

Thermodynamik und Statistische Physik

Wintersemester 2015/16

Marcus Ansorg

Theoretisch-Physikalisches Institut,
Friedrich-Schiller-Universität Jena,
Max-Wien-Platz 1
D-07743 Jena

Inhaltsverzeichnis

1	Phänomenologische Thermodynamik	5
1.1	Grundbegriffe	5
1.1.1	Thermodynamische Systeme	5
1.1.2	Gleichgewichtszustände	6
1.1.3	Extensive und intensive Zustandsgrößen	7
1.2	Der nullte Hauptsatz	8
1.3	Newtonsche Kontinuumsmechanik	9
1.3.1	Newtonsche Raum-Zeit-Struktur	9
1.3.2	Feldtheoretische Beschreibung	10
1.3.3	Lagrangesche und Eulersche Beschreibungsweisen	11
1.3.4	Die Kontinuitätsgleichung	14
1.3.5	Die allgemeine Bilanzgleichung einer skalaren Größe	16
1.3.6	Die Eulersche Gleichung	18
1.3.7	Thermische Zustandsgleichungen	21
1.4	Der erste Hauptsatz	22
1.4.1	Systemenergie und innere Energie	22
1.4.2	Wärmestrom	24
1.4.3	Die Bilanz der inneren Energie	25
1.4.4	Der erste Hauptsatz für eine makroskopische Phase	27
1.4.5	Die kalorische Zustandsgleichung und die Wärmeleitungsgleichung	30
1.5	Der zweite Hauptsatz	32
1.5.1	Einleitung	32
1.5.2	Der Carnotsche Kreisprozess	32
1.5.3	Clausius'sche und Plancksche Formulierungen	36
1.5.4	Die Sommerfeldsche Formulierung	38
1.5.5	Die Gibbs'sche Fundamentalgleichung	46
1.5.6	Die Entropiebilanzgleichung	48
1.6	Thermodynamische Potentiale	52

1.6.1	Zusammenhang zwischen den Zustandsgleichungen	52
1.6.2	Bestimmung der absoluten Temperatur	55
1.6.3	Potentialfunktionen	56
1.7	Der dritte Hauptsatz	66
1.8	Gleichgewichtsbedingungen für ein pVT -System	71
1.9	Stabilitätsbedingungen für ein pVT -System	74
1.9.1	Die Hesse-Matrix des Entropiepotentials	74
1.9.2	Die Hesse-Matrix des Energiepotentials	79
1.10	Zwei-Phasen- pVT -System	83
1.10.1	Gleichgewicht eines Zwei-Phasen- pVT -Systems . . .	83
1.10.2	Die Maxwell-Gerade für das van-der-Waals-Gas . .	86
2	Quantenstatistik	89
2.1	Einleitung	89
2.1.1	Die Postulate der Quantenmechanik (Kopenhagener Interpretation)	89
2.1.2	Quantenmechanische Vielteilchensysteme	90
2.2	Die mikrokanonische Verteilung	96
2.2.1	Das Entropiepotential	96
2.2.2	Die Maxwell-Boltzmann-Statistik des idealen Gases	101
2.3	Die kanonische Verteilung	106
2.3.1	Ensemble in der Quantenstatistik	106
2.3.2	Der statistische Operator	108
2.3.3	Die kanonische Zustandssumme	110
2.3.4	Die Maxwell-Boltzmann-Statistik des idealen Gases	115
2.4	Die großkanonische Verteilung	117
2.4.1	Vorbereitung	117
2.4.2	Die großkanonische Zustandssumme	126
2.5	Ideale Quantengase	132
2.5.1	Das thermodynamische Potential	132
2.5.2	Grenzübergang zum Boltzmann-Gas	135
2.5.3	Fermi-Dirac-Statistik	137
2.5.4	Bose-Einstein-Statistik	141
2.5.5	Hohlraumstrahlung	146
2.5.6	Relativistisches, vollständig entartetes Elektronengas	150
2.5.7	Anwendung: Weiße Zwerge	153

Kapitel 1

Phänomenologische Thermodynamik

1.1 Grundbegriffe

1.1.1 Thermodynamische Systeme

- makroskopische Systeme mit einer sehr großen Anzahl mikroskopischer Freiheitsgrade
- i.A. endliches Volumenausmaß (Ausnahme: Kosmologie)
- geeignet eingeführte Abgrenzung von der Umgebung, z.B.:
 - *abgeschlossen*: kein Energie- und Teilchenaustausch
 - *geschlossen*: Energieaustausch, aber kein Teilchenaustausch
 - *offen*: Energie- und Teilchenaustausch
- enthalten eine große Anzahl von atomaren und subatomaren Teilchen:
 - Das größenordnungsmäßige Maß ist die in einem Mol enthaltene Teilchenzahl von etwa $6,022 \cdot 10^{23}$.
 - Hierbei entspricht 1 mol der Teilchenzahl in exakt 12 g Kohlenstoff mit dem Isotop ^{12}C .
 - Definition Stoffmenge n :

$$n = \frac{N}{N_A}$$

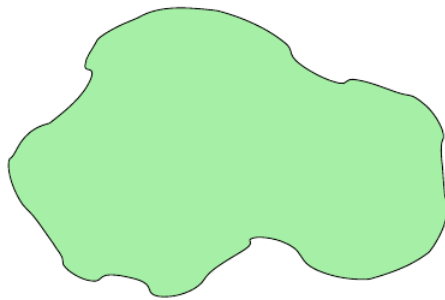
mit der **Avogadro-Konstante**

$$N_A \approx 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

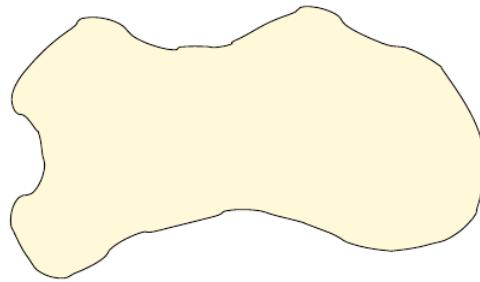
und der Teilchenzahl N der betrachteten Stoffmenge (ohne physikalische Einheit).

1.1.2 Gleichgewichtszustände

- Ein sich selbst überlassenes thermodynamisches System geht asymptotisch für große Zeiten in einen Zustand über, den es von selbst (d.h. spontan) nicht wieder verlässt.
- Diesen Zustand nennen wir **Gleichgewichtszustand**.
- Dieser Übergang ist eine Erfahrungstatsache und wird als ein Grundpostulat der Thermodynamik angesetzt.



System zum Zeitpunkt t_1



System zum Zeitpunkt $t_2 \rightarrow \infty$

$$\lim_{t_2 \rightarrow \infty} Z(t_2) = Z_{\text{equil}}$$

- Ein Nichtgleichgewichtszustand ist demnach ein Zustand, den ein sich selbst überlassenes System spontan (mehr oder weniger schnell) verlässt.
- Phasen: Phasen sind in physikalischer und chemischer Hinsicht räumlich homogene Bereiche eines thermodynamischen Systems.
- Eine Phase, die sich in einem Gleichgewichtszustand befindet, ist durch sog. Zustandsvariablen oder auch Zustandsgrößen gekennzeichnet:

- Äußere Zustandsgrößen: Größen, die primär durch die Anordnung der nicht zum System gehörenden äußeren Objekte (Umgebung) bestimmt werden wie beispielsweise Volumen V oder Kraftfelder, deren Quellen sich außerhalb des Systems befinden.
 - Innere Zustandsgrößen: Größen, die primär durch innere Wechselwirkungen bestimmt werden, d.h. durch die Dynamik und Verteilung der zum System gehörenden Mikroobjekte wie beispielsweise Dichte ρ , Druck p , Temperatur T , innere Energie E , Entropie S , Polarisation \vec{P} , Magnetisierung \vec{M} .
- Ein kleinstmöglicher Satz von Zustandsvariablen heißt *vollständig*, wenn er den Zustand eindeutig charakterisiert.
 - Die Zustandsgrößen des vollständigen Satzes nennt man *unabhängige* Zustandsgrößen. Dabei kann die Auswahl eines vollständigen Satzes i. A. recht willkürlich vorgenommen werden.
 - Alle anderen Zustandsgrößen sind *abhängige* Zustandsgrößen (die durch sie repräsentierten Eigenschaften hängen vom Zustand ab, der seinerseits durch den vollständigen Satz von Zustandsgrößen festgelegt ist).
 - Anzahl der unabhängigen Zustandsgrößen = Zahl der makroskopischen Freiheitsgrade f des thermodynamischen Systems. Diese Anzahl ist unabhängig von der konkreten Auswahl des vollständigen Satzes von unabhängigen Zustandsgrößen.

1.1.3 Extensive und intensive Zustandsgrößen

- Wir unterteilen eine Phase G in einem Gleichgewichtszustand räumlich in zwei Teilbereiche G_1 und G_2 ,

$$G = G_1 \cup G_2.$$

- Jeder Teilbereich ist für sich genommen wieder eine Phase im Gleichgewicht und charakterisiert durch eigene Zustandsgrößen.
- Eine Zustandsgröße A heißt *extensiv*, wenn gilt:

$$A(G) = A(G_1) + A(G_2)$$

- Beispiele extensiver, d.h. additiver Zustandsgrößen sind die Masse M der im System enthaltenen Teilchen, die Stoffmenge n , die Teilchenzahl N , das Volumen V , die innere Energie E , die Entropie S (Definition später).
- Eine Zustandsgröße A heißt *intensiv*, wenn gilt:

$$A(G) = A(G_1) = A(G_2)$$

- Beispiele intensiver Zustandsgrößen sind die Massendichte ρ , die Temperatur T und der Druck p (Definitionen später).

1.2 Der nullte Hauptsatz

Thermisches Gleichgewicht:

- Wir betrachten zwei zunächst getrennte abgeschlossene thermodynamische Systeme in jeweiligen Gleichgewichtszuständen.
- Wir bringen diese beiden Systeme in thermischen Kontakt durch eine räumlich arretierte, thermisch leitende Wand, die einen Energieaustausch (aber keinen Teilchenaustausch) gestattet.
- Führt diese Verbindung der beiden Systeme nicht zu Zustandsänderungen, so spricht man von einem *thermischen Gleichgewicht* der beiden Systeme.

Der nullte Hauptsatz führt die empirische Temperatur ein:

Für jedes thermodynamische System im Gleichgewicht existiert eine intensive (skalare) Zustandsgröße, die (empirische) Temperatur \tilde{T} genannt wird. Ihre Gleichheit ist notwendige und hinreichende Voraussetzung für das thermische Gleichgewicht zweier Systeme oder zweier Teile des gleichen Systems.

Bemerkungen:

- Es gelten folgende Aussagen:
 1. Von zwei (sich jeweils im Gleichgewicht befindlichen, abgeschlossenen) Systemen S_1 und S_2 kann stets gesagt werden, dass $\tilde{T}_1 > \tilde{T}_2$ oder $\tilde{T}_1 < \tilde{T}_2$ oder $\tilde{T}_1 = \tilde{T}_2$ (Anordnungsaxiom).

2. Es seien S_1, S_2 und S_3 (sich jeweils im Gleichgewicht befindliche, abgeschlossene) Systeme. Dann folgt aus $\tilde{T}_1 > \tilde{T}_2$ und $\tilde{T}_2 > \tilde{T}_3$ stets $\tilde{T}_1 > \tilde{T}_3$ (Transitivität).
3. Es sei $\tilde{T}_1 < \tilde{T}_2$ für zwei getrennte (sich jeweils im Gleichgewicht befindliche, abgeschlossene) Systeme S_1 und S_2 . Dann gilt für die sich im thermischen Gleichgewicht einstellende Temperatur \tilde{T}_{12} :

$$\tilde{T}_1 < \tilde{T}_{12} < \tilde{T}_2.$$

- Ein System im Gleichgewicht muss nicht zwingend in einer (makroskopischen) Phase vorliegen.
- Der nullte Hauptsatz stellt keine eindeutige Temperaturdefinition dar; jede streng monotone Funktion $\hat{T} = \hat{T}(\tilde{T})$ ist gemäß dem nullten Hauptsatz wieder eine denkbare *empirische* Temperatur.
- Auf der Temperaturskala wird eine Ordnung ausgezeichnet, etwa dadurch, dass man sagt, die Temperatur am sog. *Tripelpunkt* des Wassers sei kleiner als die Siedetemperatur des Wassers bei Normaldruck.
- Wir wollen im Folgenden nur solche empirische Temperaturen zulassen, die diese Ordnung respektieren.
- Eine ausgezeichnete, bis auf einen Skalierungsfaktor eindeutig definierte *absolute* Temperatur T wird durch die Kombination der Hauptsätze 0, 1 und 2 gegeben (später).
- Dieser Skalierungsfaktor ist so gewählt, dass die absolute Temperatur (gemessen in „Kelvin“ K) am Tripelpunkt des Wassers exakt 273,16 K beträgt.

1.3 Newtonsche Kontinuumsmechanik

1.3.1 Newtonsche Raum-Zeit-Struktur

- Raum: Ort des physikalischen Geschehens, Beschreibung als euklidischen Raum \mathbb{R}^3 in kartesischen Koordinaten (x, y, z)

$$-\infty < x, y, z < \infty$$

- Zeit: Reeller Parameter t , der eine Abfolge von Ereignissen beschreibt
- Raumzeit: Formale Zusammenfassung von Raum- und Zeitpunkten zu *raumzeitlichen Ereignissen*, die durch die 4 Koordinaten (x, y, z, t) erfasst werden, $M = \mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}$.
- Gleichzeitigkeit: Zeit ist ein universell gegebener Parameter; es ergibt einen Sinn, zwei beliebigen Ereignissen $E_1 = (x_1, y_1, z_1, t_1)$ und $E_2 = (x_2, y_2, z_2, t_2)$ ein zeitliches Vor- bzw. Nacheinander zuzuordnen:
 - $t_1 < t_2$: Ereignis E_1 findet vor E_2 statt
 - $t_1 = t_2$: Ereignis E_1 findet gleichzeitig mit E_2 statt
 - $t_1 > t_2$: Ereignis E_1 findet nach E_2 statt
- Beschreibung des Geschehens innerhalb eines Inertialsystems: kartesisches Koordinatensystem, in dem die Newtonschen Gesetze gelten.

1.3.2 Feldtheoretische Beschreibung

- Die thermodynamische Entwicklung einer Materieverteilung kann i.A. nicht durch eine einzelne Phase in einem Gleichgewichtszustand und die sie charakterisierenden unabhängigen Zustandsgrößen erfasst werden.
- Die Methodik der Thermodynamik irreversibler (nicht umkehrbarer) Prozesse setzt vielmehr darauf, dass die fragliche Materieverteilung gedacht in infinitesimale Volumenelemente aufgeteilt wird.
- Die Annahme ist nun, dass jedes einzelne infinitesimale Volumenelement zu jedem Zeitpunkt t eine (infinitesimale) Phase in einem Gleichgewichtszustand darstellt.
- Räumlich kontinuierlich verteilt liegen dann die einzelnen Phasen i.A. in verschiedenen Gleichgewichtszuständen vor. Daher sind die Phasen untereinander i.A. nicht im thermischen Gleichgewicht.
- Im Verlaufe der Zeit ändern sich die Zustandsgrößen der Phasen aufgrund des Hinstrebens zu einem globalen Gleichgewichtszustand und gegebenenfalls unter äußeren Einflüssen.

- Wir nehmen aber an, dass die infinitesimalen Phasen stets Gleichgewichtszustände durchlaufen und damit Zustandsgrößen lokal definiert werden können.
- Mathematisch beschreiben wir die *intensiven* Zustandsgrößen als raumzeitliche Feldfunktionen, z.B.

$$T = T(x, y, z, t).$$

- Diese Annahmen sind Approximationen an die Realität:
 - Zum einen müssen für die feldtheoretische Beschreibung die Volumenelemente infinitesimal gewählt werden.
 - Zum anderen müssen für eine thermodynamische Beschreibung der Volumenelemente als Phasen in Gleichgewichtszuständen eine sehr große Anzahl von Teilchen enthalten sein.
 - Volumenelemente sind also klein bezüglich makroskopischer Abmessungen, groß hingegen bezüglich mikroskopischer Abmessungen.
 - Beispiel:
 makroskopische Ausdehnung einer Materieverteilung: 1 m
 mikroskopische Größenordnung: Atomdurchmesser 10^{-10} m
 gedachte Größenordnung eines Volumenelementes: 10^{-5} m
- Innerhalb der Newtonschen Mechanik leiten wir nun basierend auf diesen Annahmen Bestimmungsgleichungen für die zeitliche Entwicklung der fraglichen Materieverteilung her.
- Die Basis bildet dabei die Anwendung des zweiten Newtonschen Axioms.

1.3.3 Lagrangesche und Eulersche Beschreibungsweisen

1.3.3.1 Lagrangesche Beschreibungsweise (LB)

- Erfassung der zeitlichen und räumlichen Bewegung einer (endlichen) dreidimensionalen Materieverteilung durch die Abbildung

$$\vec{x} : \hat{\Omega} \times \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}^3, \quad (\vec{u}, t) \mapsto \vec{x}, \quad \vec{u} \in \hat{\Omega} \subset \mathbb{R}^3 \quad (1.1)$$

- Der Definitionsbereich $\hat{\Omega}$ kann hierbei je nach Situation willkürlich gewählt werden, z.B.:
 1. Für einen elastischen Körper: Gestalt im entspannten Zustand
 2. Gebiet, das die Materieverteilung zum Zeitpunkt $t = 0$ einnimmt, $\vec{x}(\vec{u}, 0) = \vec{u}$.
- Wir nehmen an, dass die Abbildung $\vec{x} = \vec{x}(\vec{u}, t)$ für beliebiges, festes t stets eineindeutig und hinreichend oft differenzierbar ist. Das heißt insbesondere, dass die Funktionaldeterminante

$$J = \det \left(\frac{\partial \vec{x}}{\partial \vec{u}} \right)_t = \det \begin{pmatrix} \frac{\partial x^1}{\partial u^1} & \frac{\partial x^1}{\partial u^2} & \frac{\partial x^1}{\partial u^3} \\ \frac{\partial x^2}{\partial u^1} & \frac{\partial x^2}{\partial u^2} & \frac{\partial x^2}{\partial u^3} \\ \frac{\partial x^3}{\partial u^1} & \frac{\partial x^3}{\partial u^2} & \frac{\partial x^3}{\partial u^3} \end{pmatrix}_t$$

existiert und niemals verschwindet (also ein einheitliches Vorzeichen aufweist).

Speziell fordern wir im Folgenden, dass J immer positiv ist,

$$J > 0. \quad (1.2)$$

- Definition des Geschwindigkeitsfeldes in der LB:

$$\vec{v}(\vec{u}, t) = \left(\frac{\partial \vec{x}}{\partial t} \right)_{\vec{u}} = \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial x^i}{\partial t} \right)_{\vec{u}} \vec{e}_i \quad (1.3)$$

- Wir schreiben partielle Ableitungen in Klammern mit den konstant gehaltenen Variablen als unteren Index (Vermeidung von Mehrfachbezeichnungen).
- Notation erlaubt einheitliche Bezeichnungen in den beiden Beschreibungsweisen
- LB: Auffassen einer beliebigen skalaren (bzw. vektoriellen) physikalischen Größe T bzw. \vec{T} als eine Funktion

$$T_{\text{LB}} : \hat{\Omega} \times \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}, \quad (\vec{u}, t) \mapsto T_{\text{LB}}(\vec{u}, t) \quad (1.4)$$

bzw.

$$\vec{T}_{\text{LB}} : \hat{\Omega} \times \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}^3, \quad (\vec{u}, t) \mapsto \vec{T}_{\text{LB}}(\vec{u}, t). \quad (1.5)$$

- LB hat den Vorteil, dass zu allen Zeiten t ein bekanntes, unveränderliches räumliches Definitionsgebiet $\hat{\Omega}$ vorliegt.
- Nachteil der LB: längere und kompliziertere Gleichungen

1.3.3.2 Eulersche Beschreibungsweise (EB)

- Beziehung zwischen der LB und der EB:

$$T_{\text{LB}}(\vec{u}, t) = T_{\text{EB}}[\vec{x}(\vec{u}, t), t] \quad (1.6)$$

Analog [z.B. mit $\vec{T} = \vec{v}$]:

$$\vec{T}_{\text{LB}}(\vec{u}, t) = \vec{T}_{\text{EB}}[\vec{x}(\vec{u}, t), t] . \quad (1.7)$$

- Folgerung: T_{EB} (analog \vec{T}_{EB}) weist bezüglich der räumlichen Koordinate \vec{x} ein *a priori* unbekanntes Definitionsgebiet auf:

$$\Omega(t) = \{\vec{y} \in \mathbb{R}^3 : \vec{y} = \vec{x}(\vec{u}, t), \vec{u} \in \hat{\Omega}\} = \vec{x}(\hat{\Omega}, t) \quad (1.8)$$

Ausnahme: Bekannte äußere Ränder oder stationäre Situationen, in denen $\Omega(t) = \hat{\Omega}$ gewählt werden kann.

- Wegen (1.6, 1.7) beschreibt T_{EB} (analog \vec{T}_{EB}) eine physikalische Größe zum Zeitpunkt t direkt am Ort \vec{x} .
- T_{LB} (bzw. \vec{T}_{LB}) wählt dagegen $\vec{u} \in \hat{\Omega}$ als zugehörigen Referenzpunkt.
- Kompaktere Gleichungen in der EB (gegenüber der LB).
- Notation im Folgenden in der EB.
- Unterdrücken Indizes ‘LB’ und ‘EB’ und schreiben bei Ableitungen (Kettenregel):

$$\left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_{\vec{u}} = \left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_{\vec{x}} + \left(\frac{\partial T}{\partial \vec{x}}\right)_t \cdot \vec{v} = \left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_{\vec{x}} + \vec{v} \cdot \text{grad } T \quad (1.9)$$

$$\left(\frac{\partial \vec{T}}{\partial t}\right)_{\vec{u}} = \left(\frac{\partial \vec{T}}{\partial t}\right)_{\vec{x}} + \left(\frac{\partial \vec{T}}{\partial \vec{x}}\right)_t \cdot \vec{v} = \left(\frac{\partial \vec{T}}{\partial t}\right)_{\vec{x}} + (\vec{v} \cdot \text{grad}) \vec{T} \quad (1.10)$$

1.3.4 Die Kontinuitätsgleichung

Die Kontinuitätsgleichung in der LB

- Wir betrachten die zeitliche Entwicklung $G(t)$ des Bildes eines beliebig herausgegriffenen Teilgebietes $\hat{G} \subseteq \hat{\Omega}$:

$$G(t) = \vec{x}(\hat{G}, t) = \{\vec{y} \in \Omega(t) : \vec{y} = \vec{x}(\vec{u}, t) \quad \text{mit} \quad \vec{u} \in \hat{G} \subseteq \hat{\Omega}\}$$

- Die Berandung $\partial G(t)$ besteht immer aus denselben Volumenelementen. Damit enthält $G(t)$ immer dieselben Teilchen. Es ändern sich zeitlich nur Form und Volumen der Gebiete.
- Folgerung: zeitliche Konstanz der in $G(t)$ enthaltenen Masse:

$$M[G(t)] = \int_{\vec{x} \in G(t)} \varrho \cdot d^3\vec{x} = \int_{\vec{u} \in \hat{G}} \varrho \cdot \underbrace{\det \left(\frac{\partial \vec{x}}{\partial \vec{u}} \right)_t}_{=J>0} d^3\vec{u} = \text{constant}, \quad (1.11)$$

wobei ϱ die Massendichte darstellt.

- In (1.11) haben wir eine 3-dimensionale Integralsubstitution durchgeführt:

$$\vec{x} = \vec{x}(\vec{u}, t),$$

die zum Auftreten der Funktionaldeterminante

$$J = \det \left(\frac{\partial \vec{x}}{\partial \vec{u}} \right)_t$$

als Faktor im Integranden und dem (zeitlich konstanten) Integrationsgebiet \hat{G} führt.

- Da 1.11 für alle $\hat{G} \subseteq \hat{\Omega}$ stimmt, muss gelten:

$$\varrho(\vec{u}, t) \cdot \det \left(\frac{\partial \vec{x}}{\partial \vec{u}} \right)_t = \hat{\varrho}(\vec{u}) \quad \textbf{Kontinuitätsgleichung in LB} \quad (1.12)$$

Die linke Seite ist *zeitlich* konstant.

- Falls $\hat{\Omega} = \Omega(0)$, also $\vec{x}(\vec{u}, 0) = \vec{u}$, dann ist speziell:

$$\varrho(\vec{u}, t) \cdot \det \left(\frac{\partial \vec{x}}{\partial \vec{u}} \right)_t = \varrho(\vec{u}, 0)$$

Die Kontinuitätsgleichung in der EB

- Aus (1.12) finden wir:

$$\begin{aligned} 0 &= \left(\frac{\partial}{\partial t} (\varrho \cdot J) \right)_{\vec{u}} \\ &= J \left[\left(\frac{\partial \varrho}{\partial t} \right)_{\vec{u}} + \varrho J^{-1} \left(\frac{\partial J}{\partial t} \right)_{\vec{u}} \right] \end{aligned}$$

- Gemäß (1.9) ist

$$\left(\frac{\partial \varrho}{\partial t} \right)_{\vec{u}} = \left(\frac{\partial \varrho}{\partial t} \right)_{\vec{x}} + \left(\frac{\partial \varrho}{\partial \vec{x}} \right)_t \cdot \vec{v}$$

- Nun gilt die so genannte *Eulersche Entwicklungsformel*:

$$J^{-1} \left(\frac{\partial J}{\partial t} \right)_{\vec{u}} = \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial v^i}{\partial x^i} \right)_{x^{m \neq i}, t} = \operatorname{div} \vec{v} \quad (1.13)$$

(siehe Übung), und damit folgt:

$$0 = \left(\frac{\partial \varrho}{\partial t} \right)_{\vec{x}} + \underbrace{\left(\frac{\partial \varrho}{\partial \vec{x}} \right)_t \cdot \vec{v} + \varrho \operatorname{div} \vec{v}}_{= \operatorname{div}(\varrho \vec{v})} \quad ,$$

das heißt:

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} + \operatorname{div}(\varrho \vec{v}) = 0 \quad \textbf{Kontinuitätsgleichung in EB} \quad (1.14)$$

- Integrale Formulierung:

- Für festes, gegebenes Gebiet $G \subseteq \Omega$ bezeichne $M(G, t)$, die zum Zeitpunkt t darin eingeschlossene Masse:

$$M(G, t) = \int_G \varrho(\vec{x}, t) \, d^3 \vec{x}$$

- Die Kontinuitätsgleichung (1.14) ergibt dann unter Verwendung des Gaußschen Satzes:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}M(G, t) &= \frac{d}{dt} \int_G \varrho(\vec{x}, t) d^3\vec{x} = \int_G \frac{\partial \varrho}{\partial t}(\vec{x}, t) d^3\vec{x} \\ &= - \int_G \operatorname{div}(\varrho \vec{v}) d^3\vec{x} = - \oint_{\partial G} \varrho \vec{v} d\vec{A},\end{aligned}$$

also:

$$\frac{d}{dt}M(G, t) = - \oint_{\partial G} \varrho \vec{v} d\vec{A} \quad (1.15)$$

- Anschauliche Interpretation: Die Änderung der in G enthaltenen Masse $M(G, t)$ entspricht der Menge der über die Oberfläche ∂G ab- bzw. zugeflossenen Masse.

1.3.5 Die allgemeine Bilanzgleichung einer skalaren Größe

- Zu einer extensiven Größe A (wie etwa der Masse) betrachten wir die zugehörige intensive Dichtegröße \check{a} (sprich „ a -Häkchen“), aus der sich für jedes feste Gebiet G die darin enthaltene extensive Menge gemäß

$$A(G) = \int_{\vec{x} \in G} \check{a}(\vec{x}, t) d^3\vec{x}$$

ergibt.

- Im Allgemeinen kann sich im zeitlichen Verlauf die in einem festen Gebiet G enthaltene extensive Menge $A(G)$ durch folgende Aktionen ändern:

1. Es kann Materie aus G hinaus- bzw. hereinfließen. Diese Materie trägt Anteile der extensiven Größe hinaus bzw. herein. Mathematisch beschreiben wir dies durch den *konvektiven* Strom $\check{a}\vec{v}$:

$$- \oint_{\vec{x} \in \partial G} \check{a} \vec{v} \cdot d\vec{A} = - \int_{\vec{x} \in G} \operatorname{div}(\check{a}\vec{v}) d^3\vec{x}$$

2. Es können Anteile der extensiven Größe hinaus- bzw. hereinfließen, die nicht an den Materiestrom geknüpft sind. Mathematisch beschreiben wir dies durch den *konduktiven* Strom \vec{a}_{kond} :

$$- \oint_{\vec{x} \in \partial G} \vec{a}_{\text{kond}} \cdot d\vec{A} = - \int_{\vec{x} \in G} \text{div } \vec{a}_{\text{kond}} d^3\vec{x}$$

3. Es können Anteile der extensiven Größe im Inneren von G erzeugt bzw. vernichtet werden. Mathematisch beschreiben wir dies durch den *Quellterm* q_A :

$$\int_{\vec{x} \in G} q_A d^3\vec{x}$$

- Die Summe dieser Anteile ergibt die integrale Bilanzgleichung für ein festes Gebiet G :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} A(G) &= \frac{d}{dt} \int_{\vec{x} \in G} \check{a}(\vec{x}, t) d^3\vec{x} \\ &= - \oint_{\vec{x} \in \partial G} (\check{a} \vec{v} + \vec{a}_{\text{kond}}) \cdot d\vec{A} + \int_{\vec{x} \in G} q_A d^3\vec{x} \end{aligned}$$

bzw. in differentieller Form:

$$\frac{\partial \check{a}}{\partial t} + \text{div}(\check{a} \vec{v} + \vec{a}_{\text{kond}}) = q_A \quad \textbf{Bilanzgleichung in EB} \quad (1.16)$$

- Wir werden u.A. folgende extensive Größen sowie ihre Dichten betrachten:
 - Masse M mit Dichte $\check{m} = \varrho$.
 - kinetische Energie E_{kin} mit Dichte $\check{e}_{\text{kin}} = \frac{1}{2} \varrho \vec{v}^2$.
 - Innere Energie E mit Dichte \check{e} .
 - Systemenergie E_{sys} mit Dichte \check{e}_{sys} .
 - Entropie S mit Dichte \check{s} .
 - Stoffmenge n mit Dichte \check{n} .
- Wir definieren ferner die *molaren* Dichten \hat{a} der extensiven Größe A gemäß

$$\hat{a} = \frac{\check{a}}{\check{n}} \quad (1.17)$$

1.3.6 Die Eulersche Gleichung

- Die Bestimmungsgleichung für die Bewegung der fraglichen Materieverteilung ergibt sich aus der Anwendung des zweiten Newtonschen Axioms

$$m\dot{\vec{v}} = \vec{F} \quad (1.18)$$

auf ein beliebig herausgegriffenes Gebiet G .

- In der Newtonschen Mechanik von N Massepunktsystemen ergibt sich bei Summierung über ein Teilsystem T :

$$\sum_{k \in T} m_k \dot{\vec{v}}_k = \sum_{k \in T} \vec{F}_k^{(a)},$$

wobei $F_k^{(a)}$ die Summe der auf den k -ten Massenpunkt von außen einwirkenden Kräfte sind.

- Zu dieser Summe zählen sowohl die Wechselwirkung mit dem übrigen Teil des Gesamtsystems als auch alle zusätzlichen, auf das Gesamtsystem wirkenden Kräfte.
- Innere Wechselwirkungskräfte der Teilchen des Systems T untereinander heben sich dagegen gemäß dem 3. Newtonschen Axiom bei der Summierung gegeneinander auf.
- Wir übertragen dieses Ergebnis in unsere feldtheoretische Betrachtung:

- Linke Seite:

$$\int_{\vec{x} \in G} \varrho \cdot \left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} \right)_{\vec{u}} d^3 \vec{x}$$

Wichtig: Die Beschleunigung muss bezüglich des festen Referenzpunktes \vec{u} gebildet werden.

- Auf der rechten Seite betrachten wir lang- und kurzreichweitige Kräfte:

- Langreichweitige Kräfte sind die so genannten *Volumenkräfte*:

$$\vec{F}^{(V)}(G) = \int_{\vec{x} \in G} \vec{f} d^3 x$$

- Volumenkräfte beinhalten sowohl die auf das Gesamtsystem wirkenden eingepägten Kräfte (z.B. hervorgerufen durch ein äußeres Gravitationsfeld wie das Erdschwerefeld) als auch alle reichweitigen inneren Kräfte des Systems (z.B. Selbstgravitation eines Sterns).
- Beispiel Newtonsche Kontinuumsmechanik im Gravitationspotential Φ :

$$\vec{f} = -\varrho \operatorname{grad} \Phi$$

- (b) Kurzreichweitige Kräfte sind die so genannten *Oberflächenkräfte*:

$$\vec{F}^{(A)}(G) = \oint_{\vec{x} \in \partial G} \sum_{i,j=1}^3 \vec{e}_i \left[\sigma^{ij} (d\vec{A})_j \right]$$

- Hierbei wird die von außen auf G am Punkt $\vec{x} \in \partial G$ angreifende Oberflächenkraft als Anwendung des so genannten *Spannungstensors* $\overset{\leftrightarrow}{\sigma}$ mit Komponenten σ^{ij} auf das nach außen gerichtete Oberflächendifferential $d\vec{A} = \sum_{j=1}^3 (d\vec{A})_j \vec{e}_j$ geschrieben.
- Die Oberflächenkraft beinhaltet neben von außen wirkenden (möglicherweise nicht-isotropen) Spannungen gegebenenfalls auch Reibungskräfte.
- Der Tensor soll hierbei von der Wahl des Gebietes G und seiner Oberfläche ∂G unabhängig sein und nur von Ort und Zeit abhängen, $\sigma^{ij} = \sigma^{ij}(\vec{x}, t)$. Darüberhinaus ist er symmetrisch, $\sigma^{ij} = \sigma^{ji}$ (dies folgt aus der Drehimpulsbilanz, siehe Übung).
- Mit Hilfe des Gaußschen Satzes können wir die gesamte Oberflächenkraft als Volumenintegral schreiben:

$$\oint_{\vec{x} \in \partial G} \sum_{i,j=1}^3 \vec{e}_i \left[\sigma^{ij} (d\vec{A})_j \right] = \int_{\vec{x} \in G} \sum_{i,j=1}^3 \vec{e}_i \left(\frac{\partial \sigma^{ij}}{\partial x^j} \right)_{x^m \neq j, t} d^3 \vec{x}$$

- (c) Resultat: Aus der Gültigkeit von

$$\int_{\vec{x} \in G} \varrho \cdot \left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} \right)_{\vec{u}} d^3 \vec{x} = F^{(V)}(G) + F^{(A)}(G)$$

für alle G , folgt

$$\varrho \cdot \left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} \right)_{\vec{u}} = \vec{f} + \sum_{i,j=1}^3 \vec{e}_i \left(\frac{\partial \sigma^{ij}}{\partial x^j} \right)_{x^m \neq j, t}$$

(d) In EB liest sich dies (siehe Gleichung (1.10)):

$$\varrho \left[\left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} \right)_{\vec{x}} + \left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial \vec{x}} \right)_t \cdot \vec{v} \right] = \vec{f} + \sum_{i,j=1}^3 \vec{e}_i \left(\frac{\partial \sigma^{ij}}{\partial x^j} \right)_{x^m \neq j, t} \quad (1.19)$$

- *Ideale* Flüssigkeit: Spannungstensor ist isotrop

$$\sigma^{ij} = -p \delta^{ij} \quad p : \text{Druck}$$

- Anschaulich: Oberflächenkraft auf ein herausgegriffenes Flächenelement zeigt stets entgegen der Richtung seiner Normalen.
- Einsetzen dieses Flächenanteils in die rechte Seite von (1.19) liefert:

$$\varrho \left[\left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} \right)_{\vec{x}} + \left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial \vec{x}} \right)_t \cdot \vec{v} \right] = - \left(\frac{\partial p}{\partial \vec{x}} \right)_t + \vec{f}$$

Oder:

$$\varrho \left[\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \text{grad}) \vec{v} \right] = -\text{grad } p + \vec{f} \quad \textbf{Eulergleichung in der EB}$$

- Verallgemeinerung **Navier-Stokes-Gleichung:**
 - Beschreibung strömender newtonscher Flüssigkeiten und Gase
 - Einbeziehung von innerer Reibung (Viskosität)

Für den Spannungstensor $\overset{\leftrightarrow}{\sigma}$ mit Komponenten

$$\sigma^{ij} = \sigma_{\text{rev}}^{ij} + \sigma_{\text{irrev}}^{ij}, \quad \text{wobei:}$$

$$\sigma_{\text{rev}}^{ij} = -p \delta^{ij} \quad (1.20)$$

$$\sigma_{\text{irrev}}^{ij} = \eta \left[\left(\frac{\partial v^i}{\partial x^j} \right)_{x^m \neq j, t} + \left(\frac{\partial v^j}{\partial x^i} \right)_{x^m \neq i, t} \right] + \left(\xi - \frac{2}{3} \eta \right) \delta^{ij} \text{div } \vec{v}$$

mit der *Scherviskosität* η und der *Volumenviskosität* ξ erhält man:

$$\varrho \left[\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \text{grad}) \vec{v} \right] = -\text{grad } p + \eta \Delta \vec{v} + \left(\frac{\eta}{3} + \xi \right) \text{grad div } \vec{v} + \vec{f} \quad (1.21)$$

- Aufteilung von $\overset{\leftrightarrow}{\sigma}$ in einen Anteil $\overset{\leftrightarrow}{\sigma}_{\text{rev}}$, der nur von den Zustandsgrößen (hier p) abhängt und einen Anteil $\overset{\leftrightarrow}{\sigma}_{\text{irrev}}$, der von *verallgemeinerten Strömen* (hier $v_{,j}^i + v_{,i}^j$ sowie $\text{div } \vec{v}$) abhängt.
- Wir greifen auf den ersten Hauptsatz vor:
 - * Der Anteil $\overset{\leftrightarrow}{\sigma}_{\text{rev}}$ beschreibt die von einer Phase bei *reversiblen* Prozessen verrichtete Arbeit.
 - * Der *Reibungstensor* $\overset{\leftrightarrow}{\sigma}_{\text{irrev}}$ beschreibt einen durch Reibungsspannungen bedingten Beitrag zur Wärmemenge, die innerhalb eines Systems bei *irreversiblen* Prozessen im Nichtgleichgewicht entsteht.

1.3.7 Thermische Zustandsgleichungen

- Wie in 1.3.2 erörtert, wird G in infinitesimale Phasen aufgeteilt.
- Für jede Phase gilt die Bewegungsgleichung (1.19).
- Dabei sind innerhalb der Phase abhängige und unabhängige Zustandsgrößen definiert. Insbesondere wird die Temperatur T als unabhängige Zustandsgröße betrachtet.
- Für so genannte pVT -Systeme ist die Dichte ϱ unabhängige Zustandsgröße und der Druck p abhängige Zustandsgröße.
- Der Druck p ist gemäß der so genannten *thermischen* Zustandsgleichung mit Dichte und Temperatur verknüpft:

$p = p(\varrho, T)$ Thermische Zustandsgleichung (1.22)
--

- Für Spannungen in einem elastischen Körper ist der *elastische* Spannungstensor (beschreibt abhängige Zustandsgrößen) $\overset{\leftrightarrow}{\sigma}_{\text{rev}}^{(\text{elast})}$ gemäß dem *Hookschen Gesetz* mit der Temperatur sowie dem so genannten *Verzerrungstensor* (beschreibt unabhängige Zustandsgrößen) verknüpft. In diesem Fall ist also das Hooksche Gesetz die thermische Zustandsgleichung.

- Allgemein werden Zusammenhänge von abhängigen Zustandsgrößen innerhalb des Spannungstensors $\overset{\leftrightarrow}{\sigma}_{\text{rev}}$ von den unabhängigen Zustandsgrößen als thermische Zustandsgleichungen bezeichnet.
- Eine so genannte *kalorische Zustandsgleichung* werden wir im kommenden Kapitel kennenlernen.
- Innerhalb der phänomenologischen Thermodynamik müssen die Zustandsgleichungen empirisch festgelegt oder experimentell bestimmt werden, wobei als Folgerung aus dem zweiten Hauptsatz Bedingungen zwischen kalorischen und thermischen Zustandsgleichungen gegeben sind (später).
- Aufgabe der *statistischen Gleichgewichtsphysik* ist es, diese Zustandsgleichungen aus fundamentalen Prinzipien abzuleiten (siehe Kapitel 2).

1.4 Der erste Hauptsatz

1.4.1 Systemenergie und innere Energie

- Der erste Hauptsatz ist die Energiebilanz der Thermodynamik.
- Zur Motivation betrachten wir ein Beispiel aus der Mechanik:
 - Gegeben sei eine Kette von N linearen harmonischen Oszillatoren mit einheitlichen Massen m und Federkonstanten k an den Orten $x_i, i = 1, \dots, N$, die den Bewegungsgleichungen

$$\begin{aligned} m\ddot{x}_1 &= k(x_2 - x_1), \\ m\ddot{x}_i &= k(x_{i+1} - x_i) - k(x_i - x_{i-1}), \quad i = 2 \dots N-1 \\ m\ddot{x}_N &= -k(x_N - x_{N-1}), \end{aligned}$$

genügen.

- Wir betrachten die Energiebilanz für das Teilsystem bestehend aus den Punktmassen an den Orten $x_j \dots x_n$:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \sum_{i=j}^n \frac{m}{2} \dot{x}_i^2 &= -k(x_j - x_{j-1})\dot{x}_j + k \sum_{i=j}^{n-1} (x_{i+1} - x_i)(\dot{x}_i - \dot{x}_{i+1}) \\ &\quad + k(x_{n+1} - x_n)\dot{x}_n, \end{aligned}$$

also:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left[\underbrace{\sum_{i=j}^n \frac{m}{2} \dot{x}_i^2}_{\text{kin. Energie}} + \underbrace{\sum_{i=j}^{n-1} \frac{k}{2} (x_{i+1} - x_i)^2}_{\text{innere Energie}} \right] \\ = \underbrace{-k(x_j - x_{j-1})\dot{x}_j + k(x_{n+1} - x_n)\dot{x}_n}_{\text{Leistung der äußeren Kräfte}} \end{aligned}$$

- Die Thermodynamik postuliert nun:

Jedes thermodynamische System G besitzt eine extensive (skalare) Zustandsgröße $E(G)$, die innere Energie.

- Zusammen mit der kinetischen Energie bildet sie die *Systemenergie*,

$$E_{\text{Sys}}(G) = E_{\text{kin}}(G) + E(G),$$

wobei

$$E_{\text{kin}}(G) = \int_{\vec{x} \in G} \check{e}_{\text{kin}} d^3\vec{x} = \int_{\vec{x} \in G} \frac{\rho}{2} \vec{v}^2 d^3\vec{x}.$$

- Die Einführung der inneren Energie E führt nun dazu, dass in der Bilanzgleichung für die Systemenergie E_{Sys} die Leistungen innerer, kurzreichweitiger Oberflächenkräfte nicht auftreten (siehe Beispiel).
- In dieser Bilanz treten dagegen die Leistungen der von außen auf das Teilsystem wirkenden Oberflächenkräfte sowie die Leistungen sämtlicher Volumenkräfte auf:
 - Die Thermodynamik zählt potentielle Energien, die auf langreichweitigen *inneren* Wechselwirkungen basieren, nicht zur Systemenergie.
 - Z.B. werden langreichweitige Gravitationskräfte eines Systems von Sternen untereinander nicht in E erfasst.
 - Auch werden äußere potentielle Energien (z.B. die potentielle Energie im vorgegebenen Erdschwerefeld) nicht zur Systemenergie gerechnet.
- Die innere Energie $E(G)$ umfasst neben innerer *kurzreichweitiger* Wechselwirkungsenergie (wie den potentiellen Anteil im obigen Beispiel) auch die innerhalb von G gespeicherte *thermische* Energie.

- Insbesondere werden damit innere dissipative Oberflächenkräfte (wie Reibungen) berücksichtigt, deren Leistungen in der Energiebilanz nicht zugunsten einer mechanischen Energieform eliminierbar sind.
- Die Einführung der inneren Energie E spiegelt also die Erfahrung wider, dass auch durch dissipative Prozesse Energie nicht verloren geht, sondern lediglich in eine andere, neue Form umgewandelt wird.

1.4.2 Wärmestrom

- Wir betrachten zwei benachbarte abgeschlossene Phasen verschiedener Temperatur, die durch eine räumlich arretierte, wärmeleitende, teilchenundurchlässige Wand verbunden werden.
- Ohne Bewegung und damit ohne die Leistung angreifender Kräfte kommt es zu einem Temperatúrausgleich und damit zur Veränderung der inneren Energien der einzelnen Phasen.
- Wir beschreiben diesen Prozess durch einen *Wärmestrom* \vec{Q} , der Energie durch die gemeinsame Trennwand transportiert und damit die Änderungen der inneren Energien bewirkt.
- Der Wärmestrom ist konduktiver Natur, also nicht mit Materiefluss verknüpft. Er ist der konduktive Strom der inneren Energie E :

$$\vec{Q} = \vec{e}_{\text{kond}} \quad \text{Wärmestrom}$$

1.4.3 Die Bilanz der inneren Energie

- Nach den vorigen Kapiteln stellen wir gemäß dem *ersten Hauptsatz* der Thermodynamik eine Bilanz für die Systemenergie des festen Ge-

bietet G auf:

$$\begin{aligned}
 \frac{d}{dt} E_{\text{Sys}}(G) &= \frac{d}{dt} \int_{\vec{x} \in G} \check{e}_{\text{Sys}} d^3 \vec{x} \\
 &= \underbrace{- \oint_{\vec{x} \in \partial G} \check{e}_{\text{Sys}} \vec{v} \cdot d\vec{A}}_{\text{konvektiver Anteil}} + \underbrace{\oint_{\vec{x} \in \partial G} \sum_{i,j=1}^3 \sigma^{ij} v^i (d\vec{A})_j}_{\text{Leistung der Oberflächenkräfte}} \\
 &\quad - \underbrace{\oint_{\vec{x} \in \partial G} \vec{Q} \cdot d\vec{A}}_{\text{Wärmestrom}} + \underbrace{\int_{\vec{x} \in G} \vec{f} \cdot \vec{v} d^3 \vec{x}}_{\text{Leistung der Volumenkräfte}}
 \end{aligned}$$

Wesentliche Aussagen des ersten Hauptsatzes sind hierbei:

- Die Systemenergie E_{Sys} setzt sich additiv aus kinetischer E_{kin} und innerer Energie E zusammen.
- Die Einführung der extensiven Zustandsgröße E führt dazu, dass in der Bilanz für E_{Sys} Leistungen durch *innere* Oberflächenkräfte nicht auftreten.
- Die innere Energie E weist einen konduktiven Wärmestrom \vec{Q} auf.

- In differentieller Form (EB) folgt:

$$\frac{\partial \check{e}_{\text{Sys}}}{\partial t} + \text{div} \left(\check{e}_{\text{Sys}} \vec{v} + \vec{Q} - \overset{\leftrightarrow}{\sigma} \cdot \vec{v} \right) = \vec{f} \cdot \vec{v} \quad (1.23)$$

- Die Bildung $\overset{\leftrightarrow}{\sigma} \cdot \vec{v}$ bedeutet die Anwendung des Spannungstensors $\overset{\leftrightarrow}{\sigma}$ auf den Geschwindigkeitsvektor \vec{v} .

Wegen der Symmetrie $(\overset{\leftrightarrow}{\sigma})^T = \overset{\leftrightarrow}{\sigma}$ ist:

$$\text{div} (\overset{\leftrightarrow}{\sigma} \cdot \vec{v}) = \sum_{i,j=1}^3 \left(\frac{\partial (\sigma^{ji} v^i)}{\partial x^j} \right)_{x^m \neq j, t} = \sum_{i,j=1}^3 \left(\frac{\partial (\sigma^{ij} v^i)}{\partial x^j} \right)_{x^m \neq j, t}$$

- Für ideale, isotrope Materieverteilungen mit $\sigma^{ij} = -p \delta^{ij}$ folgt:

$$\text{div} (\overset{\leftrightarrow}{\sigma} \cdot \vec{v}) = -\text{div}(p\vec{v})$$

- Wir bestimmen nun die Bilanzgleichung für die innere Energie:

- Wir multiplizieren zunächst die Bewegungsgleichung (1.19) skalar mit \vec{v} und erhalten:

1. Linke Seite:

$$\begin{aligned} \varrho \left[\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \text{grad}) \vec{v} \right] \cdot \vec{v} &= \varrho \left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} \right)_{\vec{u}} \cdot \vec{v} = \frac{\varrho}{2} \left(\frac{\partial (\vec{v}^2)}{\partial t} \right)_{\vec{u}} \\ &= \left(\frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{\varrho}{2} \vec{v}^2 \right] \right)_{\vec{u}} - \frac{\vec{v}^2}{2} \left(\frac{\partial \varrho}{\partial t} \right)_{\vec{u}} \end{aligned}$$

Benutze nun (1.9) und die Kontinuitätsgleichung in EB:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \varrho}{\partial t} \right)_{\vec{u}} &= \left(\frac{\partial \varrho}{\partial t} \right)_{\vec{x}} + \vec{v} \cdot \text{grad} \varrho = \underbrace{\left(\frac{\partial \varrho}{\partial t} \right)_{\vec{x}} + \text{div}(\varrho \vec{v})}_{=0} - \varrho \text{div} \vec{v} \\ &= -\varrho \text{div} \vec{v} \end{aligned}$$

Damit folgt:

$$\begin{aligned} \varrho \left[\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \text{grad}) \vec{v} \right] \cdot \vec{v} &= \left(\frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{\varrho}{2} \vec{v}^2 \right] \right)_{\vec{u}} + \frac{\varrho}{2} \vec{v}^2 \text{div} \vec{v} \\ &= \left(\frac{\partial \check{e}_{\text{kin}}}{\partial t} \right)_{\vec{u}} + \check{e}_{\text{kin}} \text{div} \vec{v} \\ &= \left(\frac{\partial \check{e}_{\text{kin}}}{\partial t} \right)_{\vec{x}} + \vec{v} \cdot \text{grad} \check{e}_{\text{kin}} + \check{e}_{\text{kin}} \text{div} \vec{v} \\ &= \left(\frac{\partial \check{e}_{\text{kin}}}{\partial t} \right)_{\vec{x}} + \text{div}(\check{e}_{\text{kin}} \vec{v}) \end{aligned}$$

2. Rechte Seite:

$$\begin{aligned} \vec{v} \cdot \left(\vec{f} + \sum_{i,j=1}^3 \vec{e}_i \left(\frac{\partial \sigma^{ij}}{\partial x^j} \right)_{x^m \neq j, t} \right) &= \vec{f} \cdot \vec{v} + \sum_{i,j=1}^3 v^i \left(\frac{\partial \sigma^{ij}}{\partial x^j} \right)_{x^m \neq j, t} \\ &= \vec{f} \cdot \vec{v} + \text{div}(\overleftrightarrow{\sigma} \cdot \vec{v}) - \sum_{i,j=1}^3 \sigma^{ij} \left(\frac{\partial v^i}{\partial x^j} \right)_{x^m \neq j, t} \end{aligned}$$

- Wir erhalten also (in EB):

$$\frac{\partial \check{e}_{\text{kin}}}{\partial t} + \text{div}(\check{e}_{\text{kin}} \vec{v} - \overleftrightarrow{\sigma} \cdot \vec{v}) = \vec{f} \cdot \vec{v} - \sum_{i,j=1}^3 \sigma^{ij} \left(\frac{\partial v^i}{\partial x^j} \right)_{x^m \neq j, t} \quad (1.24)$$

- Wir ziehen nun die Gleichung (1.24) von (1.23) ab und erhalten mit

$$\check{e} = \check{e}_{\text{Sys}} - \check{e}_{\text{kin}}$$

die **Bilanzgleichung für die innere Energie**:

$$\frac{\partial \check{e}}{\partial t} + \text{div}(\check{e}\vec{v} + \vec{Q}) = \sum_{i,j=1}^3 \sigma^{ij} \left(\frac{\partial v^i}{\partial x^j} \right)_{x^m \neq j, t} \quad (1.25)$$

- Für ideale, isotrope Materieverteilungen mit $\sigma^{ij} = -p\delta^{ij}$ (pVT -System ohne Reibungsspannungen) folgt:

$$\frac{\partial \check{e}}{\partial t} + \text{div}(\check{e}\vec{v} + \vec{Q}) = -p \text{div } \vec{v} \quad (1.26)$$

1.4.4 Der erste Hauptsatz für eine makroskopische Phase

- In der Thermodynamik wird der erste Hauptsatz insbesondere für eine makroskopische Phase formuliert, die immer dieselben Materieteilchen enthält und somit ein zeitlich veränderliches Gebiet $G(t) = \vec{x}(\hat{G}, t)$ einnimmt, mit festem $\hat{G} \subseteq \hat{\Omega}$.
- Wir wollen annehmen, dass zwar Wärme in die Phase (oder aus ihr heraus) fließen sowie Arbeit an der Phase verrichtet werden kann (später genauer), dass aber sämtliche Prozesse *reversibel* geführt werden:
 - Prozesse laufen unendlich langsam ab.
 - Damit sind die generalisierten Ströme innerhalb der Phase infinitesimal kleine Größen.
 - In der Konsequenz ist der in diesen Strömen quadratische Term $\sum_{ij} \sigma_{\text{irrev}}^{ij} v_{,j}^i$ gegenüber dem linearen Term $\sum_{ij} \sigma_{\text{rev}}^{ij} v_{,j}^i$, d.h. der Reibungsanteil, zu vernachlässigen.
- Konkret wird der Übergang von einem Gleichgewichtszustand in einen infinitesimal benachbarten betrachtet.

- Dabei ändert sich die innere Energie gemäß

$$dE = \frac{dE(\hat{G}, t)}{dt} dt,$$

wobei¹

$$E(\hat{G}, t) = \int_{\vec{x} \in G(t)} \check{e} d^3\vec{x} = \int_{\vec{u} \in \hat{G}} \check{e} J d^3\vec{u}$$

- Gemäß (1.13) und (1.25) ergibt sich:

$$\begin{aligned} \frac{dE(\hat{G}, t)}{dt} &= \int_{\vec{u} \in \hat{G}} \left(\frac{\partial(\check{e} J)}{\partial t} \right)_{\vec{u}} d^3\vec{u} \\ &= \int_{\vec{u} \in \hat{G}} \left[\left(\frac{\partial \check{e}}{\partial t} \right)_{\vec{u}} + \check{e} J^{-1} \left(\frac{\partial J}{\partial t} \right)_{\vec{u}} \right] J d^3\vec{u} \\ &= \int_{\vec{x} \in G(t)} \underbrace{\left[\left(\frac{\partial \check{e}}{\partial t} \right)_{\vec{x}} + \vec{v} \cdot \text{grad } \check{e} + \check{e} \text{div } \vec{v} \right]}_{\left(\frac{\partial \check{e}}{\partial t} \right)_{\vec{x}} + \text{div}(\check{e} \vec{v})} d^3\vec{x} \\ &= \int_{\vec{x} \in G(t)} \left[\sum_{i,j=1}^3 \sigma_{\text{rev}}^{ij} \left(\frac{\partial v^i}{\partial x^j} \right)_{x^m \neq j, t} - \text{div } \vec{Q} \right] d^3\vec{x} \end{aligned}$$

Hier haben wir gemäß der reversiblen Prozessführung den Reibungsterm vernachlässigt.

- Die Komponenten von σ_{rev}^{ij} hängen dabei von den unabhängigen Zustandsgrößen ab.
- Da innerhalb einer Phase die Zustandsgrößen räumlich konstant sind, können wir die Komponenten σ_{rev}^{ij} mit in die Differentiation nehmen und dann den Gaußschen Satz anwenden. Es ist also

$$\sum_{i,j=1}^3 \sigma_{\text{rev}}^{ij} \left(\frac{\partial v^i}{\partial x^j} \right)_{x^m \neq j, t} = \text{div}(\overset{\leftrightarrow}{\sigma}_{\text{rev}} \cdot \vec{v}),$$

¹Wir erinnern daran, dass $J = \det \left(\frac{\partial \vec{x}}{\partial \vec{u}} \right)_t$ stets positiv angenommen wird.

und es folgt:

$$\begin{aligned} \frac{dE(\hat{G}, t)}{dt} &= - \underbrace{\oint_{\vec{x} \in \partial G(t)} \vec{Q} \cdot d\vec{A}}_{= \frac{\delta Q}{dt}} + \underbrace{\sum_{i,j=1}^3 \sigma_{\text{rev}}^{ij} \oint_{\vec{x} \in \partial G(t)} v^i (d\vec{A})_j}_{= \frac{\delta W}{dt}} \end{aligned}$$

- Damit ergibt sich:

Die innere Energie E wächst durch Zufuhr von Wärme δQ und Arbeit δW über die Oberfläche $\partial G(t)$ der Phase:

$$dE = \delta Q + \delta W$$

- Speziell für $\sigma_{\text{rev}}^{ij} = -p \delta^{ij}$ (pVT -System) haben wir:

$$\begin{aligned} \frac{\delta W}{dt} &= -p \oint_{\vec{x} \in \partial G(t)} \vec{v} \cdot d\vec{A} = -p \int_{\vec{x} \in G(t)} \text{div } \vec{v} d^3\vec{x} \\ &= -p \int_{\vec{x} \in G(t)} \left(\frac{\partial J}{\partial t} \right)_{\vec{u}} J^{-1} d^3\vec{x} = -p \int_{\vec{u} \in \hat{G}} \left(\frac{\partial J}{\partial t} \right)_{\vec{u}} d^3\vec{u} \\ &= -p \frac{d}{dt} \int_{\vec{u} \in \hat{G}} J d^3\vec{u} = -p \frac{d}{dt} \int_{\vec{x} \in G(t)} d^3\vec{x} = -p \frac{dV[G(t)]}{dt}, \end{aligned}$$

also:

Erster Hauptsatz einer pVT -Phase:

$$dE = \delta Q - p dV$$

- Generell lehrt die Erfahrung, dass für einen Satz $\{T, a_k\}$ unabhängiger Zustandsgrößen der Arbeitsterm in der Form

$$\delta W = \sum_k \epsilon_k da_k \quad (1.27)$$

geschrieben werden kann, mit abhängigen Zustandsgrößen ϵ_k . Dabei tritt *kein* Term der Form $\epsilon_0 dT$ auf.

- Abgeschlossenes System:

$$\delta Q = \delta W = 0 \quad \Rightarrow \quad dE = 0, E = \text{const.}$$

Die innere Energie eines abgeschlossenen thermodynamischen Systems ist eine Erhaltungsgröße.

- Da Wärme und Arbeit Formen des Energieaustausches sind, ist es sinnlos, von Wärme oder Arbeit eines Systems an sich zu sprechen (am Energieaustausch sind mindestens zwei Systeme beteiligt).
- Wärme und Arbeit sind folglich keine Zustandsgrößen, d.h., δQ und δW sind keine vollständigen Differentiale, im Gegensatz zu dE . Dies soll die Bezeichnung „ δ “ zum Ausdruck bringen.
- Sei z.B. die Zustandsgröße E gegeben als $E = E(T, V)$, so folgt für das vollständige Differential dE :

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

Analoge Beziehungen lassen sich immer nur für Zustandsgrößen formulieren, nicht jedoch für Arbeit und Wärme.

- Es gilt:
 - $\delta Q > 0$: Dem System wird aus der Umgebung Wärme zugeführt.
 - $\delta W > 0$: Am System wird von außen Arbeit verrichtet.
- Äquivalente Formulierung der Aussage, dass es sich bei der inneren Energie um eine *Zustandsgröße* handelt:

Es ist unmöglich, ein perpetuum mobile 1. Art zu konstruieren, d.h. eine periodisch arbeitende Maschine, die Arbeit abgibt, ohne Energie in irgendeiner Form aufzunehmen.

1.4.5 Die kalorische Zustandsgleichung und die Wärmeleitungsgleichung

- Ähnlich wie für den Druck die thermische Zustandsgleichung $p = p(\varrho, T)$ vorgegeben werden muss, so nimmt die phänomenologische Thermodynamik eine *kalorische Zustandsgleichung*

$$\check{e} = \check{e}(\varrho, T)$$

an. Allgemeiner kann die intensive Zustandsgröße \check{e} von allen unabhängigen intensiven Zustandsgrößen abhängen.

- Meist wird diese für eine makroskopische Phase in der Form

$$E = E(T, V)$$

formuliert.

- Vervollständigung des Systems aus Bewegungsgleichung, Kontinuitätsgleichung und Bilanzgleichung für die innere Energie:
 - Zu bestimmende Größen in der EB: Geschwindigkeit \vec{v} (3), Dichte ρ (1), Temperatur T (1)
 - Zur Verfügung stehende Gleichungen: Bewegungsgleichungen (3), Kontinuitätsgleichung (1), Bilanz für \check{e} (1).
 - In diesen Gleichungen geben die thermische Zustandsgleichungen den Spannungstensor $\vec{\sigma}_{\text{rev}}$ als Funktion unabhängiger intensiver Zustandsgrößen, die mit den zu bestimmenden Größen zusammenhängen.
 - Analog gibt die kalorische Zustandsgleichung \check{e} als Funktion dieser unabhängigen Zustandsgrößen.
 - Schließlich muss noch der Wärmestrom \vec{Q} sowie der Reibungstensor $\vec{\sigma}_{\text{irrev}}$ erfasst werden (als Funktionen *generalisierter Ströme* wie z.B. $\text{grad } T$).
- Einfachstes Beispiel: Wir betrachten einen Körper in Ruhe ($\vec{v} \equiv 0$) mit homogener Dichte, aber inhomogener Temperaturverteilung $T = T(\vec{x}, t)$. Es seien für positive Konstanten c und κ :

$$\check{e} = c\rho T, \quad \vec{Q} = -\kappa \text{grad } T$$

Dann ergibt die Bilanz für \check{e} die so genannte **Wärmeleitungsgleichung**:

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \Delta T, \quad \Delta \equiv \text{div grad}$$

- Der Ansatz $\vec{Q} = -\kappa \text{grad } T$ beschreibt einen Wärmestrom in Richtung des größten Temperaturgefälles.

- Der zweite Hauptsatz (später) fordert generell: $\vec{Q} \cdot \text{grad } T < 0$, d.h. der Wärmestrom muss immer von der höheren zur niedrigeren Temperatur gerichtet sein.

1.5 Der zweite Hauptsatz

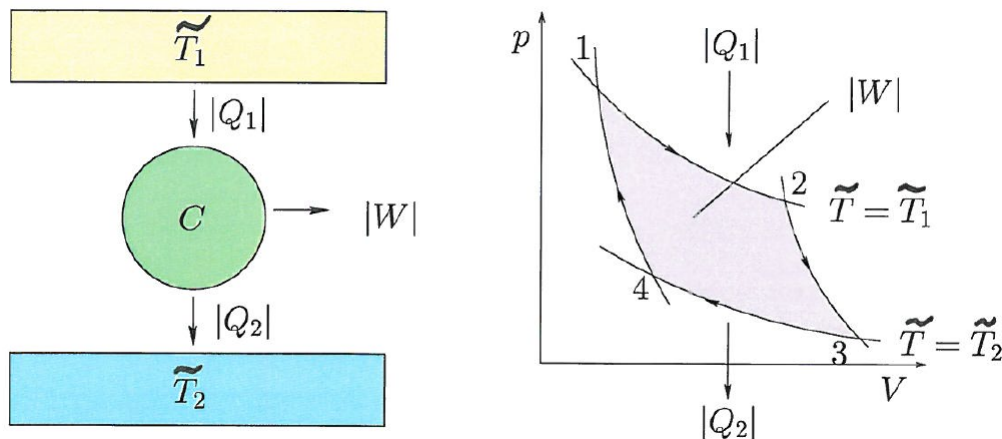
1.5.1 Einleitung

- Neben der inneren Energie E besitzt nach dem 2. Hauptsatz jedes thermodynamische System eine weitere Zustandsgröße, die Entropie S .
- In einem abgeschlossenen System kann und wird die enthaltene Entropie durch innere irreversible Ausgleichsprozesse stets ansteigen.
- Der 2. Hauptsatz wurde im Zusammenhang mit der Analyse von Wärmekraftmaschinen aufgestellt (z.B. Carnot, 1824).

1.5.2 Der Carnotsche Kreisprozess

- Wir betrachten wieder eine makroskopische Phase im Gleichgewicht, die immer dieselben Materieteilchen enthält und somit ein zeitlich veränderliches Gebiet $G(t) = \vec{x}(\hat{G}, t)$ einnimmt, mit festem $\hat{G} \subseteq \hat{\Omega}$.
- Die Phase sei also *geschlossen* (kein Teilchenaustausch), *jedoch nicht abgeschlossen*. Am System kann Arbeit verrichtet werden, und es kann Wärme hinein- bzw. herausfließen.
- Wir wollen wieder *reversible* Prozesse betrachten, bei denen keine Reibungsverluste auftreten. Die Übergänge dauern also in der Idee unendlich lange, damit sich innerhalb der Phase stets neue Gleichgewichtszustände einstellen können.
- Die Phase sei stets durch einen vollständigen Satz unabhängiger Zustandsgrößen charakterisiert, die sich im Prozessverlauf stetig ändern. Eine dieser Zustandsgrößen sei die empirische Temperatur \tilde{T} (siehe Kapitel 1.2 „Nullter Hauptsatz“).

- Eine zweite herausgegriffene Zustandsgröße sei das eingenommene Volumen $V = V(\tilde{G}, t)$ (es kann weitere unabhängige Zustandsgrößen geben).
- Von speziellem Nutzen für die theoretischen Betrachtungen ist der sog. *Carnotsche Kreisprozess*:



Carnotsche Kraftmaschine; Veranschaulichung für ein pVT -System

- Der Prozess besteht aus vier Etappen, deren Hintereinanderausführung schließlich zum Ausgangszustand der Phase zurückführt.
- Voraussetzung sind zwei Wärmebäder mit Temperaturen \tilde{T}_1 und \tilde{T}_2 , wobei $\tilde{T}_1 > \tilde{T}_2$ gelte. Wärmebäder sind beliebig groß gedachte Phasen eines beliebigen Stoffes. Bringen wir unsere makroskopische Phase in thermischen Kontakt mit dem Wärmebad, so nimmt die Phase die Temperatur des Bades an.
- Beschreibung der einzelnen Etappen:
 1. Die Phase ist in Kontakt mit dem warmen Bad und expandiert *isotherm* bei konstanter Temperatur \tilde{T}_1 von einem Volumen V_1 zu einem Volumen $V_2 > V_1$. Bei der isothermen Expansion leistet die Phase eine Arbeit W_{12} , und es fließt die Wärme Q_1 vom Wärmebad in die Phase.
 2. Wir isolieren die Phase thermisch (Unterbindung von Wärmestrom) vom warmen Behälter und expandieren die Phase weiter. Dabei kommt es zu einer Abkühlung. Wir setzen

diesen *adiabatischen* Abschnitt fort, bis die Phase die Temperatur \tilde{T}_2 des kälteren Wärmebades erreicht. Dort nimmt sie das Volumen $V_3 > V_2$ ein. Die Phase verrichtet die Arbeit W_{23} (und nimmt wegen der adiabatischen Isolierung keine Wärme auf).

3. Wir bringen nun die Phase in thermischen Kontakt mit dem kälteren Wärmebad und führen eine isotherme Kompression bei konstanter Temperatur \tilde{T}_2 durch. Wir komprimieren das Gas bis zu dem Volumen V_4 , das auf einer Adiabate des Ausgangszustandes liegt, d.h. es gibt einen adiabatischen Prozess, der die Phase von (\tilde{T}_1, V_1) in einen Zustand mit (\tilde{T}_2, V_4) bringt. Dabei ist von außen eine Arbeit W_{34} aufzuwenden, und es fließt die Wärme Q_2 von der Phase in das kältere Wärmebad.
 4. Wir isolieren die Phase erneut adiabatisch und komprimieren sie unter Aufwendung der Arbeit W_{41} längs einer Adiabate bis zum Anfangszustand mit Volumen V_1 und Temperatur T_1 .
- Insgesamt wird folgende Arbeit an der Phase verrichtet:

$$W = -W_{12} - W_{23} + W_{34} + W_{41},$$

und es fließt die Wärmemenge

$$Q = Q_1 - Q_2 \tag{1.28}$$

in die Phase hinein.

- Da nach einem Umlauf der Ausgangszustand und damit dieselbe innere Energie wieder angenommen wird, gilt nach dem ersten Hauptsatz:

$$W + Q = 0 \tag{1.29}$$

- Der **Wirkungsgrad** einer Carnotschen Kraftmaschine wird definiert gemäß:

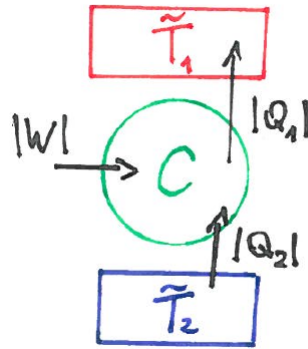
$$\eta_C = \frac{-W}{Q_1}, \tag{1.30}$$

d.h. als Verhältnis der an die Umgebung abgegebenen Arbeit zu verbrauchter Wärme.

- Wegen (1.28) und (1.29) folgt:

$$\eta_C = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

- Die Carnotsche Wärmepumpe:



- Da jeder Teilprozess reversibel geschieht, können wir den Carnotschen Kreisprozess in genau umgekehrter Weise ablaufen lassen.
- Wir erhalten dann eine *Wärmepumpe*, bei der die Arbeit $|W| = -W$ aufgewendet und die Wärmemenge Q_2 dem kälteren Bad entzogen wird, um dem wärmeren Bad die Wärmemenge Q_1 zuzuführen.
- *Bemerkungen:*
 - Zur Konstruktion des Carnot-Prozesses wurde angenommen, dass eine isotherme Expansion der Phase die Zufuhr von (positiver) Wärme Q_1 erfordert.
 - Theoretisch könnte man auch ein fiktives Gas betrachten, bei dessen isothermer Expansion Wärme abgegeben wird.
 - Man würde den Carnot-Prozess für eine Wärmekraftmaschine in diesem Falle in umgekehrter Weise durchlaufen; im beschriebenen Umlaufsinn ergäbe sich die Wärmepumpe.
 - Wichtig für die folgenden Betrachtungen ist nur, dass die Wärmekraftmaschine bei Aufnahme von Wärme Arbeit abgibt, während die Wärmepumpe genau umgekehrt Arbeit aufnimmt und Wärme abgibt.

- Aufnahme bzw. Abgabe von beidem, Wärme und Arbeit, ist gemäß dem 2. Hauptsatz (siehe Formulierungen im kommenden Kapitel) nicht möglich.
- Der zweite Hauptsatz liegt nun in verschiedenen Formulierungen vor. Die Äquivalenz dieser Formulierungen zeigen wir durch Gedankenexperimente, die wir mittels Carnotscher Kraftmaschinen und Wärmepumpen konstruieren.
- Die Volumina (räumliche Größen) der Phasen werden dabei so gewählt, dass eine der drei Größen W, Q_1, Q_2 einen vorgegebenen Wert annimmt, siehe unten.

1.5.3 Clausiussche und Plancksche Formulierungen

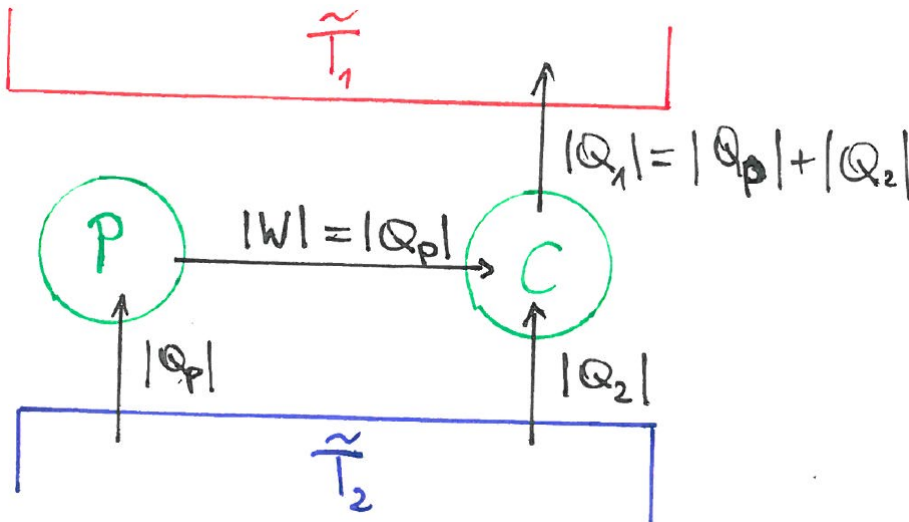
Wir zeigen die Äquivalenz folgender Formulierungen des zweiten Hauptsatzes:

Clausiussche Formulierung:

Es ist unmöglich, eine periodisch arbeitende Maschine zu konstruieren, die nichts weiter bewirkt als Entnahme von Wärme aus einem Reservoir und das Zuführen der gleichen Wärmemenge in ein Reservoir höherer Temperatur.

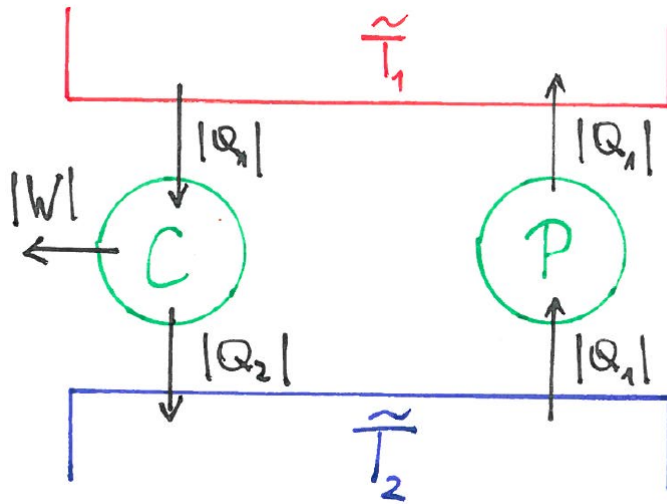
Plancksche Formulierung:

Es ist unmöglich, ein perpetuum mobile 2. Art zu konstruieren, d.h. eine periodisch arbeitende Maschine, die weiter nichts bewirkt als Heben einer Last (Arbeitsleistung) und Abkühlung eines Wärmereservoirs.



1. Wir zeigen, dass aus der Clausiusschen Formulierung die Nichtexistenz des perpetuum mobile 2. Art folgt:

- Der Beweis werde durch Widerspruch geführt. Wir nehmen also an, dass es ein perpetuum mobile 2. Art P gibt, das dem Wärmebad B_2 der Temperatur \tilde{T}_2 die Wärmemenge Q_P entnimmt und die Arbeit $W = Q_P$ leistet.
- Wir koppeln an P eine Carnotsche Wärmepumpe C an, die mit B_2 sowie dem Wärmebad B_1 der Temperatur $\tilde{T}_1 > \tilde{T}_2$ arbeitet und die genau die von P bereit gestellte Arbeit W aufnimmt.
- Dabei entnimmt die Wärmepumpe C dem Bad B_2 die Wärmemenge Q_2 .
- Insgesamt wird damit B_2 die Wärmemenge $Q_1 = Q_P + Q_2$ entnommen und B_1 zugeführt. Dies steht im Widerspruch zum Clausiusschen Postulat.



2. Wir zeigen, dass aus der Planckschen Formulierung die Clausiussche folgt:

- Der Beweis werde wieder durch Widerspruch geführt. Wir nehmen also an, dass es eine Maschine P gibt, die dem Bad B_2 die Wärmemenge Q_1 entnimmt und dem Bad B_1 zuführt.
- Wir koppeln an P nun eine Carnotsche Kraftmaschine C an, die dem Bad B_1 genau die Wärmemenge Q_1 entnimmt, dem Bad B_2 die kleinere Wärmemenge $Q_2 < Q_1$ zuführt und die Arbeit $W = Q_1 - Q_2$ leistet.
- Da dann dem Bad B_1 genau so viel Wärmemenge durch P zugeführt wie durch C wieder entnommen wird, ist die effektive Wirkung dieser gekoppelten Maschine die Entnahme von $Q_1 - Q_2$ aus dem Bad B_2 und das Verrichten der Arbeit $W > 0$.
- Wir hätten also ein perpetuum mobile 2. Art konstruiert, im Gegensatz zur Planckschen Aussage.

1.5.4 Die Sommerfeldsche Formulierung

Sommerfeld erfasste die technischen und abstrakten Formulierungen von Clausius und Planck in einer mathematischen Sprache:

Sommerfeldsche Formulierung:

Jedes thermodynamische System besitzt eine extensive (skalare) Zustandsgröße S , die Entropie. Ihre Änderung bei reversiblen Zustandsänderungen (eines nicht abgeschlossenen Systems) berechnet man, indem man die zugeführte Wärmemenge durch die bei dieser Gelegenheit zu definierende *absolute* Temperatur T dividiert.

Bei allen irreversiblen Zustandsänderungen wird im Innern eines abgeschlossenen Systems Entropie produziert.

Herleitung aus den vorangegangenen Formulierungen:

1. Universalität des Wirkungsgrades:

Zunächst zeigen wir, dass zwei Carnot-Maschinen $C^{(A)}$ und $C^{(B)}$, die mit Wärmebädern B_1 und B_2 derselben Temperaturen $\tilde{T}_1 > \tilde{T}_2$ arbeiten, denselben Wirkungsgrad haben, $\eta_C^{(A)} = \eta_C^{(B)}$:

- Wir nehmen an, dass die beiden Maschinen $C^{(A)}$ und $C^{(B)}$ so dimensioniert sind, dass sie mit derselben Wärmemenge

$$Q_1^{(A)} = Q_1^{(B)} = Q_1$$

arbeiten.

- Dies ist möglich, da sich bei Multiplikation aller extensiven Größen einer Phase mit einem Skalierungsfaktor α auch die Arbeitsterme und die Wärmemengen mit α multiplizieren und damit der Wirkungsgrad $\eta_C = 1 - Q_2/Q_1$ unverändert bleibt.
- Wir führen nun wieder einen Widerspruchsbeweis. Seien die beiden Wirkungsgrade verschieden, und zwar o.B.d.A.

$$\eta_C^{(A)} > \eta_C^{(B)},$$

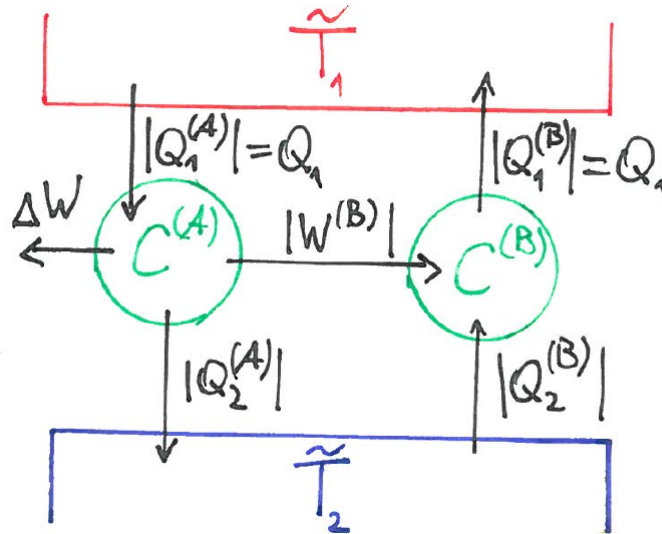
also:

$$Q_2^{(A)} < Q_2^{(B)}$$

- Wir verwenden nun die Maschine $C^{(A)}$ als Kraftmaschine und $C^{(B)}$ als Wärmepumpe.
- Die von $C^{(A)}$ bereit gestellte Arbeit $|W^{(A)}| = Q_1 - Q_2^{(A)}$ wird nun aufgeteilt,

$$\begin{aligned} |W^{(A)}| = -W^{(A)} &= \underbrace{(Q_1 - Q_2^{(B)})}_{= W^{(B)} > 0} + \underbrace{(Q_2^{(B)} - Q_2^{(A)})}_{= \Delta W > 0}. \end{aligned}$$

Hierbei ist $W^{(B)}$ die von der Wärmepumpe $C^{(B)}$ benötigte Arbeit.



- Diese gekoppelte Maschine $\{C^{(A)}; C^{(B)}\}$ entzieht nun dem Wärmebad B_2 die Wärmemenge $Q_2^{(B)}$ und fügt ihm die Wärmemenge $Q_2^{(A)}$ zu, insgesamt wird also B_2 die Wärmemenge $Q_2 = Q_2^{(B)} - Q_2^{(A)} > 0$ entzogen.
- Diese Wärmemenge wird als Arbeit ΔW an die Umgebung abgegeben. Am Bad B_1 findet keine Veränderung statt, da gemäß unserer Annahme die an $C^{(A)}$ abgegebene Wärme $Q_1^{(A)}$ gleich der von $C^{(B)}$ aufgenommenen Wärme $Q_2^{(A)}$ ist.
- Die gekoppelte Maschine $\{C^{(A)}; C^{(B)}\}$ ist damit ein perpetuum mobile 2. Art, und es ergibt sich ein Widerspruch zum Planckschen Postulat. Damit folgt die Behauptung.

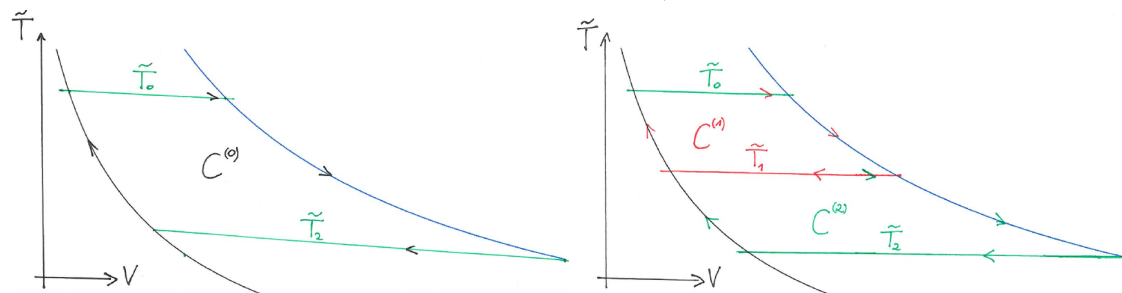
2. Definition der absoluten Temperatur:

- Nach Punkt 1. hängt der Wirkungsgrad einer beliebigen Carnot-Maschine nur von den Temperaturen \tilde{T}_1 und \tilde{T}_2 ab, also:

$$\frac{|Q_2|}{|Q_1|} = f(\tilde{T}_2, \tilde{T}_1),$$

wobei f eine universelle, vom Arbeitsstoff und von der Konstruktion der Carnot-Maschine unabhängige Funktion ist.

- Wir betrachten nun die Aufteilung eines Carnot-Prozesses $C^{(0)}$ in zwei Carnot-Prozesse $C^{(1)}$ und $C^{(2)}$, siehe Abb.:



- Wir benutzen drei Wärmebäder B_0, B_1, B_2 mit Temperaturen $(\tilde{T}_0, \tilde{T}_1, \tilde{T}_2)$, $\tilde{T}_0 > \tilde{T}_1 > \tilde{T}_2$.
 - $C^{(0)}$ arbeitet mit den Wärmebädern $(\tilde{B}_0, \tilde{B}_2)$.
 - $C^{(1)}$ arbeitet mit den Wärmebädern $(\tilde{B}_0, \tilde{B}_1)$. Die adiabatischen Etappen sind Teilstücke der adiabatischen Etappen von $C^{(0)}$.
 - $C^{(1)}$ arbeitet mit den Wärmebädern $(\tilde{B}_1, \tilde{B}_2)$. Die adiabatischen Etappen sind Teilstücke der adiabatischen Etappen von $C^{(0)}$.
- Es gilt:

$$|Q_1^{(0)}| = |Q_1^{(1)}|, \quad |Q_2^{(1)}| = |Q_1^{(2)}|, \quad |Q_2^{(2)}| = |Q_2^{(0)}|,$$

und damit folgt:

$$\underbrace{\frac{|Q_2^{(0)}|}{|Q_1^{(0)}|}}_{f(\tilde{T}_2, \tilde{T}_0)} = \underbrace{\frac{|Q_2^{(2)}|}{|Q_1^{(2)}|}}_{f(\tilde{T}_2, \tilde{T}_1)} \cdot \underbrace{\frac{|Q_2^{(1)}|}{|Q_1^{(1)}|}}_{f(\tilde{T}_1, \tilde{T}_0)}$$

Wir erhalten also die Funktionalgleichung:

$$g(x, y) = g(x, z) + g(z, y) \quad \text{mit} \quad g(x, y) = \ln f(x, y) \quad (1.31)$$

- Partielle Differentiation nach x liefert, dass $(\partial_x g)(x, y)$ nicht von y abhängt, und es folgt $g(x, y) = h(x) + H(y)$ mit geeigneten Funktionen h, H . Dies eingesetzt in (1.31) ergibt $H = -h$ und somit:

$$f(\tilde{T}_2, \tilde{T}_1) = \frac{\vartheta(\tilde{T}_2)}{\vartheta(\tilde{T}_1)},$$

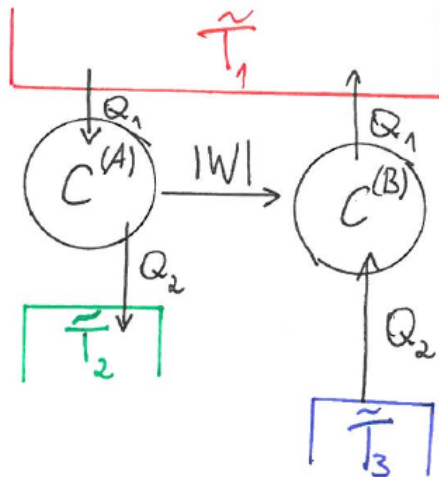
wobei $\vartheta(x) = e^{h(x)}$.

- Die universelle Funktion ϑ ist eine streng monotone Funktion der empirischen Temperatur \tilde{T} . Dies zeigen wir wieder durch Widerspruchsbeweis:
 - Angenommen, es gibt Temperaturen $\tilde{T}_2 > \tilde{T}_3$ mit $\vartheta(\tilde{T}_3) = \vartheta(\tilde{T}_2)$.
 - Das bedeutet, es gibt zwei Carnot-Maschinen $C^{(A)}$ bzw. $C^{(B)}$, die mit den Wärmebadtemperaturen $(\tilde{T}_1, \tilde{T}_2)$ bzw. $(\tilde{T}_1, \tilde{T}_3)$ arbeiten ($\tilde{T}_1 > \tilde{T}_2 > \tilde{T}_3$) und *denselben* Wirkungsgrad

$$\eta_C^{(A)} = 1 - \frac{\vartheta(\tilde{T}_2)}{\vartheta(\tilde{T}_1)} = 1 - \frac{\vartheta(\tilde{T}_3)}{\vartheta(\tilde{T}_1)} = \eta_C^{(B)}$$

aufweisen.

- Wir verwenden $C^{(A)}$ als Kraftmaschine und $C^{(B)}$ als Wärmepumpe und dimensionieren die Maschinen derart, dass $|Q_1^{(A)}| = |Q_1^{(B)}| = Q_1$ ist, siehe Abb. Die Kraftmaschine liefert dabei die für die Wärmepumpe erforderliche Arbeit $|W|$.
- Das gekoppelte System pumpt offenbar die Wärmemenge $|Q_2^{(A)}| = |Q_2^{(B)}| = Q_2$ vom kälteren Wärmebad der Temperatur \tilde{T}_3 in dasjenige der höheren Temperatur \tilde{T}_2 , im Widerspruch zur Clausiusschen Formulierung. Damit ist die Monotonie von ϑ gezeigt.



- Für eine gegebene empirische Temperaturskala \tilde{T} ist die Funktion ϑ bis auf einen Skalierungsfaktor eindeutig gegeben. Sie

erfüllt die im nullten Hauptsatz postulierten Eigenschaften einer empirischen Temperatur. Wir **definieren** jetzt damit die **absolute Temperatur**:

$$T = \vartheta(\tilde{T}) \quad \text{mit } T = 273.15K \text{ für den Tripelpunkt des Wassers}$$

3. Definition der Entropie:

- Für eine makroskopische Phase, die einen Carnot-Prozess durchläuft, gilt nunmehr:

$$\eta_C = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Hier sind aus Sicht der Phase $Q_1 > 0$ die in die Phase aus dem Wärmebad der Temperatur T_1 hereinströmende Wärme und $Q_2 < 0$ die aus der Phase in das Wärmebad der Temperatur T_2 hinausströmende Wärme.

- Es folgt der *Claussuissche Wärmesummensatz*:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

Alternativ können wir auch sagen, dass

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \tag{1.32}$$

für Carnotsche Prozesse.

- Es zeigt sich nun, dass (1.32) für einen *beliebigen* Kreisprozess K gilt:
 - Wir wollen unsere Phase durch einen Satz $\{T, a_k\}$ unabhängiger Zustandsgrößen charakterisieren. Nach dem ersten Hauptsatz ist

$$\delta Q = dE - \delta W = dE - \sum_k \epsilon_k da_k,$$

wobei wir den Arbeitsterm wieder in der Form (1.27) schreiben:

$$\delta W = \sum_k \epsilon_k da_k,$$

mit abhängigen Zustandsgrößen $\{\epsilon_k\}$, z.B. für ein pVT -System:

$$\{T, a_k\} = \{T, V\}, \quad \{\epsilon_k\} = \{-p\}, \quad \delta W = -p dV.$$

- Im Parameterraum der $\{T, a_k\}$ sei der Kreisprozess K eine gekrümmte, geschlossene Kurve. Wir nehmen an, dass wir einen weiteren Satz $\{T, b_j\}$ unabhängiger Zustandsgrößen finden können (mit funktionalen Abhängigkeiten $b_j = b_j(a_k)$), so dass K ganz innerhalb der von T und b_1 aufgespannten Koordinatenebene verläuft.
- Da also für K gilt, dass $b_{j \neq 1} = \text{constant}$ ist, folgt

$$\frac{\delta Q}{T} = \underbrace{\frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{b_j}}_{= -w^{b_1}} dT + \underbrace{\frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial b_1} \right)_{T, b_{j \neq 1}} - \sum_k \epsilon_k \frac{\partial a_k}{\partial b_1} \right]}_{= w^T} db_1,$$

wobei

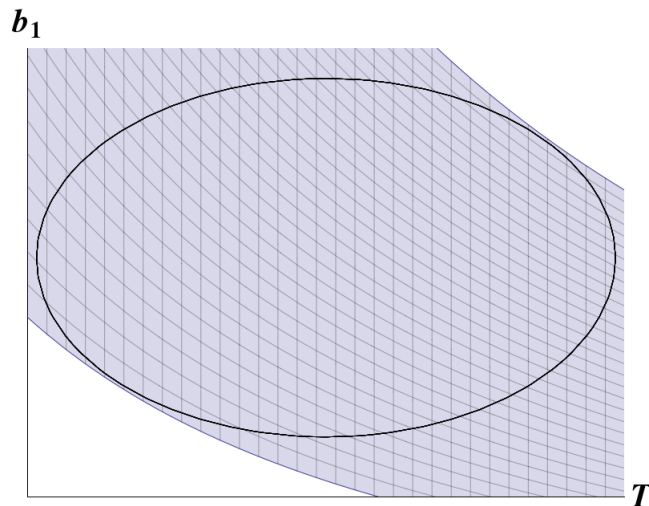
$$\delta W = \sum_{j,k} \epsilon_k \frac{\partial a_k}{\partial b_j} db_j = \sum_k \epsilon_k \frac{\partial a_k}{\partial b_1} db_1$$

- Innerhalb der (T, b_1) -Ebene mit $\vec{w} = \begin{pmatrix} w^T \\ w^{b_1} \end{pmatrix}$, $d\vec{A} = \begin{pmatrix} db_1 \\ -dT \end{pmatrix}$:

$$\oint_K \frac{\delta Q}{T} = \oint_K \vec{w} \cdot d\vec{A} = \int_M \underbrace{\left(\frac{\partial w^T}{\partial T} + \frac{\partial w^{b_1}}{\partial b_1} \right)}_{= \text{div } \vec{w}} dT db_1,$$

wobei M die von K umschlossene Fläche darstellt, $K = \partial M$. Hier haben wir den Gaußschen Satz in zwei Dimensionen verwendet.

- Wir überziehen nun M mit einem Netz von Isothermen und Adiabaten (siehe Abb.) und approximieren $\int_M \text{div } \vec{w} dT db_1$ durch eine *Riemann-Summe* über die einzelnen Maschen des Netzes.
- Weil (1.32) für alle Carnot-Prozesse gilt, verschwindet jeder einzelne Maschenterm der Riemann-Summe und damit im Limes unendlich dichten Netzes auch $\int_M \text{div } \vec{w} dT db_1$, q.e.d.



- Es folgt, dass es eine Zustandsgröße *Entropie* S gibt, deren (vollständiges) Differential sich gemäß

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

darstellt. Am Ende eines beliebigen Kreisprozesses nimmt die Entropie ihren Ausgangswert an, $\oint_K dS = 0$.

4. Entropiewachstum:

- Die Sommerfeldsche Formulierung enthält einen zweiten Teil: *Bei allen irreversiblen Zustandsänderungen wird im Innern eines abgeschlossenen Systems Entropie produziert.*
- Betrachten wir als Beispiel zwei zunächst abgeschlossene Phasen P_1 und P_2 mit Temperaturen $T_1 > T_2$:
 - Wir bringen die beiden Phasen in thermischen Kontakt. Dann fließt gemäß dem Clausiusschen Postulat keine Wärme von P_2 nach P_1 .
 - Es ist also mit nicht-negativem Wärmeübertrag $\delta Q \geq 0$ von P_1 nach P_2 :

$$dS_1 = -\frac{\delta Q}{T_1}, \quad dS_2 = +\frac{\delta Q}{T_2},$$

und damit

$$dS = dS_1 + dS_2 = \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \delta Q \geq 0$$

- Das Anwachsen der Entropie ist eine generelle Erfahrung für unumkehrbare (irreversible) Vorgänge. Betrachten wir z.B. ein abgeschlossenes System mit anfänglich homogener Temperaturverteilung, dessen innere Teile (z.B. feldtheoretisch die infinitesimalen Phasen) sich untereinander nicht im Gleichgewicht befinden.
- Während das Clausiussche Postulat keine Aussagen zum weiteren Geschehen macht, so steht doch zu erwarten, dass die im Inneren ablaufenden Prozesse temporär zu lokalen Temperaturinhomogenitäten führen, die dann allmählich ausgeglichen werden und wie im Beispiel zu Entropieerhöhungen führen.
- Der zweite Teil der Sommerfeldschen Formulierung verallgemeinert die aus dem Clausiusschen Postulat für spezielle Systeme folgende Entropieerhöhung auf beliebige irreversible Prozesse in abgeschlossenen Systemen.
- Es gibt Situationen, für die während des Ausgleichsprozesses gar keine Entropie des abgeschlossenen Systems definiert werden kann, sondern lediglich S_0 bzw. S_1 von Anfangs- bzw. Endzustand. Der Satz sagt auch für diesen Fall:

$$\Delta S = S_1 - S_0 \geq 0.$$

Beispiel: Rasche Mischung von Gasen unterschiedlicher Temperaturen.

1.5.5 Die Gibbssche Fundamentalgleichung

- Die Gibbssche Fundamentalgleichung kombiniert ersten und zweiten Hauptsatz,

$$dE = \delta Q + \delta W, \quad \delta Q = T dS, \quad \Rightarrow \quad dS = \frac{dE}{T} - \frac{\delta W}{T}$$

- Wir nehmen wieder an, dass der Arbeitsterm δW in der Form (1.27),

$$\delta W = \sum_k \epsilon_k da_k$$

mit abhängigen Zustandsgrößen $\{\epsilon_k\}$ geschrieben werden kann. Wir benutzen hier $\{E, a_k\}$ als einen Satz unabhängiger Zustandsgrößen.

- Dann folgt die **Gibbssche Fundamentalgleichung**:

$$dS = \frac{dE}{T} - \frac{1}{T} \sum_k \epsilon_k da_k \quad (1.33)$$

- Diese Gleichung beschreibt die Änderung der Entropie einer makroskopischen Phase beim Übergang von einem Gleichgewichtszustand in einen infinitesimal benachbarten.
- Dabei enthält die Phase immer dieselben Materieteilchen und nimmt somit ein zeitlich veränderliches Gebiet $G(t) = \vec{x}(\hat{G}, t)$ ein, mit festem $\hat{G} \subseteq \hat{\Omega}$.
- Der Ausgangszustand wird durch $\{E, a_k\}$ sowie S beschrieben; der neue Zustand durch $\{E + dE, a_k + da_k\}$ sowie $S + dS$.
- Speziell für ein Gas oder eine Flüssigkeit mit $\delta W = -p dV$ folgt:

$$dS = \frac{dE}{T} + \frac{p}{T} dV \quad (1.34)$$

- Schlussfolgerungen:

- Die Gibbssche Fundamentalgleichung besagt, dass S als Funktion von $\{E, a_k\}$ geschrieben werden kann,

$$S = S(E, a_k)$$

- Es folgt:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{a_k} dE + \sum_k \left(\frac{\partial S}{\partial a_k} \right)_{E, a_{j \neq k}} da_k \stackrel{!}{=} \frac{dE}{T} - \frac{1}{T} \sum_k \epsilon_k da_k,$$

also:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{a_k} \quad (1.35)$$

$$\epsilon_k = -T \left(\frac{\partial S}{\partial a_k} \right)_{E, a_{j \neq k}} \quad (1.36)$$

Für Gase/Flüssigkeiten:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V \quad (1.37)$$

$$p = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E \quad (1.38)$$

- Aus (1.35) bekommt man durch Umstellen die **kalorische Zustandsgleichung**:

$$E = E(T, a_k)$$

Setzt man dies dann in (1.36) ein, so erhalten wir die **thermischen Zustandsgleichungen**:

$$\epsilon_k = \epsilon_k(T, a_j)$$

- Aus der **einzigen** Funktion $S = S(E, a_k)$ können wir also sämtliche relevante Zustandsgleichungen konstruieren.
- Analogie zur Mechanik: Konstruktion der Kraftkomponenten aus einer skalaren Funktion, dem *Potential*.
- Entsprechend wird S als *thermodynamisches Potential* in den Zustandsgrößen (E, a_k) bezeichnet.
- **Wichtig:** Die Entropie S hat *nur* in den Größen E und a_k Potentialcharakter, aus der die Zustandsgleichungen ermittelt werden können, z.B. $S(T, a_k)$ besitzt diese Eigenschaft nicht (Vertiefung dieser Betrachtungen im Kapitel 1.6: „Thermodynamische Potentiale“).
- Die Entropie als Potentialfunktion $S = S(E, V)$ wird eine herausragende Rolle in der so genannten mikrokanonischen Gesamtheit der Quantenstatistik spielen (siehe Kapitel 2.2).

1.5.6 Die Entropiebilanzgleichung

- Wir betrachten nun eine *infinitesimale* Phase innerhalb eines feldtheoretisch erfassten Systems.
- Gemäß der Forderung, dass die Phase immer dieselben Materieteilchen enthalte, beziehen wir uns in Lagrangescher Beschreibungsweise auf die Ortskoordinate \vec{u} :

$$S \implies \check{s} d^3\vec{x} = \check{s} J d^3\vec{u}$$

$$E \implies \check{e} d^3\vec{x} = \check{e} J d^3\vec{u}$$

$$a_k \implies \check{a}_k d^3\vec{x} = \check{a}_k J d^3\vec{u}$$

$$V \implies d^3\vec{x} = J d^3\vec{u}$$

- Wir nehmen nun an, dass die Phase im zeitlichen Verlauf ständig neue Gleichgewichtszustände annimmt, für deren Abfolge die Gibbssche Fundamentalgleichung gilt:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{T} \frac{dE}{dt} - \frac{1}{T} \sum_k \epsilon_k \frac{da_k}{dt}$$

- Bezogen auf unsere infinitesimale Phase erhalten wir:

$$\left(\frac{\partial(\check{S}J)}{\partial t} \right)_{\vec{u}} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial(\check{E}J)}{\partial t} \right)_{\vec{u}} - \frac{1}{T} \sum_k \epsilon_k \left(\frac{\partial(\check{a}_k J)}{\partial t} \right)_{\vec{u}}$$

- Mit

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \check{S}}{\partial t} \right)_{\vec{u}} &= \left(\frac{\partial \check{S}}{\partial t} \right)_{\vec{x}} + \vec{v} \cdot \text{grad } \check{S} \\ \left(\frac{\partial \check{E}}{\partial t} \right)_{\vec{u}} &= \left(\frac{\partial \check{E}}{\partial t} \right)_{\vec{x}} + \vec{v} \cdot \text{grad } \check{E} \\ &= -\check{E} \text{div } \vec{v} - \text{div } \vec{Q} + \sum_{i,j=1}^3 \sigma^{ij} \left(\frac{\partial v^i}{\partial x^j} \right)_{x^{m \neq j}, t} \\ \left(J^{-1} \frac{\partial J}{\partial t} \right)_{\vec{u}} &= \text{div } \vec{v} \end{aligned}$$

folgt die **Entropiebilanzgleichung**:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \check{S}}{\partial t} + \text{div} \left[\check{S} \vec{v} + \frac{\vec{Q}}{T} \right] &= \vec{Q} \cdot \text{grad } \frac{1}{T} + \frac{1}{T} \left[\sum_{i,j=1}^3 \sigma^{ij} \left(\frac{\partial v^i}{\partial x^j} \right)_{x^{m \neq j}, t} \right. \\ &\quad \left. - \sum_k \epsilon_k \left(\frac{\partial \check{a}_k}{\partial t} + \text{div} (\check{a}_k \vec{v}) \right) \right] \end{aligned} \quad (1.39)$$

- Speziell für ein pVT -System, dessen Zustandsgrößen einer Phase im Gleichgewicht als $\{T, V\}$ gewählt werden können, also

$$\{a_k\} = \{V\} \quad \Rightarrow \quad \check{a}_k = \check{V} = 1$$

und

$$\{\epsilon_k\} = \{-p\},$$

ergibt sich die **Entropiebilanzgleichung** (pVT -System):

$$\frac{\partial \check{s}}{\partial t} + \operatorname{div} \left[\check{s} \vec{v} + \frac{\vec{Q}}{T} \right] = \vec{Q} \cdot \operatorname{grad} \frac{1}{T} + \frac{1}{T} \left[\sum_{i,j=1}^3 \underbrace{(\sigma^{ij} + p \delta^{ij})}_{= \sigma_{\text{irrev}}^{ij}} \left(\frac{\partial v^i}{\partial x^j} \right)_{x^m \neq j, t} \right] \quad (1.40)$$

Interpretation:

- Wir betrachten wieder ein makroskopisches Gebiet $G(t) = \vec{x}(\hat{G}, t)$, $\hat{G} \subseteq \hat{\Omega}$, das immer dieselben Materieteilchen enthalte. Dann ist

$$S(\hat{G}, t) = \int_{\vec{x} \in G(t)} \check{s} d^3 \vec{x} = \int_{\vec{u} \in \hat{G}(t)} \check{s} J d^3 \vec{u} \quad (1.41)$$

- Ist dieses Gebiet eine makroskopische Phase mit reversiblen Zustandsänderungen (Durchlaufen von Gleichgewichtszuständen, Vernachlässigung von Reibungsverlusten), dann gilt:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

Dabei fließt die Wärme δQ über die Oberfläche in das Gebiet hinein,

$$\frac{\delta Q}{dt} = - \oint_{\vec{x} \in \partial G(t)} \vec{Q} \cdot d\vec{A}.$$

- Ist das Gebiet abgeschlossen (also insbesondere $\delta Q = 0$), so gilt gemäß dem Sommerfeldschen Postulat, dass alle in ihm ablaufenden irreversiblen Prozesse die Entropie vergrößern:

$$dS \geq 0$$

- Wir verallgemeinern:

$$\frac{dS(\hat{G}, t)}{dt} \geq - \oint_{\vec{x} \in \partial G(t)} \frac{\vec{Q}}{T} \cdot d\vec{A}$$

oder:

$$\frac{dS(\hat{G}, t)}{dt} = - \oint_{\vec{x} \in \partial G(t)} \frac{\vec{Q}}{T} \cdot d\vec{A} + \int_{\vec{x} \in G(t)} q_S d^3 \vec{x} \quad (1.42)$$

mit *nicht-negativem* Quellterm $q_S \geq 0$.

- Aus (1.42) folgt mit (1.41) die differentielle Form

$$\frac{\partial \check{s}}{\partial t} + \operatorname{div} \left[\check{s} \vec{v} + \frac{\vec{Q}}{T} \right] = q_S$$

Damit ist die Entropiebilanzgleichung (1.40) von der Form (1.16) einer allgemeinen differentiellen Bilanzgleichung für eine skalare Größe mit

$$\begin{aligned} \vec{s}_{\text{kond}} &= \frac{\vec{Q}}{T} && \text{konduktiver Strom der Entropiedichte} \\ q_S &= \vec{Q} \cdot \operatorname{grad} \frac{1}{T} + \frac{1}{T} \left[\sum_{i,j=1}^3 \sigma_{\text{irrev}}^{ij} \left(\frac{\partial v^i}{\partial x^j} \right)_{x^m \neq j, t} \right] \stackrel{!}{\geq} 0 \\ &&& \text{Entropieproduktionsdichte} \end{aligned}$$

- Die Forderung stetig anwachsender Entropie realisiert sich also durch die Bedingung positiver Entropiequellstärke.
- Für eine ideale Flüssigkeit ohne Reibungen ($\sigma_{\text{irrev}}^{ij} = 0$) folgt

$$q_S = \vec{Q} \cdot \operatorname{grad} \frac{1}{T} \stackrel{!}{\geq} 0$$

Der Wärmestrom verläuft also stets in Richtung kleiner werdender Temperatur.

- Der zweite Term ergibt einen Entropiezuwachs infolge von Reibungsspannungen, siehe z.B. $\sigma_{\text{irrev}}^{ij}$ für die Navier-Stokes-Gleichung, Gleichung (1.20).
- Wir haben hier einkomponentige Systeme ohne im Inneren ablaufende chemische Reaktionen betrachtet. Die Verallgemeinerung liefert Entropiezuwachsbeiträge durch Diffusion und chemische Reaktionen (siehe Kluge/Neugebauer „*Grundlagen der Thermodynamik*“, Kapitel 12.2.).

Anmerkung:

- Die Entropiedichte \check{s} stellt keine neue unabhängige Feldvariable (neben ϱ, T, \vec{v}) dar.

- Feldtheoretisch gibt es folgende Konsequenzen aus dem zweiten Hauptsatz (betrachtet für ein pVT -System):

1. Die Entropiedichte $\check{s}(\check{e}, \varrho)$ als Funktion von innerer Energiedichte \check{e} und Massendichte ϱ ist ein thermodynamisches Potential, aus dem kalorische Zustandsgleichung $\check{e} = \check{e}(\varrho, T)$ sowie thermische Zustandsgleichung $p = p(\varrho, T)$ folgen:

- Für eine makroskopische Phase im Gleichgewicht ist

$$S = S(E, V, M) \quad M : \text{(feste) Gesamtmasse}$$

- Mit

$$S(E, V, M) = V \cdot \check{s}\left(\frac{E}{V}, \frac{M}{V}\right)$$

folgt:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,M} = \left(\frac{\partial \check{s}}{\partial \check{e}}\right)_{\varrho},$$

$$\begin{aligned} p &= T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,M} = T \left(\check{s} - \check{e} \left(\frac{\partial \check{s}}{\partial \check{e}}\right)_{\varrho} - \varrho \left(\frac{\partial \check{s}}{\partial \varrho}\right)_{\check{e}} \right) \\ &= T \left[\check{s} - \varrho \left(\frac{\partial \check{s}}{\partial \varrho}\right)_{\check{e}} \right] - \check{e} \end{aligned}$$

2. Ansätze für Koeffizienten und Wärmestrom müssen so gewählt sein, dass die Entropieproduktionsdichte nicht-negativ ist.

1.6 Thermodynamische Potentiale

1.6.1 Zusammenhang zwischen den Zustandsgleichungen

- Wir betrachten wieder $\{T, a_k\}$ als Satz unabhängiger Zustandsgrößen.
- Aus der kalorischen Zustandsgleichung $E = E(T, a_k)$ folgt:

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{a_k} dT + \sum_k \left(\frac{\partial E}{\partial a_k}\right)_{T, a_{j \neq k}} da_k$$

- Wir setzen dies in die Gibbssche Fundamentalgleichung (1.33) ein und erhalten:

$$dS = \frac{1}{T} \left\{ \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{a_k} dT + \sum_k \left[\left(\frac{\partial E}{\partial a_k} \right)_{T, a_{j \neq k}} - \epsilon_k \right] da_k \right\}$$

- Fassen wir S als Funktion von $\{T, a_k\}$ auf, so gilt

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{a_k} dT + \sum_k \left(\frac{\partial S}{\partial a_k} \right)_{T, a_{j \neq k}} da_k$$

- Der Vergleich liefert:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{a_k} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{a_k} \quad (1.43)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial a_k} \right)_{T, a_{j \neq k}} = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial a_k} \right)_{T, a_{j \neq k}} - \epsilon_k \right] \quad (1.44)$$

- Die Forderungen (Satz von Schwarz)

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial a_k} = \frac{\partial^2 S}{\partial a_k \partial T}$$

führen wegen

$$\frac{\partial^2 E}{\partial T \partial a_k} = \frac{\partial^2 E}{\partial a_k \partial T}$$

auf:

$$\begin{aligned} \underbrace{T \left(\frac{\partial \epsilon_k}{\partial T} \right)_{a_k} - \epsilon_k}_{= T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{\epsilon_k}{T} \right] \right)_{a_k}} &= - \left(\frac{\partial E}{\partial a_k} \right)_{T, a_{j \neq k}} \end{aligned} \quad (1.45)$$

- Es folgt:

$$\epsilon_k(T, a_j) = -T \int \left(\frac{\partial E}{\partial a_k} \right)_{T, a_{j \neq k}} \frac{dT}{T^2} + T \gamma_k(a_j) \quad (1.46)$$

Hier ist das Integral unbestimmt gemeint; die auftretenden Integrationskonstanten γ_k sind Funktionen der $\{a_j\}$.

- *Interpretation:*

Aus bekannter kalorischer Zustandsgleichung $E = E(T, a_k)$ und bekannten thermischen Zustandsgleichungen $\epsilon_k(T_0, a_j)$ für eine beliebige spezielle Temperatur T_0 können die thermischen Zustandsgleichungen in ihrer vollen Temperaturabhängigkeit konstruiert werden:

$$\gamma_k(a_j) = \frac{\epsilon_k(T_0, a_j)}{T_0} + \left[\int \left(\frac{\partial E}{\partial a_k} \right)_{T, a_{j \neq k}} \frac{dT}{T^2} \right] (T_0, a_j)$$

- Für pVT -Systeme ist $\{a_k\} = \{V\}$, $\{\epsilon_k\} = \{-p\}$, und es folgt:

$$p(T, V) = T \int \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \frac{dT}{T^2} - T \gamma(V)$$

- Beispiel *ideales Gas*:

- Es ist nach den Ergebnissen des Überströmungsversuches von Gay-Lussac:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = 0$$

- Gemäß dem Gesetz von Boyle-Mariotte ist für $T = T_0 = \text{const.}$:

$$p(T_0, V) \cdot V = \text{const.} = \gamma_0, \quad \text{also:} \quad \gamma(V) = \frac{-p(T_0, V)}{T_0} = -\frac{\gamma_0}{T_0 V}$$

- Es folgt damit die thermische Zustandsgleichung

$$p(T, V) = -T \gamma(V) = \frac{\gamma_0}{T_0} \frac{T}{V}$$

- Die Konstante γ_0 hängt mit der Stoffmenge des betrachteten Systems zusammen, $\gamma_0 \propto n$, damit die rechte Seite eine intensive Größe bildet. Damit folgt:

$$p(T, V) = \frac{nRT}{V}$$

- Hier ist R die universelle Gaskonstante, bestimmt zu

$$R = 8,3144621(75) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

- *Anmerkung:*

Die Temperaturabhängigkeit $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{a_k}$ der inneren Energie kann nicht aus bekannten thermischen Zustandsgleichungen ermittelt werden.

1.6.2 Bestimmung der absoluten Temperatur

- Angenommen, thermische und kalorische Zustandsgleichungen sind in Abhängigkeit einer *empirischen* Temperatur ϑ bekannt,

$$\epsilon_k = \epsilon_k(\vartheta, a_k), \quad E = E(\vartheta, a_k)$$

- Gesucht ist nun die absolute Temperatur als Funktion der empirischen, $T = T(\vartheta)$.
- Dieselben Betrachtungen wie in Kapitel 1.6.1 führen auf

$$T \left(\frac{\partial \epsilon_k}{\partial \vartheta} \right)_{a_k} - \frac{dT}{d\vartheta} \epsilon_k = - \frac{dT}{d\vartheta} \left(\frac{\partial E}{\partial a_k} \right)_{\vartheta, a_{j \neq k}},$$

also:

$$\frac{1}{T} \frac{dT}{d\vartheta} = \frac{\left(\frac{\partial \epsilon_k}{\partial \vartheta} \right)_{a_k}}{\epsilon_k - \left(\frac{\partial E}{\partial a_k} \right)_{\vartheta, a_{j \neq k}}}$$

- Die rechte Seite darf daher nicht von den a_j abhängen und muss zudem für alle k denselben Ausdruck liefern, der dann zur Bestimmung von T dient:

$$T(\vartheta) = T_0 \exp \left[\int \frac{\left(\frac{\partial \epsilon_k}{\partial \vartheta} \right)_{a_k}}{\epsilon_k - \left(\frac{\partial E}{\partial a_k} \right)_{\vartheta, a_{j \neq k}}} d\vartheta \right]$$

- Beispiel pVT -System:

$$T(\vartheta) = T_0 \exp \left[\int \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta} \right)_V}{p + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_\vartheta} d\vartheta \right]$$

1.6.3 Potentialfunktionen

1.6.3.1 Innere Energie $E = E(S, a_k)$

- Bisher: Die Entropie S ist Potential in E und den $\{a_k\}$.

- Übergang zum Potential $E = E(S, a_k)$ gemäß der Gibbsschen Fundamentalgleichung:

$$dE = T dS + \sum_k \epsilon_k da_k$$

- Aus dem Potential $E = E(S, a_k)$ können alle thermodynamischen Informationen des Systems gewonnen werden. Konkret ergibt sich:

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{a_k}, \quad \epsilon_k = \left(\frac{\partial E}{\partial a_k} \right)_{S, a_{j \neq k}}$$

- Stellt man die erste Gleichung nach S um (erhält also $S = S(T, a_k)$) und setzt dies in die zweite ein, so ergeben sich die thermischen Zustandsgleichungen $\epsilon_k = \epsilon_k(S(T, a_j), a_j)$.
- Außerdem erhält man die kalorische Zustandsgleichung durch Einsetzen $E = E(S(T, a_k), a_k)$.
- Aus

$$\frac{\partial^2 E}{\partial a_k \partial S} = \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial a_k}, \quad \frac{\partial^2 E}{\partial a_k \partial a_j} = \frac{\partial^2 E}{\partial a_j \partial a_k}$$

folgen so genannte **Maxwell-Beziehungen**:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial a_k} \right)_{S, a_{j \neq k}} = \left(\frac{\partial \epsilon_k}{\partial S} \right)_{a_j}, \quad \left(\frac{\partial \epsilon_k}{\partial a_j} \right)_{S, a_{m \neq j}} = \left(\frac{\partial \epsilon_j}{\partial a_k} \right)_{S, a_{m \neq k}}$$

- Speziell pVT -System:

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

- Zur Berechnung des Potentials $E = E(S, a_k)$ aus kalorischer und thermischen Zustandsgleichungen bestimme man zunächst $S = S(T, a_k)$ gemäß:

$$dS = \frac{dE}{T} - \frac{1}{T} \sum_k \epsilon_k da_k = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{a_k} dT + \frac{1}{T} \sum_k \left[\underbrace{\left(\frac{\partial E}{\partial a_k} \right)_{T, a_{j \neq k}} - \epsilon_k}_{= -T \left(\frac{\partial \epsilon_k}{\partial T} \right)_{a_j}} \right] da_k,$$

(siehe Gleichung (1.45)), d.h. als Lösung des Systems:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{a_k} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{a_k}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial a_k}\right)_{T, a_{j \neq k}} = - \left(\frac{\partial \epsilon_k}{\partial T}\right)_{a_j}$$

Anschließend stelle man $S = S(T, a_k)$ nach T um und setze dies in die kalorische Zustandsgleichung ein.

• Beispiel *ideales Gas*:

- Mit thermischer Zustandsgleichung $pV = nRT$ und der für klassische ideale Gase mit drei Freiheitsgraden allgemein-gültigen Beziehung (Herleitung später)

$$E = \frac{3}{2} pV$$

folgt die kalorische Zustandsgleichung

$$E = \frac{3}{2} nRT$$

- Wir haben daher:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{3nR}{2T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{nR}{V},$$

und es folgt:

$$\begin{aligned} S &= \frac{3nR}{2} \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V}{V_0} + S_0 \\ &= \frac{3nR}{2} \ln \frac{2E}{3nRT_0} + nR \ln \frac{V}{V_0} + S_0 \end{aligned} \quad (1.47)$$

- Umstellen von (1.47) liefert:

$$E(S, V, n) = \frac{3}{2} nRT_0 \left(\frac{V_0}{V}\right)^{2/3} e^{\frac{2}{3nR}(S-S_0)} \quad (1.48)$$

- *Anmerkung*: Wir wollen für spätere Vergleiche mit Resultaten aus der Quantenstatistik das Potential der molaren Entropiedichte $\hat{s} = S/n$ formulieren. Mit $\hat{e} = E/n$, $\hat{v} = V/n$ folgt aus (1.47) :

$$\hat{s}(\hat{e}, \hat{v}) = \frac{3R}{2} \ln \frac{\hat{e}}{\hat{e}_0} + R \ln \frac{\hat{v}}{\hat{v}_0} + \hat{s}_0 \quad (1.49)$$

mit Konstanten $(\hat{e}_0, \hat{v}_0, \hat{s}_0)$, die im Gegensatz zu $V_0 = n\hat{v}_0$ und $S_0 = n\hat{s}_0$ nicht von n abhängen.

1.6.3.2 Freie Energie, Enthalpie, freie Enthalpie für pVT -Systeme

- Mittels *Legendre*-Transformationen erhält man weitere thermodynamische Potentiale
- Beispiel *Enthalpie* $H = E + pV$:

$$dE = T dS - p dV = T dS - d(pV) + V dp \Rightarrow dH = T dS + V dp$$

Die Enthalpie $H(S, p) = E + pV$ ist in den Variablen $\{S, p\}$ ein thermodynamisches Potential; es gilt

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S,$$

und aus

$$\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial p} = \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial S}$$

folgt die *Maxwell*-Beziehung

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p$$

- Aus $H = H(S, p)$ erhalten wir kalorische und thermische Zustandsgleichungen:
 1. Bestimmung von $S = S(T, p)$ aus $T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p$ durch Umstellen nach S .
 2. Einsetzen von $S = S(T, p)$ in $V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S$ und Umstellen nach p ergibt die thermische Zustandsgleichung $p = p(T, V)$.
 3. Erhalte kalorische Zustandsgleichung durch Einsetzen:

$$E(T, V) = H[S(T, p(T, V)), p(T, V)] - p(T, V)V$$

- Analog definieren wir:

$$\begin{aligned} F(T, V) &= E - TS && \text{Freie Energie} \\ G(T, p) &= E - TS + pV && \text{Freie Enthalpie} \end{aligned}$$

- *Bemerkungen:*

- Die einzelnen Potentiale lassen sich umkehrbar eindeutig ineinander umrechnen.
- Sie enthalten wie $S(E, V)$ die gesamte thermodynamische Information des Systems.
- Bei isothermen Prozessen leistet ein System Arbeit auf Kosten der freien Energie F (von Helmholtz eingeführt), da $dT = 0$ impliziert, dass $dF = -p dV$, siehe Tabelle.
- Die freie Energie $F = F(T, V)$ wird eine herausragende Rolle in der so genannten kanonischen Gesamtheit der Quantenstatistik spielen (siehe Kapitel 2.3).
- Die freie Enthalpie ist nützlich, weil die unabhängigen Größen T und p im Gleichgewicht für alle homogenen Bereiche eines zusammengesetzten Systems übereinstimmen. Außerdem sind T und p leicht messbar.

Thermod. Potential	Vollständiges Differential	Partielle Ableitung	Maxwell- Beziehung
$E(S, V)$	$dE = T dS - p dV$	$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V = T, \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S = -p$	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$
$H(S, p)$ $H = E + pV$	$dH = T dS + V dp$	$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T, \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V$	$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$
$F(T, V)$ $F = E - TS$	$dF = -S dT - p dV$	$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S, \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p$	$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$
$G(T, p)$ $G = E - TS + pV$	$dG = -S dT + V dp$	$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S, \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$	$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

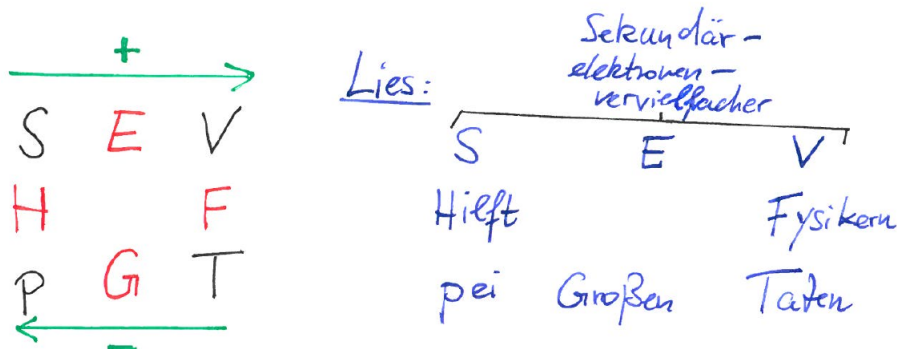
- Die Beziehungen in der Tabelle kann man sich leicht anhand des „Guggenheim-Quadrates“ merken:
 - Neben den Potentialen E, H, F, G stehen die entsprechenden Variablen.

- Ableitungen nach einer Variablen ergeben die in der gegenüberliegenden Ecke des Quadrates stehende Größe, z.B. ergibt $\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V$ die S gegenüberliegende Größe, also T .
- Dabei ist das Vorzeichen entsprechend der Pfeilrichtung zu wählen, z.B. $\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p$

• **Beispiel Freie Energie des idealen Gases:**

Mit $E = \frac{3}{2}nRT$ und Gleichung (1.47) ergibt sich:

$$F(T, V) = E - TS = \frac{3}{2}nRT \left(1 - \ln \frac{T}{T_0} - \frac{2}{3} \ln \frac{V}{V_0}\right) - TS_0$$



Guggenheim-Quadrat

1.6.3.3 Die Gibbs-Helmholtzschen Differentialgleichungen

• *Helmholtzsche Differentialgleichung:*

- Aus $F = E - TS$ und $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S$ folgt:

$$F = E + T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad (1.50)$$

Helmholtzsche Differentialgleichung

- Man erhält damit sofort aus $F = F(T, V)$ die kalorische Zustandsgleichung $E = E(T, V)$.
- Des weiteren ist mit $p(T, V) = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$ unmittelbar die thermische Zustandsgleichung gegeben.

- Integration der Helmholtzschen Differentialgleichung:
Bei Kenntnis der kalorischen Zustandsgleichung $E = E(T, V)$ folgt:

$$F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) \right]_V \stackrel{!}{=} E(T, V),$$

also:

$$F = -T \int \frac{E(T, V)}{T^2} dT + Tw_1(V)$$

Die Integration ist unbestimmt; die Integrationskonstante w_1 hängt von V ab.

- Die vollständige Funktion $F(T, V)$ ist aus $E(T, V)$ nicht ermittelbar, da $E(T, V)$ kein thermodynamisches Potential ist.
- *Gibbssche Differentialgleichung:*
 - Aus $G = H - TS$ und $\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S$ folgt:

$$G = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \quad (1.51)$$

Gibbssche Differentialgleichung

- Integration der Gibbschen Differentialgleichung:
Bei Kenntnis von $H = H(T, p)$ folgt analog zu oben:

$$G = -T \int \frac{H(T, p)}{T^2} dT + Tw_2(p)$$

Die Integration ist unbestimmt; die Integrationskonstante w_2 hängt von p ab.

- Die vollständige Funktion $G(T, p)$ ist aus $H(T, p)$ nicht ermittelbar, da $H(T, p)$ kein thermodynamisches Potential ist.

1.6.3.4 Stofflich offene Systeme

- Bisher: Betrachtung geschlossener Systeme (kein Teilchenaustausch).
- Wir gehen nun zu den *molaren* Dichten \hat{a} der extensiven Größe A über (siehe Definition (1.17)):

$$\hat{a} = \frac{\check{a}}{\check{n}} = \frac{\check{a}}{\varrho} M_{\text{mol}}$$

Hierbei ist M_{mol} die *molare Masse*² des Stoffes (Stoffkonstante), und \check{a} bzw. ϱ sind Dichte von A bzw. Massendichte.

- Für makroskopische Phasen ist

$$\hat{a} = \frac{A/V}{\underbrace{n/V}_{=\check{a}/\check{n}}} = \frac{A/V}{\underbrace{M/V}_{=\check{a}/\varrho}} \cdot \underbrace{\frac{M}{n}}_{=M_{\text{mol}}} = \frac{A}{n}$$

mit Volumen V , Masse M und Stoffmenge n . Die molaren Dichten \hat{a} sind intensive Größen.

- Für geschlossene Systeme gilt konstante Stoffmenge, $dn = 0$. Es ist dann also

$$\begin{aligned} dE &= d(n\hat{e}) = n d\hat{e}, \\ dS &= d(n\hat{s}) = n d\hat{s}, \\ dV &= d(n\hat{v}) = n d\hat{v}, \end{aligned}$$

und die Gibbssche Fundamentalform $dE = T dS - p dV$ ist äquivalent zu

$$d\hat{e} = T d\hat{s} - p d\hat{v}, \quad d\hat{s} = \frac{1}{T} d\hat{e} + \frac{p}{T} d\hat{v}. \quad (1.52)$$

- Die molaren Dichten hängen als intensive Größen nur von intensiven Größen ab:

$$\hat{e} = \hat{e}(T, \hat{v}), \quad \hat{s} = \hat{s}(T, \hat{v})$$

- Da $\{\hat{e}, \hat{s}, \hat{v}, T, p\}$ allesamt nicht von n abhängen, gilt (1.52) auch für stofflich offene Systeme $dn \neq 0$ mit veränderlichem n .
- Für die extensiven Größen folgt dann aus (1.52):

$$d\left(\frac{E}{n}\right) = T d\left(\frac{S}{n}\right) - p d\left(\frac{V}{n}\right),$$

also:

$$dE = T dS - p dV + \underbrace{\frac{1}{n} (E - TS + pV)}_{=\hat{g}} dn$$

²Siehe z.B. http://de.wikipedia.org/wiki/Molare_Masse.

- Fassen wir nun die innere Energie E als Funktion von (S, V, n) auf, so erhalten wir

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,n} = T, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,n} = -p, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial n}\right)_{S,V} = \hat{g}$$

mit der molaren freien Enthalpie

$$\hat{g} = \frac{G}{n} = \hat{e} - T\hat{s} + p\hat{v}. \quad (1.53)$$

- Für Mehrkomponentensysteme (nicht betrachtet in dieser Vorlesung) ist $E = E(S, V, n_k)$ mit den Stoffmengen n_k der einzelnen Komponenten. Die intensive Größe

$$\mu_k = \left(\frac{\partial E}{\partial n_k}\right)_{S,V,n_{j \neq k}}$$

heißt *chemisches Potential* und beschreibt die Änderung der inneren Energie durch Hinzufügen von Teilchen der betrachteten Komponente. Im Falle einer einzigen Komponente gilt

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial n}\right)_{S,V} = \hat{g}$$

- Die Zustandsgröße $E = E(S, V, n)$ ist thermodynamisches Potential, aus dem sich alle thermodynamischen Informationen ableiten lassen.
- Man kann wieder alternative Potentiale einführen. Hier konzentrieren wir uns auf das so genannte **großkanonische Potential**:

$$J(T, V, \mu) = E - TS - \mu n = F - \mu n \quad (1.54)$$

mit

$$dJ = -S dT - p dV - n d\mu, \quad (1.55)$$

also:

$$\left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_{V,\mu} = -S, \quad \left(\frac{\partial J}{\partial V}\right)_{T,\mu} = -p, \quad \left(\frac{\partial J}{\partial \mu}\right)_{T,V} = -n. \quad (1.56)$$

Dieses Potential wird eine herausragende Rolle in der so genannten großkanonischen Gesamtheit der Quantenstatistik spielen (siehe Kapitel 2.4).

- Wegen $n\mu = n\hat{g} = G = E - TS + pV$ folgt

$$J(T, V, \mu) = -pV$$

- **Beispiel ideales Gas:**

Das Potential $J(T, V, \mu)$ für ein ideales Gas ist

$$J(T, V, \mu) = -pV = -n(T, V, \mu)RT,$$

wobei sich $n(T, V, \mu)$ folgendermaßen ergibt:

- Wir hatten in Kapitel 1.6.3.1 für konstante Stoffmenge die Gleichungen (1.47) und (1.48):

$$\begin{aligned} S &= \frac{3nR}{2} \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V}{V_0} + S_0 \\ E &= \frac{3}{2} nRT_0 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} e^{\frac{2}{3nR}(S-S_0)} \end{aligned}$$

Die auftretenden Konstanten V_0, S_0 können noch von n abhängen.

- Nun ist

$$S = n\hat{s}(T, \hat{v}), \quad E = n\hat{e}(T, \hat{v}),$$

und wir können schreiben:

$$S = n \left(\frac{3R}{2} \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{\hat{v}}{\hat{v}_0} + \hat{s}_0 \right) \quad (1.57)$$

$$E(S, V, n) = \frac{3}{2} nRT_0 \left(\frac{n\hat{v}_0}{V} \right)^{2/3} e^{\frac{2}{3nR}(S-n\hat{s}_0)} \quad (1.58)$$

mit von n unabhängigen Konstanten \hat{v}_0, \hat{s}_0 .

- Für das chemische Potential:

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial n} \right)_{S, V}$$

folgt:

$$\mu = \frac{E}{n} \left(\frac{5}{3} - \frac{2S}{3Rn} \right)$$

- Setzen wir hier nun $E/n = \frac{3}{2}RT$ sowie (1.57) ein, so folgt:

$$\mu = \frac{3}{2}RT \left[\frac{5}{3} - \ln \frac{T}{T_0} - \frac{2}{3} \ln \frac{\hat{v}}{\hat{v}_0} - \frac{2\hat{s}_0}{3R} \right]$$

- Umstellen liefert:

$$n(T, V, \mu) = \frac{V}{\hat{v}} = \gamma_0 V T^{3/2} e^{\frac{\mu}{RT}} \quad \text{mit} \quad \gamma_0 = e^{\hat{s}_0/R - 5/2} T_0^{-3/2} \hat{v}_0^{-1} \quad (1.59)$$

- Schließlich ergibt sich:

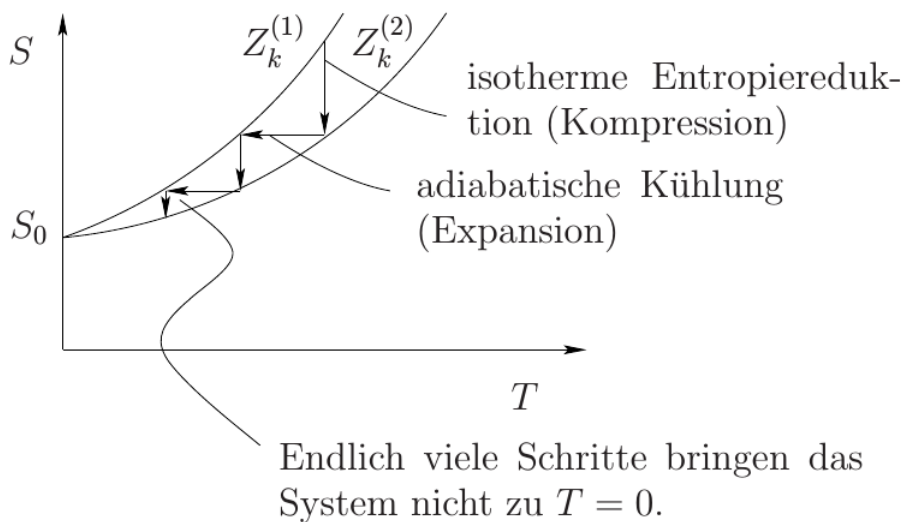
$$J(T, V, \mu) = -n(T, V, \mu)RT = \underbrace{-\gamma_0 RT^{5/2} e^{\frac{\mu}{RT}}}_{=\check{j}} V = \check{j}V \quad (1.60)$$

1.7 Der dritte Hauptsatz

Der dritte Hauptsatz („Nernstsches Wärmetheorem“) beinhaltet folgende Aussagen:

1. Der absolute Nullpunkt $T = 0$ ist nicht erreichbar.

Hiermit ist die technische Unmöglichkeit gemeint, zum absoluten Nullpunkt in einer endlichen Folge von Prozess-Schritten zu gelangen.

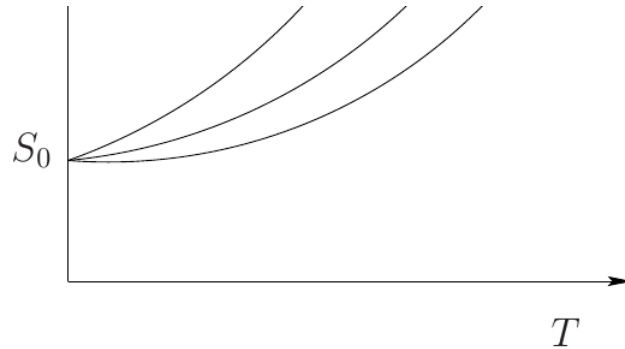


2. Bei Annäherung der Temperatur T an den absoluten Nullpunkt ($T \rightarrow 0$) hört die Entropie eines beliebigen Gleichgewichtssystems auf, von irgendwelchen anderen thermodynamischen Zustandsgrößen abzuhängen und nimmt einen konstanten Wert S_0 an.

- Für einen Satz $\{T, a_k\}$ unabhängiger Zustandsgrößen bedeutet das:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T, a_k) = S_0 = \text{const.}$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial a_k} \right)_{T, a_{j \neq k}} = 0$$



- Der Grenzwert S_0 der Entropie kann für Systeme, die sich für $T \rightarrow 0$ im stabilen thermodynamischen Gleichgewicht befinden, Null gesetzt werden.
- Für ein pVT -System folgt wegen der Maxwell Beziehungen

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

dass

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = 0.$$

- Damit wird deutlich, dass die Zustandsgleichungen eines idealen Gases nicht für tiefe Temperaturen gelten (richtige Formeln durch Quantenstatistik).

Diskussion:

- Denkbar wäre die Argumentation, dass eine Carnot-Maschine, betrieben mit einem kälteren Wärmebad der Temperatur $T_2 = 0$ einen Wirkungsgrad von

$$\eta_C = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1$$

aufweisen würde. Eine solche Maschine ist aber ein perpetuum mobile 2. Art, da sämtliche dem heißeren Wärmebad entzogene Wärmemenge in Arbeit umgewandelt wird.

- Somit könnte man schlussfolgern, dass es kein thermodynamisches System im Gleichgewicht am absoluten Nullpunkt $T = 0$ gibt.
- Tatsächlich funktioniert diese Argumentation aber nicht, da man zeigen kann, dass es *keine* Carnot-Maschine mit kälterem Wärmebad der Temperatur $T_2 = 0$ geben kann:

Beweis:

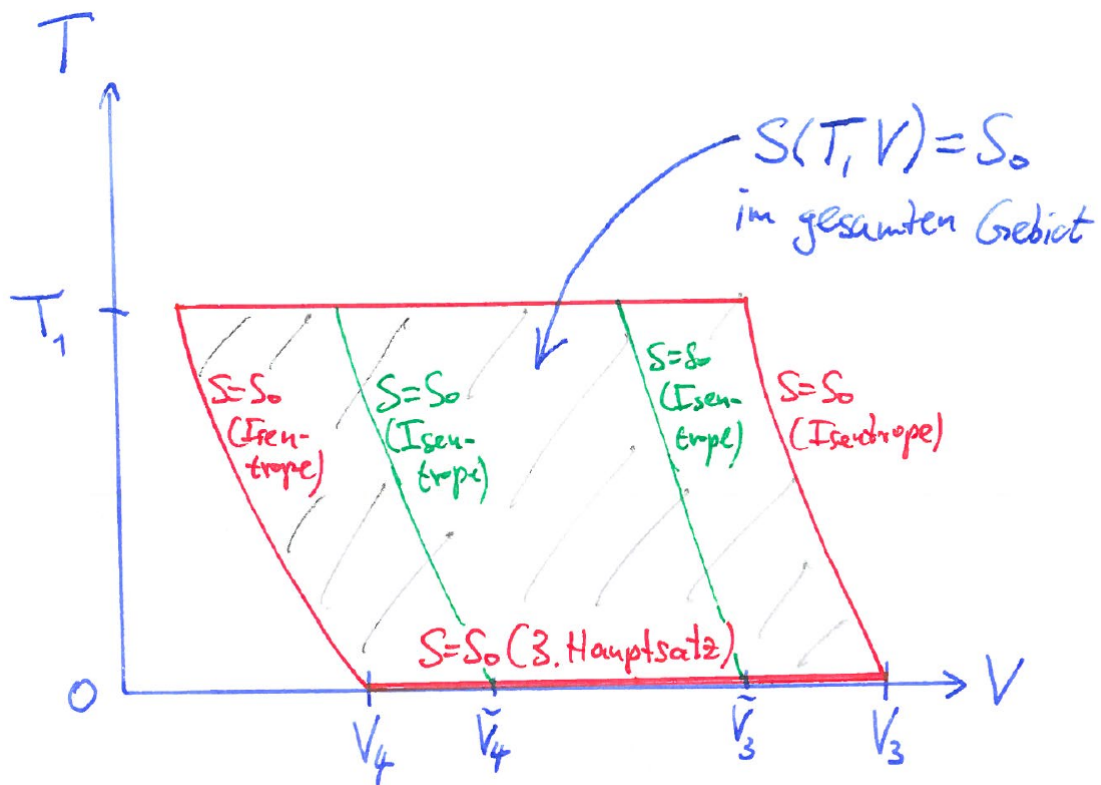
1. Angenommen, es gäbe eine Carnot-Maschine mit kälterem Wärmebad der Temperatur $T_2 = 0$ und Isentropen (=Adiabaten), die zu einer höheren Temperatur $T_1 > 0$ führen (siehe Abb.).
2. Gemäß der zweiten Aussage des dritten Hauptsatzes ist die Entropie $S = S_0$ konstant entlang der Isothermen mit $T = T_2 = 0$.
3. Dann hat sie auch den gleichen Wert $S = S_0$ entlang beider Isentropen, da diese mit der Isothermen stetig verbunden sind und sich die Entropie entlang von Isentropen nicht ändert.
4. Nun kann man diese Isentropen „verschieben“, d.h. man betrachtet alternative Isentrope, die auf der Isothermen $T = T_2 = 0$ bei anderen Volumina \tilde{V}_3 und \tilde{V}_4 einmünden. Das bedeutet, dass man die isothermen Expansions- und Kompressionsphasen der Carnot-Maschine bei anderen Volumina betrachtet ³.
5. Auch entlang dieser Isentropen hat S den festen Wert S_0 .
6. Wir folgern, dass in einem endlichen Volumen-Temperatur-Bereich die Entropie als Funktion von V und T konstant ist, $S(T, V) = S_0$.
7. Aus der Gibbsschen Fundamentalform

$$dS = \frac{dE}{T} - \frac{p}{T} dV = \frac{1}{T} \left\{ \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + p \right] dV \right\},$$

folgt:

$$0 = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V, \quad 0 = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + p \right].$$

³Siehe Bemerkung weiter unten.



Thermische als auch kalorische Zustandsgleichungen sind somit *temperaturunabhängig*.

8. Für jedes T_a im endlichen Temperaturbereich $T_a \in [0, T_1]$ ist daher unsere Materie mit jedem anderen thermodynamischen Gleichgewichts-System mit der Temperatur $T_b \in [0, T_1], T_b \neq T_a$ im thermischen Gleichgewicht.
 9. Dies widerspricht aber dem nullten Hauptsatz, da dort als Voraussetzung für das thermische Gleichgewicht zweier Systeme die Übereinstimmung ihrer Temperaturen (also $T_a = T_b$) als notwendige Voraussetzung genannt wurde.
- Zwei Schlussfolgerungen könnte man aus diesem Widerspruchsbeweis ziehen:
 1. Der absolute Nullpunkt existiert nicht, auch nicht als theoretisch-idealisierte Grenzfall der Zustandsgleichungen, da wichtige thermodynamische Größen in diesem Limes divergieren.
 2. Der absolute Nullpunkt existiert als theoretisch-idealisierte Grenzfall der Zustandsgleichungen. Alle wichtigen thermodynamischen

Größen sind wohlbestimmt in diesem Limes. Es gibt aber *keine* Isentropen, die den absoluten Nullpunkt mit höheren Temperaturen verbinden.

- Die zweite Aussage des dritten Hauptsatzes sagt uns, dass die Schlussfolgerung (2) die richtige ist, da über die thermodynamischen Größen bei $T = 0$ konkrete Aussagen gemacht werden und somit existieren.
- In der Statistischen Physik wird die Entropie als Maß von Unordnung angesehen.
- Bei $T = 0$ ist das geringste Maß an Unordnung vorhanden; dies wird durch einen einheitlichen Minimalwert $S = S_0$ bei $T = 0$ erfasst (zweite Aussage des dritten Hauptsatzes).
- *Jedwede* Temperaturerhöhung führt zwangsläufig zu einer Erhöhung des Maßes an Unordnung, d.h. zu höherer Entropie S . Es gibt also keine Isentrope, die den absoluten Nullpunkt mit höheren Temperaturen verbindet.

Anmerkung zu Punkt 4. des Beweises:

- Man könnte in Frage stellen, dass es immer möglich sei, die Isentropen im (V, T) -Diagramm zu verschieben und annehmen, dass es nur zwei ausgezeichnete Isentrope gibt und den Carnot-Prozess mit genau diesen Isentropen durchführen.
- Für Anfangs- und Endpunkt der warmen Isothermen (mit $T = T_1 > 0$) ist aber $S = S_0$, also entlang dieser Isothermen:

$$0 = \Delta S = \int \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_1}{T_1},$$

also $Q_1 = 0$. Dieser spezielle Carnot-Prozess würde nicht dem zweiten Hauptsatz (Plancksche Formulierung) widersprechen, da aus dem warmen Reservoir effektiv gar keine Wärme entzogen wird und gemäß dem 1. Hauptsatz dann auch keine Arbeit geleistet wird.

- Tatsächlich aber sagt uns die statistische Physik, dass *gar keine*, also auch keine isoliert liegenden Isentropen existieren können, die den absoluten Nullpunkt mit höheren Temperaturen verbinden.

Wir merken uns:

- Der absolute Nullpunkt existiert als theoretisch-idealisierte Grenzfall der Zustandsgleichungen. Alle wichtigen thermodynamischen Größen sind wohlbestimmt in diesem Limes.
- Es ist allerdings technisch unmöglich, zum absoluten Nullpunkt in einer endlichen Folge von Prozess-Schritten zu gelangen.
- Bei $T = 0$ nimmt die Entropie S einen festen, von den $\{a_k\}$ unabhängigen Wert an (zweite Aussage des dritten Hauptsatzes).
- Jegliche Temperaturerhöhung von $T = 0$ auf $T = T_1 > 0$ führt zwangsläufig auch zur Entropie-Erhöhung.
- Es gibt daher keine Isentrope, die den absoluten Nullpunkt mit höheren Temperaturen verbindet.
- Daraus folgt, dass es (auch in theoretisch-idealisierte Weise) *keine* Carnot-Maschine mit kälterem Wärmebad der Temperatur $T_2 = 0$ geben kann. Ein Widerspruch zum zweiten Hauptsatz (Plancksche Formulierung) kann damit (auch in theoretisch-idealisierte Weise) nicht konstruiert werden.

1.8 Gleichgewichtsbedingungen für ein pVT -System

- Wir bringen zwei Phasen eines pVT -Stoffes in verschiedenartigen Kontakt:
 1. thermisch; feste Volumina und Stoffmengen
 2. thermisch sowie veränderliche Volumina; feste Stoffmengen
- Beide Phasen bilden zusammen ein abgeschlossenes System. Gesamtenergie E , Gesamtvolumen V sowie Gesamtstoffmenge n sind also fest vorgegeben.
- Vor dem Kontakt seien die einzelnen Phasen durch unabhängige Zustandsgrößen (E_1, V_1, n_1) und (E_2, V_2, n_2) gekennzeichnet.

- Als Resultat der verschiedenen Kontakte ergeben sich im zeitlichen Verlauf neue Phasen mit unabhängigen Zustandsgrößen $(\tilde{E}_1, \tilde{V}_1, \tilde{n}_1)$ und $(\tilde{E}_2, \tilde{V}_2, \tilde{n}_2)$. Es gilt:

$$\begin{aligned} E &= E_1 + E_2 = \tilde{E}_1 + \tilde{E}_2 \\ V &= V_1 + V_2 = \tilde{V}_1 + \tilde{V}_2 \\ n &= n_1 + n_2 = \tilde{n}_1 + \tilde{n}_2 \end{aligned}$$

- Gemäß dem zweiten Hauptsatz wächst die Entropie S_{Gesamt} des Gesamtsystems beim Übergang in die neuen Phasen stetig und nimmt im sich einstellenden Gleichgewicht ein Maximum an,

$$S_{\text{Gesamt}} \stackrel{!}{=} \text{maximal.}$$

- Für die verschiedenen Kontakte ergibt sich damit:
 1. Feste Volumina und Stoffmengen implizieren $\tilde{V}_{1/2} = V_{1/2}$ und $\tilde{n}_{1/2} = n_{1/2}$. Dann ist

$$S_{\text{Gesamt}}(\tilde{E}_1) = S(\tilde{E}_1, V_1, n_1) + S(E - \tilde{E}_1, V_2, n_2)$$

Die hier auftretende Funktion $S = S(E, V, n)$ ist das Entropiepotential des betrachteten Stoffes. Für das Gleichgewicht folgt also:

$$0 = \frac{dS_{\text{Gesamt}}}{d\tilde{E}_1}(\tilde{E}_1) = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,n}(\tilde{E}_1, V_1, n_1) - \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,n}(\tilde{E}_2, V_2, n_2),$$

$$\text{mit } \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,n} = 1/T \text{ also:}$$

$$\tilde{T}_1 = \tilde{T}_2$$

Wie erwartet, stellt sich thermisches Gleichgewicht ein. Dieses Gleichgewicht ist *gehemmt*, da wir durch die Forderung fester Volumina den Ausgleich weiterer Zustandsgrößen nicht zulassen.

2. Feste Stoffmengen implizieren $\tilde{n}_{1/2} = n_{1/2}$. Dann ist

$$S_{\text{Gesamt}}(\tilde{E}_1, \tilde{V}_1) = S(\tilde{E}_1, V_1, n_1) + S(E - \tilde{E}_1, V - \tilde{V}_1, n_2)$$

Für das Gleichgewicht folgt:

$$\frac{\partial S_{\text{Gesamt}}}{\partial \tilde{E}_1}(\tilde{E}_1, V_1) = 0, \quad \frac{\partial S_{\text{Gesamt}}}{\partial \tilde{V}_1}(\tilde{E}_1, V_1) = 0$$

Mit $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,n} = p/T$ ergibt sich:

$$\tilde{T}_1 = \tilde{T}_2, \quad \tilde{p}_1 = \tilde{p}_2$$

Neben Temperaturnausgleich stellt sich ein Gleichgewicht der Drücke ein.

- Diese Überlegungen lassen sich auf ein beliebiges abgeschlossenes feldtheoretisch erfasstes Gebiet G erweitern.
- Nun ist das Funktional

$$S(G) = \int_{\vec{x} \in G} \check{s} \, d^3\vec{x} = \int_{\vec{x} \in G} \frac{\hat{s}[\hat{e}(\vec{x}), \hat{v}(\vec{x})]}{\hat{v}(\vec{x})} \, d^3\vec{x}$$

unter Berücksichtigung der Nebenbedingungen

$$\begin{aligned} M(G) &= \int_{\vec{x} \in G} \varrho(\vec{x}) \, d^3\vec{x} = \int_{\vec{x} \in G} \frac{M_{\text{mol}}}{\hat{v}(\vec{x})} \, d^3\vec{x} \stackrel{!}{=} \text{fest}, \\ E(G) &= \int_{\vec{x} \in G} \check{e}(\vec{x}) \, d^3\vec{x} = \int_{\vec{x} \in G} \frac{\hat{e}(\vec{x})}{\hat{v}(\vec{x})} \, d^3\vec{x} \stackrel{!}{=} \text{fest}, \end{aligned}$$

zu maximieren.⁴

- Dies ist eine Variationsaufgabe mit Nebenbedingungen. Ähnlich wie in der Extremwertrechnung mit Nebenbedingungen verwendet man die Methode der *Lagrangeschen Multiplikatoren* (hier $\lambda_{1/2}$) und schreibt für die *Lagrange-Dichte*

$$\mathcal{L}(\hat{e}, \hat{v}) = \frac{1}{\hat{v}} [\hat{s}(\hat{e}, \hat{v}) - \lambda_1 M_{\text{mol}} - \lambda_2 \hat{e}], \quad \lambda_{1/2} = \text{constant}$$

⁴Durch Vorgabe des festen Gebietes G wird $V(G) = \int_{\vec{x} \in G} d^3\vec{x}$ automatisch festgehalten.

Euler-Lagrange-Gleichungen auf:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \hat{e}} - \sum_{j=1}^3 \frac{\partial}{\partial x^j} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial (\hat{e}_{,j})} &= 0, \\ \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \hat{v}} - \sum_{j=1}^3 \frac{\partial}{\partial x^j} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial (\hat{v}_{,j})} &= 0,\end{aligned}$$

Hier ist wieder $\cdot, j = \partial(\cdot)/\partial x^j$.

- Da \mathcal{L} nicht von räumlichen Ableitungen der Funktionen (\hat{e}, \hat{v}) abhängt, verschwinden in beiden Gleichungen die Summenterme.
- Unter Berücksichtigung von (1.52),

$$\left(\frac{\partial \hat{s}}{\partial \hat{e}}\right)_{\hat{v}} = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial \hat{s}}{\partial \hat{v}}\right)_{\hat{e}} = \frac{p}{T}$$

folgt die räumliche Konstanz aller intensiven Zustandsgrößen:

$$\begin{aligned}0 &= \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \hat{e}}\right)_{\hat{v}} = \frac{1}{\hat{v}} \left[\left(\frac{\partial \hat{s}}{\partial \hat{e}}\right)_{\hat{v}} - \lambda_2 \right] \quad \Rightarrow \quad T = \frac{1}{\lambda_2} = \text{const.}, \\ 0 &= \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \hat{v}}\right)_{\hat{e}} = -\frac{1}{\hat{v}^2} [\hat{s} - \lambda_1 M_{\text{mol}} - \lambda_2 \hat{e}] + \frac{1}{\hat{v}} \left(\frac{\partial \hat{s}}{\partial \hat{v}}\right)_{\hat{e}} \\ &= \frac{1}{T \hat{v}^2} \left[\underbrace{\hat{e} - T \hat{s} + p \hat{v}}_{=\hat{g}=\mu, \text{ siehe (1.53)}} + \lambda_1 T M_{\text{mol}} \right] \quad \Rightarrow \quad \mu = \text{const.}\end{aligned}$$

1.9 Stabilitätsbedingungen für ein pVT -System

1.9.1 Die Hesse-Matrix des Entropiepotentials

Als Resultat des zweiten Hauptsatzes ergibt sich für ein pVT -System die folgende Stabilitätsbedingung:⁵

⁵Es sei $(\cdot, \cdot)_{\mathbb{R}^N}$ das übliche Skalarprodukt im \mathbb{R}^N .

Die Hesse-Matrix des Entropiepotentials $S = S(E, V, n)$,

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial(E, V, n)^2} \right) := \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} & \frac{\partial^2 S}{\partial E \partial V} & \frac{\partial^2 S}{\partial E \partial n} \\ \frac{\partial^2 S}{\partial E \partial V} & \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} & \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial n} \\ \frac{\partial^2 S}{\partial E \partial n} & \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial n} & \frac{\partial^2 S}{\partial n^2} \end{pmatrix} \quad (1.61)$$

ist negativ semi-definit, d.h. für alle Vektoren $\vec{t} \in \mathbb{R}^3$ ist

$$\left(\vec{t}, \left(\frac{\partial^2 S}{\partial(E, V, n)^2} \right) \cdot \vec{t} \right)_{\mathbb{R}^3} \leq 0. \quad (1.62)$$

Dabei gilt in (1.62) das Kleiner-als-Zeichen ($<$) genau dann, wenn \vec{t} im Definitionsraum von (E, V, n) den Tangentialvektor einer Kurve beschreibt, die zu Zuständen veränderter *intensiver* Größen führt.

Erläuterung:

- Wir beschreiben eine Kurve Γ im Definitionsraum von (E, V, n) durch Funktionen $E = E(n)$ und $V = V(n)$:

$$\Gamma = \{(E, V, n) \in \mathbb{R}^3 : E = E(n), V = V(n), \quad n \in [n_a, n_b]\}$$

- Die Komponenten des *Tangentialvektors* an diese Kurve sind gegeben durch:

$$\left((\vec{t})^i \right) = (t^i) = \begin{pmatrix} \frac{dE}{dn} \\ \frac{dV}{dn} \\ 1 \end{pmatrix}$$

- Führt die Kurve zu Zuständen mit *gleichen* intensiven Größen, dann gilt:

$$0 = \frac{d}{dn} \left(\frac{E}{n} \right) = \frac{1}{n} \left(\frac{dE}{dn} - \frac{E}{n} \right), \quad 0 = \frac{d}{dn} \left(\frac{V}{n} \right) = \frac{1}{n} \left(\frac{dV}{dn} - \frac{V}{n} \right).$$

Wir schließen, dass genau für Vektoren der Form

$$(t^i) \propto \begin{pmatrix} E \\ V \\ n \end{pmatrix}, \quad (1.63)$$

(d.h. Vektoren proportional zum „Ortsvektor“ im (E, V, n) -Raum) das Gleichheitszeichen in (1.62) gilt; andernfalls weist \vec{t} zu Zuständen veränderter *intensiver* Größen, und in (1.62) gilt das Kleiner-als-Zeichen ($<$).

Beweis der Stabilitätsbedingung:

- Wir bringen die in Kapitel 1.8 untersuchten zwei Phasen eines pVT -Stoffes in *offenen Kontakt* durch das Herausziehen einer Trennwand.
- Es seien (E_1, V_1, n_1) und (E_2, V_2, n_2) die unabhängigen Zustandsgrößen der beiden Phasen *vor* dem Kontakt und (E, V, n) die Größen der gesamten Phase nach Einstellen des Gleichgewichts. Da das Gesamtsystem abgeschlossen ist, gilt:

$$E = E_1 + E_2, \quad V = V_1 + V_2, \quad n = n_1 + n_2 \quad (1.64)$$

- Gemäß dem Sommerfeldschen Postulat kann die Entropie durch irreversible Ausgleichsprozesse nur anwachsen. Es folgt demnach:

$$S(E, V, n) \geq S(E_1, V_1, n_1) + S(E_2, V_2, n_2).$$

- Wir schreiben dies auf die molare Entropiedichte $\hat{s}(E/n, V/n) = n^{-1}S(E, V, n)$ um:

$$(n_1 + n_2)\hat{s}\left(\frac{E_1 + E_2}{n_1 + n_2}, \frac{V_1 + V_2}{n_1 + n_2}\right) \geq n_1\hat{s}\left(\frac{E_1}{n_1}, \frac{V_1}{n_1}\right) + n_2\hat{s}\left(\frac{E_2}{n_2}, \frac{V_2}{n_2}\right)$$

- Mit den Abkürzungen

$$x = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \in (0, 1), \quad \hat{e}_{1/2} = \frac{E_{1/2}}{n_{1/2}}, \quad \hat{v}_{1/2} = \frac{V_{1/2}}{n_{1/2}}$$

folgt:

$$\hat{s}[x\hat{e}_1 + (1-x)\hat{e}_2, x\hat{v}_1 + (1-x)\hat{v}_2] \geq x\hat{s}(\hat{e}_1, \hat{v}_1) + (1-x)\hat{s}(\hat{e}_2, \hat{v}_2) \quad (1.65)$$

- Wir wollen nun annehmen, dass sich (1.65) dahingehend verschärfen lässt, dass für *jede* Wahl $(\hat{e}_1, \hat{v}_1) \neq (\hat{e}_2, \hat{v}_2)$ das Größer-als-Zeichen strikt gilt.

- Dies reflektiert die Erfahrung dass durch irreversible Ausgleichsprozesse die Entropie tatsächlich strikt anwächst.
- Erst im Gleichgewicht, wenn die Phasen gleiche intensive Größen annehmen (siehe Kapitel 1.8), gilt das Gleichheitszeichen.
- Konkret setzen wir nun:

$$\hat{e}_{1/2} = \hat{e} \pm \Delta\hat{e}, \quad \hat{v}_{1/2} = \hat{v} \pm \Delta\hat{v}$$

mit beliebigen $\Delta\hat{e}$ und $\Delta\hat{v}$ sowie:

$$\hat{e} = \frac{E}{n}, \quad \hat{v} = \frac{V}{n}.$$

Wegen

$$\begin{aligned} \hat{e} &= x\hat{e}_1 + (1-x)\hat{e}_2 = \hat{e} + \Delta\hat{e}(2x-1), \\ \hat{v} &= x\hat{v}_1 + (1-x)\hat{v}_2 = \hat{v} + \Delta\hat{v}(2x-1) \end{aligned}$$

bedeutet dies die Forderung $x = \frac{1}{2}$, d.h. $n_1 = n_2$.

- Mit der Bezeichnung

$$\Delta\vec{w} = \begin{pmatrix} \Delta\hat{e} \\ \Delta\hat{v} \end{pmatrix} = |\Delta\vec{w}| \cdot \vec{n}, \quad |\Delta\vec{w}| > 0,$$

folgt, dass

$$\begin{aligned} 0 &< \frac{1}{|\Delta\vec{w}|^2} \left[\hat{s}(\hat{e}, \hat{v}) - \frac{1}{2} \left(\hat{s}(\hat{e} + \Delta\hat{e}, \hat{v} + \Delta\hat{v}) + \hat{s}(\hat{e} - \Delta\hat{e}, \hat{v} - \Delta\hat{v}) \right) \right] \\ &\longrightarrow -\frac{1}{2} \left(\vec{n}, \left(\frac{\partial^2 \hat{s}}{\partial(\hat{e}, \hat{v})^2} \right) \vec{n} \right)_{\mathbb{R}^2} \quad \text{für } |\Delta\vec{w}| \rightarrow 0, \end{aligned} \quad (1.66)$$

wobei

$$\left(\frac{\partial^2 \hat{s}}{\partial(\hat{e}, \hat{v})^2} \right) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \hat{s}}{\partial \hat{e}^2} & \frac{\partial^2 \hat{s}}{\partial \hat{e} \partial \hat{v}} \\ \frac{\partial^2 \hat{s}}{\partial \hat{e} \partial \hat{v}} & \frac{\partial^2 \hat{s}}{\partial \hat{v}^2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hat{s}_{\hat{e}\hat{e}} & \hat{s}_{\hat{e}\hat{v}} \\ \hat{s}_{\hat{e}\hat{v}} & \hat{s}_{\hat{v}\hat{v}} \end{pmatrix}.$$

- Es ergibt sich somit:

$$\left(\vec{n}, \left(\frac{\partial^2 \hat{s}}{\partial^2(\hat{e}, \hat{v})} \right) \vec{n} \right)_{\mathbb{R}^2} \stackrel{!}{<} 0 \quad (1.67)$$

Hier haben wir angenommen, dass das strikte Größer-als-Zeichen in (1.66) auch im Limes $|\Delta \vec{w}| \rightarrow 0$ erhalten bleibt, dass sich also die Entropie zweier Phasen nahe dem gemeinsamen Gleichgewicht in zweiter Ordnung ändert.

- Nun gilt wegen der Relation

$$S(E, V, n) = n \hat{s} \left(\frac{E}{n}, \frac{V}{n} \right) = n \hat{s}(\hat{e}, \hat{v}),$$

dass (Übung)

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial(E, V, n)^2} \right) = \frac{1}{n^3} \times$$

$$\times \begin{pmatrix} n^2 \hat{s}_{\hat{e}\hat{e}} & n^2 \hat{s}_{\hat{e}\hat{v}} & -n(E \hat{s}_{\hat{e}\hat{e}} + V \hat{s}_{\hat{e}\hat{v}}) \\ n^2 \hat{s}_{\hat{e}\hat{v}} & n^2 \hat{s}_{\hat{v}\hat{v}} & -n(E \hat{s}_{\hat{e}\hat{v}} + V \hat{s}_{\hat{v}\hat{v}}) \\ -n(E \hat{s}_{\hat{e}\hat{e}} + V \hat{s}_{\hat{e}\hat{v}}) & -n(E \hat{s}_{\hat{e}\hat{v}} + V \hat{s}_{\hat{v}\hat{v}}) & E^2 \hat{s}_{\hat{e}\hat{e}} + 2EV \hat{s}_{\hat{e}\hat{v}} + V^2 \hat{s}_{\hat{v}\hat{v}} \end{pmatrix}$$

Wir folgern daraus (Übung), dass:

$$\left(\vec{t}, \left(\frac{\partial^2 S}{\partial(E, V, n)^2} \right) \cdot \vec{t} \right)_{\mathbb{R}^3} = \left(\vec{w}, \left(\frac{\partial^2 \hat{s}}{\partial(\hat{e}, \hat{v})^2} \right) \vec{w} \right)_{\mathbb{R}^2}$$

mit

$$w^1 = \frac{1}{\sqrt{n}} \left(t^1 - \frac{E}{n} t^3 \right) \quad (1.68)$$

$$w^2 = \frac{1}{\sqrt{n}} \left(t^2 - \frac{V}{n} t^3 \right) \quad (1.69)$$

- Es folgt unmittelbar, dass $\vec{w} = 0$ ist und das Gleichheitszeichen in (1.62) gilt, falls \vec{t} von der Form (1.63) ist. Andernfalls gilt strikt das Kleiner-als-Zeichen ($<$), q.e.d.

Bemerkungen:

- Ansätze für thermodynamische Potentiale müssen immer so gewählt sein, dass (1.62) gilt.
- Die Bedingung sichert, dass die Entropie eines abgeschlossenen Systems stets einem Maximum und nicht allgemein einem Extremum oder Sattelpunkt zustrebt.

1.9.2 Die Hesse-Matrix des Energiepotentials

Wir setzen im folgenden $T > 0$ und folgern aus den Ergebnissen des letzten Kapitels 1.9.1:

Die Hesse-Matrix des Energiepotentials $E = E(S, V, n)$,

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial(S, V, n)^2} \right) := \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} & \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial n} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} & \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial n} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial n} & \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial n} & \frac{\partial^2 E}{\partial n^2} \end{pmatrix} \quad (1.70)$$

ist positiv semi-definit, d.h. für alle Vektoren $\vec{t} \in \mathbb{R}^3$ ist

$$\left(\vec{t}, \left(\frac{\partial^2 E}{\partial(S, V, n)^2} \right) \cdot \vec{t} \right)_{\mathbb{R}^3} \geq 0. \quad (1.71)$$

Dabei gilt in (1.71) das Größer-als-Zeichen ($>$) genau dann, wenn \vec{t} im Definitionsraum von (S, V, n) den Tangentialvektor einer Kurve beschreibt, die zu Zuständen veränderter *intensiver* Größen führt.

Beweis der Stabilitätsbedingung:

- Wir gehen wieder zu den molaren Dichten über,

$$\hat{s} = \frac{S}{n}, \quad \hat{e} = \frac{E}{n}, \quad \hat{v} = \frac{V}{n}$$

Diese hängen nur von zwei intensiven Zustandsgrößen ab.

- Aus der Gibbsschen Fundamentalform, Gleichung (1.52)

$$d\hat{e} = T d\hat{s} - p d\hat{v}, \quad d\hat{s} = \frac{1}{T} d\hat{e} + \frac{p}{T} d\hat{v}$$

folgt:

$$\begin{aligned} \hat{e}_{\hat{s}} &= \left(\frac{\partial \hat{e}}{\partial \hat{s}} \right)_{\hat{v}} = T & \hat{s}_{\hat{e}} &= \left(\frac{\partial \hat{s}}{\partial \hat{e}} \right)_{\hat{v}} = \frac{1}{T} \\ \hat{e}_{\hat{v}} &= \left(\frac{\partial \hat{e}}{\partial \hat{v}} \right)_{\hat{s}} = -p & \hat{s}_{\hat{v}} &= \left(\frac{\partial \hat{s}}{\partial \hat{v}} \right)_{\hat{e}} = \frac{p}{T} \end{aligned} \quad (1.72)$$

- Durch zweimaliges Ableiten der Beziehung

$$\hat{e} = \hat{e}(\hat{s}(\hat{e}, \hat{v}), \hat{v})$$

nach (\hat{e}, \hat{v}) folgt unter Beachtung von (1.72):

$$\left(\frac{\partial^2 \hat{e}}{\partial(\hat{s}, \hat{v})^2} \right) = \begin{pmatrix} \hat{e}_{\hat{s}\hat{s}} & \hat{e}_{\hat{s}\hat{v}} \\ \hat{e}_{\hat{s}\hat{v}} & \hat{e}_{\hat{v}\hat{v}} \end{pmatrix} = -T \begin{pmatrix} T & 0 \\ -p & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \hat{s}_{\hat{e}\hat{e}} & \hat{s}_{\hat{e}\hat{v}} \\ \hat{s}_{\hat{e}\hat{v}} & \hat{s}_{\hat{v}\hat{v}} \end{pmatrix} \cdot \underbrace{\begin{pmatrix} T & -p \\ 0 & 1 \end{pmatrix}}_{\text{Determinante} = T > 0}$$

- Damit haben wir für $\vec{u} \neq 0$ gemäß (1.67):

$$\begin{aligned} \left(\vec{u}, \left(\frac{\partial^2 \hat{e}}{\partial(\hat{s}, \hat{v})^2} \right) \cdot \vec{u} \right)_{\mathbb{R}^2} &= -T \left(\vec{u}, \begin{pmatrix} T & 0 \\ -p & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \hat{s}_{\hat{e}\hat{e}} & \hat{s}_{\hat{e}\hat{v}} \\ \hat{s}_{\hat{e}\hat{v}} & \hat{s}_{\hat{v}\hat{v}} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} T & -p \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \vec{u} \right)_{\mathbb{R}^2} \\ &= -T \left(\underbrace{\begin{pmatrix} T & -p \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \vec{u}}_{=\vec{w} \neq 0}, \begin{pmatrix} \hat{s}_{\hat{e}\hat{e}} & \hat{s}_{\hat{e}\hat{v}} \\ \hat{s}_{\hat{e}\hat{v}} & \hat{s}_{\hat{v}\hat{v}} \end{pmatrix} \cdot \underbrace{\begin{pmatrix} T & -p \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \vec{u}}_{=\vec{w}} \right)_{\mathbb{R}^2} \\ &= -T \left(\vec{w}, \left(\frac{\partial^2 \hat{s}}{\partial(\hat{e}, \hat{v})^2} \right) \vec{w} \right)_{\mathbb{R}^2} > 0. \end{aligned}$$

Die Hesse-Matrix $\left(\frac{\partial^2 \hat{e}}{\partial(\hat{s}, \hat{v})^2} \right)$ ist somit strikt positiv definit.

- Völlig analog zur Vorgehensweise im vorigen Kapitel folgt nun wegen

$$E(S, V, n) = n\hat{e}\left(\frac{S}{n}, \frac{V}{n}\right) = n\hat{e}(\hat{s}, \hat{v})$$

die zu zeigende Stabilitätsbedingung für die Hesse-Matrix des Energiepotentials, q.e.d.

Konsequenzen:

1. Mit $(\vec{t}_1)^i = \delta^{i1}$ ergibt sich:

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_{V,n} = \left(\vec{t}_1, \left(\frac{\partial^2 E}{\partial(S,V,n)^2}\right) \cdot \vec{t}_1\right)_{\mathbb{R}^3} > 0$$

Damit ist

$$0 < \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_{V,n} = \left(\frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,n}\right)_{V,n} = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{V,n} = \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,n}\right]^{-1},$$

und es folgt:

$$C_V := \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,n} = \underbrace{\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,n}}_{=T} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,n} > 0 \quad (1.73)$$

Wir erhalten somit die Positivität der *Wärmekapazität* C_V , die angibt, wie sich die innere Energie mit der Temperatur bei einem *isochoren* Prozess ändert. Bei $T = 0$ verschwindet C_V .

2. Mit $(\vec{t}_2)^i = \delta^{i2}$ ergibt sich:

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_{S,n} = \left(\vec{t}_2, \left(\frac{\partial^2 E}{\partial(S,V,n)^2}\right) \cdot \vec{t}_2\right)_{\mathbb{R}^3} > 0$$

Damit ist

$$0 < \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_{S,n} = \left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,n}\right)_{S,n} = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{S,n} = -\left[\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{S,n}\right]^{-1},$$

und es folgt:

$$\kappa_S := -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{S,n} > 0 \quad (1.74)$$

Wir erhalten somit die Positivität der *adiabatischen Kompressibilität* κ_S .

3. Mit $(\vec{t})^i = \left(1, \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{p,n}, 0\right) = (1, (V_S)_{p,n}, 0)$ folgt:⁶

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}\right)_{p,n} &= \left(\frac{\partial^2}{\partial S^2} \left\{E[S, V(S, p)] + pV(S, p)\right\}\right)_{p,n} \\
 &= \left(\frac{\partial}{\partial S} \left\{E_S[S, V(S, p)] + E_V[S, V(S, p)](V_S)_{p,n} + p(V_S)_{p,n}\right\}\right)_{p,n} \\
 &= E_{SS} + 2E_{SV}(V_S)_{p,n} + E_{VV}[(V_S)_{p,n}]^2 + (V_{SS})_{p,n} \underbrace{(E_V + p)}_{=0} \\
 &= \left(\vec{t}, \left(\frac{\partial^2 E}{\partial(S, V, n)^2}\right) \cdot \vec{t}\right)_{\mathbb{R}^3} > 0
 \end{aligned}$$

Damit ist

$$0 < \left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}\right)_{p,n} = \left(\frac{\partial}{\partial S} \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p,n}}_{=T}\right)_{p,n} = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{p,n} = \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,n}\right]^{-1},$$

und es folgt:

$$C_p := \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,n} = \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p,n}}_{=T} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,n} > 0 \quad (1.75)$$

Wir erhalten somit die Positivität der *Wärmekapazität* C_p , die angibt, wie sich die Enthalpie mit der Temperatur bei einem *isobaren* Prozess ändert. Bei $T = 0$ verschwindet C_p .

4. Mit $(\vec{t})^i = \left(\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,n}, 1, 0\right) = ((S_V)_{T,n}, 1, 0)$ folgt:

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_{T,n} &= \left(\frac{\partial^2}{\partial V^2} \left\{E[S(T, V), V] - TS(T, V)\right\}\right)_{T,n} \\
 &= \left(\frac{\partial}{\partial V} \left\{E_S[S(T, V), V](S_V)_{T,n} + E_V[S(T, V), V] - T(S_V)_{T,n}\right\}\right)_{T,n} \\
 &= E_{SS}[(S_V)_{T,n}]^2 + 2E_{SV}(S_V)_{T,n} + E_{VV} + (S_{VV})_{T,n} \underbrace{(E_S - T)}_{=0} \\
 &= \left(\vec{t}, \left(\frac{\partial^2 E}{\partial(S, V, n)^2}\right) \cdot \vec{t}\right)_{\mathbb{R}^3} > 0
 \end{aligned}$$

⁶Der Übersichtlichkeit halber unterdrücken wir die Angabe der Abhängigkeit von n in den Ausdrücken.

Damit ist

$$0 < \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_{T,n} = \left(\frac{\partial}{\partial V} \underbrace{\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,n}}_{=-p} \right)_{T,n} = - \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,n} = - \left[\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,n} \right]^{-1},$$

und es folgt:

$$\kappa := -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,n} > 0 \quad (1.76)$$

Wir erhalten somit die Positivität der *isothermen Kompressibilität* κ .

1.10 Gleichgewicht eines Zwei-Phasen- pVT -Systems und die Maxwell-Konstruktion

1.10.1 Gleichgewicht eines Zwei-Phasen- pVT -Systems

- Wir betrachten ein abgeschlossenes System bestehend aus zwei unterschiedlichen Phasen desselben pVT -Stoffes, etwa eine flüssige und eine gasförmige Phase.
- Obwohl es sich um denselben Stoff handelt, weisen sie in ihrer jeweiligen Phase *unterschiedliche* thermodynamische Eigenschaften auf.
- Wir wollen hier annehmen, dass die Phasen durch voneinander verschiedene Entropie-Potentiale

$$S_1 = S_1(E_1, V_1, n_1) \quad \text{und} \quad S_2 = S_2(E_2, V_2, n_2)$$

gekennzeichnet sind.

- Im Folgenden beziehen sich Größen mit Index 1 (z.B. S_1) auf die dichtere Phase (also etwa die Flüssigkeit) und Größen mit Index 2 (z.B. S_2) auf die weniger dichte Phase (das Gas). Es gilt also $\varrho_1 > \varrho_2$ und $\hat{v}_1 < \hat{v}_2$.
- Die beiden Phasen (mit Energien E_1, E_2 und Stoffmengen n_1, n_2) können Energie sowie Teilchen austauschen, wobei die Gesamtenergie E konstant ist.

- Ebenso bleibt beim Übergang eines Teilchens von einer in die andere Phase die Gesamtstoffmenge n unverändert.
- Auch die Einzelvolumina V_1, V_2 der Phasen können sich ändern; ihre Summe ist aber fest.
- Wir haben daher folgende Randbedingungen:

$$E_1 + E_2 = E = \text{fest}, \quad n_1 + n_2 = n = \text{fest}, \quad V_1 + V_2 = V = \text{fest}.$$

- Die gesamte Entropie des System setzt sich additiv aus den Entropien der einzelnen Phasen zusammen:

$$S_{\text{gesamt}} = S_1(E_1, V_1, n_1) + S_2(E_2, V_2, n_2).$$

Hier stellen $S_{1/2}$ die oben besprochenen *unterschiedlichen* Entropie-Potentiale der beiden Phasen dar.

- Gemäß dem zweiten Hauptsatz ist thermisches Gleichgewicht durch das Maximum der Gesamt-Entropie charakterisiert. Unter Berücksichtigung der Randbedingungen ist S_{gesamt} eine Funktion in den drei Variablen (E_1, V_1, n_1) :

$$S_{\text{gesamt}}(E_1, V_1, n_1) = S_1(E_1, V_1, n_1) + S_2(E - E_1, V - V_1, n - n_1).$$

- Die für das Extremum notwendigen Bedingungen

$$\left(\frac{\partial S_{\text{gesamt}}}{\partial E_1} \right)_{V_1, n_1} = 0, \quad \left(\frac{\partial S_{\text{gesamt}}}{\partial V_1} \right)_{E_1, n_1} = 0, \quad \left(\frac{\partial S_{\text{gesamt}}}{\partial n_1} \right)_{E_1, V_1} = 0$$

führen auf

$$T_1 = T_2, \quad p_1 = p_2, \quad \mu_1 = \mu_2.$$

- *Interpretation:*

- Die chemischen Potentiale $\mu_{1/2}$ beider Phasen sind durch thermodynamische Relationen in Abhängigkeit von T und p gegeben, $\mu_{1/2} = \mu_{1/2}(p, T)$.⁷

⁷Da p, T und μ intensive Größen darstellen, tritt keine dritte explizite Größe auf.

- Die Übereinstimmung von Temperatur ($T_1 = T_2 = T$) und Druck ($p_1 = p_2 = p$) in beiden Phasen führt damit auf die Bedingung:

$$\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T) \implies p = p(T)$$

Hier ist die Beziehung (in der Idee) nach p umgestellt worden.

- Der Druck, unter dem die beiden Phasen vorliegen, ist damit allein eine Funktion der Temperatur.
- Betrachten wir also ein weiteres Zwei-Phasen- pVT -System mit demselben Stoff, bei dem sich das Gleichgewicht bei derselben Temperatur T , aber anderem Volumen V (und möglicherweise anderer Stoffmenge n) einstellt, so wird dieses weitere System im Gleichgewicht durch den gleichen Druck p (sowie das gleiche chemische Potential μ) gekennzeichnet sein.
- Bei einer isotherm und reversibel durchgeführten Volumenänderung unseres ursprünglichen Zwei-Phasen- pVT -System ändern sich damit keine intensiven Größen, also insbesondere nicht die molaren Dichten $\hat{v}_{1/2} = V_{1/2}/n_{1/2}$.⁸ Demzufolge ändern sich die (extensiven) Stoffmengenanteile n_1 und n_2 gemäß:

$$\begin{array}{rcl} n_1 + n_2 & = & n \\ V_1 + V_2 & = & \hat{v}_1 n_1 + \hat{v}_2 n_2 = V \end{array} \implies \begin{array}{l} n_1 = \frac{n\hat{v}_2 - V}{\hat{v}_2 - \hat{v}_1} \\ n_2 = \frac{V - n\hat{v}_1}{\hat{v}_2 - \hat{v}_1} \end{array}$$

Hierin verstehen wir, wie früher, dass die Gesamtstoffmenge n fest vorgegeben ist und sich V verändert.

- Die Übereinstimmungen $p_1 = p_2$ und $\mu_1 = \mu_2$ gelten also im gesamten Bereich $V \in (n\hat{v}_1, n\hat{v}_2)$, d.h., das pVT -System liegt für Volumina V in diesem Intervall in zwei Phasen vor. An beiden Enden dieses Intervalls verschwindet eine der Stoffmengen $n_{1/2}$, und das System geht in eine einzelne Phase über.

⁸Allerdings sind im Gegensatz zu p und μ andere intensive Größen beider Phasen voneinander verschieden, also z.B. $\hat{v}_1 \neq \hat{v}_2$.

1.10.2 Die Maxwell-Gerade für das van-der-Waals-Gas

- Beim van-der-Waals-Gas sind flüssige und gasförmige Phase durch einen einheitlichen funktionalen Zusammenhang gegeben:

$$p(T, \hat{v}) = \frac{RT}{\hat{v} - b} - \frac{a}{\hat{v}^2} \quad (1.77)$$

$$\mu(T, \hat{v}) = RT \left[\frac{\hat{v}}{\hat{v} - b} + \frac{3}{2} - \frac{3}{2} \log(T/T_0) - \log[(\hat{v} - b)/\hat{v}_0] \right] - \frac{2a}{\hat{v}} \quad (1.78)$$

Hier wurde μ gemäß

$$\mu = \hat{g} = G/n = (E - TS + pV)/n$$

aus den van-der-Waals-Beziehungen

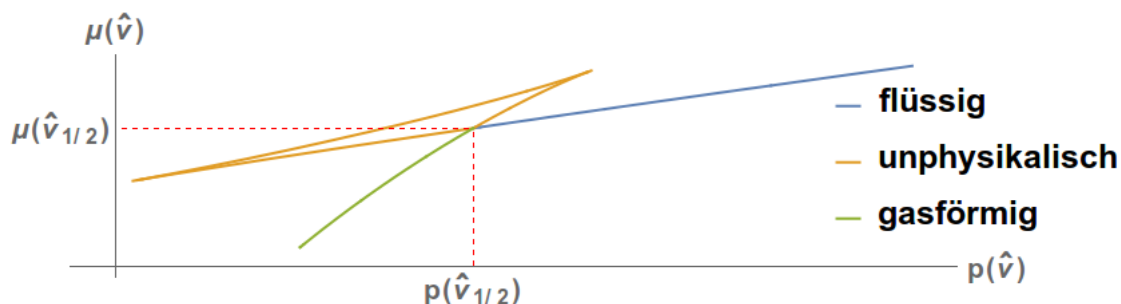
$$E = \frac{3}{2}nRT - \frac{an^2}{V}, \quad S = nR \left(\frac{3}{2} \log(T/T_0) - \log[(V/n - b)/\hat{v}_0] \right)$$

gewonnen.

- Für Isotherme $T = \text{constant}$ tritt in den Gleichungen (1.77) und (1.78) \hat{v} als Parameter auf. Die flüssige Phase erhalten wir für $\hat{v} < \hat{v}_1(T)$ und die gasförmige für $\hat{v} > \hat{v}_2(T)$, wobei $\hat{v}_{1/2}$ durch die Forderungen

$$p(T, \hat{v}_1) = p(T, \hat{v}_2), \quad \mu(T, \hat{v}_1) = \mu(T, \hat{v}_2), \quad \hat{v}_1 < \hat{v}_2$$

gegeben sind, siehe Abb.



- Im Bereich $\hat{v} \in (\hat{v}_1, \hat{v}_2)$ liegen flüssige und gasförmige Phase gleichzeitig vor. Dort gelten nicht (1.77) und (1.78); vielmehr sind dort gemäß Abschnitt 1.10.1 die intensiven Größen beider Phasen konstant, und insbesondere gilt $p_1 = p_2$ sowie $\mu_1 = \mu_2$.

- Aus der Bedingung $\mu_1 = \mu_2$ erhalten wir die *Maxwell-Gerade*, indem wir den funktionalen Zusammenhang beider Phasen über den unphysikalischen Bereich ausnutzen:

$$0 = \mu(T, \hat{v}_2) - \mu(T, \hat{v}_1) = \int_{\hat{v}_1}^{\hat{v}_2} \left(\frac{\partial \mu}{\partial \hat{v}} \right)_T d\hat{v} \quad (1.79)$$

Wir betreiben nun „Thermodynamik im unphysikalischen Bereich“, d.h., wir nutzen mathematische Zusammenhänge, die aufgrund der einheitlichen funktionalen Abhängigkeit beider Phasen gegeben sind. Aus der freien Energie

$$F = F(T, V, n) = n\hat{f}(T, V/n) = n\hat{f}(T, \hat{v})$$

ergibt sich das chemische Potential gemäß:

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial n} \right)_{T,V} = \hat{f} - \hat{v} \left(\frac{\partial \hat{f}}{\partial \hat{v}} \right)_T$$

Ferner ist

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,n} = - \left(\frac{\partial \hat{f}}{\partial \hat{v}} \right)_T$$

und somit:

$$\mu = \hat{f} + p\hat{v},$$

woraus

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial \hat{v}} \right)_T = -p + \hat{v} \left(\frac{\partial p}{\partial \hat{v}} \right)_T + p = \hat{v} \left(\frac{\partial p}{\partial \hat{v}} \right)_T = \left(\frac{\partial (p\hat{v})}{\partial \hat{v}} \right)_T - p \quad (1.80)$$

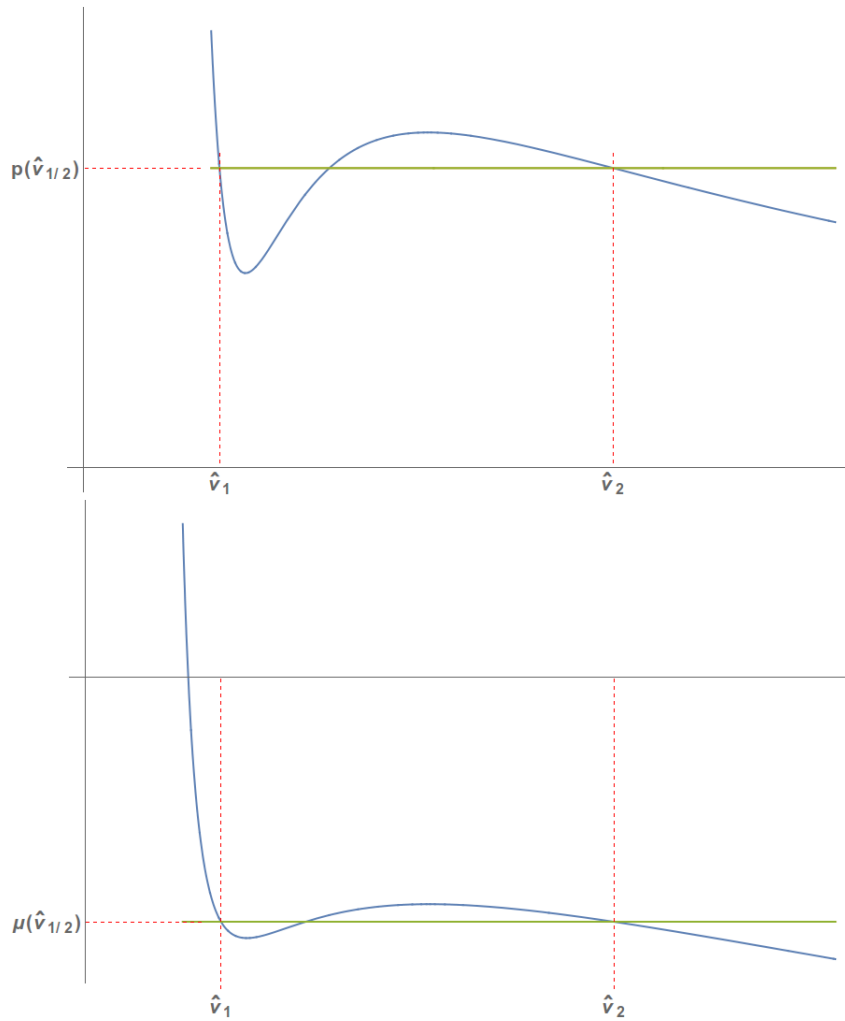
folgt. Dies gilt auch formal im unphysikalischen Bereich (siehe (1.77), (1.78)). Setzen wir nun (1.80) in (1.79) ein, so ergibt sich:

$$0 = \int_{\hat{v}_1}^{\hat{v}_2} \left(\frac{\partial (p\hat{v})}{\partial \hat{v}} \right)_T d\hat{v} - \int_{\hat{v}_1}^{\hat{v}_2} p d\hat{v},$$

wegen $p(T, \hat{v}_1) = p(T, \hat{v}_2) =: p_{1/2}$ also:

$$\int_{\hat{v}_1}^{\hat{v}_2} p d\hat{v} = p_{1/2}(\hat{v}_2 - \hat{v}_1).$$

Im (p, \hat{v}) -Diagramm schneidet damit die Isobare $p = p_{1/2}$ die Van-der-Waals-Kurve in der Weise, dass die eingeschlossenen Flächen gleich groß sind, siehe Abb. Diese Isobare ist die *Maxwell-Gerade*.



Kapitel 2

Quantenstatistik

2.1 Einleitung

- Aufgabe der Quanten-Gleichgewichtsstatistik: Bestimmung thermodynamischer Potentiale aus mikrophysikalischen Systemeigenschaften (Vielteilchen-Hamiltonoperator)
- Einführung einer *mikrophysikalisch begründeten Entropie*, für die dann die Eigenschaften der phänomenologisch-thermodynamischen Entropie gezeigt werden müssen (Gegenstand aktueller Forschung)
- Hier: Identifizierung der beiden Entropien

2.1.1 Die Postulate der Quantenmechanik (Kopenhagener Interpretation)

Erinnerung:

1. *Der Zustand* eines physikalischen Systems zu einem Zeitpunkt t wird durch die Angabe eines zum komplexen Hilbertraum X gehörenden Zustandsvektors $|\psi(t)\rangle$ mit $\langle\psi(t)|\psi(t)\rangle = 1$ definiert.
2. *Eine Observable* bezeichnet eine Größe A , die physikalisch „gemessen“ werden kann. Sie ist durch einen im Zustandsraum wirkenden selbstadjungierten Operator \hat{A} beschrieben und besitzt ein reelles Spektrum $\sigma(\hat{A})$, bestehend aus einem diskreten und/oder einem kontinuierlichen Anteil. Es existiert ein zugehöriges verallgemeinertes

vollständiges Orthonormalsystem (VONS) aus eigentlichen und/oder uneigentlichen Eigenvektoren $|\phi^{\hat{A}}(a)\rangle$, $a \in \sigma(\hat{A})$.

3. *Das Messresultat* einer physikalischen Größe A kann nur aus Elementen des Spektrums $\sigma(\hat{A})$ bestehen. Die Menge aller möglichen Messresultate ist gleich dem Spektrum.
4. *Die Messwahrscheinlichkeit* dafür, einen Wert a innerhalb der Menge $M \subseteq \sigma(\hat{A})$ zu messen, ist gegeben durch:

$$P^{\hat{A}}(M; |\psi(t)\rangle) = \sum_{a \in M} \left| \langle \phi^{\hat{A}}(a) | \psi(t) \rangle \right|^2$$

5. *Die Zeitentwicklung* des Zustandsvektors $|\psi(t)\rangle$ ist gegeben durch die Schrödingergleichung:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \hat{H}(t) |\psi(t)\rangle,$$

wobei $\hat{H}(t)$ die der totalen Energie des Systems zugeordnete Observable (Hamilton-Operator) ist.

Bemerkungen:

- Große Teilchenzahlen $N \sim 10^{24}$ bedeuten „gigantische“ Hilberträume

$$X^{(N)} = L_2(\mathbb{R}^{3N}, \mathbb{C})$$

- Wir betrachten im weiteren Verlauf offene quantenmechanische Systeme mit veränderlichen Teilchenzahlen. Die adäquate Beschreibung ist der sog. *Fockraum*.
- Als weiteres wichtiges Postulat (das innerhalb einer relativistischen Quantenfeldtheorie begründet werden kann) verwenden wir dann das *Pauli-Prinzip* (siehe Kapitel 2.4.1.3).

2.1.2 Quantenmechanische Vielteilchensysteme

2.1.2.1 Ein Teilchen in drei Dimensionen, $(x, y, z) = (x^1, x^2, x^3)$

- Ausgangssituation:
Man konstruiere für den Hilbertraum $X^{(1)} = L_2(\mathbb{R}^3, \mathbb{C})$ einen vollständigen

Satz verträglicher Observabler („VSvO“),

$$\mathcal{H}^{(1)}(\hat{\vec{x}}, \hat{\vec{p}}) = \{\hat{A}_1(\hat{\vec{x}}, \hat{\vec{p}}), \dots, \hat{A}_{n^{(1)}}(\hat{\vec{x}}, \hat{\vec{p}})\},$$

aus dem der *Hamiltonoperator* aufgebaut werden kann:

$$\hat{H}^{(1)} = \varepsilon^{(1)}(\hat{A}_1(\hat{\vec{x}}, \hat{\vec{p}}), \dots, \hat{A}_{n^{(1)}}(\hat{\vec{x}}, \hat{\vec{p}})) \equiv \varepsilon^{(1)}(\hat{\vec{A}}).$$

Der in Klammern gesetzte Index (1) soll die Betrachtung *eines* Teilchens anzeigen.

- Für unsere thermodynamischen Systeme betrachten wir stets gebundene Bewegungen der Teilchen. Es ergibt sich folglich ein diskretes Spektrum des Hamiltonoperators.
- Für die hier auftretende Anzahl $n^{(1)}$ verträglicher Observabler gilt

$$1 \leq n^{(1)} \leq 3.$$

Sie ist problemabhängig; z.B. Wasserstoffatom $\mathcal{H}^{(1)} = \{\hat{L}^2, \hat{L}_z, \hat{H}^{(1)}\}$, also $n^{(1)} = 3$.

- Als wichtigstes Beispiel im Hinblick auf die Untersuchung idealer Quantengase betrachten wir Teilchen im würfelförmigen Potentialtopf mit Kantenlänge b ; hier ist ebenfalls $n^{(1)} = 3$:

$$U(\xi) = \begin{cases} 0, & -\frac{b}{2} < \xi < \frac{b}{2} \\ \infty, & \text{sonst} \end{cases},$$

$$\hat{A}_k(\hat{\vec{x}}, \hat{\vec{p}}) = A(\hat{x}^k, \hat{p}_k) \quad \text{mit} \quad A(x, p) = \frac{p^2}{2m} + U(x), \quad k = 1, 2, 3,$$

$$\mathcal{H}^{(1)} = \{\hat{A}_1, \hat{A}_2, \hat{A}_3\},$$

$$\hat{H}^{(1)} = \varepsilon^{(1)}(\hat{A}_1, \hat{A}_2, \hat{A}_3) = \hat{A}_1 + \hat{A}_2 + \hat{A}_3$$

Mit \hat{p}_k bzw. \hat{x}^k seien die Komponenten von Impuls- bzw. Ortsoperatoren gekennzeichnet.

- Der VSvO $\mathcal{H}^{(1)}$ weist ein *gemeinsames Spektrum*

$$\sigma^{(1)} \equiv \sigma(\mathcal{H}^{(1)}) \subset \mathbb{R}^{n^{(1)}}$$

auf, so dass die Komponente $a_k = (\vec{a})_k$ eines beliebigen $\vec{a} \in \sigma^{(1)}$ ein Eigenwert zum Operator \hat{A}_k ist:

$$\vec{a} \in \sigma(\mathcal{H}^{(1)}) : \quad \hat{A}_k |\phi^{\mathcal{H}^{(1)}}(\vec{a})\rangle = a_k |\phi^{\mathcal{H}^{(1)}}(\vec{a})\rangle \quad \text{für alle } k = 1, \dots, n^{(1)} \quad (2.1)$$

- Die Gesamtheit der zugehörigen *Eigenvektoren*

$$\{|\phi^{\mathcal{H}^{(1)}}(\vec{a})\rangle, \vec{a} \in \sigma(\mathcal{H}^{(1)})\} \quad (2.2)$$

bildet ein VONS.

- Dabei existiert für jedes $\vec{a} \in \sigma^{(1)}$ genau ein¹, bis auf lineare Abhängigkeiten eindeutig bestimmter Vektor $|\phi^{\mathcal{H}^{(1)}}(\vec{a})\rangle$, der *gleichzeitiger* Eigenvektor zu allen \hat{A}_k ist (in obiger Eigenwertgleichung (2.1) hängt der Eigenvektor *nicht* von k ab).
- Es folgt die Energie-Eigenwertgleichung:

$$\hat{H}^{(1)} |\phi^{\mathcal{H}^{(1)}}(\vec{a})\rangle = \varepsilon^{(1)}(\vec{a}) \cdot |\phi^{\mathcal{H}^{(1)}}(\vec{a})\rangle.$$

Das Spektrum des Hamiltonoperators ist demnach gegeben durch:

$$\sigma(\hat{H}^{(1)}) = \{\varepsilon^{(1)}(\vec{a}), \vec{a} \in \sigma^{(1)}\}$$

- Für das Potentialtopf-Beispiel ist:

$$\hat{H}^{(1)} |\phi^{\mathcal{H}^{(1)}}(\vec{a})\rangle = \underbrace{(a_1 + a_2 + a_3)}_{\varepsilon^{(1)}(\vec{a})} \cdot |\phi^{\mathcal{H}^{(1)}}(\vec{a})\rangle.$$

- Mit Hilfe des VONS (2.2) kann die allgemeine Lösung der Schrödingergleichung dargestellt werden:

$$|\psi\rangle_t = \sum_{\vec{a} \in \sigma(\mathcal{H}^{(1)})} e^{-\frac{it}{\hbar} \varepsilon^{(1)}(\vec{a})} \langle \phi^{\mathcal{H}^{(1)}}(\vec{a}) | \psi \rangle_0 \cdot |\phi^{\mathcal{H}^{(1)}}(\vec{a})\rangle$$

- Im betrachteten Potentialtopf-Beispiel ist $\hat{A} = A(\hat{x}, \hat{p})$ der Hamiltonoperator des eindimensionalen Potentialtopfes mit Spektrum

$$\sigma(\hat{A}) = \left\{ a \in \mathbb{R} : a = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mb^2} j^2 \quad \text{mit } j \in \mathbb{N} \right\}$$

¹Dadurch werden Entartungen des Hamiltonoperators berücksichtigt.

und Eigenvektoren (in Ortsdarstellung):

$$[\phi^{\hat{A}}(a)](x) = \langle x | \phi^{\hat{A}}(a) \rangle = \begin{cases} \sqrt{2/b} \cos\left(\frac{\pi x}{b} j\right), & j \text{ ungerade,} \\ \sqrt{2/b} \sin\left(\frac{\pi x}{b} j\right), & j \text{ gerade.} \end{cases}$$

Das gemeinsame Spektrum des VSvO ist nun

$$\begin{aligned} \sigma^{(1)} &= \sigma(\hat{A}_1) \times \sigma(\hat{A}_2) \times \sigma(\hat{A}_3) \\ &= \left\{ \vec{a} \in \mathbb{R}^3 : \vec{a} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mb^2} (j_1^2, j_2^2, j_3^2) \quad \text{mit} \quad (j_1, j_2, j_3) \in \mathbb{N}^3 \right\}, \end{aligned}$$

und der Eigenvektor für $\vec{a} \in \sigma(\mathcal{H}^{(1)})$ ergibt sich in Ortsdarstellung zu:

$$[\phi^{\mathcal{H}^{(1)}}(\vec{a})](x^1, x^2, x^3) = \langle x^1 x^2 x^3 | \phi^{\mathcal{H}^{(1)}}(\vec{a}) \rangle = \prod_{k=1}^3 \langle x^k | \phi^{\hat{A}}(a_k) \rangle$$

Für die Lösung der Schrödingergleichung folgt:

$$\begin{aligned} \psi(x, y, z, t) &= \langle xyz | \psi \rangle_t = \sum_{\vec{a} \in \sigma^{(1)}} e^{-\frac{it}{\hbar} \varepsilon^{(1)}(\vec{a})} \underbrace{\langle \phi^{\mathcal{H}^{(1)}}(\vec{a}) | \psi \rangle_0}_{=: c_0(j_1, j_2, j_3)} \cdot \langle xyz | \phi^{\mathcal{H}^{(1)}}(\vec{a}) \rangle \\ &= \sum_{j_1, j_2, j_3=1}^{\infty} e^{-\frac{i\pi^2 \hbar t}{2mb^2} (j_1^2 + j_2^2 + j_3^2)} c_0(j_1, j_2, j_3) [\phi^{\mathcal{H}^{(1)}}(\vec{a})](x, y, z). \end{aligned}$$

2.1.2.2 N Teilchen in drei Dimensionen, $(x^{3(l-1)+i}) \equiv (x_l^i)$

- Für N unabhängige, gleiche Teilchen ergeben sich im Hilbertraum $X^{(N)} = L_2(\mathbb{R}^{3N}, \mathbb{C})$ Produktzustände der Einteilchen-Eigenvektoren.
- Insbesondere ist mit $n^{(N)} = N \cdot n^{(1)}$:

1. Zugehöriger Vielteilchen-VSvO ist die Vereinigung der Einteilchen-VSvO's über alle Teilchen:

$$\begin{aligned} \underbrace{\mathcal{H}^{(N)}(\hat{x}^k, \hat{p}_k)}_{k=1 \dots 3N} &= \bigcup_{l=1}^N \mathcal{H}^{(1)}(\hat{x}_l, \hat{p}_l) = \underbrace{\bigcup_{l=1}^N \{ \hat{A}_1(\hat{x}_l, \hat{p}_l), \dots, \hat{A}_{n^{(1)}}(\hat{x}_l, \hat{p}_l) \}}_{n^{(N)} \text{ Elemente}} \\ &= \bigcup_{k=1}^{n^{(N)}} \{ \hat{A}_k^{(N)} \} \quad \text{mit} \quad \hat{A}_{n^{(1)} \cdot (l-1) + j}^{(N)} = \hat{A}_j(\hat{x}_l, \hat{p}_l) \end{aligned}$$

Beispiel N Teilchen im würfelförmigen Potentialtopf, $n^{(1)} = 3$:

$$\hat{A}_k^{(N)} = A(\hat{x}^k, \hat{p}_k), \quad k = 1, \dots, 3N$$

Mit \hat{x}^k bzw. \hat{p}_k sind die Orts-bzw. Impulskomponenten aller Teilchen erfasst.

2. Zugehöriger Vielteilchen-Hamiltonoperator ist die Summe der Einteilchen-Hamiltonoperatoren über alle Teilchen:

$$\begin{aligned} \hat{H}^{(N)} &= \varepsilon^{(N)}(\hat{A}_1^{(N)}, \dots, \hat{A}_{n^{(N)}}^{(N)}) \\ &= \sum_{l=1}^N \varepsilon^{(1)}(\hat{A}_1(\hat{x}^l, \hat{p}_l), \dots, \hat{A}_{n^{(1)}}(\hat{x}^l, \hat{p}_l)), \end{aligned}$$

also:

$$\varepsilon^{(N)}(\hat{A}^{(N)}) = \sum_{l=1}^N \varepsilon^{(1)}(\hat{A}_{n^{(1)} \cdot (l-1)+1}^{(N)}, \dots, \hat{A}_{n^{(1)} \cdot l}^{(N)})$$

Für unser Beispiel von N Teilchen im Potentialtopf:

$$\varepsilon^{(N)}(\hat{A}^{(N)}) = \sum_{k=1}^{3N} \hat{A}_k^{(N)}$$

3. Das gemeinsame Spektrum des VSvO $\mathcal{H}^{(N)}$ ist das N -fache kartesische Produkt über alle Einteilchen-Spektren:

$$\sigma^{(N)} \equiv \sigma(\mathcal{H}^{(N)}) = \sigma(\mathcal{H}^{(1)}(\hat{x}^1, \hat{p}_1)) \times \dots \times \sigma(\mathcal{H}^{(1)}(\hat{x}^N, \hat{p}_N)) \subset \mathbb{R}^{n^{(N)}}$$

Es ist also für $\vec{a} \in \sigma^{(N)}$:

$$\vec{a} = \left((a_1 \dots a_{n^{(1)}}) \dots (a_{n^{(1)} \cdot (l-1)+1} \dots a_{n^{(1)} \cdot l}) \dots (a_{n^{(1)} \cdot (N-1)+1} \dots a_{n^{(1)} \cdot N}) \right)$$

Für unser Beispiel von N Teilchen im Potentialtopf:

$$\begin{aligned} \sigma^{(N)} &= \left\{ \vec{a} \in \mathbb{R}^{3N} : \vec{a} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mb^2} (j_1^2, \dots, j_{3N}^2) \right. \\ &\quad \left. \text{mit } (j_1, \dots, j_{3N}) \in \mathbb{N}^{3N} \right\} \end{aligned} \quad (2.3)$$

Damit ist insbesondere:

$$\vec{a} \in \sigma^{(N)} : \quad \varepsilon^{(N)}(\vec{a}) = \sum_{k=1}^{3N} a_k = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mb^2} \sum_{k=1}^{3N} j_k^2 \quad (2.4)$$

4. Es folgt wieder die Energie-Eigenwertgleichung:

$$\hat{H}^{(N)}|\phi^{\mathcal{H}^{(N)}}(\vec{a})\rangle = \varepsilon^{(N)}(\vec{a}) \cdot |\phi^{\mathcal{H}^{(N)}}(\vec{a})\rangle,$$

und das Spektrum des Hamiltonoperators ist gegeben durch:

$$\sigma(\hat{H}^{(N)}) = \{\varepsilon^{(N)}(\vec{a}), \vec{a} \in \sigma^{(N)}\}$$

5. Die zugehörigen Vielteilchen-Eigenvektoren $|\phi^{\mathcal{H}^{(N)}}(\vec{a})\rangle$ sind Produktzustände der Einteilchen-Eigenvektoren:

$$\begin{aligned} [\phi^{\mathcal{H}^{(N)}}(\vec{a})](\vec{x}^1, \dots, \vec{x}^N) &= \langle \vec{x}^1 \dots \vec{x}^N | \phi^{\mathcal{H}^{(N)}}(\vec{a}) \rangle \\ &= \prod_{l=1}^N \left\langle \vec{x}^l \left| \phi^{\mathcal{H}^{(1)}}(a_{n^{(1)} \cdot (l-1)+1} \dots a_{n^{(1)} \cdot l}) \right. \right\rangle \end{aligned}$$

$$\text{Für Potentialtopf-Beispiel:} = \prod_{k=1}^{3N} \langle x^k | \phi^{\hat{A}}(a_k) \rangle$$

- Bemerkungen:

- Bislang Betrachtung *unterscheidbarer* Teilchen.
- Korrekte Beschreibung für Quantengase: Teilchen sind *ununterscheidbar*.
- Berücksichtigung des Spins: Für Teilchen mit halbzahligen Spin muss *Pauli-Prinzip* beachtet werden.
- Hier zunächst Berücksichtigung der Unterscheidbarkeit durch Hinzufügen eines *Gibbs-Faktors* $N!$ (siehe Kapitel 2.2.2).
- Exakte Betrachtungen bei der Untersuchung der *großkanonischen* Gesamtheit (siehe Kapitel 2.4).

- Der Fall wechselwirkender Teilchen:

- Es ist dann u.U. kein VSvO *a priori* konstruierbar.
- *Ansatz:*
Es existiert eine diskrete Menge $\sigma^{(N)} \subset \mathbb{R}^{n^{(N)}}$ und eine Abbildung φ , die jedem Element $\vec{a} \in \sigma^{(N)}$ eineindeutig einen Eigenvektor $\varphi(\vec{a}) = |\phi^{\hat{H}^{(N)}}(\vec{a})\rangle$ des Vielteilchen-Hamiltonoperators $\hat{H}^{(N)}$ zuordnet, so dass

$$\left\{ |\phi^{\hat{H}^{(N)}}(\vec{a})\rangle, \vec{a} \in \sigma^{(N)} \right\}$$

ein VONS darstellt.

- Die zugehörigen Energie-Eigenwerte von $\hat{H}^{(N)}$ seien erfasst durch eine Funktion

$$\varepsilon^{(N)} : \sigma^{(N)} \rightarrow \mathbb{R} : \quad \hat{H}^{(N)} |\phi^{\hat{H}^{(N)}}(\vec{a})\rangle = \varepsilon^{(N)}(\vec{a}) \cdot |\phi^{\hat{H}^{(N)}}(\vec{a})\rangle,$$

und das Spektrum des Hamiltonoperators ist gegeben durch:

$$\sigma(\hat{H}^{(N)}) = \{\varepsilon^{(N)}(\vec{a}), \vec{a} \in \sigma^{(N)}\}$$

2.2 Die mikrokanonische Verteilung

2.2.1 Das Entropiepotential

- Für das thermodynamische Entropiepotential $S = S(E, V, n)$ betrachten wir ein System **S** mit N sich völlig ungeordnet bewegenden Teilchen ($N \sim 10^{24}$), das von Gefäßwänden **W** eingeschlossen wird.
- Das Gesamtsystem **G**, bestehend aus **S** und **W**, wird als abgeschlossen betrachtet.
- Wir wollen annehmen, dass **S** und **W** feste geometrische Maße aufweisen und zwischen ihnen kein Teilchenaustausch stattfindet.
- Das System **S** hat damit fest vorgegebenes Volumen V und Stoffmenge $n = N/N_A$.
- Ungeordnete Bewegungen der Teilchen des Systems **S** werden durch kleine stochastische (zufällige) Wechselwirkungen z.B. mit den Gefäßwänden, aber auch der Teilchen untereinander verursacht.
- Sei E die innere Energie des Gesamtsystems **G**. Die Gefäßwände **W** können maximal die Energie ΔE aufnehmen, wobei wir fordern:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \Delta E = \infty, \quad \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\Delta E}{E} = 0. \quad (2.5)$$

Das bedeutet, dass der energetische Anteil der Berandung für eine Familie immer größerer Systeme weniger und weniger ins Gewicht fällt.

- Betrachten wir etwa konstante intensive Größen $\hat{e} = E/n, \hat{v} = V/n$, so skaliert ΔE z.B. mit der Oberfläche der Gefäßwände,

$$\Delta E \sim V^{2/3} \sim N^{2/3}.$$

- Interessanterweise reichen die schwachen Annahmen (2.5) über das Verhalten von ΔE aus, um mittels einer quantenstatistischen Analyse das phänomenologisch-thermodynamische Entropie-Potential eindeutig zu bestimmen.
- Quantenstatistische Analyse:
 - Das quantenmechanische Vielteilchensystem \mathbf{S} ist charakterisiert durch einen Hamiltonoperator

$$\hat{H}_{\text{WW}}^{(N)} = \hat{H}^{(N)} + \Delta \hat{H}_{\text{stoch}}^{(N)}$$

Hierbei stellt $\hat{H}^{(N)}$ den im vorigen Kapitel betrachteten ungestörten Hamiltonoperator des N -Teilchenproblems dar und $\Delta \hat{H}_{\text{stoch}}^{(N)}$ die kleine stochastische Korrektur. Der Index „WW“ weist auf Wechselwirkungen hin.

- Durch die stochastischen Wechselwirkungen ist die Energie des gestörten Systems \mathbf{S} nicht scharf vorgegeben. Wie oben beschrieben, variiert sie im Intervall $[E - \Delta E, E]$.
- In Abhängigkeit der Zeit werden die Systemzustände eine Bahnkurve im Hilbertraum, auf dem $\hat{H}_{\text{WW}}^{(N)}$ operiert, durchlaufen.
- Man kann aber auch ein phänomenologisch-thermodynamisch äquivalentes System betrachten mit quantenmechanisch völlig verschiedenen Mikrozuständen. Man sagt, dass die verschiedenen Mikrozustände denselben Makrozustand beschreiben.
- Das thermodynamische System ist also durch ein *Ensemble* äquivalenter Mikrozustände charakterisiert.
- Wir setzen nun an, dass jeder dieser Ensemblezustände des gestörten Systems \mathbf{S} durch einen Zustand

$$|\psi\rangle \in M(E, \Delta E, V, N)$$

approximiert werden kann, wobei

$$M(E, \Delta E, V, N) := \quad (2.6)$$

$$\text{span}\left\{|\phi^{\mathcal{H}^{(N)}}(\vec{a})\rangle : \vec{a} \in \sigma^{(N)} \quad \text{mit} \quad E - \Delta E \leq \varepsilon^{(N)}(\vec{a}, V) \leq E\right\}$$

Dies ist der Unterraum des Hilbertraums $X^{(N)}$ (gehörend zum ungestörten System, siehe voriges Kapitel), der durch Energie-Eigenvektoren mit Energie-Eigenwerten im Intervall $[E - \Delta E, E]$ aufgespannt wird.

- Das Volumen V erscheint hier als äußerer vorgegebener Parameter (z.B. für den würfelförmigen Potentialtopf: $V = b^3$).
- Wir nehmen also an, dass es für den nicht-fassbaren zufälligen quantenmechanischen Zustand unseres gestörten Systems \mathbf{S} einen entsprechenden Vektor $|\psi\rangle$ in einem geeigneten Unterraum M des ungestörten Systems gibt.
- Der thermodynamische Makrozustand von \mathbf{S} , d.h. das Ensemble thermodynamisch-äquivalenter Mikrozustände wird also charakterisiert durch den Unterraum $M(E, \Delta E, V, N)$.
- Innerhalb der mikrokanonischen Verteilung nehmen wir nun das so genannte **Postulat der gleichen a priori Wahrscheinlichkeit** an:

*Bei (fiktiven) gleichzeitigen Messungen sämtlicher Observabler des VSvO $\mathcal{H}^{(N)}$ tritt **jedes** Messergebnis $\vec{a} \in \sigma^{(N)}$ mit $\varepsilon^{(N)}(\vec{a}, V) \in [E - \Delta E, E]$ mit **derselben** relativen Häufigkeit (d.h. Wahrscheinlichkeit) auf. Messergebnisse $\vec{a} \in \sigma^{(N)}$ mit $\varepsilon^{(N)}(\vec{a}, V) \notin [E - \Delta E, E]$ treten dagegen niemals auf.*

- Dies bedeutet, dass es keine ausgezeichneten Teilmengen von $M(E, \Delta E, V, N)$ gibt, d.h. der Unterraum *an sich* beschreibt den Makrozustand.
- Wir suchen nun eine den Unterraum M charakterisierende Größe Ω , aus der das quantenstatistische Entropiepotential unseres Makrozustandes folgt. Wir nehmen

$$\Omega(E, \Delta E, V, N) = \dim M(E, \Delta E, V, N),$$

d.h. wir charakterisieren den Unterraum M durch seine Dimension.

- Wegen der angenommenen Gleichberechtigung aller Teilmengen von M ist $\Omega = \dim M$ das einzige verbleibende Merkmal von M .
- Für das Entropiepotential soll die Additivität der extensiven Größe S berücksichtigt werden.
- Da die Dimension von $M(E, \Delta E, V, N)$ exponentiell mit N wächst, arbeiten wir mit:

$$\ln \Omega(E, \Delta E, V, N) = \ln \left[\dim M(E, \Delta E, V, N) \right]$$

- Die Größe $\Omega(E, \Delta E, V, N)$ wird *mikrokanonische Zustandssumme* genannt.

• **Thermodynamischer Limes:**

- Für endliches N kann $M(E, \Delta E, V, N)$ nur approximativ den Makrozustand beschreiben, da man Mikrozustände innerhalb von $M(E, \Delta E, V, N)$ identifizieren kann, die nicht dem gewünschten Makrozustand entsprechen.

Beispiel: Alle Teilchen bewegen sich in einer Richtung. Dann ist ein isotroper Druck nicht definierbar, es handelt sich nicht um ein thermodynamisches pVT -System im Gleichgewicht.

- Ferner tritt die Energieschwankung ΔE auf, die bei einer thermodynamischen Beschreibung nicht enthalten ist.
- Für sehr große Teilchenzahlen N werden allerdings die Dimensionen derjenigen Teilräume von M , die nicht dem gewünschten Makrozustand entsprechen, im Vergleich zu Ω immer kleiner.
- Dies führt uns zur Definition des *mikrokanonischen* Potentials der molaren Entropiedichte \hat{s} im thermodynamischen Limes $N \rightarrow \infty$:

$$\hat{s}(\hat{e}, \hat{v}) = R \lim_{N \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{N} \cdot \ln \Omega \left(\frac{N\hat{e}}{N_A}, \Delta E, \frac{N\hat{v}}{N_A}, N \right) \right], \quad (2.7)$$

wobei

$$\Omega(E, \Delta E, V, N) := \# \left\{ \vec{a} \in \sigma^{(N)} \quad \text{mit} \right. \\ \left. E - \Delta E \leq \varepsilon^{(N)}(\vec{a}, V) \leq E \right\} \quad (2.8)$$

Der Limes ist so auszuführen, dass dabei

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \Delta E = \infty, \quad \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\Delta E}{N} = 0. \quad (2.9)$$

- Die Dimension von $M(E, \Delta E, V, N)$ ist hierbei als die Anzahl ($\#$) seiner linear unabhängigen Basisvektoren geschrieben worden.
- Die Multiplikation mit der universellen Gaskonstanten R liefert den richtigen Zusammenhang zur thermodynamischen Entropie, siehe Kapitel (2.2.2).
- In den Lehrbüchern wird die Entropie für ein großes ($N \sim 10^{24}$, nicht unendliches) System definiert:

$$S = k_B \ln \Omega \quad (2.10)$$

mit der *Boltzmann-Konstante*

$$k_B = \frac{R}{N_A} = 1,380\,6488\,(13) \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \quad (2.11)$$

In Kapitel 2.3.1 definieren wir allgemein *quantenstatistische* Entropie $S^{(N)}$ (dies ist *keine* streng-phänomenologische Zustandsvariable, sondern eher eine „Hilfsgröße“), und diese Definition führt im Falle der Mikrokanonik genau auf die Formel (2.10).

2.2.2 Die Maxwell-Boltzmann-Statistik des idealen Gases

- Wir berechnen die quantenstatistische Entropie für ein *klassisches* ideales Gas, d.h. im Limes großer Werte von

$$\gamma = \hat{e}^{\frac{1}{2}} \hat{v}^{\frac{1}{3}} N_A^{-\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{m}{3\pi\hbar^2}} \gg 1 \quad (2.12)$$

- Wie später klar wird, entspricht dies

$$\underbrace{\frac{\lambda^3}{V/N}}_{=\gamma^{-3}} \ll 1, \quad (2.13)$$

wobei

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (2.14)$$

die so genannte *thermische Wellenlänge*² darstellt, die gleich der de Broglie-Wellenlänge eines Teilchens mit der kinetischen Energie $\pi k_B T$ ist.

- Die Ungleichung (2.13) sichert, dass Quanteneffekte vernachlässigt werden können.
- Zur konkreten Berechnung führen wir folgende Schritte aus:
 - Wir nehmen unser Beispiel von N unabhängigen freien Teilchen im würfelförmigen Potentialtopf der Kantenlänge b .
 - Wir hatten:

$$\sigma^{(N)} = \left\{ \vec{a} \in \mathbb{R}^{3N} : \vec{a} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mb^2} (j_1^2, \dots, j_{3N}^2) \right. \\ \left. \text{mit } (j_1, \dots, j_{3N}) \in \mathbb{N}^{3N} \right\}$$

und mit $V = b^3 = N\hat{v}/N_A$, $E = N\hat{e}/N_A$:

$$\vec{a} \in \sigma^{(N)} : \quad \varepsilon^{(N)}(\vec{a}) = \sum_{k=1}^{3N} a_k = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mb^2} \sum_{k=1}^{3N} j_k^2 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mb^2} |\vec{j}|^2 \\ \gamma \text{ siehe (2.12)} : \quad = \frac{\pi}{6} N^{-\frac{5}{3}} E \left| \frac{\vec{j}}{\gamma} \right|^2$$

²Siehe z.B. http://de.wikipedia.org/wiki/Thermische_Wellenlänge

Dann ergibt sich die mikrokanonische Zustandssumme zu:

$$\begin{aligned}
\Omega(E, \Delta E, V, N) &= \\
&= \frac{1}{N!} \cdot \# \left\{ \vec{a} \in \sigma^{(N)} : \quad \text{mit} \quad E - \Delta E \leq \varepsilon^{(N)}(\vec{a}, V) \leq E \right\} \\
&= \frac{1}{N!} \cdot \# \underbrace{\left\{ \vec{j} \in \mathbb{N}^{3N} : \quad \text{mit} \quad r_- \leq \left| \frac{\vec{j}}{\gamma} \right| \leq r_0 \right\}}_{=: \mathbb{M}} \quad (2.15)
\end{aligned}$$

mit

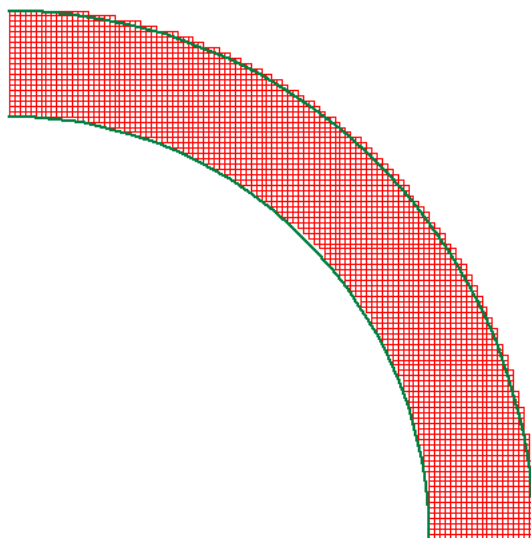
$$r_-^2 = \underbrace{\frac{6}{\pi} N^{\frac{5}{3}}}_{=: r_0^2} \cdot \left(1 - \underbrace{\frac{\Delta E}{E}}_{=: \xi_N} \right) = r_0^2 (1 - \xi_N),$$

wobei

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \xi_N = 0, \quad \lim_{N \rightarrow \infty} N \xi_N = \infty. \quad (2.16)$$

In (2.15) ist der so genannte *Gibbs-Faktor* $\frac{1}{N!}$ hinzugefügt worden, der die *Ununterscheidbarkeit* der Teilchen zum Ausdruck bringt:

- Wir haben Energie-Eigenvektoren $|\phi^{\mathcal{H}^{(N)}}(\vec{a})\rangle$, die durch Vertauschung $a_k \leftrightarrow a_j$ auseinander hervorgehen, getrennt gezählt.
- Identische quantenmechanische Teilchen (hier die Gasatome) sind aber vollständig ununterscheidbar.
- Für das N -Teilchensystem (hier für Teilchen mit dem Spin 0) bedeutet dies, dass die soeben genannten Energie-Eigenvektoren *denselben* Zustand repräsentieren und daher nicht getrennt gezählt werden dürfen.
- Damit reduziert sich die Zahl der zu zählenden Dimensionen um den Gibbs-Faktor.
- Hier sind allerdings diejenigen Energie-Eigenvektoren, die invariant gegenüber der Vertauschung sind, außer Acht gelassen worden.
- Diese Fälle fallen aber für $\gamma \gg 1$ nicht ins Gewicht.
- Eine genaue Betrachtung unter Berücksichtigung des Spins folgt im Kapitel 2.4.



Gebiet \mathbb{G} im \mathbb{R}^{3N} (rot), dass für $\gamma \gg 1$ den Ausschnitt einer Kugelschale (grün) approximiert.

3. Bis auf Vorfaktoren ist der Ausdruck (2.15) eine *Riemann-Summe*, die im \mathbb{R}^{3N} das Volumen eines Gebietes \mathbb{G} beschreibt, das aus vielen kleinen Würfeln $\mathbb{W}_{\vec{j}}$ der Kantenlänge $\frac{1}{\gamma}$ besteht:

Mit (Definition von \mathbb{M} siehe (2.15))

$$\mathbb{G} = \bigcup_{\vec{j} \in \mathbb{M}} \mathbb{W}_{\vec{j}} = \bigcup_{\vec{j} \in \mathbb{M}} \{ \vec{r} \in \mathbb{R}^{3N} : \gamma \cdot (\vec{r})_k \in [(\vec{j})_k, (\vec{j})_k + 1] \}$$

ist

$$\text{vol } \mathbb{G} = \left(\frac{1}{\gamma} \right)^{3N} \cdot \#\mathbb{M} = N! \gamma^{-3N} \Omega(E, \Delta E, V, N).$$

4. Für große γ können wir nun die Riemann-Summe durch das Integral über die Kugelschale mit Radien r_0 und r_- approximieren:

$$\text{vol } \mathbb{G} \approx \frac{1}{2^{3N}} [V_{3N}(r_0) - V_{3N}(r_-)] \quad \text{für } \gamma \gg 1 \quad (2.17)$$

Hierbei ist (siehe Übung)

$$V_\nu(r) = \frac{\pi^{\frac{\nu}{2}}}{\left(\frac{\nu}{2}\right)!} r^\nu$$

das Volumen der ν -dimensionalen Kugel im \mathbb{R}^ν vom Radius r . Der Vorfaktor 2^{-3N} in (2.17) berücksichtigt, dass wir nur *positive* Komponenten $(\vec{r})_k$ betrachten dürfen.

5. Wir erhalten somit:

$$\Omega(E, \Delta E, V, N) \approx \frac{\gamma^{3N}}{2^{3N} N!} \frac{\pi^{\frac{3N}{2}} r_0^{3N}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!} \cdot \left[1 - (1 - \xi_N)^{\frac{3N}{2}}\right]$$

6. Mit $\ln N! = N \ln N - N + \mathcal{O}(\ln N)$ (siehe Übung), $r_0^2 = 6/\pi \cdot N^{\frac{5}{3}}$ und $\xi_N \rightarrow 0$ für $N \rightarrow \infty$ folgt:

$$\begin{aligned} \hat{s}(\hat{e}, \hat{v}) &= R \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\ln \Omega}{N} \\ &\approx R \left(\ln \gamma^3 + \frac{5}{2} \right) + R \lim_{N \rightarrow \infty} \underbrace{\frac{1}{N} \ln \left[1 - (1 - \xi_N)^{\frac{3N}{2}} \right]}_{=: A_N} \end{aligned}$$

Es ist bemerkenswert, dass die schwachen Forderungen in (2.16) ausreichen, um zu zeigen, dass der Grenzwert verschwindet:

(a) Es ist

$$A_N = \frac{3}{4} \ln(1 - \xi_N) \left[1 - \frac{\ln(2 \sinh \eta_N)}{\eta_N} \right] \quad (2.18)$$

mit

$$\eta_N = -\frac{3}{4} N \ln(1 - \xi_N) = -\frac{3}{4} (N \xi_N) \underbrace{\frac{\ln(1 - \xi_N)}{\xi_N}}_{\rightarrow -1} \rightarrow \infty$$

im Limes $N \rightarrow \infty$ (es gilt: $\lim_{N \rightarrow \infty} \xi_N = 0$, $\lim_{N \rightarrow \infty} N \xi_N = \infty$).

(b) Wegen $\lim_{\eta \rightarrow \infty} \frac{\ln(2 \sinh \eta)}{\eta} = 1$ verschwinden im Limes $N \rightarrow \infty$ die letzten beiden Faktoren in (2.18) und somit A_N .³

7. Schlussendlich folgt:

$$\hat{s}(\hat{e}, \hat{v}) \approx R \ln \left[\hat{e}^{\frac{3}{2}} \hat{v} N_A^{-\frac{5}{2}} \left(\frac{m}{3\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right] + \frac{5}{2} R \quad \text{für } \gamma \gg 1 \quad (2.19)$$

³Man könnte schwächere Bedingungen erlauben, etwa dass $\Delta E \rightarrow \Delta E_\infty \in (0, \infty)$ oder $\xi_N \rightarrow \xi_\infty \in (0, 1)$. Allerdings wären solche Forderungen angesichts wachsender Berandung, die aber immer weniger gegenüber dem System ins Gewicht fällt, unangemessen.

Der Vergleich mit (1.49) aus der phänomenologischen Theorie zeigt Übereinstimmung, wobei die dortigen Konstanten sich gemäß:

$$e^{\hat{s}_0/R} \hat{e}_0^{-\frac{3}{2}} \hat{v}_0^{-1} = N_A^{-\frac{5}{2}} \left(\frac{m}{3\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{5}{2}}$$

ergeben.

• *Diskussion:*

- Aus (2.19) lesen wir sofort kalorische und thermische Zustandsgleichungen ab:

$$\begin{aligned} T &= \left(\frac{\partial \hat{s}}{\partial \hat{e}} \right)_{\hat{v}}^{-1} = \frac{2\hat{e}}{3R} \Rightarrow \hat{e} = \frac{3}{2}RT \\ p &= T \left(\frac{\partial \hat{s}}{\partial \hat{v}} \right)_{\hat{e}} = \frac{RT}{\hat{v}} \Rightarrow p\hat{v} = RT \end{aligned}$$

- Aus $\hat{e} = \frac{3}{2}RT$ folgt mit der Definition (2.12):

$$\gamma^{-3} = \frac{\lambda^3}{V/N}, \quad \lambda = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (2.20)$$

Die Forderung $\gamma \gg 1$ bedeutet also, dass bei gegebener Dichte (V/N) die Temperatur hinreichend hoch, oder, dass bei gegebener Temperatur die Dichte hinreichend klein sein muss.

2.3 Die kanonische Verteilung

- Wir betrachten ein geschlossenes System Σ (feste Stoffmenge n , festes Volumen V) angekoppelt an ein Wärmebad der Temperatur T .
- Wir nehmen wieder an, dass das quantenmechanische Vielteilchensystem Σ durch einen Hamiltonoperator

$$\hat{H}_{\text{WW}}^{(N)} = \hat{H}^{(N)} + \Delta \hat{H}_{\text{stoch}}^{(N)}$$

charakterisiert ist. Hierbei stellt $\hat{H}^{(N)}$ den ungestörten Hamiltonoperator des N -Teilchenproblems dar und $\Delta \hat{H}_{\text{stoch}}^{(N)}$ eine kleine stochastische Korrektur. Der Index „WW“ weist auf Wechselwirkungen hin.

- Hier sind die Wechselwirkungen aber nicht derart, dass die innere Energie E innerhalb eines Intervalls beschränkt bleibt.
- Vielmehr ist erlaubt, dass das kleine System *quasistatisch* (unendlich langsam) Wärmemenge mit dem Wärmebad austauscht und sich schließlich thermisches Gleichgewicht einstellt.
- Vorgegebene thermodynamische Größen sind demnach (T, V, n) , und das zugehörige zu findende thermodynamische Potential ist die freie Energie $F = F(T, V, n)$ bzw. ihre molare Dichte $\hat{f}(T, \hat{v}) = F/n$.
- *Frage:*
Wie ergibt sich \hat{f} aus quantenstatistischen Betrachtungen?

2.3.1 Ensemble in der Quantenstatistik

- Allgemein versteht man in der Quantenstatistik unter einem *Ensemble* ein System unter konkret gegebenen Randbedingungen, z.B.:
 - abgeschlossen für das mikrokanonische Ensemble
 - geschlossen am Wärmebad für das kanonische Ensemble
 und äußeren Parametern, z.B.:
 - $(E, \Delta E, V, N)$ in der Mikrokanonik
 - (T, V, N) in der Kanonik.
- Jedem Ensemble wird nun eine spezifische *Wahrscheinlichkeit*

$$w^{(N)} : \sigma^{(N)} \rightarrow [0, 1], \quad \sum_{\vec{a} \in \sigma^{(N)}} w^{(N)}(\vec{a}) = 1 \quad (2.21)$$

auf der Menge $\sigma^{(N)}$ zugeordnet. Diese Wahrscheinlichkeit $w^{(N)}$ hängt dabei von den äußeren Parametern ab.

- Ist $\sigma^{(N)}$ das gemeinsame Spektrum eines VSvO $\mathcal{H}^{(N)} = \cup \{\hat{A}_k^{(N)}\}$, so beschreibt $w^{(N)}(\vec{a})$ die relative Häufigkeit des Messergebnisses $\vec{a} \in \sigma^{(N)}$, bestehend aus den Resultaten $(\vec{a})_k$ gleichzeitiger Messungen der $\hat{A}_k^{(N)}$ am System.

- Mit Hilfe von $w^{(N)}$ werden *Mittelwerte* für Energie und Entropie definiert gemäß:

$$E^{(N)} = \sum_{\vec{a} \in \sigma^{(N)}} w^{(N)}(\vec{a}) \varepsilon^{(N)}(\vec{a}) \quad (2.22)$$

$$S^{(N)} = -k_B \sum_{\vec{a} \in \sigma^{(N)}} w^{(N)}(\vec{a}) \ln w^{(N)}(\vec{a}) \quad (2.23)$$

- In der Kanonik (geschlossenes System am Wärmebad) definieren wir dann:

$$F^{(N)} = E^{(N)} - TS^{(N)} \quad (2.24)$$

- Im thermodynamischen Limes $N \rightarrow \infty$ ergeben sich aus diesen Größen molare Dichten:

$$\begin{aligned} \hat{e} &= N_A \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{E^{(N)}}{N} \\ \hat{s} &= N_A \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{S^{(N)}}{N} \\ &= -R \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{\vec{a} \in \sigma^{(N)}} w^{(N)}(\vec{a}) \ln w^{(N)}(\vec{a}) \\ \hat{f} &= N_A \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{F^{(N)}}{N} \end{aligned} \quad (2.25)$$

Im Rahmen der kanonischen Verteilung ist $\hat{f} = \hat{f}(T, \hat{v})$ das gesuchte, für die Thermodynamik relevante Potential.

- Es ist nun eine bemerkenswerte Eigenschaft der Quantenstatistik (auf die wir nicht weiter eingehen), dass die verschiedenen Ensembles im thermodynamischen Limes *äquivalente* thermodynamische Potentiale, d.h. die *gleiche* Thermodynamik liefern.

Wahrscheinlichkeit der Mikrokanonik:

- Gemäß dem **Postulat der gleichen a priori Wahrscheinlichkeit** ist jeder Dimension des Vektorraums $M(E, \Delta E, V, N)$ die gleiche Wahrscheinlichkeit zuzuordnen. Da Energiemessungen außerhalb des Intervalls $[E - \Delta E, E]$ ausgeschlossen sind, folgt:

$$w^{(N)}(\vec{a}) = \begin{cases} \Omega^{-1}(E, \Delta E, V, N) & \text{für } \vec{a} \in \mathbb{M}(E, \Delta E, V, N) \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}, \quad (2.26)$$

wobei

$$\begin{aligned}\mathbb{M}(E, \Delta E, V, N) &= \left\{ \vec{a} \in \sigma^{(N)} \quad \text{mit} \quad E - \Delta E \leq \varepsilon^{(N)}(\vec{a}, V) \leq E \right\}, \\ \Omega(E, \Delta E, V, N) &= \# \mathbb{M}(E, \Delta E, V, N) = \dim M(E, \Delta E, V, N).\end{aligned}$$

Hier wurde berücksichtigt, dass die Summe der Wahrscheinlichkeiten Eins ergeben muss (siehe (2.21)).

- Es sind dann

$$E^{(N)} = \Omega^{-1}(E, \Delta E, V, N) \sum_{\vec{a} \in \mathbb{M}} \varepsilon^{(N)}(\vec{a}) \quad (2.27)$$

$$S^{(N)} = k_B \ln \Omega(E, \Delta E, V, N), \quad (2.28)$$

und der thermodynamische Limes (2.25) liefert unter der Voraussetzung (2.9) wieder das Potential $\hat{s}(\hat{e}, \hat{v})$ der molaren Entropiedichte.

2.3.2 Der statistische Operator

- Mit Hilfe der Wahrscheinlichkeiten $w^{(N)}$ können wir nun den selbstadjungierten *Dichteoperator* (auch *statistischer Operator* genannt) einführen:⁴

$$\hat{\rho}^{(N)} = \sum_{\vec{a} \in \sigma^{(N)}} w^{(N)}(\vec{a}) \cdot |\phi^{\hat{H}^{(N)}}(\vec{a})\rangle \langle \phi^{\hat{H}^{(N)}}(\vec{a})| \quad (2.29)$$

Er weist folgende Eigenschaften auf:

1. Weil für $\vec{a} \in \sigma^{(N)}$:

$$\begin{aligned}\hat{\rho}^{(N)} |\phi^{\hat{H}^{(N)}}(\vec{a})\rangle &= \sum_{\vec{a}' \in \sigma^{(N)}} w^{(N)}(\vec{a}') \cdot |\phi^{\hat{H}^{(N)}}(\vec{a}')\rangle \underbrace{\langle \phi^{\hat{H}^{(N)}}(\vec{a}') | \phi^{\hat{H}^{(N)}}(\vec{a}) \rangle}_{=\delta_{\vec{a} \vec{a}'}} \\ &= w^{(N)}(\vec{a}) \cdot |\phi^{\hat{H}^{(N)}}(\vec{a})\rangle,\end{aligned}$$

sind die $w^{(N)}(\vec{a})$ die Eigenwerte und $|\phi^{\hat{H}^{(N)}}(\vec{a})\rangle$ die Eigenvektoren von $\hat{\rho}^{(N)}$, also

$$\sigma(\hat{\rho}^{(N)}) = \{w^{(N)}(\vec{a}), \quad \vec{a} \in \sigma^{(N)}\}$$

⁴Zur Erklärung von $|\phi^{\hat{H}^{(N)}}(\vec{a})\rangle$ siehe Ende Kapitel 2.1.2.2.

2. Da alle $w^{(N)}(\vec{a}) \in [0, 1]$ mit

$$\sum_{\vec{a} \in \sigma^{(N)}} w^{(N)}(\vec{a}) = 1,$$

ist $\hat{\rho}^{(N)}$ beschränkt und positiv definit.

3. Funktionen des Dichteoperators $Q(\hat{\rho}^{(N)})$ können nun mittels seiner Eigenwerte definiert werden:

$$Q(\hat{\rho}^{(N)}) := \sum_{\vec{a} \in \sigma^{(N)}} Q(w^{(N)}(\vec{a})) \cdot |\phi^{\hat{H}^{(N)}}(\vec{a})\rangle \langle \phi^{\hat{H}^{(N)}}(\vec{a})|$$

Es folgt insbesondere:

$$Q(\hat{\rho}^{(N)}) |\phi^{\hat{H}^{(N)}}(\vec{a})\rangle = Q(w^{(N)}(\vec{a})) \cdot |\phi^{\hat{H}^{(N)}}(\vec{a})\rangle.$$

Beispiele:

$$\begin{aligned} (\hat{\rho}^{(N)})^\nu &= \sum_{\vec{a} \in \sigma^{(N)}} (w^{(N)}(\vec{a}))^\nu \cdot |\phi^{\hat{H}^{(N)}}(\vec{a})\rangle \langle \phi^{\hat{H}^{(N)}}(\vec{a})| \\ \hat{\rho}^{(N)} \ln(\hat{\rho}^{(N)}) &= \sum_{\vec{a} \in \sigma^{(N)}} w^{(N)}(\vec{a}) \ln(w^{(N)}(\vec{a})) \cdot |\phi^{\hat{H}^{(N)}}(\vec{a})\rangle \langle \phi^{\hat{H}^{(N)}}(\vec{a})| \end{aligned}$$

4. Spurbildung:

$$\text{Sp}(Q(\hat{\rho}^{(N)})) = \sum_{\vec{a} \in \sigma^{(N)}} \langle \phi^{\hat{H}^{(N)}}(\vec{a}) | Q(\hat{\rho}^{(N)}) | \phi^{\hat{H}^{(N)}}(\vec{a}) \rangle = \sum_{\vec{a} \in \sigma^{(N)}} Q(w^{(N)}(\vec{a}))$$

Insbesondere:

$$\begin{aligned} \text{Sp} \hat{\rho}^{(N)} &= \sum_{\vec{a} \in \sigma^{(N)}} w^{(N)}(\vec{a}) = 1, \\ \text{Sp} (\hat{\rho}^{(N)})^2 &= \sum_{\vec{a} \in \sigma^{(N)}} [w^{(N)}(\vec{a})]^2 \leq 1 \end{aligned} \tag{2.30}$$

• Nun können wir elegant schreiben:

$$S^{(N)} = -k_B \text{Sp}(\hat{\rho}^{(N)} \ln(\hat{\rho}^{(N)})) \tag{2.31}$$

Außerdem ist

$$\begin{aligned} \text{Sp}(\hat{H}^{(N)} \hat{\rho}^{(N)}) &= \sum_{\vec{a} \in \sigma^{(N)}} \langle \phi^{\hat{H}^{(N)}}(\vec{a}) | \hat{H}^{(N)} \hat{\rho}^{(N)} | \phi^{\hat{H}^{(N)}}(\vec{a}) \rangle \\ &= \sum_{\vec{a} \in \sigma^{(N)}} w^{(N)}(\vec{a}) \varepsilon^{(N)}(\vec{a}), \end{aligned}$$

also:

$$E^{(N)} = \text{Sp}(\hat{H}^{(N)} \hat{\rho}^{(N)}) \tag{2.32}$$

2.3.3 Die kanonische Zustandssumme

Für feste Zustandsgrößen T, V, N suchen wir die Wahrscheinlichkeit $w^{(N)}$, die dem Potential $F = F(T, V, n)$ der freien Energie zugeordnet ist.

Thermodynamische Herleitung:

- Dem Guggenheim-Quadrat entnehmen wir den Zusammenhang

$$S^{(N)} = - \left(\frac{\partial F^{(N)}}{\partial T} \right)_V,$$

und dies liefert mit (2.22), (2.23) und (2.24):

$$\begin{aligned} k_B \sum_{\vec{a} \in \sigma^{(N)}} w^{(N)}(\vec{a}) \ln w^{(N)}(\vec{a}) \\ = \left(\frac{\partial}{\partial T} \sum_{\vec{a} \in \sigma^{(N)}} w^{(N)}(\vec{a}) [\varepsilon^{(N)}(\vec{a}) + k_B T \ln w^{(N)}(\vec{a})] \right)_V \end{aligned}$$

- Nun hängt $w^{(N)}$ von den äußeren Parametern (T, V) ab; $\varepsilon^{(N)}$ dagegen nur von V , da im Hamiltonoperator $\hat{H}^{(N)}$ zwar über die potentielle Energie das Volumen hineinkommt, nicht jedoch die Temperatur. Wir haben folglich:

$$\begin{aligned} k_B \sum_{\vec{a} \in \sigma^{(N)}} w^{(N)}(\vec{a}) \ln w^{(N)}(\vec{a}) \\ = \sum_{\vec{a} \in \sigma^{(N)}} \left[\left(\frac{\partial w^{(N)}(\vec{a})}{\partial T} \right)_V \left\{ \varepsilon^{(N)}(\vec{a}) + k_B T \ln w^{(N)}(\vec{a}) \right\} \right. \\ \left. + k_B w^{(N)}(\vec{a}) \left\{ \ln w^{(N)}(\vec{a}) + \frac{T}{w^{(N)}(\vec{a})} \left(\frac{\partial w^{(N)}(\vec{a})}{\partial T} \right)_V \right\} \right] \end{aligned}$$

- Wir folgern:

$$\begin{aligned} 0 &= \sum_{\vec{a} \in \sigma^{(N)}} \left[\left(\frac{\partial w^{(N)}(\vec{a})}{\partial T} \right)_V \left\{ \varepsilon^{(N)}(\vec{a}) + k_B T \ln w^{(N)}(\vec{a}) \right\} \right] \\ &\quad + k_B T \underbrace{\sum_{\vec{a} \in \sigma^{(N)}} \left(\frac{\partial w^{(N)}(\vec{a})}{\partial T} \right)_V}_{=0} \end{aligned}$$

Der letztere Term verschwindet wegen

$$\sum_{\vec{a} \in \sigma^{(N)}} w^{(N)}(\vec{a}) = 1 \quad \Rightarrow \quad \sum_{\vec{a} \in \sigma^{(N)}} \left(\frac{\partial w^{(N)}(\vec{a})}{\partial T} \right)_V = 0$$

- Wir können also für ein beliebiges, von \vec{a} unabhängiges $Z^{(N)} > 0$ schreiben:

$$\sum_{\vec{a} \in \sigma^{(N)}} \left[\left(\frac{\partial w^{(N)}(\vec{a})}{\partial T} \right)_V \left\{ \varepsilon^{(N)}(\vec{a}) + k_B T \ln w^{(N)}(\vec{a}) + k_B T \ln Z^{(N)} \right\} \right] = 0$$

- Eine Möglichkeit, diese Bedingung zu erfüllen, ist, die geschweifte Klammer Null zu setzen. Daraus folgt:

$$w^{(N)}(\vec{a}) = \frac{e^{-\beta \varepsilon^{(N)}(\vec{a})}}{Z^{(N)}} \quad \text{mit} \quad \beta := \frac{1}{k_B T}, \quad (2.33)$$

wobei sich die noch unbestimmte Größe $Z^{(N)}$ aus der Forderung $\sum w^{(N)}(\vec{a}) \stackrel{!}{=} 1$ zu

$$Z^{(N)} = \sum_{\vec{a} \in \sigma^{(N)}} e^{-\beta \varepsilon^{(N)}(\vec{a})} \quad (2.34)$$

ergibt. Die Größe $Z^{(N)}$ wird *kanonische Zustandssumme* genannt, und $e^{-\beta \varepsilon^{(N)}(\vec{a})}$ heißt *Boltzmann-Faktor*.

- Mit (2.33) haben wir die gesuchte Wahrscheinlichkeit gefunden, die dem Potential der freien Energie zugeordnet ist. Insbesondere folgt:

$$F^{(N)} = E^{(N)} - TS^{(N)} = \sum_{\vec{a} \in \sigma^{(N)}} w^{(N)}(\vec{a}) \underbrace{\left[\varepsilon^{(N)}(\vec{a}) + k_B T \ln w^{(N)}(\vec{a}) \right]}_{=-k_B T \ln Z^{(N)}},$$

also:

$$F^{(N)} = -k_B T \ln Z^{(N)} \quad (2.35)$$

Quantenstatistische Herleitung:

- Das Wärmebad ist viel größer als das zu untersuchende kanonische Ensemble Σ (im folgenden „*System*“ genannt).

- Wir wollen annehmen, dass das Wärmebad durch eine mikrokanonische Verteilung $\Omega(E_B, \Delta E_B, V_B, N_B)$ beschrieben wird. Dazu ist es notwendig, dass die Verbindung zum System sehr klein ist, damit das Wärmebad in guter Näherung als abgeschlossen angesehen werden kann.
- Konkret setzen wir für alle $\vec{a} \in \sigma^{(N)}$:

$$E_B \gg \varepsilon^{(N)}(\vec{a}) \gg \Delta E_B$$

System und Wärmebad sind demnach makroskopisch.

- Misst man für das System die Energie $\varepsilon^{(N)}(\vec{a})$, so folgt für das Wärmebad die Energie $E_B = E_G - \varepsilon^{(N)}(\vec{a})$, wobei E_G die Energie des Gesamtsystems (bestehend aus Wärmebad und System) ist (die Schwankung ΔE_B wurde hierbei vernachlässigt).
- Die Wahrscheinlichkeit, für das System die Energie $\varepsilon^{(N)}(\vec{a})$ zu messen, entspricht derjenigen, für das Wärmebad die Energie $E_B = E_G - \varepsilon^{(N)}(\vec{a})$ zu erhalten. Letztere ist proportional zur Dimension Ω des Unterraums $M(E_B, \Delta E_B, V_B, N_B)$.
- Damit setzen wir nun an:

$$w^{(N)}(\vec{a}) = \frac{1}{\tilde{Z}} \Omega(E_G - \varepsilon^{(N)}(\vec{a}), \Delta E_B, V_B, N_B),$$

wobei sich der von \vec{a} unabhängige Proportionalitätsfaktor \tilde{Z}^{-1} wieder aus der Forderung $\sum w^{(N)}(\vec{a}) = 1$ ergibt.

- Wir werten diese Beziehung für $\varepsilon^{(N)}(\vec{a}) \ll E_G$ aus:

$$\begin{aligned} \ln w^{(N)}(\vec{a}) &\approx \ln \Omega(E_G, \Delta E_B, V_B, N_B) - \ln \tilde{Z} \\ &\quad - \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}(E_G, \Delta E_B, V_B, N_B) \right)_{\Delta E, V, N} \varepsilon^{(N)}(\vec{a}) \end{aligned}$$

Mit $S^{(N_B)} = k_B \ln \Omega$ und

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right)_{\Delta E, V, N} = \frac{1}{k_B} \left(\frac{\partial S^{(N_B)}}{\partial E} \right)_{\Delta E, V, N} \approx \frac{1}{k_B T} = \beta$$

folgt:

$$\ln w^{(N)}(\vec{a}) \approx \underbrace{\ln \Omega(E_G, \Delta E_B, V_B, N_B)}_{= -\ln Z^{(N)}} - \ln \tilde{Z} - \beta \varepsilon^{(N)}(\vec{a}), \quad (2.36)$$

also genau die kanonische Wahrscheinlichkeitsverteilung (2.33, 2.34).

• *Bemerkungen:*

- Da die zweite Ableitung von $\ln \Omega = S^{(N)}/k_B$ nach E eine inverse extensive Größe $\sim E_G^{-1}$ ergibt, ist der nächste Term in der Taylor-Entwicklung (2.36) zu vernachlässigen:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \ln \Omega}{\partial E^2} (E_G, \Delta E_B, V_B, N_B) \right)_{\Delta E, V, N} \cdot [\varepsilon^{(N)}(\vec{a})]^2 \\ \sim \frac{[\varepsilon^{(N)}(\vec{a})]^2}{E_G} \ll \varepsilon^{(N)}(\vec{a}) \end{aligned}$$

Diese Argumentation funktioniert nicht, wenn man mit Ω (anstelle von $\ln \Omega$) arbeiten würde.

- Die Betonung makroskopischer Systeme war hier essentiell, da wir ΔE_B ganz aus der Betrachtung ausgeklammert haben.

Energie-Schwankung: $\Delta E^{(N)}$

- Es gilt:

$$[\Delta E^{(N)}]^2 = \sum_{\vec{a} \in \sigma^{(N)}} w^{(N)}(\vec{a}) [\varepsilon^{(N)}(\vec{a})]^2 - [E^{(N)}]^2$$

mit

$$w^{(N)}(\vec{a}) [\varepsilon^{(N)}(\vec{a})] = \frac{e^{-\beta \varepsilon^{(N)}(\vec{a})}}{Z^{(N)}}$$

- Es zeigt sich (siehe unten):

$$[\Delta E^{(N)}]^2 = k_B T^2 \left(\frac{\partial E^{(N)}}{\partial T} \right)_{V, N} \quad (2.37)$$

Damit folgt:

$$\begin{aligned} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\Delta E^{(N)}}{N} &= T \sqrt{\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{k_B}{N^2} \left(\frac{\partial (N N_A^{-1} \hat{e}^{(N)})}{\partial T} \right)_{V, N}} \\ &= T \sqrt{\frac{k_B}{N_A} \left(\frac{\partial \hat{e}}{\partial T} \right)_{\hat{v}}} \cdot \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{\sqrt{N}} = 0 \end{aligned}$$

- Die Größenordnung $\frac{1}{\sqrt{N}}$ ist charakteristisch für relative Schwankungen beliebiger extensiver Größen.
- Das Fazit lautet:

Im thermodynamischen Limes verschwinden Ensemble-spezifische Besonderheiten, d.h. die intensiven Größen sind in allen Gleichgewichts-Ensembles gleich, sofern ausgedrückt durch gleiche Variable.

- Beweis von Gleichung (2.37):

Wir schreiben $\partial_\beta \equiv \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \right)_{V,N}$, $\partial_\beta^2 \equiv \left(\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \right)_{V,N}$.

– Aus (2.34) folgt:

$$\begin{aligned} \partial_\beta Z^{(N)} &= \partial_\beta \left[\sum_{\vec{a} \in \sigma^{(N)}} e^{-\beta \varepsilon^{(N)}(\vec{a})} \right] = - \sum_{\vec{a} \in \sigma^{(N)}} \varepsilon^{(N)}(\vec{a}) e^{-\beta \varepsilon^{(N)}(\vec{a})} \\ &= -Z^{(N)} E^{(N)}, \end{aligned}$$

also:

$$E^{(N)} = - \frac{\partial_\beta Z^{(N)}}{Z^{(N)}} \quad (2.38)$$

– Weiterhin folgt:

$$\begin{aligned} \partial_\beta^2 Z^{(N)} &= \partial_\beta^2 \left[\sum_{\vec{a} \in \sigma^{(N)}} e^{-\beta \varepsilon^{(N)}(\vec{a})} \right] = \sum_{\vec{a} \in \sigma^{(N)}} [\varepsilon^{(N)}(\vec{a})]^2 e^{-\beta \varepsilon^{(N)}(\vec{a})} \\ &= Z^{(N)} ([\Delta E^{(N)}]^2 + [E^{(N)}]^2), \end{aligned}$$

also mit (2.38):

$$\begin{aligned} [\Delta E^{(N)}]^2 &= \frac{\partial_\beta^2 Z^{(N)}}{Z^{(N)}} - [E^{(N)}]^2 = \frac{\partial_\beta^2 Z^{(N)}}{Z^{(N)}} - \left(\frac{\partial_\beta Z^{(N)}}{Z^{(N)}} \right)^2 \\ &= \partial_\beta \left(\frac{\partial_\beta Z^{(N)}}{Z^{(N)}} \right) = -\partial_\beta E^{(N)} \end{aligned}$$

Wegen $\partial_\beta = \frac{dT}{d\beta} \left(\frac{\partial}{\partial T} \right)_{V,N} = -k_B T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \right)_{V,N}$ folgt nun die Beziehung (2.37).

2.3.4 Die Maxwell-Boltzmann-Statistik des idealen Gases

- Wir leiten die Thermodynamik des klassischen idealen Gases erneut, nun mit Hilfe der kanonischen Verteilung her:

$$F^{(N)} = -k_B T \ln Z^{(N)} = -k_B T \ln \left[\frac{1}{N!} \sum_{\vec{a} \in \sigma^{(N)}} e^{-\beta \varepsilon^{(N)}(\vec{a})} \right]$$

Hier haben wir wieder die Ununterscheidbarkeit der Teilchen durch den Gibbs-Faktor $\frac{1}{N!}$ berücksichtigt.

- Diese Statistik ergibt sich im Falle $\gamma \gg 1$, wobei (siehe (2.20)):

$$\gamma = \frac{\sqrt[3]{V/N}}{\lambda}, \quad \lambda = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2\pi m k_B T}}, \quad \gamma = \hat{v}^{\frac{1}{3}} N_A^{-\frac{1}{3}} \left(\frac{m k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

- Mit

$$\sigma^{(N)} = \left\{ \vec{a} \in \mathbb{R}^{3N} : \vec{a} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mb^2} (j_1^2, \dots, j_{3N}^2), \vec{j} \in \mathbb{N}^{3N} \right\}$$

und

$$\vec{a} \in \sigma^{(N)} : \quad \varepsilon^{(N)}(\vec{a}) = \sum_{k=1}^{3N} a_k = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mb^2} \sum_{k=1}^{3N} j_k^2$$

folgt:

$$\begin{aligned} \sum_{\vec{a} \in \sigma^{(N)}} e^{-\beta \varepsilon^{(N)}(\vec{a})} &= \sum_{j_1=1}^{\infty} \cdots \sum_{j_{3N}=1}^{\infty} \exp \left[-\frac{\pi}{4} N^{-\frac{2}{3}} \sum_{k=1}^{3N} \left(\frac{j_k}{\gamma} \right)^2 \right] \\ &= \left\{ \sum_{j_1=1}^{\infty} \exp \left[-\frac{\pi}{4} N^{-\frac{2}{3}} \left(\frac{j_1}{\gamma} \right)^2 \right] \right\} \cdots \left\{ \sum_{j_{3N}=1}^{\infty} \exp \left[-\frac{\pi}{4} N^{-\frac{2}{3}} \left(\frac{j_{3N}}{\gamma} \right)^2 \right] \right\} \\ &= \left\{ \sum_{j=1}^{\infty} \exp \left[-\frac{\pi}{4} N^{-\frac{2}{3}} \left(\frac{j}{\gamma} \right)^2 \right] \right\}^{3N} \\ &\approx \left\{ \gamma \int_0^{\infty} \exp \left[-\frac{\pi}{4} N^{-\frac{2}{3}} x^2 \right] dx \right\}^{3N} = \gamma^{3N} N^N \end{aligned}$$

Hier haben wir wieder eine Riemann-Summe durch das Integral approximiert:

$$\int_0^{\infty} \exp \left[-\frac{\pi}{4} N^{-\frac{2}{3}} x^2 \right] dx = \lim_{\gamma \rightarrow \infty} \frac{1}{\gamma} \sum_{j=1}^{\infty} \exp \left[-\frac{\pi}{4} N^{-\frac{2}{3}} \left(\frac{j}{\gamma} \right)^2 \right]$$

- Damit ergibt sich für $\gamma \gg 1$:

$$F^{(N)} \approx -k_B T N \ln \gamma^3 - k_B T \ln \frac{N^N}{N!},$$

woraus mit

$$\hat{f} = N_A \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{F^{(N)}}{N}$$

wegen $N! \approx N^N e^{-N}$ sofort folgt:

$$\hat{f}(T, \hat{v}) \approx -RT(\ln \gamma^3 + 1) = -RT \left(\ln \left[\hat{v} N_A^{-1} \left(\frac{mk_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right] + 1 \right)$$

- Genau diesen Ausdruck erhält man auch, wenn man aus dem mikrokkanonischen Resultat für \hat{s} (siehe (2.19)) die molare Dichte der freien Energie gemäß

$$\hat{f} = \hat{e} - T\hat{s}$$

berechnet.

2.4 Die großkanonische Verteilung

2.4.1 Vorbereitung

- Die großkanonische Verteilung beschreibt *offene* Systeme am Wärmebad mit vorgegebenen Parametern für Temperatur T , Volumen V und chemisches Potential μ .
- Wir nehmen wieder an, dass das quantenmechanische Vielteilchensystem Σ durch einen Hamiltonoperator

$$\hat{H}_{\text{WW}} = \hat{H} + \Delta \hat{H}_{\text{stoch}}$$

charakterisiert ist. Hierbei stellt \hat{H} den ungestörten Hamiltonoperator dar und $\Delta \hat{H}_{\text{stoch}}$ eine kleine stochastische Korrektur. Der Index „WW“ weist auf Wechselwirkungen hin.

- Hier nun ist erlaubt, dass das kleine System *quasistatisch* (unendlich langsam) Wärme- und Stoffmenge mit dem Wärmebad austauscht und sich schließlich thermisches Gleichgewicht einstellt.

- Die Teilchenzahl N ist also nicht mehr fest vorgegeben sondern *unbestimmt*.
- Das zugehörige thermodynamische Potential ist das in Kapitel 1.6.3.4 behandelte großkanonische Potential (siehe (1.54))

$$J(T, V, \mu) = E - TS - \mu n = F - \mu n$$

mit (siehe (1.56)):

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

- **Hauptmotivation:**

Das Potential J ist für Quantengase ununterscheidbarer Teilchen am einfachsten zu berechnen.

- Der notwendige theoretische Vorbau erfordert:
 1. Einarbeitung des Spins
 2. Quantenmechanische Beschreibung von Systemen *unbestimmter* Teilchenzahl.
 3. Einarbeitung der *Ununterscheidbarkeit*

2.4.1.1 Spin

- Wir betrachten ein einzelnes quantenmechanisches Teilchen mit Spin.
- Der Spin s (ganz- oder halbzahlig, d.h. $2s+1 \in \mathbb{N}$) ist eine rein quantenmechanische Größe, die nur metaphorisch mit einem „Eigendreh“ assoziiert werden kann. Er kann
 - halbzahlige Werte von \hbar annehmen; dann sprechen wir von *Fermionen* (Elektron, Neutrino, Quarks, alle mit Spin $\frac{\hbar}{2}$, $s = \frac{1}{2}$)
 - ganzzahlige Werte von \hbar annehmen; dann sprechen wir von *Bosonen* (Photon, Gluon, W-Boson und Z-Boson, alle mit Spin \hbar , $s = 1$)
- Der Spin zusammengesetzter Teilchen (Proton, Neutron, Atomkern, Atom) ergibt sich aus den Spins und den auf den Schwerpunkt bezogenen Bahndrehimpulsen der fundamentalen Bestandteile.

- Den zugehörigen Hilbertraum erhalten wir, indem wir $(2s+1)$ „spinlose“ Einteilchen-Hilberträume $L_2(\mathbb{R}^3, \mathbb{C})$ *orthogonal* addieren:

$$X^{(1)} = \underbrace{L_2(\mathbb{R}^3, \mathbb{C}) \oplus \cdots \oplus L_2(\mathbb{R}^3, \mathbb{C})}_{(2s+1) \text{ Summanden}}$$

- Auf diesem Hilbertraum $X^{(1)}$ agieren die selbstadjungierten Spin-Operatoren $\{\hat{S}^x, \hat{S}^y, \hat{S}^z\} = \{\hat{S}^1, \hat{S}^2, \hat{S}^3\}$, die den Kommutatorbeziehungen

$$[\hat{S}^j, \hat{S}^k] = i\hbar \sum_{l=1}^3 \varepsilon^{jk}_l \hat{S}^l$$

genügen.

- Alle Spin-Operatoren haben folgende $(2s+1)$ Eigenwerte:

$$\sigma(\hat{S}^j) = \{-s\hbar, -(s-1)\hbar, \dots, (s-1)\hbar, s\hbar\},$$

und dies ist das gesamte Spektrum (es gibt keine *uneigentlichen* Eigenwerte).

- Die \hat{S}^j vertauschen mit Orts- und Impulsoperatoren,

$$[\hat{x}^j, \hat{S}^k] = 0, \quad [\hat{p}^j, \hat{S}^k] = 0.$$

Damit kann man insbesondere gemeinsame (uneigentliche) Eigenvektoren $|xyzS^z\rangle$ von Orts- und *einem* Spinoperator finden (zumeist wird \hat{S}^z gewählt).

- Der Zustand $|\psi\rangle$ eines Teilchens kann dann in Orts-Spin-Darstellung durch eine Wellenfunktion

$$\psi(x, y, z, S^z) = \langle xyzS^z | \psi \rangle$$

erfasst werden, die neben den drei Ortskoordinaten eine vierte abhängige Variable S^z enthält, die nur über die Eigenwerte des Spinoperators läuft, $S^z \in \sigma(\hat{S}^z)$, d.h. nur $(2s+1)$ verschiedene Werte annehmen kann.

- **Wichtig für die großkanonische Verteilung:**

- Dem VSvO vom „spinlosen Fall“ wird *ein* Spin-Operator (z.B. \hat{S}^z) hinzugefügt: ⁵

⁵Die Anzahl $n^{(1)}$ der Elemente von $\mathcal{H}^{(1)}$ ist also nun um eins größer.

$$\mathcal{H}^{(1)}(\hat{x}, \hat{p}) = \underbrace{\{\hat{A}_1(\hat{x}, \hat{p}), \dots, \hat{A}_{n^{(1)}-1}(\hat{x}, \hat{p}), \hat{S}^z\}}_{=n^{(1)} \text{ Elemente}}$$

Dies ist:

1. möglich, da alle \hat{A}_k als Funktionen von \hat{x}, \hat{p} mit \hat{S}^z vertauschen und
 2. nötig, um Vollständigkeit zu erreichen.
- Das gemeinsame Spektrum des VSvO $\mathcal{H}^{(1)}$ ist nun

$$\sigma^{(1)} \equiv \sigma(\mathcal{H}^{(1)}) = \sigma\{\hat{A}_1, \dots, \hat{A}_{n^{(1)}-1}\} \times \sigma(\hat{S}^z) \subset \mathbb{R}^{n^{(1)}}.$$

Jedes $\vec{a} \in \sigma\{\hat{A}_1, \dots, \hat{A}_{n^{(1)}-1}\}$ aus dem „spinlosen“ Fall wird also $(2s+1)$ -fach kopiert, und diese Kopien bekommen den zusätzlichen Index $S^z \in \sigma(\hat{S}^z)$.

- Der Hamiltonoperator ergibt sich gemäß

$$\hat{H}^{(1)} = \varepsilon^{(1)} \left(\underbrace{\hat{A}_1(\hat{x}, \hat{p}), \dots, \hat{A}_{n^{(1)}-1}(\hat{x}, \hat{p})}_{=\hat{A}, \text{ also } \hat{A}_{n^{(1)}} := \hat{S}^z}, \hat{S}^z \right) \equiv \varepsilon^{(1)}(\hat{A}).$$

- *Bemerkungen:*

- * In unseren Anwendungen hängt $\hat{H}^{(1)}$ nicht von \hat{S}^z ab.
- * Im betrachteten Potentialtopf-Beispiel ist:

$$\begin{aligned} \sigma^{(1)} &= \sigma(\hat{A}_1) \times \sigma(\hat{A}_2) \times \sigma(\hat{A}_3) \times \sigma(\hat{S}^z) \\ &= \left\{ \vec{a} \in \mathbb{R}^4 : \vec{a} = (\eta j_1^2, \eta j_2^2, \eta j_3^2, \hbar m^{(S)}) \right. \\ &\quad \left. \text{mit } (j_1, j_2, j_3) \in \mathbb{N}^3 \text{ und } m^{(S)} \in \{-s, \dots, s\} \right\}, \end{aligned}$$

wobei: $\eta = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mb^2}.$

Es gilt unverändert:

$$\varepsilon^{(1)}(\vec{a}) = a_1 + a_2 + a_3 = \eta |\vec{j}|^2 \quad (a_4 = \hbar m^{(S)} \text{ tritt nicht auf})$$

2.4.1.2 Unterscheidbare Teilchen unbestimmter Zahl

- Ähnlich wie in Kapitel 2.1.2.2 dargestellt, beschreibt

$$X^{(N)} = \underbrace{L_2(\mathbb{R}^{3N}, \mathbb{C}) \oplus \cdots \oplus L_2(\mathbb{R}^{3N}, \mathbb{C})}_{(2s+1)^N \text{ Summanden}}$$

den Hilbertraum, in dem man N *unterscheidbare* Teilchen mit Spin s betrachten würde.

- Die Wellenfunktion

$$\psi(\vec{x}_1, S_1^z, \dots, \vec{x}_N, S_N^z) = \langle \vec{x}_1 S_1^z \cdots \vec{x}_N S_N^z | \psi \rangle$$

hängt nun ab von:

1. N Ortsvektoren \vec{x}_l ,
 2. N Spin-Quantenzahlen S_l^z
- Quantenmechanik unterscheidbarer Teilchen *unbestimmter* Zahl wird nun im Hilbertraum

$$X = \bigoplus_{N=0}^{\infty} X^{(N)}$$

betrieben. Ein allgemeiner Zustandsvektor schreibt sich demnach als:

$$|\psi\rangle = \underbrace{|\psi^{(0)}\rangle |\psi^{(1)}\rangle \cdots |\psi^{(N)}\rangle \cdots}_{\text{Komponenten von } |\psi\rangle},$$

wobei die $|\psi^{(N)}\rangle$ N -Teilchen-Zustände im Hilbertraum $X^{(N)}$ darstellen.

- Insbesondere ist der sog. Vakuumzustand

$$X^{(0)} = \mathbb{C}$$

Teil der orthogonalen Summe. $X^{(0)}$ beschreibt ein System *ohne* Teilchen.

- **Wichtig für die großkanonische Verteilung:**
 - Der zugehörige VSvO ist die Vereinigung der VSvO's aller Teilchenzahlen:

$$\mathcal{H} = \bigcup_{N=1}^{\infty} \mathcal{H}^{(N)} = \bigcup_{N=1}^{\infty} \bigcup_{k=1}^{n^{(N)}} \{\hat{A}_k^{(N)}\}, \quad n^{(N)} = Nn^{(1)}$$

Hierbei verschwindet die Anwendung von $\hat{A}_k^{(N)}$ auf jeden Vektor der Form

$$|\psi\rangle = |\psi^{(0)}\rangle |\psi^{(1)}\rangle \cdots \underbrace{|0\rangle}_{N\text{te Komponente}} \cdots$$

- Das gemeinsame Spektrum des VSvO \mathcal{H} lautet:

$$\sigma(\mathcal{H}) = \bigcup_{N=1}^{\infty} \sigma^{(N)}$$

Dies bedeutet:

$$\vec{a} \in \sigma(\mathcal{H}) \quad \Rightarrow \quad \exists N \in \mathbb{N} : \vec{a} = \vec{a}^{(N)} = \left(a_1^{(N)}, \dots, a_{n^{(N)}}^{(N)} \right) \in \sigma^{(N)}$$

Dementsprechend weisen die Eigenvektoren

$$|\phi^{\mathcal{H}}(\vec{a})\rangle = |0\rangle \cdots |0\rangle |\phi^{\mathcal{H}^{(N)}}(\vec{a}^{(N)})\rangle |0\rangle \cdots$$

verschwindende Komponenten für $N' \neq N$ auf.

- Zugehöriger Hamiltonoperator ist die Summe der N -Teilchen-Hamiltonoperatoren über alle Teilchenzahlen:

$$\hat{H} = \sum_{N=1}^{\infty} \hat{H}^{(N)}$$

- Ferner ist

$$\varepsilon(\vec{a}) = \varepsilon^{(N)}(\vec{a}^{(N)}) = \sum_{l=1}^N \varepsilon^{(1)}\left(a_{n^{(1)} \cdot (l-1) + 1}^{(N)}, \dots, a_{n^{(1)} \cdot l}^{(N)}\right)$$

Eigenwert von \hat{H} , zugehörig zum Eigenwert-Vektor $\vec{a} \in \sigma(\mathcal{H})$, d.h. für alle Eigenvektoren $|\phi^{\mathcal{H}}(\vec{a})\rangle$ des VSvO \mathcal{H} gilt:

$$\hat{H}|\phi^{\mathcal{H}}(\vec{a})\rangle = \varepsilon(\vec{a})|\phi^{\mathcal{H}}(\vec{a})\rangle.$$

- Für das Beispiel von Teilchen unbestimmter Zahl im Potentialtopf haben wir:

$$\begin{aligned} \sigma^{(N)} &= \left\{ \vec{a}^{(N)} \in \mathbb{R}^{4N} : \right. \\ &\quad \vec{a}^{(N)} = \left(\eta j_1^2, \eta j_2^2, \eta j_3^2, \hbar m_1^{(S)}, \dots, \eta j_{3N-2}^2, \eta j_{3N-1}^2, \eta j_{3N}^2, \hbar m_N^{(S)} \right) \\ &\quad \left. \text{mit } (j_1, \dots, j_{3N}) \in \mathbb{N}^{3N}, m_k^{(S)} \in \{-s, \dots, s\} \right\}, \end{aligned} \quad (2.39)$$

$$\varepsilon(\vec{a}) = \sum_{l=1}^N \left(a_{4l-3}^{(N)} + a_{4l-2}^{(N)} + a_{4l-1}^{(N)} \right) \quad (2.40)$$

2.4.1.3 Ununterscheidbare Teilchen unbestimmter Zahl

- Die Berücksichtigung von *Ununterscheidbarkeit* bedeutet, dass die Wellenfunktionen

$$\psi(\vec{x}_1, S_1^z, \dots, \vec{x}_N, S_N^z) = \langle \vec{x}_1 S_1^z \cdots \vec{x}_N S_N^z | \psi \rangle$$

symmetrisch oder *antisymmetrisch* bezüglich ihrer Argumente sein müssen:

$$\psi(\dots, (\vec{x}_j, S_j^z), \dots, (\vec{x}_k, S_k^z), \dots) = \pm \psi(\dots, (\vec{x}_k, S_k^z), \dots, (\vec{x}_j, S_j^z), \dots) \quad (2.41)$$

- Das ”+”-Zeichen gilt für Bosonische Systeme (Teilchen mit ganzzahligem Spin)
- Das ”–”-Zeichen gilt für Fermionische Systeme (Teilchen mit halbzahligem Spin)
- Für Fermionen ist obige Forderung dem *Pauli-Prinzip* äquivalent.
- Im Hilbertraum X unterscheidbarer Teilchen (mit unbestimmter Teilchenzahl) gilt es nun, Unterräume zu identifizieren, die den Bosonen bzw. Fermionen entsprechen, deren Wellenfunktionen also gerade (2.41) erfüllen.
- Die Forderung der *Ununterscheidbarkeit* führt damit zu den so genannten *Fockräumen* \mathcal{F}_{\pm} , die von Bose- bzw. Fermi-Zuständen aufgespannt werden.

• *Frage:*

Wie kann man diejenigen gemeinsamen Eigenzustände $|\phi^{\mathcal{H}}(\vec{a})\rangle$ des VSvO \mathcal{H} charakterisieren, die die Fockräume \mathcal{F}_{\pm} aufspannen?

• *Antwort:*

- Zur Vereinfachung der Darstellung führen wir eine Funktion φ ein, die die natürlichen Zahlen eindeutig auf das abzählbar-unendliche Ein-Teilchen-Spektrum $\sigma^{(1)}$ abbildet:

$$\varphi : \mathbb{N} \rightarrow \sigma^{(1)}, \quad k \mapsto \varphi(k) = \vec{a}^{(1)}(k) \in \sigma^{(1)}$$

- Somit existieren für jedes $\vec{a} \in \sigma$ ein $N \in \mathbb{N}$ und Zahlen $\{k_1, \dots, k_N\}$ mit

$$\vec{a} = (\varphi(k_1), \dots, \varphi(k_N)) \in \sigma^{(N)}$$

Das Spektrum σ zur Beschreibung *unterscheidbarer* Teilchen wird also durch die Menge aller N -Tupel (k_1, \dots, k_N) natürlicher Zahlen gekennzeichnet. Insbesondere ist z.B.

$$(4, 5, 7, 3, 8) \neq (5, 4, 7, 3, 8).$$

- Berücksichtigt man die *Ununterscheidbarkeit* der Teilchen, so folgt, dass diese beiden N -Tupel nunmehr übereinstimmen.
- Es kommt nur noch auf die *Anzahl* n_i an, mit der eine bestimmte natürliche Zahl i innerhalb des N -Tupels vertreten ist.
- Für *Fermi*-Eigenzustände $|\phi^{\mathcal{H}}(\vec{a})\rangle$ weisen alle Teilchen verschiedene Quantenzahlen auf. Diese Zustände sind also solche, für die der Eigenwert-Vektor \vec{a} durch sämtlich voneinander verschiedene k_l 's beschrieben wird.

Beispiele:

$$(4, 5, 7, 3, 8) : \text{erlaubt} \quad (4, 4, 7, 3, 8) : \text{nicht erlaubt}$$

- *Bose*-Eigenzustände $|\phi^{\mathcal{H}}(\vec{a})\rangle$, für die die Werte der k_l 's ohne Berücksichtigung der Reihenfolge übereinstimmen, stellen *denselben* Zustand dar und sind zu identifizieren.

Beispiele:

$$(4, 5, 7, 3, 8) = (5, 4, 7, 3, 8), \quad (4, 5, 7, 3, 8) \neq \underbrace{(4, 4, 7, 3, 8)}_{\text{möglicher Bose-Zustand}}$$

Im Gegensatz zur Situation für Fermionen wird aber durch $(4, 4, 7, 3, 8)$ ein möglicher *Bose*-Zustand charakterisiert.

- Eine gemeinsame Beschreibung fermionischer und bosonischer Eigenzustände gelingt nun durch die **Besetzungszahl-Darstellung**:

1. Sei $\vec{a} \in \sigma$, insbesondere $\vec{a} \in \sigma^{(N)}$. Wir bilden eine Folge $\{n_i\}_{i=1}^{\infty}$ mit:

$$n_i = \#\{k \in \{k_1, \dots, k_N\} : k = i\}$$

Wir bestimmen also die Anzahl n_i , mit der eine bestimmte natürliche Zahl i innerhalb des N -Tupels vertreten ist.

Beispiele:

- (a) Sei $N = 5$ und $\{k_1, \dots, k_5\} = \{8; 9; 12; 13; 6\}$. Dann folgt:

$$n_6 = 1, \quad n_8 = 1, \quad n_9 = 1, \quad n_{12} = 1, \quad n_{13} = 1,$$

und alle anderen $n_i = 0$.

- (b) Sei $N = 6$ und $\{k_1, \dots, k_6\} = \{4; 4; 4; 2; 2; 5\}$. Dann folgt:

$$n_2 = 2, \quad n_4 = 3, \quad n_5 = 1$$

und alle anderen $n_i = 0$.

2. Nur endlich viele Folgenglieder sind von Null verschieden; es gilt:

$$N = \sum_{i=1}^{\infty} n_i$$

3. *Anschauliche Interpretation:* n_i ist die Anzahl von Teilchen, die die Quantenzahlen $\varphi(i)$ aufweisen.
4. Fermi-Zustände führen nun zu Folgen $\{n_i\}_{i=1}^{\infty}$, deren Elemente n_i nur die Werte 0 und 1 annehmen können. Solche Folgen wollen wir im Folgenden *Fermi-Folgen* nennen und in der Menge σ_- zusammenfassen:

$$\sigma_- = \left\{ \text{Fermi-Folgen } \{n_i\}_{i=1}^{\infty} : n_i \in \{0; 1\}, \sum_{i=1}^{\infty} n_i < \infty \right\} \quad (2.42)$$

Jedem Fermi-Eigenzustand $|\phi^{\mathcal{H}}(\vec{a})\rangle$ entspricht genau eine Fermi-Folge $\{n_i\} \in \sigma_-$.

5. Bose-Zustände führen nun zu Folgen $\{n_i\}_{i=1}^\infty$, deren Elemente n_i nur ganze, nicht-negative Zahlenwerte annehmen können. Solche Folgen wollen wir im Folgenden *Bose-Folgen* nennen und in der Menge σ_+ zusammenfassen:

$$\sigma_+ = \left\{ \text{Bose-Folgen } \{n_i\}_{i=1}^\infty : n_i \in \mathbb{N}_0, \sum_{i=1}^\infty n_i < \infty \right\} \quad (2.43)$$

Jedem Bose-Eigenzustand $|\phi^{\mathcal{H}}(\vec{a})\rangle$ entspricht genau eine Bose-Folge $\{n_i\} \in \sigma_+$.

6. Einheitlich können wir nun für Fermi- und Bose- Zustände schreiben:

$$N = \sum_{i=1}^\infty n_i \quad (2.44)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon(\vec{a}) &= \sum_{l=1}^N \varepsilon^{(1)} \left(\underbrace{a_{n^{(1)} \cdot (l-1) + 1}^{(N)}, \dots, a_{n^{(1)} \cdot l}^{(N)}}_{=\varphi(k_l)} \right) \\ &= \sum_{i=1}^\infty n_i \varepsilon^{(1)}(\varphi(i)) \end{aligned} \quad (2.45)$$

und vereinbaren für $\{n_i\} \in \sigma_\pm$:

$$N(\{n_i\}) = \sum_{i=1}^\infty n_i \quad (2.46)$$

$$\varepsilon(\{n_i\}) = \sum_{i=1}^\infty n_i \varepsilon_i^{(1)} \quad (2.47)$$

mit

$$\varepsilon_i^{(1)} := \varepsilon^{(1)}(\varphi(i))$$

2.4.2 Die großkanonische Zustandssumme

- In Verallgemeinerung der Ensemble-Wahrscheinlichkeiten $w^{(N)}$ von Systemen bestimmter Teilchenzahlen N definieren wir nun eine spezifische Wahrscheinlichkeit

$$w : \sigma_\pm \rightarrow [0, 1], \quad \sum_{\{n_i\} \in \sigma_\pm} w(\{n_i\}) = 1 \quad (2.48)$$

auf den Folgen-Mengen σ_\pm .

- Insbesondere suchen wir die Wahrscheinlichkeit w , die dem großkanonischen Potential $J = J(T, V, \mu)$ zugeordnet ist.
- Die Wahrscheinlichkeit w hängt dabei von den vorgegebenen äußeren Parametern (T, V, μ) ab.
- Mit Hilfe von w werden *Mittelwerte* für Teilchenzahl, Energie und Entropie definiert gemäß:

$$N^{(V)} = \sum_{\{n_i\} \in \sigma_{\pm}} w(\{n_i\}) N(\{n_i\}) \quad (2.49)$$

$$E^{(V)} = \sum_{\{n_i\} \in \sigma_{\pm}} w(\{n_i\}) \varepsilon(\{n_i\}) \quad (2.50)$$

$$S^{(V)} = -k_B \sum_{\{n_i\} \in \sigma_{\pm}} w(\{n_i\}) \ln w(\{n_i\}) \quad (2.51)$$

Hierbei steht als oberer Index die *extensive* Größe V , die wir im *thermodynamischen* Limes gegen Unendlich laufen lassen (siehe übernächsten Punkt).

- In der Großkanonik (offenes System am Wärmebad) definieren wir dann:

$$\begin{aligned} J^{(V)} &= E^{(V)} - TS^{(V)} - \underbrace{\mu N_A^{-1} N^{(V)}}_{=n^{(V)}} \\ &= E^{(V)} - TS^{(V)} - \bar{\mu} N^{(V)}, \end{aligned} \quad (2.52)$$

wobei wir das in der Quantenstatistik gebräuchliche chemische Potential $\bar{\mu}$ (bezogen auf die *Teilchenzahl*) gemäß

$$\bar{\mu} = \frac{\mu}{N_A} \quad (2.53)$$

eingeführt haben.

- Im thermodynamischen Limes $V \rightarrow \infty$ ergeben sich aus diesen Größen Volumen-Dichten:

$$\begin{aligned} \check{e} &= \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{E^{(V)}}{V} \\ \check{s} &= \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{S^{(V)}}{V} \\ \check{j} &= \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{J^{(V)}}{V} \end{aligned} \quad (2.54)$$

Im Rahmen der großkanonischen Verteilung ist $\check{j} = \check{j}(T, \mu)$ das gesuchte, für die Thermodynamik relevante Potential.

- Wieder stellen wir fest, dass die verschiedenen Ensembles im thermodynamischen Limes *äquivalente* thermodynamische Potentiale, d.h. die *gleiche* Thermodynamik liefern.

Thermodynamische Herleitung der großkanonischen Wahrscheinlichkeit:

- Wir verwenden folgende thermodynamischen Beziehung:

$$-S^{(V)} = \left(\frac{\partial J^{(V)}}{\partial T} \right)_{V, \mu},$$

Dies liefert mit (2.49–2.52):

$$\begin{aligned} & k_B \sum_{\{n_i\} \in \sigma_{\pm}} w(\{n_i\}) \ln w(\{n_i\}) \\ &= \left(\frac{\partial}{\partial T} \sum_{\{n_i\} \in \sigma_{\pm}} w(\{n_i\}) [\varepsilon(\{n_i\}) + k_B T \ln w(\{n_i\}) - \bar{\mu} N(\{n_i\})] \right)_{V, \bar{\mu}} \end{aligned}$$

- Nun hängt w von den äußeren Parametern $(T, V, \bar{\mu})$ ab; ε dagegen nur von V (über η). Die Teilchenzahl $N(\{n_i\})$ ist ganz unabhängig von den äußeren Parametern. Wir haben demnach:

$$\begin{aligned} & k_B \sum_{\{n_i\} \in \sigma_{\pm}} w(\{n_i\}) \ln w(\{n_i\}) \\ &= \sum_{\{n_i\} \in \sigma_{\pm}} \left[\left(\frac{\partial w(\{n_i\})}{\partial T} \right)_{V, \bar{\mu}} \left\{ \varepsilon(\{n_i\}) + k_B T \ln w(\{n_i\}) - \bar{\mu} N(\{n_i\}) \right\} \right. \\ & \quad \left. + k_B w(\{n_i\}) \left\{ \ln w(\{n_i\}) + \frac{T}{w(\{n_i\})} \left(\frac{\partial w(\{n_i\})}{\partial T} \right)_{V, \bar{\mu}} \right\} \right] \end{aligned}$$

- Wir folgern:

$$\begin{aligned} 0 &= \sum_{\{n_i\} \in \sigma_{\pm}} \left[\left(\frac{\partial w(\{n_i\})}{\partial T} \right)_{V, \bar{\mu}} \left\{ \varepsilon(\{n_i\}) + k_B T \ln w(\{n_i\}) - \bar{\mu} N(\{n_i\}) \right\} \right] \\ & \quad + k_B T \underbrace{\sum_{\{n_i\} \in \sigma_{\pm}} \left(\frac{\partial w(\{n_i\})}{\partial T} \right)_{V, \bar{\mu}}}_{=0} \end{aligned}$$

Der letztere Term verschwindet wegen

$$\sum_{\{n_i\} \in \sigma_{\pm}} w(\{n_i\}) = 1 \quad \Rightarrow \quad \sum_{\{n_i\} \in \sigma_{\pm}} \left(\frac{\partial w(\{n_i\})}{\partial T} \right)_{V, \bar{\mu}} = 0$$

- Wir können also für ein beliebiges, von $\{n_i\}$ unabhängiges $Y_{\pm}^{(V)} > 0$ schreiben:

$$\sum_{\{n_i\} \in \sigma_{\pm}} \left[\left(\frac{\partial w(\{n_i\})}{\partial T} \right)_{V, \bar{\mu}} \times \right. \\ \left. \times \left\{ \varepsilon(\{n_i\}) + k_B T \ln w(\{n_i\}) - \bar{\mu} N(\{n_i\}) + k_B T \ln Y_{\pm}^{(V)} \right\} \right] = 0$$

- Eine Möglichkeit, diese Bedingung zu erfüllen, ist, die geschweifte Klammer Null zu setzen. Daraus folgt:

$$w(\{n_i\}) = \frac{e^{-\beta[\varepsilon(\{n_i\}) - \bar{\mu} N(\{n_i\})]}}{Y_{\pm}^{(V)}} \quad \text{mit} \quad \beta = \frac{1}{k_B T}, \quad (2.55)$$

wobei sich die noch unbestimmte Größe $Y_{\pm}^{(V)}$ aus der Forderung $\sum w(\{n_i\}) \stackrel{!}{=} 1$ zu

$$Y_{\pm}^{(V)} = \sum_{\{n_i\} \in \sigma_{\pm}} e^{-\beta[\varepsilon(\{n_i\}) - \bar{\mu} N(\{n_i\})]} \quad (2.56)$$

ergibt. Die Größe $Y_{\pm}^{(V)}$ wird *großkanonische Zustandssumme* genannt.

- Mit (2.55) haben wir die gesuchte Wahrscheinlichkeit gefunden, die dem großkanonischen Potential zugeordnet ist. Insbesondere folgt:

$$\begin{aligned} J_{\pm}^{(V)} &= E^{(V)} - TS^{(V)} - \bar{\mu} N^{(V)} \\ &= \sum_{\{n_i\} \in \sigma_{\pm}} w(\{n_i\}) \underbrace{\left[\varepsilon(\{n_i\}) + k_B T \ln w(\{n_i\}) - \bar{\mu} N(\{n_i\}) \right]}_{= -k_B T \ln Y_{\pm}^{(V)}}, \end{aligned}$$

also:

$$J_{\pm}^{(V)} = -k_B T \ln Y_{\pm}^{(V)} \quad (2.57)$$

Quantenstatistische Herleitung der großkanonischen Wahrscheinlichkeit:

- funktioniert ganz analog zur Herleitung in der Kanonik, siehe Übung.

Vereinfachungen:

- Wir betrachten endliche Fermi- bzw. Bose-Folgen $\{n_i\}_{i=1}^\infty$, für die $n_i = 0$ für $i > N$ und betrachten anschließend den Limes $N \rightarrow \infty$. Für solche Folgen ist

$$N(\{n_i\}) = \sum_{i=1}^{\infty} n_i = \sum_{i=1}^N n_i, \quad \varepsilon(\{n_i\}) = \sum_{i=1}^{\infty} n_i \varepsilon_i^{(1)} = \sum_{i=1}^N n_i \varepsilon_i^{(1)}$$

- Großkanonisches Potential für fermionische Systeme:

$$\begin{aligned} J_-^{(V)} &= -k_B T \ln \sum_{\{n_i\} \in \sigma_-} e^{-\beta[\varepsilon(\{n_i\}) - \bar{\mu}N(\{n_i\})]} \\ &= -k_B T \lim_{N \rightarrow \infty} \left[\ln \sum_{n_1=0}^1 \cdots \sum_{n_N=0}^1 \underbrace{\exp \left\{ -\beta \sum_{i=1}^N n_i (\varepsilon_i^{(1)} - \bar{\mu}) \right\}}_{= \prod_{i=1}^N \exp \left[-\beta n_i (\varepsilon_i^{(1)} - \bar{\mu}) \right]} \right] \\ &= -k_B T \lim_{N \rightarrow \infty} \left\{ \ln \left[\left(\sum_{n_1=0}^1 \exp \left[-\beta n_1 (\varepsilon_1^{(1)} - \bar{\mu}) \right] \right) \cdots \right. \right. \\ &\quad \left. \left. \cdots \left(\sum_{n_N=0}^1 \exp \left[-\beta n_N (\varepsilon_N^{(1)} - \bar{\mu}) \right] \right) \right] \right\} \\ &= -k_B T \lim_{N \rightarrow \infty} \left[\sum_{i=1}^N \ln \left\{ \underbrace{\sum_{n_i=0}^1 \exp \left[-\beta n_i (\varepsilon_i^{(1)} - \bar{\mu}) \right]}_{= 1 + \exp \left[-\beta (\varepsilon_i^{(1)} - \bar{\mu}) \right]} \right\} \right] \\ &= -k_B T \sum_{i=1}^{\infty} \ln \left(1 + \exp \left[-\beta (\varepsilon_i^{(1)} - \bar{\mu}) \right] \right) \end{aligned}$$

- Großkanonisches Potential für bosonische Systeme:

$$J_+^{(V)} = -k_B T \ln \sum_{\{n_i\} \in \sigma_+} e^{-\beta[\varepsilon(\{n_i\}) - \bar{\mu}N(\{n_i\})]},$$

$$\begin{aligned}
J_+^{(V)} &= -k_B T \lim_{N \rightarrow \infty} \left[\ln \sum_{n_1=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_N=0}^{\infty} \underbrace{\exp \left\{ -\beta \sum_{i=1}^N n_i (\varepsilon_i^{(1)} - \bar{\mu}) \right\}}_{= \prod_{i=1}^N \exp \left[-\beta n_i (\varepsilon_i^{(1)} - \bar{\mu}) \right]} \right] \\
&= -k_B T \lim_{N \rightarrow \infty} \left\{ \ln \left[\left(\sum_{n_1=0}^{\infty} \exp \left[-\beta n_1 (\varepsilon_1^{(1)} - \bar{\mu}) \right] \right) \cdots \right. \right. \\
&\quad \left. \left. \cdots \left(\sum_{n_N=0}^{\infty} \exp \left[-\beta n_N (\varepsilon_N^{(1)} - \bar{\mu}) \right] \right) \right] \right\} \\
&= -k_B T \lim_{N \rightarrow \infty} \left[\sum_{i=1}^N \ln \left\{ \underbrace{\sum_{n_i=0}^{\infty} \exp \left[-\beta n_i (\varepsilon_i^{(1)} - \bar{\mu}) \right]}_{= \left(1 - \exp \left[-\beta (\varepsilon_i^{(1)} - \bar{\mu}) \right] \right)^{-1}} \right\} \right] \quad (2.58)
\end{aligned}$$

Die geometrische Reihe in der geschweiften Klammer ergibt nur dann einen konvergenten, endlichen Ausdruck, wenn die Folge $\{q_i^{n_i}\}$ mit $q_i = \exp \left[-\beta (\varepsilon_i^{(1)} - \bar{\mu}) \right]$ gegen Null strebt, also wenn alle $q_i < 1$ sind, d.h.

$$\bar{\mu} < \varepsilon_i^{(1)} \quad \text{für alle } i \in \mathbb{N} \quad (2.59)$$

gilt (weil $\beta > 0$). Dann folgt:

$$J_+^{(V)} = k_B T \sum_{i=1}^{\infty} \ln \left(1 - \exp \left[-\beta (\varepsilon_i^{(1)} - \bar{\mu}) \right] \right)$$

- Mit $i = \varphi^{-1}(\vec{a})$ für $\vec{a} \in \sigma^{(1)}$ erhalten wir somit für Systeme unabhängiger, ununterscheidbarer Bosonen/Fermionen (\pm):

$$J_{\pm}^{(V)} = \pm k_B T \sum_{\vec{a} \in \sigma^{(1)}} \ln \left(1 \mp \exp \left[-\beta (\varepsilon^{(1)}(\vec{a}) - \bar{\mu}) \right] \right) \quad (2.60)$$

Wir können also die Berechnung des großkanonischen Potentials auf eine Summe über die Elemente des *Ein-Teilchen-Spektrums* $\sigma^{(1)}$ zurück führen.

- Die Bedingung (2.59) für bosonische Systeme bedeutet, dass $\varepsilon^{(1)}$ nach unten beschränkt ist.

- Für das ideale Quantengas im betrachteten Potentialtopf war mit

$$\eta = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mb^2} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mV^{2/3}} \quad :$$

$$\sigma^{(1)} = \left\{ \vec{a} \in \mathbb{R}^4 : \vec{a} = (\eta j_1^2, \eta j_2^2, \eta j_3^2, \hbar m^{(S)}) \right. \\ \left. \text{mit } (j_1, j_2, j_3) \in \mathbb{N}^3 \quad \text{und} \quad m^{(S)} \in \{-s, \dots, s\} \right\},$$

und es gilt:

$$\varepsilon^{(1)}(\vec{a}) = a_1 + a_2 + a_3 = \eta |\vec{j}|^2,$$

also im thermodynamischen Limes:

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \underbrace{\min_{\vec{a} \in \sigma^{(1)}} \varepsilon^{(1)}(\vec{a})}_{=: \varepsilon_{\min}^{(1)}} = 0$$

Wir erhalten also die Bedingung, dass sich für bosonische Systeme nur dann eine sinnvolle Thermodynamik aus einer konvergenten Quantenstatistik ergibt, wenn

$$\mu \leq 0 \tag{2.61}$$

gilt⁶.

2.5 Ideale Quantengase

2.5.1 Das thermodynamische Potential

Wir führen nun den thermodynamischen Limes aus und finden die Volumendichte $\check{j}_{\pm} = \check{j}_{\pm}(T, \mu)$ des großkanonischen Potentials:

$$\check{j}_{\pm} = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{J_{\pm}^{(V)}}{V} \\ = \pm k_B T \lim_{b \rightarrow \infty} \frac{1}{b^3} \sum_{m^{(S)}=-s}^s \sum_{\vec{j} \in \mathbb{N}^3} \ln \left(1 \mp \exp \left[-\beta \left(\frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left| \frac{\vec{j}}{b} \right|^2 - \bar{\mu} \right) \right] \right)$$

⁶Für endliches V ist $\varepsilon_{\min}^{(1)} > 0$. Für die Konvergenz der geometrischen Reihe in (2.58) reicht daher die Bedingung $\bar{\mu} < \varepsilon_{\min}^{(1)}$. Für wachsendes V rückt aber $\varepsilon_{\min}^{(1)}$ immer näher an Null heran, so dass jeder positive Wert von μ ausgeschlossen werden muss.

Dies ist der Limes einer Riemann-Summe, d.h. ein Integral:

$$\begin{aligned} \lim_{b \rightarrow \infty} \frac{1}{b^3} \sum_{\vec{j} \in \mathbb{N}^3} f\left(\left|\frac{\vec{j}}{b}\right|\right) &= \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty f(|\vec{x}|) d^3\vec{x} \\ &= \int_0^\infty \int_0^{\pi/2} \int_0^{\pi/2} f(r) r^2 \sin \vartheta d\varphi d\vartheta dr \\ &= \frac{\pi}{2} \int_0^\infty f(r) r^2 dr \end{aligned}$$

Somit folgt:

$$\check{j}_\pm = \pm \frac{\pi}{2} (2s+1) k_B T \int_0^\infty r^2 \ln \left(1 \mp \exp \left[-\beta \left(\frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} r^2 - \bar{\mu} \right) \right] \right) dr$$

Mit der Substitution

$$z = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \beta r^2, \quad r^2 dr = \frac{(mk_B T)^{3/2} \sqrt{2} z}{\pi^3 \hbar^3} dz$$

und

$$\beta \bar{\mu} = \frac{\mu}{N_A k_B T} = \frac{\mu}{RT}$$

erhalten wir:

$$\check{j}_\pm(T, \mu) = \pm \frac{(2s+1) m^{3/2} (k_B T)^{5/2}}{\sqrt{2} \pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \sqrt{z} \ln(1 \mp e^{\frac{\mu}{RT} - z}) dz$$

Durch partielle Integration ergibt sich ein Ausdruck, der den so genannten *Polylogarithmus*, definiert durch:

$$\text{Li}_\nu(x) = \sum_{k=1}^\infty \frac{x^k}{k^\nu} = \frac{x}{\Gamma(\nu)} \int_0^\infty \frac{z^{\nu-1}}{e^z - x} dz, \quad (2.62)$$

enthält:

$$\check{j}_\pm(T, \mu) = \mp \frac{(2s+1) m^{3/2} (k_B T)^{5/2}}{2\sqrt{2} \pi^{3/2} \hbar^3} \text{Li}_{5/2}(\pm e^{\frac{\mu}{RT}}) \quad (2.63)$$

Mit

$$\frac{d}{d\xi} \text{Li}_\nu(\pm e^\xi) = \text{Li}_{\nu-1}(\pm e^\xi) \quad (2.64)$$

$$(2.65)$$

ergeben sich folgende thermodynamische Beziehungen:

1.

$$p = -\frac{J}{V} = -\check{j},$$

also

$$p_{\pm}(T, \mu) = \pm \frac{(2s+1)m^{3/2}(k_B T)^{5/2}}{2\sqrt{2}\pi^{3/2}\hbar^3} \text{Li}_{5/2}\left(\pm e^{\frac{\mu}{RT}}\right) \quad (2.66)$$

2.

$$\check{n} = \frac{n}{V} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial J}{\partial \mu} \right)_{T,V} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial(V\check{j})}{\partial \mu} \right)_{T,V} = -\left(\frac{\partial \check{j}}{\partial \mu} \right)_T,$$

also

$$\check{n}_{\pm}(T, \mu) = \pm \frac{(2s+1)(mk_B T)^{3/2}}{2\sqrt{2}\pi^{3/2}\hbar^3 N_A} \text{Li}_{3/2}\left(\pm e^{\frac{\mu}{RT}}\right) \quad (2.67)$$

Mit den früheren Definitionen (siehe (2.20))

$$\gamma^{-3} = \frac{\lambda^3}{V/N} = \frac{N\lambda^3}{V} = N_A \check{n} \lambda^3, \quad \lambda = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (2.68)$$

ist

$$\gamma^{-3} = \pm(2s+1) \text{Li}_{3/2}\left(\pm e^{\frac{\mu}{RT}}\right) \quad (2.69)$$

3.

$$\check{s} = \frac{S}{V} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial J}{\partial T} \right)_{\mu,V} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial(V\check{j})}{\partial T} \right)_{\mu,V} = -\left(\frac{\partial \check{j}}{\partial T} \right)_{\mu}.$$

Es ergibt sich:

$$T\check{s} = -\frac{5}{2}\check{j} - \mu\check{n},$$

und damit

$$\check{e} = \check{j} + T\check{s} + \mu\check{n} = -\frac{3}{2}\check{j} = \frac{3}{2}p,$$

also:

$$\check{e}_{\pm}(T, \mu) = \pm \frac{3(2s+1)m^{3/2}(k_B T)^{5/2}}{4\sqrt{2}\pi^{3/2}\hbar^3} \text{Li}_{5/2}\left(\pm e^{\frac{\mu}{RT}}\right) \quad (2.70)$$

In extensiver Schreibweise lautet die Formel $\check{e} = \frac{3}{2} p$:

$$E = \frac{3}{2} pV. \quad (2.71)$$

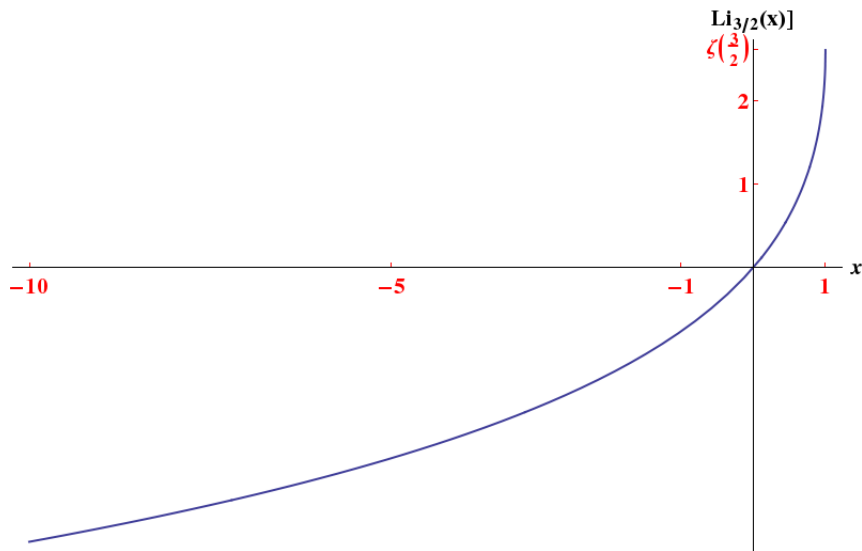
Diese für ein klassisches ideales Gas bekannte Beziehung „überlebt“ also die Quantisierungsprozedur und gilt generell für ideale *nicht-relativistische* Quantengase aus Elementarteilchen.

2.5.2 Grenzübergang zum Boltzmann-Gas

- Der Grenzübergang zum Boltzmann-Gas wird via (2.69) durch

$$\gamma \rightarrow \infty \quad \Leftrightarrow \quad \pm e^{\frac{\mu}{RT}} \rightarrow 0$$

gewährleistet, siehe Abbildung.



- Die Auflösung der Formel

$$y = \text{Li}_{3/2}(x)$$

nach x lautet gemäß der Reihenentwicklung in (2.62) in der Umgebung des Ursprungs:

$$x = y - \frac{y^2}{2\sqrt{2}} + \frac{1}{36} (9 - 4\sqrt{3}) y^3 + \mathcal{O}(y^4)$$

- Damit ist gemäß (2.69):

$$\pm e^{\frac{\mu}{RT}} = \pm \frac{\gamma^{-3}}{2s+1} - \frac{1}{2\sqrt{2}} \frac{\gamma^{-6}}{(2s+1)^2} \pm \frac{1}{36} (9 - 4\sqrt{3}) \frac{\gamma^{-9}}{(2s+1)^3} + \mathcal{O}(\gamma^{-12})$$

- Dies setzen wir in die Formel (2.66) für den Druck ein und verwenden dabei die Reihenentwicklung in (2.62) für $\text{Li}_{5/2}$. Es folgt:

$$\begin{aligned} p_{\pm} &= \pm \frac{(2s+1)m^{3/2}(k_B T)^{5/2}}{2\sqrt{2}\pi^{3/2}\hbar^3} \left(\pm e^{\frac{\mu}{RT}} + \frac{e^{\frac{2\mu}{RT}}}{4\sqrt{2}} \pm \frac{e^{\frac{3\mu}{RT}}}{9\sqrt{3}} + \mathcal{O}\left(e^{\frac{4\mu}{RT}}\right) \right) \\ &= \pm \frac{(2s+1)m^{3/2}(k_B T)^{5/2}}{2\sqrt{2}\pi^{3/2}\hbar^3} \left[\pm \frac{\gamma^{-3}}{2s+1} - \frac{1}{4\sqrt{2}} \frac{\gamma^{-6}}{(2s+1)^2} \right. \\ &\quad \left. \pm \left(\frac{1}{8} - \frac{2}{9\sqrt{3}} \right) \frac{\gamma^{-9}}{(2s+1)^3} + \mathcal{O}(\gamma^{-12}) \right], \end{aligned}$$

also

$$p_{\pm} = \check{n}RT \left[1 \mp \frac{1}{4\sqrt{2}} \frac{\gamma^{-3}}{2s+1} + \left(\frac{1}{8} - \frac{2}{9\sqrt{3}} \right) \frac{\gamma^{-6}}{(2s+1)^2} + \mathcal{O}(\gamma^{-9}) \right] \quad (2.72)$$

mit

$$\gamma^{-3} = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T} \right)^{3/2} N_A \check{n}$$

- Dies ist eine Entwicklung der thermischen Zustandsgleichung $p_{\pm} = p_{\pm}(T, \check{n})$ in der Nähe des klassischen Grenzfalles.
- Der erste Term ist der bereits bekannte klassische Ausdruck.
- Die weiteren Summanden sind *Quantenkorrekturen* für die Zustandsgleichung des klassischen einatomigen idealen Gases.
- Die kalorische Zustandsgleichung ist einfach

$$\check{e}_{\pm}(T, \check{n}) = \frac{3}{2} p_{\pm}(T, \check{n})$$

- **Diskussion der Gültigkeitsbedingung für den Boltzmann-Grenzfall:**

- $\gamma^{-3} \propto \tilde{n} T^{-3/2} \ll 1$: Bei gegebener Dichte \tilde{n} muss also die Temperatur T hinreichend hoch sein, beziehungsweise bei gegebenem T muss \tilde{n} hinreichend klein sein.
- Für reale Gase kommen noch Effekte der Wechselwirkung dazu, die in der Regel einen größeren Einfluss als die Quantenkorrekturen haben.
- Für $\gamma^{-1} \gtrsim 1$ (also $\lambda \gtrsim (V/N)^{1/3}$; dies entspricht dem mittleren Teilchenabstand) werden die Quanteneffekte und die Unterschiede zwischen den Fermionen und Bosonen stark.
- Das ist die sogenannte Gasentartung bei tiefen Temperaturen (für gegebene Dichte) beziehungsweise hohen Dichten (für gegebene Temperatur).

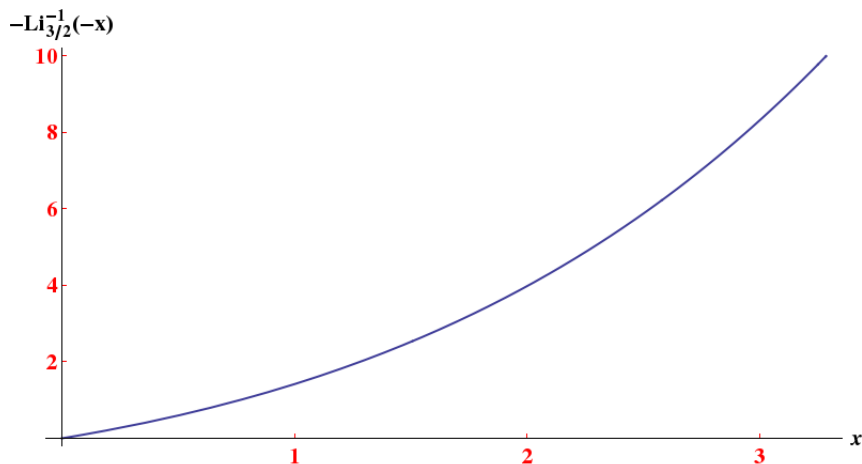
2.5.3 Fermi-Dirac-Statistik

2.5.3.1 Das nicht-relativistische Fermi-Gas

- Zur Ermittlung der thermischen Zustandsgleichung $p_- = p_-(T, \tilde{n})$ für Fermionen ist zunächst (2.69) nach $e^{\frac{\mu}{RT}}$ aufzulösen und dies anschließend in die Formel (2.66) für den Druck einzusetzen.
- Es ist also:

$$e^{\frac{\mu}{RT}} = -\text{Li}_{3/2}^{-1} \left(-\frac{\gamma^{-3}}{2s+1} \right),$$

und dies liefert für beliebig vorgegebenes $\gamma^{-3} > 0$ einen positiven Ausdruck $e^{\frac{\mu}{RT}}$, siehe Abb.



- Insbesondere ist

$$\mu > 0 \quad \Leftrightarrow \quad \gamma < \gamma_{\mu=0}, \quad \mu < 0 \quad \Leftrightarrow \quad \gamma > \gamma_{\mu=0}$$

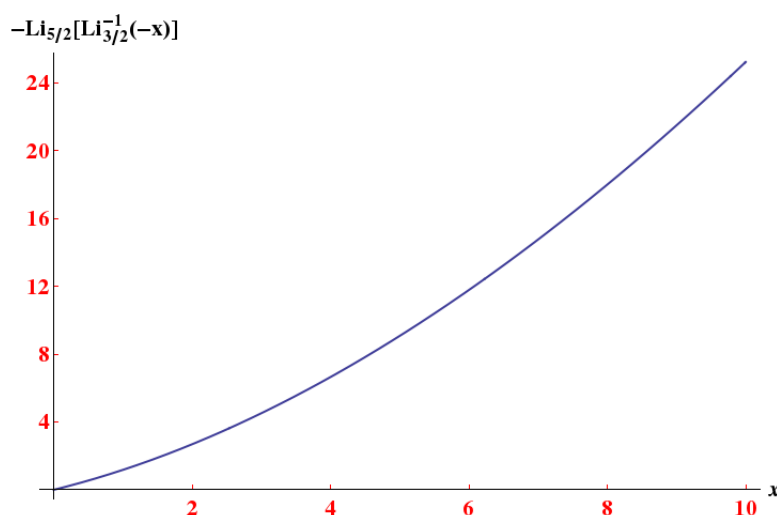
mit

$$\gamma_{\mu=0}^{-3} = -(2s+1) \operatorname{Li}_{3/2}(-1) \approx (2s+1) \cdot 0,76514 \dots$$

(Im klassischen Grenzfall $\gamma \gg 1$ ist immer $\mu < 0$.)

- Die thermische Zustandsgleichung lautet dann:

$$p_-(T, \check{n}) = -\frac{(2s+1)m^{3/2}(k_B T)^{5/2}}{2\sqrt{2}\pi^{3/2}\hbar^3} \operatorname{Li}_{5/2} \left[\operatorname{Li}_{3/2}^{-1} \left(-\frac{\gamma^{-3}}{2s+1} \right) \right], \quad (2.73)$$



und die kalorische Zustandsgleichung ergibt sich wieder zu

$$\check{e}_-(T, \check{n}) = \frac{3}{2} p_-(T, \check{n})$$

2.5.3.2 Der Übergang zum entarteten Elektronengas

- Ein Elektronengas (mit Spin $s = \frac{1}{2}$, also $2s+1 = 2$) am absoluten Nullpunkt $T = 0$ nennt man ein *vollständig entartetes Fermi-Gas*. Dieser Übergang ergibt sich für feste Dichte \check{n} im Limes $\gamma \rightarrow 0$, $\gamma^{-3} \rightarrow \infty$.

- Konkret ist

$$\begin{aligned}
 \gamma^{-3} &= -2 \operatorname{Li}_{3/2} \left(-e^{\frac{\mu}{RT}} \right) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{\sqrt{z} \, dz}{e^{z - \frac{\mu}{k_B T}} + 1} \\
 &= \frac{4}{\sqrt{\pi} (k_B T)^{3/2}} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon} \, d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}} + 1}, \tag{2.74}
 \end{aligned}$$

wobei wir $\varepsilon = k_B T z$ substituiert haben. Mit

$$\gamma^{-3} = \left(\frac{2\pi \hbar^2}{m k_B T} \right)^{3/2} N_A \check{n}$$

folgt:

$$\frac{\sqrt{\pi}}{4} \left(\frac{2\pi \hbar^2}{m} \right)^{3/2} N_A \check{n} = \int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon} \, d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}} + 1} \tag{2.75}$$

- Für festes $\bar{\mu}$ ist im Grenzprozess $T \rightarrow 0$:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \bar{\mu}}{k_B T}} + 1} = \begin{cases} 1 & \text{für } \varepsilon < \bar{\mu} \\ 0 & \text{für } \varepsilon > \bar{\mu} \end{cases},$$

und damit folgt:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon} \, d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \bar{\mu}}{k_B T}} + 1} = \int_0^{\bar{\mu}} \sqrt{\varepsilon} \, d\varepsilon = \frac{2}{3} \bar{\mu}^{3/2}$$

- Dies eingesetzt in (2.75) liefert:

$$\varepsilon_F := \bar{\mu}(T = 0, \check{n}) = (3\pi^2)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} (N_A \check{n})^{2/3} \tag{2.76}$$

Der Wert des chemischen Potentials $\bar{\mu}$ bei $T = 0$ wird *Fermi-Energie* ε_F genannt.

- Zustandsgleichungen:

$$\begin{aligned}
 p_-(T=0, \check{n}) &= - \lim_{T \rightarrow 0} \frac{m^{3/2} (k_B T)^{5/2}}{\sqrt{2} \pi^{3/2} \hbar^3} \text{Li}_{5/2} \left(-e^{\frac{\mu}{k_B T}} \right) \\
 &= \lim_{T \rightarrow 0} \frac{m^{3/2}}{\sqrt{2} \pi^{3/2} \hbar^3 \Gamma(5/2)} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \bar{\mu}}{k_B T}} + 1}, \\
 p_-(T=0, \check{n}) &= (3\pi^2)^{2/3} \frac{\hbar^2}{5m} (N_A \check{n})^{5/3}, \tag{2.77}
 \end{aligned}$$

$$\check{e}_-(T=0, \check{n}) = (3\pi^2)^{2/3} \frac{3\hbar^2}{10m} (N_A \check{n})^{5/3}, \tag{2.78}$$

wobei sich die Integration wieder nur auf $\varepsilon \in [0, \bar{\mu}]$ erstreckt und für $\bar{\mu}$ die Fermi-Energie (2.76) eingesetzt wurde. Die Energie-Dichte ergab sich wieder zu $\check{e}_- = \frac{3}{2} p_-$.

Diskussion:

- Wir betrachten den Teilchenzahl-Mittelwert (siehe Gleichung (2.49)):

$$N^{(V)} = \sum_{\{n_i\} \in \sigma_\pm} w(\{n_i\}) N(\{n_i\}) = -N_A \left(\frac{\partial J^{(V)}}{\partial \mu} \right)_{T,V} = - \left(\frac{\partial J^{(V)}}{\partial \bar{\mu}} \right)_{T,V},$$

hier also:

$$\begin{aligned}
 N_-^{(V)} &= \left(\frac{\partial}{\partial \bar{\mu}} \left[\underbrace{k_B T \sum_{\vec{a} \in \sigma^{(1)}} \ln \left(1 + \exp \left[-\beta \left(\varepsilon^{(1)}(\vec{a}) - \bar{\mu} \right) \right] \right)}_{=-J_-^{(V)}} \right] \right)_{T,V} \\
 &= \sum_{\vec{a} \in \sigma^{(1)}} \frac{1}{\underbrace{\exp \left[\beta \left(\varepsilon^{(1)}(\vec{a}) - \bar{\mu} \right) \right] + 1}_{=:\bar{N}(\vec{a})}}
 \end{aligned}$$

Die Größe $\bar{N}(\vec{a})$ nennen wir *mittlere Besetzungszahl der Einteilchen-zustände*.

- Offenbar ist

$$\lim_{T \rightarrow 0} \bar{N}(\vec{a}) = \begin{cases} 1 & \text{für } \varepsilon^{(1)}(\vec{a}) < \bar{\mu} \\ 0 & \text{für } \varepsilon^{(1)}(\vec{a}) > \bar{\mu} \end{cases}$$

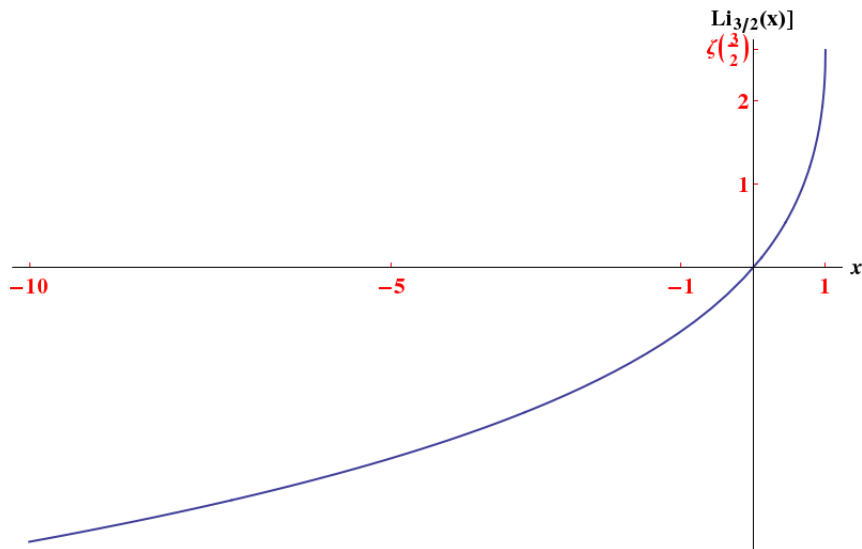
- Es folgt, dass alle Zustände bis zur Fermi-Energie $\varepsilon_F = \bar{\mu}$ besetzt, alle weiteren dagegen unbesetzt sind.
- Damit sind die Elektronen so auf die Einteilchenzustände verteilt, dass die Gesamtenergie den kleinstmöglichen Wert hat.
- *Anmerkungen:*
 - Für die Gültigkeit dieser Formeln müssen die Geschwindigkeiten der Teilchen klein gegen die Lichtgeschwindigkeit sein.
 - Es muss also $\varepsilon_F \ll mc^2$ gelten mit $\varepsilon_F \propto \tilde{n}^{2/3}$. Die Dichte darf folglich nicht zu groß sein.

2.5.4 Bose-Einstein-Statistik

2.5.4.1 Der Bereich hoher und moderater Temperaturen

- Für Bose-Gase gilt $\mu \leq 0$ (siehe (2.61) sowie Diskussion am Ende des Kapitels 2.4.2).
- Diese Bedingung entnehmen wir auch (2.69),

$$\gamma^{-3} = (2s + 1) \text{Li}_{3/2} \left(e^{\frac{\mu}{RT}} \right)$$



denn man ersieht aus der Abb., dass das Argument von $\text{Li}_{3/2}$ den Wert $x = 1$ nicht übersteigen darf.

- Am Grenzpunkt $x = e^{\frac{\mu}{k_B T}} = 1$, also $\mu = 0$, nimmt $\text{Li}_{3/2}$ einen endlichen Wert an, $\text{Li}_{3/2}(1) = \zeta(3/2) = 2.612\dots$ (mit der Riemannschen ζ -Funktion).
- Damit gilt die durch (2.63) gegebene großkanonische Quantenstatistik im bosonischen Fall nur für

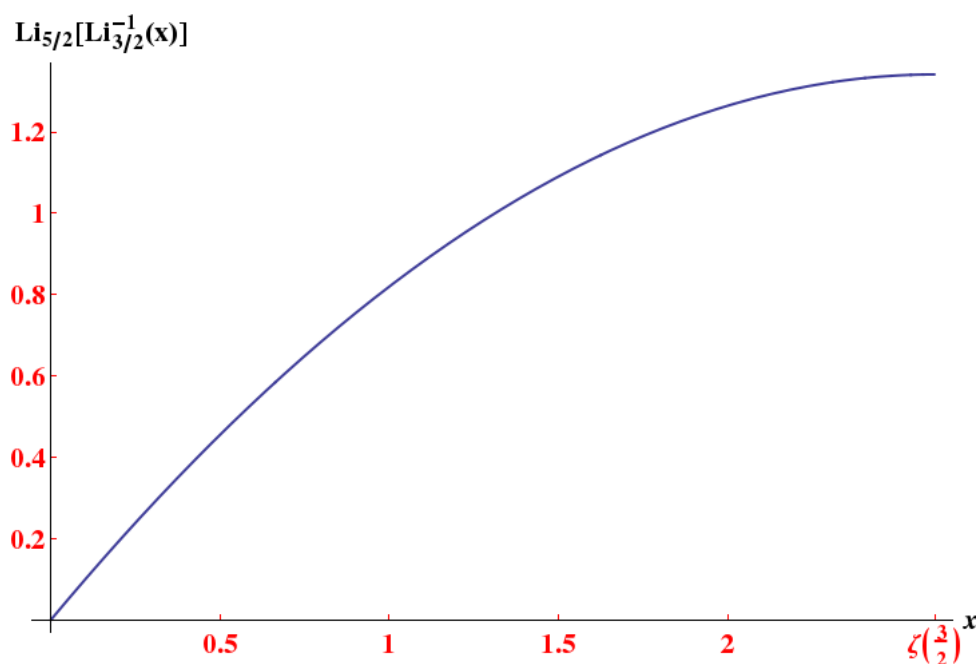
$$\gamma^{-3} \leq \gamma_{\text{crit}}^{-3} = (2s+1)\zeta(3/2), \quad \gamma^{-3} = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T} \right)^{3/2} N_A \check{n},$$

d.h. insbesondere nicht im Tieftemperatur-Limes $T \rightarrow 0$ (bei fester Dichte \check{n}).

- Im Bereich $\gamma \geq \gamma_{\text{crit}}$ ist (2.69) umkehrbar eindeutig, d.h. aus vorgegebenem γ kann das zugehörige $x = e^{\frac{\mu}{k_B T}} \leq 1$ gewonnen und in die Druck-Formel (2.66) eingesetzt werden.
- Somit erhalten wir die thermische Zustandsgleichung,

$$p_+(T, \check{n}) = \frac{(2s+1)m^{3/2}(k_B T)^{5/2}}{2\sqrt{2}\pi^{3/2}\hbar^3} \text{Li}_{5/2} \left[\text{Li}_{3/2}^{-1} \left(\frac{\gamma^{-3}}{2s+1} \right) \right],$$

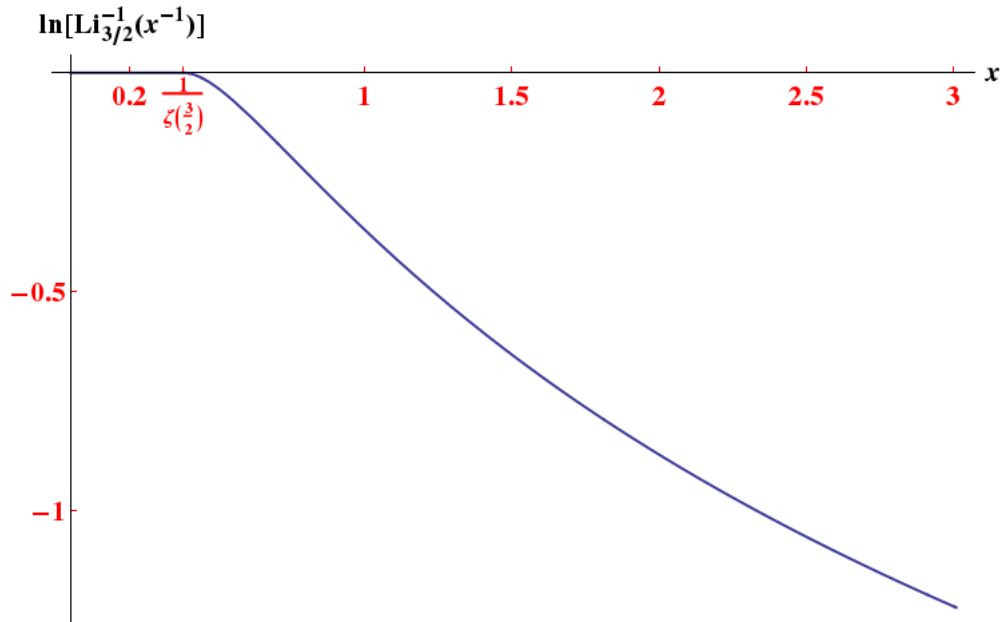
und mit $\check{e}_+ = \frac{3}{2} p_+$ auch die kalorische.



2.5.4.2 Das Bose-Einstein-Kondensat

- Die Funktion

$$f(x) = \ln [\text{Li}_{3/2}^{-1}(x^{-1})], \quad \frac{\mu}{RT} = f((2s+1)\gamma^3), \quad \gamma^3 = \frac{1}{N_A \check{n}} \left(\frac{mk_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2}$$



ist nur im Bereich $x \geq [\zeta(3/2)]^{-1} = 0.38279\dots$ definiert und kann nicht zu kleineren x -Werten analytisch fortgesetzt werden.

- Damit handelt es sich bei der Stelle $(2s+1)\gamma^3 = [\zeta(3/2)]^{-1}$ *nicht* um einen Umkehrpunkt, an dem das chemische Potential μ mit $\mu = 0$ ein striktes Maximum erreicht und für $(2s+1)\gamma^3 < [\zeta(3/2)]^{-1}$ wieder negativ würde.
- Andererseits kann μ für bosonische Systeme auch nie positiv werden.
- Wir folgern, dass

$$\mu = 0 \quad \text{für} \quad 0 \leq \gamma \leq \gamma_{\text{crit}}, \quad \gamma_{\text{crit}}^{-3} = (2s+1)\zeta(3/2) \quad (2.79)$$

d.h. in besagtem (endlichen) Intervall verschwindet μ identisch.

- Nun kann für konstantes μ die Größe \check{n} i.A. nicht als thermodynamisches Potential verwendet werden, da μ keine unabhängige Zustandsgröße darstellt.

- Im Sonderfall $\mu = 0$ ist allerdings:

$$\check{j} = \check{f} - \mu \check{n} = \check{f} \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial \check{f}}{\partial \check{n}} \right)_T = \mu = 0$$

- Wenn wir also anstelle von \check{j} das thermodynamische Potential $\check{f} = \check{f}(T, \check{n})$ (Volumendichte der freien Energie) nehmen, so ergibt sich gemäß Gleichung (2.63) ein von der Stoffdichte \check{n} unabhängiger Ausdruck:⁷

$$\check{f}_+(T, \check{n}) = \check{j}_+(T, \mu = 0) = - \frac{(2s+1)m^{3/2}(k_B T)^{5/2}}{2\sqrt{2}\pi^{3/2}\hbar^3} \underbrace{\text{Li}_{5/2}(1)}_{=\zeta(5/2)}, \quad (2.80)$$

und daraus von \check{n} unabhängige thermische und kalorische Zustandsgleichungen:

$$p_+ = -\check{f}_+, \quad \check{e}_+ = -\frac{3}{2}\check{f}_+ \quad (2.81)$$

- Die Gleichungen (2.80, 2.81) beschreiben das so genannte *Bose-Einstein-Kondensat* („BEK“), dass sich für nicht-relativistische ideale bosonische Quantengase im Bereich $0 \leq \gamma \leq \gamma_{\text{crit}}$ (also insbesondere im Limes $T \rightarrow 0$ für feste Stoffdichte \check{n}) ergibt.

Diskussion:

- Die Unabhängigkeit von \check{n} bedeutet, dass die thermodynamischen Größen

$$E(T, V, n) = V\check{e}(T, n/V), \quad p(V, T, n) = p_+(T, n/V)$$

nicht explizit von n abhängen.

- Bei Beibehaltung von Temperatur und Volumen ändert sich also weder die innere Energie noch der Druck, wenn wir weitere Teilchen dem Kondensat hinzufügen.

⁷ $\zeta(5/2) = 1.341487\dots$

- Die Erklärung für dieses Verhalten liegt darin, dass die hinzugefügten Teilchen Energieniveaus besetzen, deren Energien im thermodynamischen Limes gegenüber der inneren Energie verschwinden, z.B. für

$$\varepsilon^{(1)}(\vec{a}) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mb^2} |\vec{j}|^2$$

alle $\vec{j} \in \mathbb{N}^3$ mit endlichem, von b unabhängigem Betrag $|\vec{j}|$.

- Damit tragen diese zusätzlichen Teilchen weder zum Druck noch zur inneren Energie bei.
- Man spricht von der makroskopischen Besetzung N_0 des Grundzustandes.
- Diese makroskopische Anzahl ergibt sich aus folgenden Überlegungen:
 - Wir betrachten das BEK für fest vorgegebene Werte T und V und eine anfänglich vorgegebene Teilchenzahl N , so dass das zugehörige γ im BEK-Bereich liegt, also:

$$\gamma^3 = \frac{V}{N} \left(\frac{mk_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} < \gamma_{\text{crit}}^3 = [(2s+1)\zeta(3/2)]^{-1}$$

- Jetzt entnehmen wir dem Kondensat bei festem T und V Teilchen, verringern also N . Da Energie und Druck sich hierbei nicht ändern, werden diese Teilchen ausschließlich dem Grundzustand entnommen.
- Durch die Entnahme wächst γ . Sobald es den Wert γ_{crit} erreicht, verlassen wir das BEK und gelangen in den „moderaten“ Bereich mit $\mu < 0$. In diesem Bereich gibt es keine makroskopische Besetzung N_0 des Grundzustandes.
- Genau am Übergangspunkt kennen wir die Anzahl N_{crit} der Teilchen

$$\begin{aligned} \gamma_{\text{crit}}^3 &= \frac{V}{N_{\text{crit}}} \left(\frac{mk_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \\ \Rightarrow N_{\text{crit}} &= \frac{V}{\gamma_{\text{crit}}^3} \left(\frac{mk_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} = (2s+1)\zeta(3/2)V \left(\frac{mk_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \end{aligned}$$

- Die ursprüngliche Anzahl N setzt sich also zusammen aus der zu bestimmenden Besetzungszahl N_0 des Grundzustandes und der beim Verlassen des Kondensats übrig bleibenden Teilchenzahl N_{crit} , also

$$\begin{aligned}
 N_0 &= N - N_{\text{crit}} \\
 &= N - (2s + 1)\zeta(3/2)V \left(\frac{mk_{\text{B}}T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \\
 &= N \left(1 - \frac{\gamma^3}{\gamma_{\text{crit}}^3} \right), \quad 0 \leq \gamma \leq \gamma_{\text{crit}}
 \end{aligned} \tag{2.82}$$

- Für $T \rightarrow 0$ (bei festem V) gilt $N_0 = N$, d.h. alle Teilchen sammeln sich im Grundzustand an.
- Für $\gamma \rightarrow \gamma_{\text{crit}}$ folgt $N_0 = 0$; der Grundzustand ist nicht länger makroskopisch besetzt.

2.5.5 Hohlraumstrahlung

- Mit der relativistischen *Ein-Teilchen-Energie*

$$\varepsilon^{(1)}(\vec{a}) = c\sqrt{m^2c^2 + |\vec{p}(\vec{a})|^2}, \quad \vec{p}(\vec{a}) = \frac{2\pi\hbar}{b}\vec{j},$$

definiert auf dem Spektrum $\sigma(\wp)$ des vollständigen Satzes verträglicher Impuls-Operatoren $\wp = \{\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z, \hat{S}^z\}$, wobei

$$\begin{aligned}
 \sigma(\wp) &= \left\{ \vec{a} \in \mathbb{R}^4 : \vec{a} = \left(\frac{2\pi\hbar}{b}j_1, \frac{2\pi\hbar}{b}j_2, \frac{2\pi\hbar}{b}j_3, \hbar m^{(S)} \right) \right. \\
 &\quad \left. \text{mit } (j_1, j_2, j_3) \in \mathbb{Z}^3 \text{ und } m^{(S)} \in \{-s, \dots, s\} \right\}
 \end{aligned}$$

für Teilchen, die sich innerhalb des zur Verfügung stehenden Volumens frei bewegen können, folgt ganz analog zum nicht-relativistischen Fall ($|\vec{j}|/b \rightarrow r$ im thermodynamischen Limes, nun Übergang zum Integral über ganz \mathbb{R}^3):

$$\begin{aligned}
j_{\pm}(T, \mu) &= \pm k_B T \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \sum_{\vec{a} \in \sigma(\wp)} \ln \left[1 \mp \exp \left(-\beta \left[\varepsilon^{(1)}(\vec{a}) - \bar{\mu} \right] \right) \right] \\
&= \pm k_B T \lim_{b \rightarrow \infty} \frac{1}{b^3} \sum_{m^{(s)} = -s}^s \sum_{\vec{j} \in \mathbb{Z}^3} \ln \left[1 \mp \exp \left(-\beta \left[c \sqrt{m^2 c^2 + 4\pi^2 \hbar^2 |\vec{j}/b|^2} - \bar{\mu} \right] \right) \right] \\
&= \pm (2s + 1) k_B T \int_{\mathbb{R}^3} \ln \left[1 \mp \exp \left(-\beta \left[c \sqrt{m^2 c^2 + 4\pi^2 \hbar^2 |\vec{x}|^2} - \bar{\mu} \right] \right) \right] d^3 \vec{x} \\
&= \pm 4\pi (2s + 1) k_B T \int_0^\infty r^2 \ln \left[1 \mp \exp \left(-\beta \left[c \sqrt{m^2 c^2 + 4\pi^2 \hbar^2 r^2} - \bar{\mu} \right] \right) \right] dr
\end{aligned}$$

Mit der Substitution $p = 2\pi \hbar r$ erhalten wir schließlich:

$$j_{\pm}(T, \mu) = \pm \frac{(2s + 1) k_B T}{2\pi^2 \hbar^3} \times \quad (2.83)$$

$$\times \int_0^\infty p^2 \ln \left[1 \mp \exp \left(-\beta \left[c \sqrt{m^2 c^2 + p^2} - \bar{\mu} \right] \right) \right] dp$$

$$= - \frac{(2s + 1) c}{6\pi^2 \hbar^3} \times \quad (2.84)$$

$$\times \int_0^\infty \frac{1}{\exp \left(\beta \left[c \sqrt{m^2 c^2 + p^2} - \bar{\mu} \right] \right) \mp 1} \cdot \frac{p^4 dp}{\sqrt{m^2 c^2 + p^2}}$$

Thermodynamisches Potential für relativistische ideale Quantengase (Bosonen/Fermionen)

Die untere Formel ergibt sich mittels partieller Integration.

- Die Hohlraumstrahlung stellt ein spezielles Bosonen-Gas ("+") von Elementarteilchen, das *Photonengas* dar.
- Die Wechselwirkung der Photonen untereinander ist sehr gering (Streuung von Licht an Licht).
- Die Bedingung „ideales Gas“ ist daher so gut erfüllt ist, dass zur Einstellung des thermischen Gleichgewichts nur eine kleine Wechselwirkung mit Materie (in Form von Absorption und Emission von Photonen) nötig ist.

- Man ordnet dem Photonengas deshalb als Temperatur die Temperatur der Wände zu.⁸
- Wegen *zweier* existierender unabhängige Polarisationszustände sind nur die Spinquantenzahlen $m^{(S)} = \pm 1$ zu berücksichtigen.
- Es ist also $s = 1$, aber der Fall $m^{(S)} = 0$ muss ausgeschlossen werden; es ergibt sich daher anstelle des Vorfaktors $(2s + 1)$ der Faktor 2.
- Photonen weisen keine Ruhemasse auf, also $m = 0$.
- Das Photonengas besitzt nur *eine* unabhängige intensive Zustandsgröße.
- Konkret ergeben sich das thermodynamische Potential sowie die thermodynamischen Zustandsgleichungen als Grenzfall $\mu \rightarrow 0$ eines Bosonengases ("+") mit verschwindender Ruhemasse.
- Es folgt daher mit der Substitution $\omega = 2\pi cr = \frac{cp}{\hbar}$ für das Photongas:

$$\check{f}_+(T) = \lim_{\mu \rightarrow 0} \check{j}_+(T, \mu) = \frac{k_B T}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \omega^2 \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar \omega}{k_B T}} \right) d\omega,$$

$$\check{f}_+(T) = -\frac{4\sigma}{3c} T^4, \quad \sigma = \frac{k_B^4 \pi^2}{60 \hbar^3 c^2} \approx 5.67 \cdot 10^{-8} \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}^4}. \quad (2.85)$$

Hierin ist σ die *Stefan-Boltzmann-Konstante*.

- Es folgen die thermodynamischen Beziehungen:

$$F = -\frac{4\sigma}{3c} V T^4 \quad (2.86)$$

$$S = \frac{16\sigma}{3c} V T^3 \quad (2.87)$$

$$E = \frac{4\sigma}{c} V T^4 \quad (2.88)$$

$$p = \frac{4\sigma}{3c} T^4 \quad (2.89)$$

⁸Zu einer strengen Beschreibung bräuchten wir eigentlich die Quantenelektrodynamik.

Man beachte $p = \frac{1}{3}\check{e}$, im Gegensatz zum nichtrelativistischen Fall $p = \frac{2}{3}\check{e}$.

- Die Dichte der Photonen erhalten wir durch:

$$\begin{aligned}
 \check{n} &= -\lim_{\mu \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \check{j}_+}{\partial \mu} \right)_T \\
 &= -\lim_{\mu \rightarrow 0} \left(\frac{\partial}{\partial \mu} \left\{ \frac{k_B T}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \omega^2 \ln [1 - e^{-\beta \hbar \omega + \beta \bar{\mu}}] d\omega \right\} \right)_T \\
 &= \frac{1}{N_A \pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{\omega^2 d\omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}, \\
 \check{n} &= \frac{2\zeta(3)}{\pi^2 N_A} \left(\frac{k_B T}{\hbar c} \right)^3 \approx \frac{0.2436}{N_A} \left(\frac{k_B T}{\hbar c} \right)^3 \quad (2.90)
 \end{aligned}$$

- Die Photonenzahl $N = N_A V \check{n}$ stellt sich also infolge von V und T ein.
- Bei gegebenem Volumen V wird N mit kleiner werdender Temperatur T kleiner.
- Es ist also für ein dreidimensionales Photonengas keine Bose-Einstein-Kondensation möglich.
- Die *Plancksche Strahlungsformel* beschreibt den Energieanteil dE_ω , den die Photonen im Frequenzintervall $[\omega, \omega + d\omega]$ zur Gesamtenergie beitragen:

$$dE_\omega = \epsilon(\omega) dN_\omega = \hbar \omega \cdot \frac{V}{\pi^2 c^3} \cdot \frac{\omega^2 d\omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} = \frac{V \hbar}{\pi^2 c^3} \cdot \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}$$

- Für kleine Frequenzen ($\hbar \omega \ll k_B T$) folgt die Rayleigh-Jeans-Formel

$$dE_\omega = \frac{V k_B T}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega.$$

- Für große Frequenzen ($\hbar \omega \gg k_B T$) folgt die Wiensche Formel:

$$dE_\omega = \frac{V \hbar}{\pi^2 c^3} \omega^3 e^{-\beta \hbar \omega} d\omega.$$



- Die überwiegende Anzahl von Photonen hat also eine Energie, die gleich $\hbar\omega_{\max} = x_{\max}k_{\text{B}}T \approx 2.821k_{\text{B}}T$ ist.⁹
- Es folgt das *Wiensche Verschiebungsgesetz*:

$$\frac{\omega_{\max}}{T} = x_{\max} \frac{k_{\text{B}}}{\hbar} = \text{konstant} \quad \text{mit} \quad x_{\max} \approx 2.821 \quad (2.91)$$

- Wenn man die Kurve weiter untersucht, stellt man fest: Eines von 500 Photonen hat eine Energie $\hbar\omega > 10k_{\text{B}}T$, eines von 3 Millionen hat $\hbar\omega > 20k_{\text{B}}T$ und eines in $3 \cdot 10^{10}$ hat $\hbar\omega > 30k_{\text{B}}T$.
- Die mittlere Energie $\hbar\omega_{\text{mean}} \approx 3k_{\text{B}}T$ der Photonen ist etwas größer, weil die Verteilung unsymmetrisch ist.

2.5.6 Relativistisches, vollständig entartetes Elektrogas

- Betrachten relativistisches Fermi-Quantengas bei fest vorgegebener Dichte \check{n} im Grenzfall $T \rightarrow 0$.

⁹Es gilt: $x_{\max} = 3 + W(-3e^{-3})$, wobei W die so genannte *Lambert-W-Funktion* darstellt, d.h. die Umkehrfunktion von $f(x) := xe^x$.

- Wir starten mit den Formeln (2.83, 2.84) und erhalten zunächst:

$$p_{\pm} = -\check{j}_{\pm}$$

$$= \frac{(2s+1)c}{6\pi^2\hbar^3} \int_0^{\infty} \frac{1}{\exp\left(\beta\left[c\sqrt{m^2c^2+p^2}-\bar{\mu}\right]\right) \mp 1} \cdot \frac{p^4 dp}{\sqrt{m^2c^2+p^2}},$$

$$\check{n}_{\pm} = -\left(\frac{\partial\check{j}_{\pm}}{\partial\mu}\right)_T = -\frac{1}{N_A}\left(\frac{\partial\check{j}_{\pm}}{\partial\bar{\mu}}\right)_T$$

$$= \frac{2s+1}{2\pi^2\hbar^3 N_A} \int_0^{\infty} \frac{p^2 dp}{\exp\left(\beta\left[c\sqrt{m^2c^2+p^2}-\bar{\mu}\right]\right) \mp 1},$$

$$\check{e}_{\pm} = \check{j}_{\pm} + T\check{s}_{\pm} + \mu\check{n}_{\pm} = \check{j}_{\pm} - T\left(\frac{\partial\check{j}_{\pm}}{\partial T}\right)_{\mu} + N_A\bar{\mu}\check{n}_{\pm}$$

$$= -T^2\left(\frac{\partial(\check{j}_{\pm}/T)}{\partial T}\right)_{\mu} + N_A\bar{\mu}\check{n}_{\pm} = \left(\frac{\partial(\beta\check{j}_{\pm})}{\partial\beta}\right)_{\bar{\mu}} + N_A\bar{\mu}\check{n}_{\pm}$$

$$= \frac{2s+1}{2\pi^2\hbar^3} \int_0^{\infty} \frac{p^2\left[c\sqrt{m^2c^2+p^2}-\bar{\mu}\right] dp}{\exp\left(\beta\left[c\sqrt{m^2c^2+p^2}-\bar{\mu}\right]\right) \mp 1} + N_A\bar{\mu}\check{n}_{\pm}$$

$$= \frac{2s+1}{2\pi^2\hbar^3} c \int_0^{\infty} \frac{p^2\sqrt{m^2c^2+p^2} dp}{\exp\left(\beta\left[c\sqrt{m^2c^2+p^2}-\bar{\mu}\right]\right) \mp 1}$$

- Nun setzen wir $s = \frac{1}{2}$ (Elektronen) und nehmen die Formeln für den Index “-” (Fermionen).
- Ähnlich wie in der nicht-relativistischen Situation erhalten wir für festes \check{n}_- im Grenzfalle $T \rightarrow 0$ einen endlichen Wert für das chemische Potential $\bar{\mu}$.
- Dann ist

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{1}{\exp\left(\beta\left[c\sqrt{m^2c^2+p^2}-\bar{\mu}\right]\right) + 1} = \begin{cases} 1 & \text{falls } p < p_F \\ 0 & \text{falls } p > p_F \end{cases}$$

mit

$$c\sqrt{m^2c^2 + p_F^2} = \bar{\mu} \quad \Rightarrow \quad p_F = \frac{1}{c}\sqrt{\bar{\mu}^2 - m^2c^4}, \quad \bar{\mu} \geq mc^2$$

Wie bezeichnen mit p_F den Fermi-Impuls und mit $\varepsilon_F = c\sqrt{m^2c^2 + p_F^2}$ die Fermi-Energie.

- Es folgt aus den obigen Formeln:

$$\lim_{T \rightarrow 0} p_- = \frac{c}{3\pi^2\hbar^3} \int_0^{p_F} \frac{p^4 dp}{\sqrt{m^2c^2 + p^2}},$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \check{n}_- = \frac{1}{\pi^2\hbar^3 N_A} \int_0^{p_F} p^2 dp = \frac{p_F^3}{3\pi^2\hbar^3 N_A},$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \check{e}_- = \frac{c}{\pi^2\hbar^3} \int_0^{p_F} p^2 \sqrt{m^2c^2 + p^2} dp$$

- Mit

$$x := \frac{p_F}{mc}, \quad \text{Substitution: } \xi = \frac{p}{mc}$$

ergibt sich:

$$\begin{aligned} p_-(T=0, x) &= \frac{m^4 c^5}{3\pi^2 \hbar^3} \int_0^x \frac{\xi^4 d\xi}{\sqrt{1+\xi^2}} \\ &= \frac{m^4 c^5}{24\pi^2 \hbar^3} \underbrace{\left(x(2x^2 - 3)\sqrt{1+x^2} + 3 \ln \left[x + \sqrt{1+x^2} \right] \right)}_{=: f_p(x)}, \end{aligned}$$

$$\check{n}_-(T=0, x) = \frac{m^3 c^3 x^3}{3\pi^2 \hbar^3 N_A},$$

$$\begin{aligned} \check{e}_-(T=0, x) &= \frac{m^4 c^5}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^x \xi^2 \sqrt{1+\xi^2} d\xi \\ &= \frac{m^4 c^5}{8\pi^2 \hbar^3} \underbrace{\left(x(2x^2 + 1)\sqrt{1+x^2} - \ln \left[x + \sqrt{1+x^2} \right] \right)}_{=: f_{\check{e}}(x)} \end{aligned}$$

- *Grenzfälle:*

1. Nicht-relativistischer Grenzfall

$$x^3 = \frac{3\pi^2 \hbar^3 N_A}{m^3 c^3} \check{n}_- \ll 1, \quad f_p(x) = \frac{8x^5}{5} + \mathcal{O}(x^7), \quad f_{\check{e}}(x) = \frac{8x^3}{3} + \frac{4x^5}{5} + \mathcal{O}(x^7)$$

Damit ist:

$$\begin{aligned} p_-(T=0, x) &= \frac{m^4 c^5}{15\pi^2 \hbar^3} x^5 = \frac{(3\pi^2)^{2/3} \hbar^2}{5m} (N_A \check{n}_-)^{5/3} \\ \check{e}_-(T=0, x) &= \frac{m^4 c^5}{8\pi^2 \hbar^3} \left(\frac{8x^3}{3} + \frac{4x^5}{5} \right) \\ &= \underbrace{(N_A \check{n}_-) mc^2}_{\text{relat. Ruhenergiedichte}} + \frac{3}{2} p_- \end{aligned}$$

2. Ultra-relativistischer Grenzfall

$$p_F \gg mc, \quad x \gg 1: \quad f_p(x) \approx 2x^4, \quad f_{\check{e}}(x) \approx 2x^4$$

Dann folgt:

$$\begin{aligned} p_-(T=0, \check{n}) &= \frac{(3\pi^2)^{1/3}}{4} \hbar c (N_A \check{n})^{4/3} \\ \check{e}_-(T=0, \check{n}) &= \frac{3}{4} (3\pi^2)^{1/3} \hbar c (N_A \check{n})^{4/3} \\ &= 3p_-(T=0, x) \end{aligned}$$

Der Druck eines vollständig entarteten idealen ultrarelativistischen Fermi-Gases ist proportional zur Potenz $\frac{4}{3}$ seiner Dichte. Dieser Fall ist wichtig für die Theorie der „weißen Zwerge“.

2.5.7 Anwendung: Weiße Zwerge

- Wir betrachten einen statischen, kugelsymmetrischen Stern innerhalb der Newtonschen Gravitationstheorie.
- Feldgleichung für das Gravitationspotential Φ :

1. die *Poisson*-Gleichung im Sterninnern (mit Massendichte ϱ):

$$\Delta\Phi = 4\pi G\varrho, \quad \varrho : \text{Massendichte}$$

2. die *Laplace*-Gleichung im Außenraum:

$$\Delta\Phi = 0$$

3. In Kugelkoordinaten ist:

$$\Delta\Phi = \frac{d^2\Phi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\Phi}{dr}$$

4. Zugehörige Volumenkraftdichte:

$$\vec{f} = -\varrho \operatorname{grad} \Phi$$

- Die *Euler-Gleichung* im statischen Fall:

$$0 = -\operatorname{grad} p - \varrho \operatorname{grad} \Phi, \quad p : \text{Druck}$$

schreibt sich in sphärischer Symmetrie:

$$\frac{d\Phi}{dr} = -\frac{1}{\varrho} \frac{dp}{dr} \quad \text{oder:} \quad d\Phi + \frac{dp}{\varrho} = 0$$

- Der zweite Term hängt mit der molaren Enthalpie \hat{h} zusammen:

$$d\hat{h} = T d\hat{s} + \hat{v} dp \stackrel{T=0}{=} M_{\text{mol}} \frac{dp}{\varrho} \quad (\text{Erinnerung: } \hat{v} = \frac{M_{\text{mol}}}{\varrho}),$$

und somit folgt:

$$d\Phi + \frac{d\hat{h}}{M_{\text{mol}}} = 0 \quad \text{oder:} \quad \Phi + \frac{\hat{h}}{M_{\text{mol}}} = \Phi_0 = \text{const.}$$

- Setzen wir dies in die Poisson-Gleichung ein, so folgt:

$$\frac{d^2\hat{h}}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\hat{h}}{dr} = -4\pi G M_{\text{mol}} \varrho \quad (2.92)$$

- Wir verwenden nun die Zustandsgleichung für ein ideales, ultra-relativistisches vollständig entartetes Elektronengas:

$$p = \frac{(3\pi^2)^{1/3}}{4} \hbar c (N_A \check{n}_e)^{4/3}$$

Hierin stellt \check{n}_e die molare Elektronendichte dar, die mit der Stern-dichte ϱ (die durch die Nukleonen dominiert wird) gemäß:

$$\check{n}_e = \frac{Z}{Am_p N_A} \varrho$$

zusammenhängt. Dabei ist A die Nukleonenzahl (Massenzahl) und Z die Ordnungszahl (z.B. bei Eisen: ${}^A_Z\text{Fe} = {}^{56}_{26}\text{Fe}$). Die Nukleonenmasse ist durch m_p abgekürzt.

- Es ergibt sich:

$$p = \frac{(3\pi^2)^{1/3}}{4} \hbar c \left(\frac{Z\varrho}{Am_p} \right)^{4/3} =: K \varrho^{1+1/3}$$

- Allgemein bezeichnet man Zustandsgleichungen der Form

$$p = K \varrho^{1+1/n}$$

als *Polytrope* mit Polytropenindex n . Hier haben wir also $n = 3$.

- Für die rechte Seite von (2.92) berechnen wir ϱ als Funktion der molaren Enthalpie \hat{h} :

$$\begin{aligned} \hat{h} &= M_{\text{mol}} \int \frac{dp}{\varrho} = M_{\text{mol}} \int \frac{dp}{d\varrho} \cdot \frac{d\varrho}{\varrho} = M_{\text{mol}} K \left(1 + \frac{1}{n} \right) \int \varrho^{1/n-1} d\varrho \\ &= M_{\text{mol}} K (n+1) \varrho^{1/n}, \end{aligned}$$

$$\varrho = \left[\frac{\hat{h}}{M_{\text{mol}} K (n+1)} \right]^n$$

- Mit den Substitutionen

$$g := \frac{\hat{h}}{\hat{h}_c}, \quad r = \frac{[K(n+1)]^{n/2}}{\sqrt{4\pi G}} \left(\frac{\hat{h}_c}{M_{\text{mol}}} \right)^{\frac{1-n}{2}} s, \quad (2.93)$$

wobei \hat{h}_c den Zentralwert (bei $r = 0$) der molaren Enthalpie bezeichnet, erhalten wir aus (2.92) die *Lane-Emden-Gleichung*:

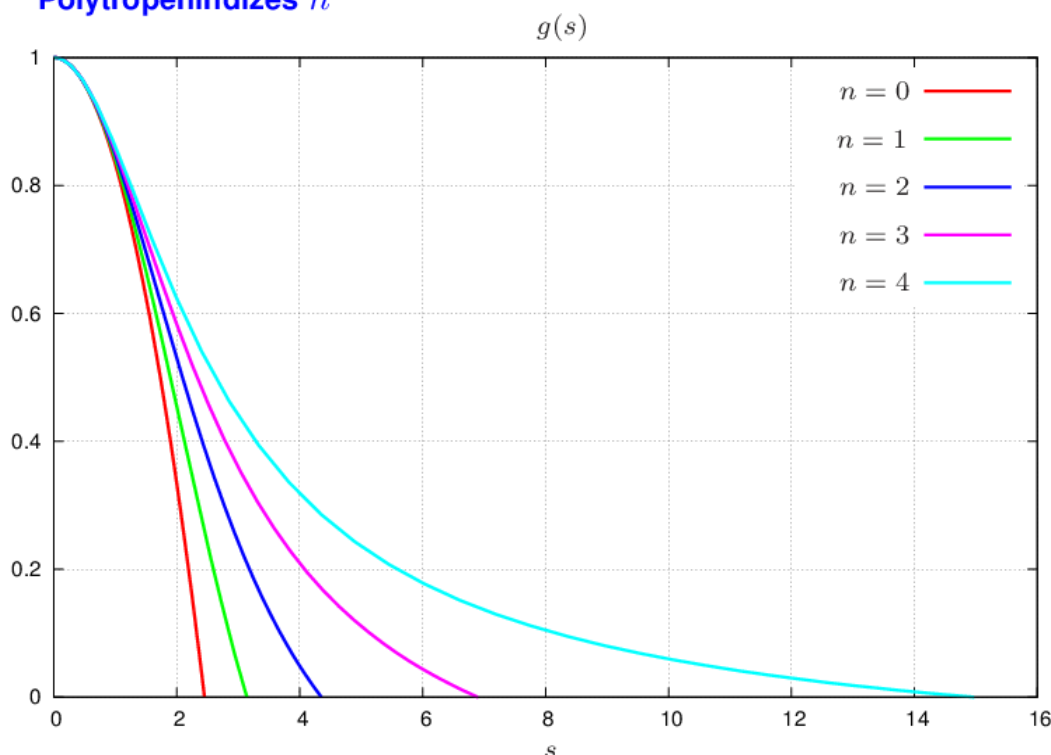
$$\frac{1}{s^2} \frac{d}{ds} \left(s^2 \frac{dg}{ds} \right) + g^n = 0; \quad g(s=0) = 1; \quad \frac{dg}{ds}(s=0) = 0$$

- Die Lane-Emden-Gleichung kann für $n = 0, n = 1, n = 5$ explizit gelöst werden:

$n = 0 :$	$g(s) = 1 - \frac{s^2}{6},$	Nullstelle:	$s_N = \sqrt{6}$
homogenes Materiemodell: $\varrho = \text{constant}$			
$n = 1 :$	$g(s) = \frac{\sin s}{s},$	Nullstelle:	$s_N = \pi$
$n = 5 :$	$g(s) = \sqrt{1 + \frac{s^2}{3}},$	keine Nullstelle	

- Die erste Nullstelle s_N von g beschreibt die Oberfläche $r = r_*$ des Sternes.

• **Lösungen $g = g(s)$ der Lane-Emden-Gleichung für verschiedene Polytropenindizes n**



- Für einen polytropen statischen Stern mit vorgegebener Zentraldichte folgt die gesamte Lösung durch Auswertung der Übergangsbedingungen an der Sternoberfläche.

- Insbesondere folgt die Masse-Radius-Relation:

1. Sphärisch-symmetrische Vakuumlösung Lösung im Außenraum:

$$\Phi = -\frac{MG}{r}$$

2. An der Sternoberfläche $r = r_*$ gilt:

$$\frac{d\Phi}{dr}(r_*) = \frac{MG}{r_*^2}$$

3. Dort geht das Potential stetig-differenzierbar in den Innenraum über (keine Oberflächenbelegung, $\cdot' \equiv d \cdot / ds$):

$$\frac{MG}{r_*^2} = \frac{d}{dr} \left(-\frac{\hat{h}}{M_{\text{mol}}} \right) \bigg|_{r_*} = -\frac{\sqrt{4\pi G}}{[K(n+1)]^{n/2}} \left(\frac{\hat{h}_c}{M_{\text{mol}}} \right)^{\frac{n+1}{2}} g'(s_N)$$

4. Die zweite Beziehung aus (2.93) liefert an der Sternoberfläche

$$r_* = \frac{[K(n+1)]^{n/2}}{\sqrt{4\pi G}} \left(\frac{\hat{h}_c}{M_{\text{mol}}} \right)^{\frac{1-n}{2}} s_N,$$

woraus

$$\frac{\hat{h}_c}{M_{\text{mol}}} = \left[\frac{r_* \sqrt{4\pi G}}{s_N [K(n+1)]^{n/2}} \right]^{\frac{2}{1-n}}$$

folgt.

5. Damit ergibt sich die Masse-Radius-Relation zu:

$$M = -\frac{r_*^{\frac{3-n}{1-n}}}{G} \left[\frac{K^n (n+1)^n}{4\pi G} s_N^{n+1} \right]^{\frac{1}{n-1}} g'(s_N)$$

- Für das ideale, ultra-relativistische, vollständig entartete Elektronengas mit $n = 3$ ergibt sich also eine vom Radius unabhängige Masse:

$$M = -4 \sqrt{\frac{K^3}{\pi G^3}} s_N^2 g'(s_N) = -\frac{\sqrt{3\pi}}{2m_p^2} \left(\frac{c\hbar}{G} \right)^{3/2} \left(\frac{Z}{A} \right)^2 s_N^2 g'(s_N) \approx 1.4 \left(\frac{2Z}{A} \right)^2 M_\odot,$$

wobei wir im letzten Ausdruck numerische Werte, insbesondere $s_N^2 g'(s_N) \approx -2.02$ eingesetzt haben (M_\odot ist die Sonnenmasse).