) - PV(z)), \tag{13.3}$$

wobei a eine mikroskopische Länge ist, die $\tilde{W}$ dimensionslos macht. Genaugenommen müsste man auch die kinetische Energie des Stempels berücksichtigen. Mit der zugehörigen Impulsintegration wäre an Stelle von a wieder h zu schreiben. Nach der Impuls-Integration findet man dann, dass a die thermische de-Broglie-Wellenlänge des Stempels ist. In der Praxis spielt dieser Vorfaktor keine Rolle. Wir führen nun die $\mathbf{x}$- und $\mathbf{p}$-Integrationen durch,

where a is a microscopic length, so that $\tilde{W}$ becomes dimensionless. More precisely the kinetic energy of the piston had to be considered, too. Together with the corresponding momentum integration one has to write h instead of a. After the momentum integration one finds, that a is the thermal de-Broglie wavelength of the piston. In practice this factor in front is not important. Now we perform the $\mathbf{x}$ and the $\mathbf{p}$ integrations,

$$\tilde{W}_N(I, P) = \frac{1}{a} \int \mathrm{d}z W_N(I - PV(z), V(Z)). \tag{13.4}$$

Wir werten nun das Integral durch Aufsuchen des Maximums des Integranden aus

We evaluate the integral by looking for the maximum of the integrand

$$\tilde{W}_N(I, P) \approx \max_V W_N(I - PV, V) = W_N(E, V) = \mathrm{e}^{S/k_\mathrm{B}}. \tag{13.5}$$

Die Bestimmungsgleichung für V lautet

The equation which determines V reads

$$\frac{\partial W_N(I - PV, V)}{\partial V} = -P \frac{\partial W_N}{\partial E} + \frac{\partial W_N}{\partial V} = \left(-\frac{P}{k_\mathrm{B}} \frac{\partial S}{\partial E} + \frac{1}{k_\mathrm{B}} \frac{\partial S}{\partial V} \right) \mathrm{e}^{S/k_\mathrm{B}}, \tag{13.6}$$

also erhalten wir

thus we obtain

$$\left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_{N,E} = P \left.\frac{\partial S}{\partial E}\right|_{N,V} = \frac{P}{T}. \tag{13.7}$$

14 Erster Hauptsatz: Energieerhaltung

14.a Energie-Bilanz

Der erste Hauptsatz der Thermodynamik beinhaltet die Erhaltung der Energie. Seine Gültigkeit ergibt sich unmittelbar aus dem Satz von der Erhaltung der Energie in Mechanik, Elektrodynamik und Quantenmechanik, generell aus der zeitlichen Translationsinvarianz, muss also hier nicht bewiesen werden. Ursprünglich war nicht klar, dass Wärme auch eine Form der Energie ist, was auch zu unterschiedlichen Einheiten der mechanischen und thermischen Energie (Kalorien) führte. Es bleibt uns daher hier, die verschiedenen Formen von Energieänderungen zu betrachten. Wir hatten hergeleitet (12.12), (13.7)

14 First law of thermodynamics: Energy conservation

14.a Energy Balance

The first law of thermodynamics deals with the conservation of energy. Its validity follows from the theorem of the conservation of energy in mechanics, electrodynamics and quantum mechanics, generally from the translational invariance of the laws of nature with respect to time; thus it need not to be proven here. Originally it was not clear that heat is a form of energy, too, so that one had different units for mechanical and thermal energy (calories). Here we are left with considering various forms of energy changes. We had derived (12.12), (13.7)

$$\left.\frac{\partial S(E,V,N)}{\partial E}\right|_{V,N} = \frac{1}{T}, \quad \left.\frac{\partial S}{\partial N}\right|_{E,V} = -\frac{\mu}{T}, \quad \left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_{E,N} = \frac{P}{T}. \tag{14.1}$$

Es gilt daher

Thus we have

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\mathrm{d}E - \frac{\mu}{T}\mathrm{d}N + \frac{P}{T}\mathrm{d}V \tag{14.2}$$

oder nach $\mathrm{d}E$ aufgelöst

or solved with respect to $\mathrm{d}E$

$$\mathrm{d}E = T\mathrm{d}S + \mu\mathrm{d}N - P\mathrm{d}V. \tag{14.3}$$

Zwei Beiträge haben eine einfache Bedeutung:
a) Halten wir das Volumen und die Teilchenzahl fest, so wird Energie nur in Form von Wärme zu- und abgeführt. Bezeichnen wir die zugeführte Wärme mit δQ, so gilt

Two contributions have a simple meaning:
a) If we keep volume and particle number fixed then energy can only be fed in or removed in the form of heat. Denoting the amount of added heat by δQ we find

$$\delta Q = T\mathrm{d}S. \tag{14.4}$$

Die Wärmemenge Q ist keine Zustandsgröße; daher schreiben wir hier nicht $\mathrm{d}Q$, sondern δQ.
b) Isolieren wir das System thermisch, so dass es keine Wärme aufnehmen oder abgeben kann, und leisten wir mechanische Arbeit an dem System durch Kompression, so ist die aufgewendete mechanische Arbeit

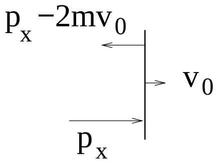
The amount of heat Q is not a state variable; therefore here we do not write $\mathrm{d}Q$, but δQ.
If the system is thermally isolated so that it cannot absorb or loose heat and if we carry out mechanical work at the system by compression then the mechanical work delivered is

$$\delta A = -P\mathrm{d}V \tag{14.5}$$

bei langsamer Bewegung des Stempels. Da dies zugleich die dem System zugeführte Energie ist, folgt, dass bei dem Prozess die Entropie erhalten bleibt (adiabatische Invarianz, Erhaltung des Phasenraumvolumens). Allerdings muss der Prozess langsam durchgeführt werden, so dass das System stets im Gleichgewicht ist. Sonst gilt der Ausdruck für dE nicht mehr. Tatsächlich ist bei schneller Bewegung $\delta A \neq -P\mathrm{d}V$, da die Gasmoleküle nicht den Impuls $2p_x$, sondern $2(p_x - mv_x)$ an den Stempel abgeben.

for a slow movement of the piston. Since this is the energy added to the system it follows that the entropy is conserved under this process (adiabatic invariance, conservation of phase-space volume). However, the process has to be performed slowly, so that the system is always in equilibrium. Otherwise the expression for dE is no longer valid. For a rapid movement of the piston one has $\delta A \neq -P\mathrm{d}V$, since the gas molecules do not trnsfer the momentum $2p_x$ but $2(p_x - mv_x)$ to the piston.

Reflektion eines Gasmoleküls am Stempel



Reflection of a gas molecule at the piston

c) Schließlich bleibt noch der dritte Beitrag

Finally there is a third contribution

$$\delta_N E = \mu \mathrm{d}N \tag{14.6}$$

beim Einbringen von dN Teilchen ohne Änderung von Entropie und Volumen. Dieser Prozess ist unanschaulich. Stattdessen leiten wir eine Beziehung für μ her, indem wir dem System dN Teilchen in einem Volumen dV und mit der Energie dE von gleicher Qualität hinzufügen, das heißt mit gleicher Temperatur, Druck und chemischem Potential,

by adding dN particles without any change of entropy and volume. This process is not conspicuous. Instead we derive a relation for μ by adding to the system dN particles in a volume dV with energy dE of same quality, that is at the same temperature, pressure and chemical potential,

$$\mathrm{d}V = \frac{\mathrm{d}N}{N} V, \quad \mathrm{d}E = \frac{\mathrm{d}N}{N} E. \tag{14.7}$$

Da die Entropie extensiv ist, folgt

Since the entropy is extensive one obtains

$$\mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}N}{N} S \tag{14.8}$$

und damit

and therefore

$$\mathrm{d}E = \frac{\mathrm{d}N}{N} E = T\mathrm{d}S + \mu\mathrm{d}N - P\mathrm{d}V = \frac{\mathrm{d}N}{N}(TS + \mu N - PV), \tag{14.9}$$

das heißt wir erhalten die Beziehung

that is we obtain the relation

$$E = TS + \mu N - PV \tag{14.10}$$

und daher für μ

and thus for μ

$$\mu = \frac{E - TS + PV}{N}. \tag{14.11}$$

Durch Bilden des totalen Differentials von (14.10) folgt

Taking the total derivative of (14.10)

$$\mathrm{d}E = T\mathrm{d}S + S\mathrm{d}T + \mu\mathrm{d}N + N\mathrm{d}\mu - P\mathrm{d}V - V\mathrm{d}P \tag{14.12}$$

woraus mit (14.3)

we obtain with (14.3)

$$S\mathrm{d}T + N\mathrm{d}\mu - V\mathrm{d}P = 0 \tag{14.13}$$

folgt. Diese Beziehung heißt Gibbs-Duhem-Beziehung.

This relation is called Gibbs-Duhem relation.

14.b Enthalpie

Ähnlich wie für die Energie können wir auch für die Enthalpie das Differential angeben. Aus

14.b Enthalpy

Similarly as for the energy we can derive the differential for the enthalpy. From

$$I = E + PV, \quad \mathrm{d}E = T\mathrm{d}S + \mu\mathrm{d}N - P\mathrm{d}V \tag{14.14}$$

folgt

one obtains

$$\mathrm{d}I = \mathrm{d}E + P\mathrm{d}V + V\mathrm{d}P = T\mathrm{d}S + \mu\mathrm{d}N + V\mathrm{d}P. \tag{14.15}$$

Wir haben I durch eine Legendre-Transformation aus E erhalten, indem wir die natürliche Variable V durch P ersetzt haben.

We obtained I by a Legendre transformation from E by replacing the natural variable V by P.

$$\begin{array}{lll} E & \text{natürliche Variable} & S, N, V \\ I & \text{natural variable} & S, N, P \end{array} \tag{14.16}$$

Für das ideale klassische Gas können wir die Entropie auch durch I, N, P ausdrücken. Wir benützen

For the ideal classical gas we may express the entropy by I, N, P. We use

$$I = E + PV = E + Nk_\mathrm{B}T = \frac{5}{3}E, \quad E = \frac{3}{5}I, \quad PV = \frac{2}{3}E = \frac{2}{5}I, \quad V = \frac{2I}{5P}. \tag{14.17}$$

womit dann

from which

$$\begin{aligned} S &= k_\mathrm{B}N \ln\left(\frac{VE^{3/2}}{N^{5/2}}\left(\frac{4\pi m}{3h^2}\right)^{3/2} \mathrm{e}^{5/2}\right) && (14.18) \\ &= k_\mathrm{B}N \ln\left(\frac{I^{5/2}}{PN^{5/2}}\left(\frac{4\pi m}{5h^2}\right)^{3/2} \frac{2}{5}\mathrm{e}^{5/2}\right) && (14.19) \end{aligned}$$

folgt. Löst man diese beiden Beziehungen nach E bzw. I auf, so erhält man diese Größen als Funktion ihrer natürlichen Variablen.

is obtained. If one solves these two relations with respect to E and I, resp., then one obtains these quantities as functions of their natural variables.

15 Zustandssummen und Potentiale

15 Partition functions and Potentials

15.a Kanonische Zustandssumme und freie Energie

15.a Canonical partition function and free energy

Die kanonische Zustandssumme

The canonical partition function

$$Z(\beta, N, V) = \mathrm{Sp} \mathrm{e}^{-\beta H} = \int \mathrm{d}E \omega(E, N, V) \mathrm{e}^{-\beta E} \tag{15.1}$$

lässt sich annähern durch das Maximum des Integranden in Bezug auf E

may be approximated by the maximum of the integrand with respect to E

$$Z \approx \max_E(\omega(E, N, V)\mathrm{e}^{-\beta E}) \approx \max_E(W(E, N, V)\mathrm{e}^{-\beta E}), \tag{15.2}$$

wobei E bestimmt ist durch

where E is determined by

$$\frac{\partial}{\partial E}(W\mathrm{e}^{-\beta E}) = 0. \tag{15.3}$$

Wegen $\frac{\partial W}{\partial E} = \beta(E)W$ folgt

Because of $\frac{\partial W}{\partial E} = \beta(E)W$ one obtains

$$\beta(E) - \beta = 0. \tag{15.4}$$

Hier ist $\beta(E)$ die logarithmische Ableitung von W (inverse Temperatur des Systems), während β in Z als Parameter (inverse Temperatur des Reservoirs) eingeführt wird. Man bezeichnet

Here $\beta(E)$ is the logarithmic derivative of W (inverse temperature of the system), whereas β in Z is introduced as a parameter (inverse temperature of the reservoir). One calls

$$F(T, N, V) = -k_\mathrm{B}T \ln Z(T, N, V) \tag{15.5}$$

als die freie Energie (auch Helmholtzsche freie Energie). Offensichtlich gilt

the free energy (Helmholtz free energy). Obviously

$$F = -k_\mathrm{B}T \ln(W\mathrm{e}^{-\beta E}) = -k_\mathrm{B}T \ln W + E = E - TS, \tag{15.6}$$

d.h. $F = E - TS = \mu N - PV$. Aus $\mathrm{d}E = T\mathrm{d}S + \mu \mathrm{d}N - P\mathrm{d}V$ folgt

holds, that is $F = E - TS = \mu N - PV$. From $\mathrm{d}E = T\mathrm{d}S + \mu \mathrm{d}N - P\mathrm{d}V$ one obtains

$$\mathrm{d}F(T, N, V) = -S\mathrm{d}T + \mu \mathrm{d}N - P\mathrm{d}V. \tag{15.7}$$

Ausgehend von der Definition von Z betrachten wir die Ableitung $\partial Z/\partial\beta$. Aus $Z = \sum_n \mathrm{e}^{-\beta E_n}$ folgt

Starting from the definition of Z we consider the derivative $\partial Z/\partial\beta$. From $Z = \sum_n \mathrm{e}^{-\beta E_n}$ one obtains

$$\frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\sum_n E_n \mathrm{e}^{-\beta E_n} = -Z\langle H\rangle, \tag{15.8}$$

also

thus

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -\langle H\rangle = -E, \tag{15.9}$$

das heißt

that is

$$\left.\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right|_{N,V} = \frac{E}{k_\mathrm{B}T^2} = \frac{\partial(-F/k_\mathrm{B}T)}{\partial T}, \tag{15.10}$$

also

thus

$$E = -k_\mathrm{B}T^2 \frac{\partial (F(T,N,V)/k_\mathrm{B}T)}{\partial T}. \tag{15.11}$$

15.b Kanonische Zustandssumme und freie Enthalpie

15.b Canonical partition function and free enthalpy

Analog zu $Z(\beta, N, V)$ betrachten wir auch $\tilde{Z}(\beta, N, P)$ für ein System im thermischen Kontakt unter Druck P,

Analogously to $Z(\beta, V, N)$ we consider $\tilde{Z}(\beta, N, P)$ for a system in thermal contact under pressure P,

$$\tilde{Z}(\beta, N, P) = \frac{1}{a} \int \mathrm{d}z Z(\beta, N, V(z)) \mathrm{e}^{-\beta P V(z)}. \tag{15.12}$$

Wir approximieren das Integral durch das Maximum des Integranden

We approximate the integral by the maximum of of the integrand

$$\tilde{Z} \approx \max_V (Z \mathrm{e}^{-\beta P V}) = \max_V (\mathrm{e}^{-\beta F - \beta P V}) \tag{15.13}$$

mit V bestimmt durch

with V determined by

$$\left. \frac{\partial}{\partial V}(-\beta F - \beta P V) \right|_{\beta, N} = \beta(P(V) - P) = 0, \tag{15.14}$$

wobei $P(V)$ der Druck im System, P der äußere Druck ist. Wir führen nun die freie Enthalpie (auch Gibbssche freie Energie) ein

where $P(V)$ is the pressure of the system, and P the external pressure. We introduce now the free enthalpy (Gibbs' free energy)

$$G = -k_\mathrm{B}T \ln \tilde{Z}, \tag{15.15}$$

Für diese folgt

One obtains for it

$$G = F + PV = I - TS = E - TS + PV = \mu N. \tag{15.16}$$

Die Beziehung $G = \mu N$ wird auch als Gibbs-Duhem-Beziehung bezeichnet. Weiter gilt

The relation $G = \mu N$ is called Gibbs-Duhem relation, too. Further one has

$$\mathrm{d}G = -S \mathrm{d}T + \mu \mathrm{d}N + V \mathrm{d}P. \tag{15.17}$$

Man überzeugt sich leicht durch Ableiten von

Taking the derivative of

$$\tilde{Z} = \mathrm{Sp} \mathrm{e}^{-\beta(H + P\hat{V})} \tag{15.18}$$

nach β und P, dass

with respect to β and P, one finds that

$$\left. \frac{\partial \ln \tilde{Z}}{\partial \beta} \right|_{P,N} = -\langle H + P\hat{V} \rangle = -E - PV = -I \tag{15.19}$$

und

and

$$\left. \frac{\partial \ln \tilde{Z}}{\partial P} \right|_{\beta,N} = -\beta \langle \hat{V} \rangle = -\beta V \tag{15.20}$$

gilt.

holds.

15.c Großkanonische Zustandssumme und großkanonisches Potential

Schließlich betrachten wir noch die großkanonische Zustandssumme

15.c Grandcanonical partition function and grandcanonical potential

Finally we consider the grandcanonical partition function

$$Y(\beta, \mu, V) = \mathrm{Sp} e^{-\beta(H-\mu\hat{N})} = \sum_N Z(\beta, N, V) e^{\beta\mu N}. \tag{15.21}$$

Nähern wir auch hier Y durch den größten Term in der Summe, so folgt

If we approximate also here Y by the largest term in the sum, then one obtains

$$Y = \max_N (Z e^{\beta\mu N}) = \max_N e^{-\beta F + \beta\mu N} \tag{15.22}$$

mit

with

$$\frac{\partial}{\partial N}(-F + \mu N) = 0. \tag{15.23}$$

Dazu gehört das großkanonische Potential

To this partition function belongs the grandcanonical potential

$$J = -k_B T \ln Y(\beta, \mu, V). \tag{15.24}$$

Es folgt

One concludes

$$J = F - \mu N = E - TS - \mu N = -PV, \quad dJ = -S dT - N d\mu - P dV. \tag{15.25}$$

15.d Übersicht über die Potentiale

Wir bringen eine Übersicht über die Gesamtheiten und die Potentiale. Wir können aus den drei Paaren (T, S), (μ, N) und (P, V) jeweils eine Variable als natürliche Variable auswählen. Die andere erhält man jeweils als partielle Ableitung nach dieser Variablen. Allerdings muss mindestens eine der Variablen extensiv sein. Daher ist die Kombination der drei natürlichen Variablen T, μ, P nicht möglich. Versucht man die entsprechenden Legendre-Transformationen durchzuführen, so erhält man "Null". Tatsächlich ist stets eine der drei Größen T, μ, P durch die beiden anderen bestimmt, während die Größe des Systems unbestimmt bleibt.

15.d Summary of the Potentials

Finally we give a summary of the ensembles and the potentials. Out of each of the three pairs (T, S), (μ, N), and (P, V) we may choose one variable as natural variable. The other ones are obtained as partial derivatives of these variables. However, at least one of the three variables has to be extensive. Thus the combination of the three natural variables T, μ, P is not possible. If one tries to perform the corresponding Legendre-transformation, then one obtains "zero". Indeed any of the three quantities T, μ, P is always determined by the two other ones, whereas the size of the system remains undetermined.

Übersicht über die Potentiale

Summary of the Potentials

Energie Energy	$E = E$	$= TS + \mu N - PV$	$\mathrm{d}E = T\mathrm{d}S + \mu\mathrm{d}N - P\mathrm{d}V$	$\Theta(E - H)$
Enthalpie Enthalpy	$I = E + PV$	$= TS + \mu N$	$\mathrm{d}I = T\mathrm{d}S + \mu\mathrm{d}N + V\mathrm{d}P$	$\Theta(I - H - P\hat{V})$
	$B = E - \mu N$	$= TS - PV$	$\mathrm{d}B = T\mathrm{d}S - N\mathrm{d}\mu - P\mathrm{d}V$	$\Theta(B - H + \mu\hat{N})$
	$C = E - \mu N + PV$	$= TS$	$\mathrm{d}C = T\mathrm{d}S - N\mathrm{d}\mu + V\mathrm{d}P$	$\Theta(C - H + \mu\hat{N} - P\hat{V})$
Freie Energie Helmholtz free energy	$F = E - TS$	$= \mu N - PV$	$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T + \mu\mathrm{d}N - P\mathrm{d}V$	$\exp(-\beta H)$
Freie Enthalpie Gibbs free energy	$G = E - TS + PV$	$= \mu N$	$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + \mu\mathrm{d}N + V\mathrm{d}P$	$\exp(-\beta(H + P\hat{V}))$
Großkanonisches Potential Grandcanonical potential	$J = E - TS - \mu N$	$= -PV$	$\mathrm{d}J = -S\mathrm{d}T - N\mathrm{d}\mu - P\mathrm{d}V$	$\exp(-\beta(H - \mu\hat{N}))$
"Null" "Zero"	$0 = E - TS - \mu N + PV$	$= 0$	$0 = -S\mathrm{d}T - N\mathrm{d}\mu + V\mathrm{d}P$	$\exp(-\beta(H - \mu\hat{N} + P\hat{V}))$

Bei den ersten vier Gesamtheiten ist die Entropie natürliche Variable. Die Gesamtheit ist von der Form $\Theta(...-H)$, die Spur darüber (quantenmechanisch) die Anzahl W der Zustände, der Logarithmus davon ist die Entropie durch Boltzmann-Konstante. Allerdings sind zwei dieser Gesamtheiten ungebräuchlich. Bei den zweiten vier Gesamtheiten ist die Temperatur natürliche Variable. Sie sind von der Form $\exp(-\beta(H \pm ...))$. Ihre Spur ist eine Zustandssumme, deren Logarithmus multipliziert mit $-k_\mathrm{B}T$ das zugehörige Potential.

Die verschiedenen Potentiale gehen durch Legendre-Transformationen auseinander hervor. Die verschiedenen Anzahlen der quantenmechanischen Zustände W, die für die ersten vier Ensembles der Übersicht bestimmt werden wie auch die Zustandssummen der weiteren Ensembles wurden durch geeignete Integrationen oder Summationen aus dem W der mikrokanonischen Gesamtheit gewonnen.

The entropy is the natural variable for the first four ensembles. The ensemble is of the form $\Theta(... - H)$, the trace of it (quantum mechanically) is the number W of states, the logarithm thereof is the entropy divided by the Boltzmann constant. However, two of these ensembles are not in use. Temperature is a natural variable of the second four ensembles. They are of the form $\exp(-\beta(H \pm ...))$. Their trace is the partition function, the logarithm thereof multiplied by $-k_\mathrm{B}T$ the corresponding potential.

The various potentials can be obtained by Legendre transformations from one another. The various numbers of quntummechanical states W which are determined for the first four ensembles of the summary and the partition functions of the other ensembles are obtained by appropriate integration or summation from the W of the microcanonical ensemble.