B Gleichgewichtsgesamtheiten

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

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

Dieses mikrokanonische Ensemble ist ein stationäres Ensemble.
Das Phasenraumvolumen für die Zustände mit Energie $H \le E$ beträgt

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

mit der bekannten Heavyside-Stufenfunktion

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

Wir haben hier etwas willkürlich $\Theta(0) = 1$ gesetzt, da wir die Zustände der Energie $H = E$ mitnehmen wollen.
Für die Konstante ρ_0 erhalten wir dann

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

also

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

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

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

also

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

4.b Einatomiges ideales Gas

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

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

Für das Phasenraum-Volumen erhalten wir

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

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

$$\begin{aligned}
\int \mathrm{d}^d\alpha \mathrm{e}^{-\alpha_1^2-\ldots-\alpha_d^2} &= \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}\alpha_1 \mathrm{e}^{-\alpha_1^2}\right)^d = \pi^{d/2} && (4.12)\\
&= \Omega_d \int_0^\infty \mathrm{e}^{-\alpha^2}\alpha^{d-1}\mathrm{d}\alpha = \frac{\Omega_d}{2}\int_0^\infty \mathrm{e}^{-\alpha^2}\left(\alpha^2\right)^{d/2-1}\mathrm{d}\alpha^2 = \frac{\Omega_d}{2}\left(\frac{d}{2}-1\right)! && (4.13)
\end{aligned}$$

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

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

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 $\Omega_3 = 4\pi$.
Das sich ergebende Phasenraumvolumen

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

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

5 Maxwell-Verteilung und Zustandsgleichung des idealen klassischen einatomigen Gases

5.a Maxwell-Verteilung

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

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

mit

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

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

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

und erhalten

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

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

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

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

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

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

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

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

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

erhält man die Maxwell-Verteilung

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

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

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

5.b Zustandsgleichung

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

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

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

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

das heißt man erhält die Zustandsgleichung

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

Der Vergleich mit der bekannten Zustandsgleichung

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

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

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

wobei $k_\mathrm{B} = 1.380 \cdot 10^{-16}$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

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

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

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

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

6 Mikrokanonische Gesamtheit (quantenmechanisch)

6.a Gesamtheit

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

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

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

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

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

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

errechnet sich ρ_0,

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

Für die mikrokanonische Gesamtheit führt man die Entropie durch die Beziehung

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

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

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

6.b Beispiel: Freies Atom im Quader

Wir betrachten *ein* freies Teilchen ($N = 1$) im Quader der Kantenlängen L_1,L_2 und L_3, $0 \leq x \leq L_1$, $0 \leq y \leq L_2$, $0 \leq z \leq L_3$. Dabei betrachten wir zwei Randbedingungen:
Randbedingung 1 (RB1) Die Wellenfunktion verschwinde am Rand (z.B. im unendlich tiefen Potentialtopf. Dann kann man die Lösungen in der Form

$$\psi(x,y,z) = \sqrt{\frac{8}{V}} \sin(k_1 x) \sin(k_2 y) \sin(k_3 z), \quad k_\alpha = \frac{\pi n_\alpha}{L_\alpha}, \quad n_\alpha = 1, 2, 3, ... \tag{6.7}$$

schreiben. **Randbedingung 2** (RB2) Es gelten periodische Randbedingungen

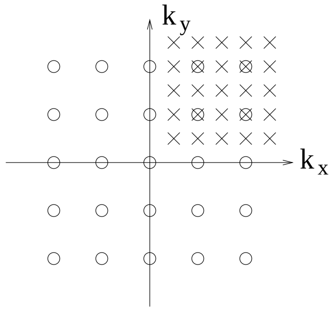
$$\psi(x,y,z) = \psi(x+L_1,y,z) = \psi(x,y+L_2,z) = \psi(x,y,z+L_3). \tag{6.8}$$

Dann können die Lösungen in der Form

$$\psi(x,y,z) = \frac{1}{\sqrt{V}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad k_\alpha = \frac{2\pi n_\alpha}{L_\alpha}, \quad n_\alpha = 0, \pm1, \pm2, \pm3, ... \tag{6.9}$$

geschrieben werden.

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



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

Wir finden für die beiden Randbedingungen

$$\begin{aligned}
&\text{(RB1)} && \text{(RB2)} && (6.10)\\
\mathrm{d}W &= \frac{L_1 L_2 L_3}{\pi^3}\mathrm{d}^3k && \mathrm{d}W = \frac{L_1 L_2 L_3}{(2\pi)^3}\mathrm{d}^3k && (6.11)\\
&= \frac{V}{\pi^3}\mathrm{d}^3k && = \frac{V}{(2\pi)^3}\mathrm{d}^3k && (6.12)\\
k_1 > 0, k_2 &> 0, k_3 > 0. && && (6.13)\\
\Delta n_\alpha &= \frac{L_\alpha}{\pi}\Delta k_\alpha && \Delta n_\alpha = \frac{L_\alpha}{2\pi}\Delta k_\alpha && (6.14)
\end{aligned}$$

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

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

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 **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.

7 Vergleich zwischen quantenmechanischem und klassischem Verhalten

7.a Normierung des Phasenraumvolumens

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

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

also den Zusammenhang

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

Im Allgemeinen wird es keine so einfache Beziehung zwischen W_N^{qu} und Φ_N^{cl} geben. Es stellt sich aber die Frage, welche Beziehung zwischen W_N^{qu} und Φ_N^{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

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

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

$$\psi_{n,m}(x) = \frac{1}{\sqrt{x_0}}\left\{\begin{array}{cl} \mathrm{e}^{\mathrm{i}kx} & \text{im Intervall} \\ 0 & \text{sonst} \end{array}\right. \tag{7.4}$$

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

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

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 $W_N^{\mathrm{cl}}(E) = \Phi_N(E)/h^{3N}$, wobei $W_N^{\mathrm{cl}}(E)$ die Anzahl der quantenmechanischen Zustände in einer quasiklassischen Näherung ist.

7.b Ununterscheidbarkeit der Teilchen

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

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

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

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

7.c Anwendung auf das ideale Gas

Wir wenden dieses Ergebnis auf das ideale Gas an

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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 $E_n \leq E$ beziehungsweise im klassischen Fall nach dem entsprechend normierten Phasen-Raum des Gesamtsystems,

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

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

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

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

Im quantenmechanischen Fall erhalten wir

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

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

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

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

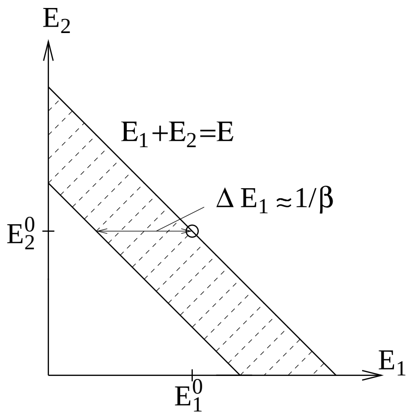
$$W(E) = \int \mathrm{d}E_1 \mathrm{d}E_2 \Theta(E - E_1 - E_2)\omega_1(E_1)\omega_2(E_2). \tag{8.7}$$

Der gleiche Ausdruck ergibt sich auch im klassischen Fall mit

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

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, $E_1^0 + E_2^0 = E$.

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



Für das Maximum gilt dann

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

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

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

Dies ist die Gleichgewichtsbedingung für zwei Systeme im thermischen Kontakt.
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.
Zur Abschätzung des Integrals für $W(E)$ integrieren wir $\partial\ln\omega_1/\partial E_1=\beta$ zu

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

für Energien nahe E_1^0. Nochmalige Integration ergibt

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

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 $W(E)$

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

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.

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

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

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

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

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 $W = W_1 W_2 \beta \Delta E_1$,

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

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.

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

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

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

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

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

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

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
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).

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

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

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

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

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

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

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.

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.b Klassischer Fall

Entsprechende Überlegungen gelten auch im klassischen Limes. Dort findet man

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

und im Limes eines großen Systems 2 (Wärmereservoir)

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

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

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

so folgt

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

Für

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

kann man die p-Integration ausführen und erhält

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

mit der thermischen de Broglie-Wellenlänge (Abschnitt 7)

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

10.c Barometrische Höhenformel

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

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

In diesem wechselwirkungsfreien System ist

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

mit

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

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

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

mit

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

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

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

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

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

11 Gleichverteilungssatz und Virialsatz

11.a Gleichverteilungssatz

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

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

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

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

Ähnlich zeigt man

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

Daraus folgt dann zum Beispiel

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

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

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

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

folgt dann

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

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

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

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

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,

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

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

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

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

Hieraus folgt das Dulong-Petit-Gesetz

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

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

11.b Virialsatz klassisch

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_a mit der Wand zusammen,

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

Wir formen nun zunächst die Summe

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

um. Andererseits ist

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

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

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

11.c Virialsatz quantenmechanisch

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

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

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

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

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

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

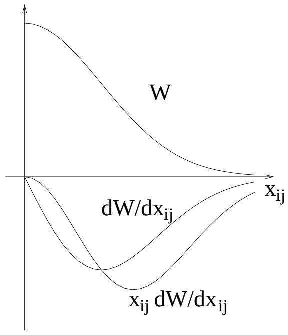
Daraus folgt

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

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

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

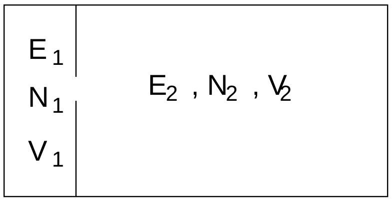
Beispiel: W, $\partial W/\partial x$ und $x\partial W/\partial x$ für ein abstoßendes Potential



12 Systeme mit Teilchenaustausch: Großkanonische Gesamtheit

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.

Zwei Teilsysteme



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

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

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

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

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

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

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

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

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

Dann können wir

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

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

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

woraus dann im Limes $V_2 \to \infty$

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

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.

Für zwei Systeme im Teilchenaustausch gilt ähnlich wie für den Energieaustausch

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

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

$$\beta_1 = \beta_2, \quad \mu_1 = \mu_2. \tag{12.10}$$

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

$$\mathrm{d}\ln W = \frac{1}{k_\mathrm{B}}\mathrm{d}S = \beta \mathrm{d}E - \beta\mu \mathrm{d}N \tag{12.11}$$

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

$$\mathrm{d}E = T\mathrm{d}S + \mu \mathrm{d}N \tag{12.12}$$

für festes Volumen V.
Wir können nun den Dichte-Operator ρ der großkanonischen Gesamtheit in der Form

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

schreiben. Der Normierungsfaktor Y ist die großkanonische Zustandssumme

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

Im Exponenten haben wir nun

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

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.

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

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

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

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

Im mikrokanonischen Ensemble folgt dann (klassisch, ähnlich quantenmechanisch)

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

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,

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

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

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

Die Bestimmungsgleichung für V lautet

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

also erhalten wir

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

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)

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

Es gilt daher

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

oder nach $\mathrm{d}E$ aufgelöst

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

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

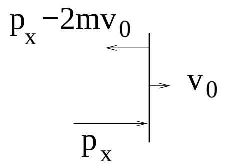
$$\delta Q = T\mathrm{d}S. \tag{14.4}$$

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

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

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 $\mathrm{d}E$ 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.

Reflektion eines Gasmoleküls am Stempel



c) Schließlich bleibt noch der dritte Beitrag

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

beim Einbringen von $\mathrm{d}N$ Teilchen ohne Änderung von Entropie und Volumen. Dieser Prozess ist unanschaulich. Stattdessen leiten wir eine Beziehung für μ her, indem wir dem System $\mathrm{d}N$ Teilchen in einem Volumen $\mathrm{d}V$ und mit der Energie $\mathrm{d}E$ von gleicher Qualität hinzufügen, das heißt mit gleicher Temperatur, Druck und chemischem 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

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

und damit

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

das heißt wir erhalten die Beziehung

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

und daher für μ

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

Durch Bilden des totalen Differentials von (14.10) folgt

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

woraus mit (14.3)

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

folgt. Diese Beziehung heißt Gibbs-Duhem-Beziehung.

14.b Enthalpie

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

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

folgt

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

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

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

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

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

womit dann

$$S = k_{\mathrm{B}}N \ln\left(\frac{VE^{3/2}}{N^{5/2}}\left(\frac{4\pi m}{3h^2}\right)^{3/2} \mathrm{e}^{5/2}\right) \tag{14.18}$$

$$= k_{\mathrm{B}}N \ln\left(\frac{I^{5/2}}{PN^{5/2}}\left(\frac{4\pi m}{5h^2}\right)^{3/2} \frac{2}{5}\mathrm{e}^{5/2}\right) \tag{14.19}$$

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

15 Zustandssummen und Potentiale

15.a Kanonische Zustandssumme und freie Energie

Die kanonische Zustandssumme

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

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

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

wobei E bestimmt ist durch

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

also

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

das heißt

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

also

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

15.b Kanonische Zustandssumme und freie Enthalpie

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

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

Wir approximieren das Integral durch das Maximum des Integranden

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

mit V bestimmt durch

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

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

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

Für diese folgt

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

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

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

Man überzeugt sich leicht durch Ableiten von

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

nach β und P, dass

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

und

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

gilt.

15.c Großkanonische Zustandssumme und großkanonisches Potential

Schließlich betrachten wir noch die großkanonische Zustandssumme

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

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

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

mit

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

Dazu gehört das großkanonische Potential

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

Es folgt

$$J = F - \mu N = E - TS - \mu N = -PV, \quad \mathrm{d}J = -S\mathrm{d}T - N\mathrm{d}\mu - P\mathrm{d}V. \tag{15.25}$$

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.

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.

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	$= E - TS - \mu N + PV$	$= 0$	$0 = -S\mathrm{d}T - N\mathrm{d}\mu + V\mathrm{d}P$	$\exp(-\beta(H - \mu\hat{N} + P\hat{V}))$