Statistische Mechanik für Lehramtsstudierende

Thomas Filk

Skript zur Vorlesung

Fortgeschrittene Theoretische Physik für Lehramtsstudierende

Sommersemester 2012 / 2013 / 2014 / 2015

(Version vom 11. 7. 2017)

Vorwort

In der seit 2010 bestehenden Prüfungsordnung für Lehramtsstudierende mit Hauptfach Physik an der Universität Freiburg (GymPO) wurde festgelegt, dass auch die Statistische Mechanik Teil der Ausbildung von zukünftigen Physiklehrern sein muss. Vorher war die Statistische Mechanik (in Freiburg die Theoretische Physik V) nicht Teil der Pflichtvorlesungen für Lehramtsstudierende. Es wurde dann beschlossen, die Quantenmechanik für Lehramtsstudierende und die Statistische Mechanik in einer Theorievorlesung „Fortgeschrittene Theoretische Physik für Lehramtsstudierende“ zusammenzufassen. Im neuen polyvalenten 2-Hauptfächer-Bachelorstudiengang sieht die Prüfungsordnung die Vorlesung „Kompakte Fortgeschrittene Theoretische Physik“ vor, die ebenfalls die Quantenmechanik und die Statistische Mechanik zum Inhalt hat.

Wegen der mathematischen und insbesondere auch physikalischen und konzeptuellen Probleme der Quantenmechanik, erhält diese in der Vorlesung ein überproportionales Gewicht. Trotzdem ist die Vorlesung so konzipiert, dass mehrere Doppelstunden (nach Möglichkeit mindestens fünf Doppelstunden) der Statistischen Mechanik und der Thermodynamik gewidmet sind.

Wie schon in der Quantenmechanik besteht auch hier der Schwerpunkt der Inhalte in erster Linie in einer Vermittlung der konzeptuellen Zusammenhänge und weniger in einer intensiven Behandlung der technischen Probleme bei der Lösung konkreter Probleme aus der statistischen Mechanik. Es wird vorausgesetzt, dass die Studierenden Grundkenntnisse in Kombinatorik und Wahrscheinlichkeitsrechnung haben, außerdem werden Grundkenntnisse in der Thermodynamik, wie man sie sowohl aus der Schule als auch der Vorlesung zur Experimentalphysik I her kennt, vorausgesetzt.

Ein Schwerpunkt ist die Vermittlung des Entropiebegriffs, der erfahrungsgemäß immer Schwierigkeiten bereitet. Insbesondere sollen auch die Beziehungen zwischen den verschiedenen Vorstellungen von Entropie – thermodynamischer, statistischer und informationstheoretischer Entropiebegriff – erörtert werden. Außerdem sollen einfache Beispiele von Systemen behandelt werden, bei denen die Quantenmechanik und die Quantenstatistik eine besondere Rolle spielen.

Mehr noch als schon bei der Quantenmechanik handelt es sich um eine knappe Themenauswahl. Dieses Skript behandelt einige Themen etwas ausführlicher als die Vorlesung. Und wie immer bin ich für Rückmeldungen und Anregungen sehr dankbar.

Freiburg, Sommer 2017 Thomas Filk

Inhaltsverzeichnis

Vorwort **3**

Inhaltsverzeichnis **5**

Historische Einleitung 7

1 Mathematische Grundlagen **9**

1.1 Wahrscheinlichkeiten 9

1.1.1 Ereignisse als Teilmengen eines Ereignisraumes 10

1.1.2 Borel-Mengen bzw. Borel-Algebren 11

1.1.3 Das Axiomensystem von Kolmogorov 11

1.2 Zufallsvariable und Kenngrößen 12

1.2.1 Die Gaußverteilung 15

1.3 Grenzwertsätze 15

1.3.1 Das Gesetz der großen Zahlen 15

1.3.2 Der zentrale Grenzwertsatz 17

1.4 Die Shannon-Information 18

2 Grundlagen der Thermodynamik **23**

2.1 Innere Energie 23

2.2 Temperatur 24

2.3 Wärme 26

2.4 Entropie 28

2.5 Gleichgewichtsbedingungen 30

2.6 Carnot-Prozesse 31

3 Statistische Mechanik **35**

3.1 Gesamtheiten 35

3.1.1 Mikro- und Makrozustände 35

3.1.2 Verschiedene Gesamtheiten 37

3.1.3 Die Legendre-Transformation 42

3.1.4 Die Beziehungen zwischen Thermodynamischen Potenzialen . . 43

3.2 Anmerkungen zur Entropie 45
3.2.1 Die Beziehung zwischen statistischem und thermodynamischem Entropiebegriff 45
3.2.2 Bemerkungen zum Zweiten Hauptsatz 46

4 Anwendungen **49**
4.1 Das freie Gas 49
4.1.1 Die Anzahl der Zustände 49
4.1.2 Kalorische und thermische Zustandsgleichung 51
4.1.3 Die kanonische Verteilung 52
4.2 Die Wärmekapazität bzw. die spezifische Wärme 54
4.3 Maxwell-Verteilung und Höhenformel 56
4.3.1 Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung 56
4.3.2 Barometrische Höhenformel 57
4.4 Das van der Waals-Gas 57
4.5 Ideale Quantengase 60
4.5.1 Die Besetzungszahldarstellung 60
4.6 Die Bose-Einstein-Kondensation 62

Kurze historische Einleitung

Die zentralen Begriffe der Thermodynamik sind die *Wärme*, die *Temperatur* und die *Entropie*. Das Verbindungsglied dieser Begriffe zu der herkömmlichen klassischen (Newton'schen) Physik ist die *Energie*. In diesem Skript sollen diese Begriffe und ihre Zusammenhänge geklärt werden.

Entwickelt hat sich die Thermodynamik im 18. und 19. Jahrhundert. Der Anschluss an die Newton'sche Mechanik erfolgte gegen Ende des 19. Jahrhunderts, hauptsächlich durch die Arbeiten von Ludwig Boltzmann (1844–1906), und führte zur Statistischen Mechanik. Allerdings hatte schon Daniel Bernoulli zu Beginn des 18. Jahrhunderts die kinetische Gastheorie formuliert und in diesem Zusammenhang Konzepte wie Temperatur und Druck durch die Bewegung mikroskopischer Teilchen interpretiert. Bis zu Beginn des 20. Jahrhunderts, als durch die Arbeiten von Einstein und Smoluchiwski die Brown'schen Bewegung als Nachweis für die Existenz von Atomen bzw. Molekülen erkannt wurde, waren die kinetische Gastheorie und die damit verbundene Annahme kleinster Teilchen rein hypothetisch und teilweise umstritten.

Obwohl die Erkenntniss, dass sich aus Wärme Energie „gewinnen“ bzw. dass sich Wärme in mechanische Arbeit umwandeln lässt, bereits seit dem Altertum bekannt war, erlangte dieser Mechanismus erst mit der Entwicklung der Dampfmaschine durch Thomas Newcomen (1663–1729) im Jahre 1712 und den Erweiterungen, insbesondere durch James Watt (1736–1819) um 1770, technische Bedeutung. Anfänglich hatte man von Wärme oder auch Energie noch keine klare Vorstellung. Lange Zeit hielt sich eine Theorie von Antoine Laurent de Lavoisier (1743–1794), wonach man sich Wärme als ein nahezu masseloses „Fluidum“ vorstellte, das man „Caloricum“ nannte, und das von einem Körper in einen anderen dringen kann. Genährt wurde diese Vorstellung eines „Wärmeelements“ beispielsweise durch die Arbeiten von Jean-Baptiste-Joseph Fourier (1768–1830), der gezeigt hatte, dass die Wärmediffusion nach demselben Gesetz erfolgt wie die Diffussion von Flüssigkeiten oder Gasen. Die „Entstehung“ von Wärme bzw. genauer die Zunahme einer Temperatur bei mechanischer Reibung interpretierte man als eine Freisetzung dieses Fluidums durch den mechanischen Prozess. Frühe Zweifel an dieser Vorstellung äußerte beispielsweise Sir Benjamin Thompson, Graf Rumford (1753–1814), der sich intensiv mit der bei Bohrungen von Kanonenrohren auftretenden Wärme beschäftigte.

Auf abstrakterem Niveau untersuchte zum ersten Mal Nicolas Léonard Sadi Carnot (1796–1832) die Vorgänge im Zusammenhang mit Wärmekraftmaschinen. Unter anderem wollte er verstehen, ob der Umwandlung der mit der Temperatur zusammenhängenden Energie in mechanische Arbeit eine Grenze gesetzt ist. In diesem Zusammenhang entwickelte er 1824 den heute als Carnot-Prozess bekannten Kreisprozess, der im Idealfall den maximalen Wirkungsgrad solcher Prozesse ermöglicht. Die Bezie-

hung von Wärme zur Energie stellte Julius Robert Mayer (1814–1878) her, der 1841 den Ersten Hauptsatz der Thermodynamik formulierte (im Wesentlichen die Energieerhaltung unter Einbeziehung eines Energieaustauschs in Form von Wärme). Später führte Rudolf Julius Emanuel Clausius (1822–1888) der Begriff der Entropie ein und betonte seine Bedeutung im Zweiten Hauptsatz der Thermodynamik („Entropie nimmt in geschlossenen Systemen niemals ab“).

Die modernen Wurzeln der Statistischen Mechanik liegen in der kinetischen Gastheorie, die zunächst von Daniel Bernoulli (1700–1782) in Ansätzen entwickelt und später hauptsächlich von James Clerk Maxwell (1831–1879) ausgebaut wurde. Aufbauend auf diesen Arbeiten sowie den Arbeiten von Clausius konnte schließlich Boltzmann seine Beziehung zwischen dem thermodynamischen Begriff der Entropie und dem statistischen Begriff der Anzahl von Mikrozuständen aufstellen. Die theoretische Formulierung des Konzepts der Gesamtheiten und eine geschlossene mathematische Darstellung der Statistischen Mechanik geht schließlich auf Josiah Willard Gibbs (1839–1903) zurück.

Durch die Entdeckung der Quantentheorie konnten viele Phänomene aus der Statistischen Mechanik erst verstanden werden. Ein Beispiel ist die Planck'sche Strahlungsformel, die wir schon in der Quantenmechanik angesprochen haben, sowie das Verhalten der Spezifischen Wärme, auf das wir in diesem Skript eingehen. Auch die speziellen Statistiken für fermionische bzw. bosonische Systeme wurden schon in der Quantenmechanik erwähnt. Am Ende dieses Skripts skizzieren wir einige Folgerungen aus diesen Statistiken.

Kapitel 1

Mathematische Grundlagen

Wie schon der Name andeutet, handelt es sich bei der Statistischen Mechanik um eine „statistische“ Theorie, d.h., man interessiert sich für die gemittelten Eigenschaften von Systemen mit vielen Freiheitsgraden bzw. von einem Ensemble von vielen gleichartigen Systemen. Die Thermodynamik ist eine phänomenologische Theorie für den Grenzfall sehr vieler (im Idealfall unendlich vieler) Freiheitsgrade bzw. Systemkomponenten. In diesem Grenzfall wird unter sehr allgemeinen Bedingungen das Verhalten von Mittelwerten exakt.

Das zentrale mathematische Rüstzeug für die Statistische Mechanik umfasst somit die Wahrscheinlichkeitstheorie bzw. die Statistik, und der Schwerpunkt beruht speziell auf dem Verhalten von Kenngrößen von Wahrscheinlichkeitsverteilungen im Grenzfall unendlich großer Systeme (oder von Systemen mit unendlich vielen Freiheitsgraden). Dieses Werkzeug soll zunächst kurz angerissen werden. Außerdem führen wir in diesem Kapitel schon den Begriff der Shannon-Information ein, der in den folgenden Abschnitten mit dem physikalischen Konzept der Entropie verglichen wird.

1.1 Wahrscheinlichkeiten

Das Thema „Wahrscheinlichkeit“ wurde zu einem Zweig der Mathematik, als man in der Zeit zwischen dem 15. und 17. Jahrhundert mehr und mehr erkannte, dass sich die relativen Häufigkeiten, mit der bestimmte Ereignisse bei Glücksspielen auftreten, mathematisch bestimmen lassen. Nach langen Schwierigkeiten bei der Suche nach einer Definition, was genau Wahrscheinlichkeit eigentlich sei, konnte Andrei Kolmogorov 1933 den Begriff der Wahrscheinlichkeit axiomatisch fassen. Diese Formulierung umgeht die philosophische Frage nach dem Wesen der Wahrscheinlichkeit und ersetzt sie durch einen Satz von Bedingungen, die von einer mathematische Struktur erfüllt sein müssen, um von Wahrscheinlichkeiten im herkömmlichen Sinne sprechen zu können.

Die Hauptschwierigkeit eines solchen Formalismus bezieht sich auf die mathe-

matisch exakte Beschreibung von Wahrscheinlichkeiten bei kontinuierlichen Ereignismengen. Als Beispiel sei die Wahrscheinlichkeit genannt, auf einer (mathematisch idealisierten) Dart-Scheibe mit einer (mathematisch idealisierten) Pfeilspitze einen (mathematisch idealisieren) Punkt zu treffen. Die erste Schwierigkeit besteht darin, dass wir elementaren Ereignissen keine von null verschiedenen Wahrscheinlichkeiten mehr zuschreiben können, sondern nur Ereignismengen (beispielsweise einem Flächenausschnitt der Dart-Scheibe). Die zweite, für den Physiker allerdings meist weniger wichtige Schwierigkeit liegt darin, dass manchen Teilmengen des Ereignisraums überhaupt keine Wahrscheinlichkeiten (weder null noch von null verschieden) zugeschrieben werden können. Heute zählt die Wahrscheinlichkeitstheorie in der Mathematik zur Maßtheorie. Allerdings spielt gerade bei endlichen Ereignisräumen oft die Kombinatorik eine wichtigere Rolle.

1.1.1 Ereignisse als Teilmengen eines Ereignisraumes

Wenn wir im Alltag im Zusammenhang mit Wahrscheinlichkeiten von einem Ereignis sprechen, meinen wir meist sogenannte *Elementarereignisse*, die sich auf eine einzelne konkrete Realisierung beziehen. Bekannte Beispiele sind das Ereignis, mit einem Würfel bei einem Spiel eine bestimmte Zahl zu würfeln oder bei einem Münzwurf „Kopf“ zu erhalten. Haben wir Grund zu der Annahme, dass jedes solche Ereignis gleich wahrscheinlich ist, können wir die Wahrscheinlichkeit für ein solches Ereignis bestimmen, wenn wir die Gesamtzahl aller Ereignisse kennen. Beim Würfel gibt es sechs Zahlen, daher ist die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten einer bestimmten Zahl (bei einem „ehrlichen“ Würfel) gleich 1/6. Bei einer Münze gibt es zwei mögliche Elementarereignisse und wenn die Münze „fair“ ist, sollte jedes Ereignis mit der Wahrscheinlichkeit 1/2 auftreten.

In vielen Fällen verstehen wir unter einem Ereignis aber auch eine ganze Klasse von Elementarereignissen, beispielsweise wenn wir bei einem Würfelspiel mit zwei Würfeln nach der Wahrscheinlichkeit fragen, ein „Mäxle“ (eine Eins und eine Zwei) zu würfeln oder eine bestimmte Gesamtaugenzahl zu erreichen (dies ist z.B. bei dem Spiel „Siedler von Catan“ wichtig). Das Ereignis „Gesamtaugenzahl Sieben“ besteht somit aus mehreren Elementarereignissen: $\{(1,6),(2,5),(3,4),(4,3),(5,2),(6,1)\}$, wobei (p,q) das Elementarereignis bezeichnet, mit dem ersten Würfel (der z.B. durch seine Farbe markiert sein kann) die Zahl p und mit dem zweiten Würfel die Zahl q zu würfeln. Sind die Elementarereignisse gleich wahrscheinlich, erhalten wir die Wahrscheinlichkeit für ein solches zusammengesetztes Ereignis nach der *Laplace'schen Formel*

$$\text{Wahrscheinlichkeit} = \frac{\text{Menge der günstigen Ereignisse}}{\text{Menge der möglichen Ereignisse}}\,. \tag{1.1}$$

Bei kontinuierlichen Ereignismengen (z.B. dem oben angesprochenen mathe-

matisch idealisierten Dart-Spiel) können wir den Einzelereignissen im Allgemeinen nur noch die Wahrscheinlichkeiten null zuschreiben, obwohl es nicht unmöglich ist, einen bestimmten Punkt zu treffen. In einem solchen Fall können wir nur Mengen von Elementarereignissen eine nicht-verschwindende Wahrscheinlichkeit zuschreiben. Diese Mengen bestehen auch nicht aus endlich vielen oder abzählbar unendlich vielen einzelnen Punkten, sondern sind typischerweise zusammenhängende Gebiete.

1.1.2 Borel-Mengen bzw. Borel-Algebren

Während der Physiker in den meisten Fällen damit zufrieden ist, dass solche Gebiete ein endliches Maß haben (je nach Ereignismenge eine endliche Länge bzw. Dauer, Fläche, Volumen, etc.), möchte der Mathematiker diese Gebiete genauer charakterisieren können. Insbesondere zeigt sich, dass es Teilmengen von kontinuierlichen Mengen gibt, denen man überhaupt kein sinnvolles Maß zuordnen kann.

Zur Umgehung dieses Problems definiert man zu einer *Ereignismenge* Ω eine bestimmte Klasse von Teilmengen, die bezüglich der Bildung von Komplementen sowie abzählbaren Vereinigungen abgeschlossen ist. Eine solche Menge von Teilmengen bezeichnet man als σ-Algebra.[1] Eine σ-Algebra bezeichnet man als Borel-Menge oder Borel-Algebra, wenn sie die offenen Teilmengen von Ω enthält. Insbesondere enthält σ in diesem Fall auch Ω selbst und die leere Menge.

Die mathematischen Details bei allgemeinen topologischen Räumen spielen hier keine Rolle. Bei den reellen Zahlen bzw. dem $\mathbb{R}^n$ sind die relevanten Teilmengen alle Mengen, die man aus Intervallen bzw. offenen Kugeln durch abzählbar viele Vereinigungen und Bildung von Komplementmengen erhält. Damit sind solche pathologischen Fälle wie bestimmte Teilmengen der transzendenten Zahlen ausgeschlossen. Im folgenden spreche ich manchmal von „sinnvollen“ Teilmengen, wenn die Elemente einer Borel-Algebra gemeint sind.

1.1.3 Das Axiomensystem von Kolmogorov

Das Kolmogorov'sche Axiomensystem beschreibt die Voraussetzungen, um von Wahrscheinlichkeiten sprechen zu können.

Definition: Ein Tripel (Ω, σ, ω) heißt Wahrscheinlichkeitsraum, wenn σ eine Borel-Menge von Ω ist (also eine Menge von sinnvollen Teilmengen von Ω) und $\omega : \sigma \longrightarrow \mathbb{R}$

[1] Der Begriff der Algebra mag hier überraschen. In der Mathematik bezeichnet man ganz allgemein eine Menge (oder einen Satz von Mengen), auf der mehr als eine Verknüpfungsrelation definiert ist, als eine Algebra.

eine Abbildung, die folgende Bedingungen erfüllt:

$$\begin{aligned} \omega(\Omega) &= 1 \\ \omega(A) &\geq 0 \quad \text{für alle } A \in \sigma \\ \omega\Big(\bigcup_i A_i\Big) &= \sum_i \omega(A_i) \qquad \text{sofern } \; A_i \in \sigma \; \text{ und } \; A_i \cap A_j = \emptyset \; (i \neq j)\,. \end{aligned}$$

ω heißt Wahrscheinlichkeitsfunktion auf σ.

Die erste Bedingung bedeutet, dass die Wahrscheinlichkeit für das Ereignis Ω (also dass irgendein Elementarereignis aus Ω realisiert wird) gleich 1 ist. Die zweite Bedingung bedeutet, dass Wahrscheinlichkeiten positive Zahlen sind. Die nicht-triviale Bedingung ist die dritte Bedingung: Seien $\{A_i\}$ höchstens abzählbar viele und paarweise disjunkte Teilmengen von σ, dann ist die Wahrscheinlichkeit für das Eintreten eines Elementarereignisses in irgendeiner dieser Ereignismengen gleich der Summe der Wahrscheinlichkeiten, dass dieses Ereignis in einer bestimmten dieser Mengen liegt. Anschaulich bedeutet es: Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines von mehreren unabhängigen Ereignissen ist gleich der Summe der Wahrscheinlichkeiten der einzelnen Ereignisse. Aus diesem Gesetz ergibt sich z.B. unmittelbar die oben erwähnte Laplace'sche Formel.

1.2 Zufallsvariable und Kenngrößen

Die Natur des Ereignisraumes Ω kann sehr unterschiedlich sein. In den meisten Fällen möchten wir jedoch den Elementarereignissen Zahlen zuordnen und dann die Frage stellen können, mit welcher Wahrscheinlichkeit bestimmte Zahlen auftreten.

Dazu definieren wir das Konzept einer *Zufallsvariablen*:

Definition: Eine *Zufallsvariable* X zu einem Wahrscheinlichkeitsraum (Ω, σ, ω) ist eine Abbildung $X : \Omega \longrightarrow \mathbb{R}$, sodass das Urbild jeder messbaren Menge aus $\mathbb{R}$ in σ liegt.

Konkret bedeutet dies: Die Menge aller Elementarereignisse $a \in \Omega$, für die $X(a)$ in einem bestimmten Intervall in $\mathbb{R}$ liegt, ist eine Menge, der man eine Wahrscheinlichkeit zuschreiben kann. Zu jeder Zufallsvariablen X definieren wir nun eine *Verteilungsfunktion* P_X auf $\mathbb{R}$:

$$P_X : \mathbb{R} \to [0,1] \quad \text{mit} \quad P_X(x) = \omega\Big(\{a \in \Omega | X(a) < x\}\Big)\,. \tag{1.2}$$

$P(x)$ ist somit die Wahrscheinlichkeit, dass bei einer Realisierung ein Ereignis a auftritt, für das die Zufallsvariable $X(a)$ einen Wert kleiner als x hat. Formal können wir nun einer Zufallsvariablen eine Wahrscheinlichkeitsdichte zuordnen, indem wir die Ableitung von $P(x)$ betrachten:

$$w_X(x) = \frac{\mathrm{d}P_X}{\mathrm{d}x}\,. \tag{1.3}$$

Allerdings ist diese Wahrscheinlichkeitsdichte nicht immer eine gewöhnliche Funktion auf den reellen Zahlen sondern eher eine Distribution, d.h., sinnvoll sind nur Integrale über messbare Teilmengen von $\mathbb{R}$.

Wie in der Physik oft üblich, werde ich nicht immer explizit von einem Wahrscheinlichkeitsraum (Ω, σ, ω) sowie einer Zufallsvariablen X und ihrer Verteilungsfunktion P_X sprechen, sondern einfacher von einer (reellen) Variablen x und ihrer Wahrscheinlichkeitsdichte $w(x)$. Ganz grob möchte ich die Zusammenhänge angeben, mit denen wir es in der Statistischen Mechanik zu tun haben werden: Ω wird der Raum aller Mikrozustände sein, das ist klassisch der Phasenraum aller beteiligten Teilchen und in der Quantenmechanik meist die Menge der Eigenzustände zum Energieoperator. σ besteht aus (sinnvollen) Teilmengen im Phasenraum und ω ist eine Wahrscheinlichkeit (in der QM) oder eine Wahrscheinlichkeitsdichte (über dem klassischen Phasenraum), die angibt, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein bestimmter Mikrozustand vorliegt. Eine Zufallsvariable ist dann eine Observable – beispielsweise die Energie – auf dem Phasenraum: Sie ordnet jedem Mikrozustand eine Zahl zu. w ist die Wahrscheinlichkeitsdichte für das Auftreten eines bestimmten Messwerts, wenn an einem konkreten System diese Observable gemessen wird.

Bei einem diskreten System (Ω endlich oder abzählbar) besteht σ aus allen Teilmengen von Ω und enthält damit auch die Elementarereignisse $i \in \Omega$. Damit genügt es bei diskreten Systemen, für jedes Elementarereignis i seine Wahrscheinlichkeit $\omega(i)$ anzugeben. Die Wahrscheinlichkeit für ein Ereignis $A \subset \Omega$ ist dann einfach:

$$\omega(A) = \sum_{i \in A} \omega(i)\,. \tag{1.4}$$

Da es sich nun um diskrete Ereignisse handelt, wird die Verteilung P zu einer Stufenfunktion (die an einer Stelle x um einen diskreten Sprung zunimmt, wenn es ein Ereignis a gibt, sodass $X(a) = x$). Die Ableitung $w(x)$ wird damit zu einer Summe über $\delta-$Funktionen. Das ist auch richtig, wenn man die Summe über diskrete Ereignisse als Integral schreiben möchte. Im Allgemeinen ist das aber nicht notwendig: Man spricht von Wahrscheinlichkeiten und berechnet diese durch die Bildung von Summen über diskrete Ereignismengen.

Ist eine Wahrscheinlichkeitsdichte gegeben, können wir verschiedene Kenngrößen bestimmen. Diese charakterisieren eine Verteilung und reichen oftmals für einfache Zusammenhänge aus. Für eine allgemeine (messbare, d.h. lokal integrierbare) Funktion $f(x)$ kann man den Erwartungswert berechnen:

$$\langle f(x) \rangle = \int f(x) w(x)\, \mathrm{d}x\,. \tag{1.5}$$

Besondere Erwartungswerte sind der *Mittelwert*

$$\bar{x} := \langle x \rangle = \int x w(x)\, \mathrm{d}x\,. \tag{1.6}$$

und die *Varianz*

$$\sigma_x^2 := \langle (x-\bar{x})^2 \rangle = \int (x-\bar{x})^2 w(x)\,\mathrm{d}x\,. \tag{1.7}$$

Die Wurzel aus der Varianz, also σ_x, bezeichnet man als *Standardabweichung*. Allgemein sind die *Momente* der Verteilung durch

$$\langle x^n \rangle = \int x^n w(x)\,\mathrm{d}x \tag{1.8}$$

gegeben, für die man auch die *erzeugende Funktion*

$$\tilde{f}(k) = \langle \mathrm{e}^{\mathrm{i}kx} \rangle = \int \mathrm{e}^{\mathrm{i}kx} w(x)\,\mathrm{d}x \tag{1.9}$$

definiert. Die Momente erhält man aus den Ableitungen von $\tilde{f}$:

$$\langle x^n \rangle = (-\mathrm{i})^n \frac{\mathrm{d}^n \tilde{f}(k)}{\mathrm{d}k^n}\Big|_{k=0}\,. \tag{1.10}$$

Bis auf Faktoren ist $\tilde{f}(k)$ die Fourier-Transformierte der Wahrscheinlichkeitsdichte $w(x)$.

Bei mehreren Zufallsvariablen X_i $(i = 1, ..., n)$ definiert man eine gemeinsame Verteilungsfunktion

$$P(x_1, ..., x_n) = \omega\Big(\{a \in \Omega |\, X_1(a) < x_1\,,\, X_2(a) < x_2\,, ...,\, X_n(a) < x_n\}\Big)\,, \tag{1.11}$$

und durch Ableitungen nach x_i ergibt sich die gemeinsame Wahrscheinlichkeitsdichte

$$w(x_1, ..., x_n) = \frac{\mathrm{d}^n P(x_1, ..., x_n)}{\mathrm{d}x_1 \cdots \mathrm{d}x_n}\,. \tag{1.12}$$

Daraus erhält man z.B. die *Kovarianzmatrix*

$$C_{ij} = \int (x_i - \bar{x}_i)(x_j - \bar{x}_j)\, w(x_1, ..., x_n))\,\mathrm{d}^n x\,, \tag{1.13}$$

die ein guter Indikator für Korrelationen zwischen den beiden Variablen x_i und x_j ist. Die Diagonale der Kovarianzmatrix enthält die Varianzen zu den einzelnen Größen.

Gilt für die Wahrscheinlichkeitsdichte von zwei Größen x und y die Beziehung

$$w(x, y) = w(x)w(y)\,, \tag{1.14}$$

so bezeichnet man x und y als *statistisch unabhängig*. In diesem Fall faktorisieren alle Erwartungswerte von Produkten der beiden Größen zu Produkten von den entsprechenden Erwartungswerten. Insbesondere ist die Kovarianzmatrix eine Diagonalmatrix, die Nicht-Diagonalelemente sind null. Allerdings gilt im Allgemeinen die Umkehrung nicht: Wenn die Kovarianzen verschwinden bedeutet das nicht notwendigerweise, dass die zugehörigen Größen statistisch unabhängig sind.

1.2.1 Die Gaußverteilung

Unter den kontinuierlichen Wahrscheinlichkeitsverteilungen spielt die Gaußverteilung eine besondere Rolle. Sie ist durch die Angabe ihres Mittelwerts $\bar{x}$ und ihrer Standardabweichung σ_x bzw. ihrer Varianz σ_x^2 festgelegt:

$$w(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_x^2}} \exp\left(-\frac{(x-\bar{x})^2}{2\sigma_x^2}\right) . \tag{1.15}$$

Allgemeiner kann man für eine positive symmetrische Matrix A_{ij} (positiv bedeutet in diesem Fall, dass sämtliche Eigenwerte positiv sind) die Verteilungsfunktion

$$w(x_1, ..., x_n) = \frac{\sqrt{\det A}}{(2\pi)^{n/2}} \exp\left(-\frac{1}{2}\sum_{i,j=1}^{n}(x_i - \bar{x}_i)A_{ij}(x_j - \bar{x}_j)\right) \tag{1.16}$$

definieren. Die Kovarianzmatrix dieser Verteilung ist

$$C_{ij} = (A^{-1})_{ij} , \tag{1.17}$$

wobei A^{-1} die inverse Matrix zu A ist.

1.3 Grenzwertsätze

In der Wahrscheinlichkeitstheorie unterscheidet man viele Arten von Grenzwertsätzen, die häufig auch noch in starker und schwacher Form vorkommen können. Ihnen allen gemein ist, dass Aussagen über die statistischen Eigenschaften von Funktionen von sehr vielen Zufallsvariablen (im Grenzfall unendlich vieler Zufallsvariablen) gemacht werden. An dieser Stelle möchte ich nur auf zwei Grenzwertsätze eingehen, und auch bei diesen nur eine schwache Version angeben, die für physikalische Anwendungen ausreicht: das „Gesetz der großen Zahlen“ und den „zentralen Grenzwertsatz“. Beide Grenzwertsätze machen Aussagen zu der Wahrscheinlichkeitsverteilung der Summe bzw. dem Mittelwert von vielen Zufallszahlen.

1.3.1 Das Gesetz der großen Zahlen

Das Gesetz der großen Zahlen besagt, dass es für den Mittelwert von Zufallsvariablen zunehmend (mit wachsender Anzahl der Zufallsvariablen) unwahrscheinlicher wird, von dem Durchschnitt der Mittelwerte dieser Zufallsvariablen wesentlich abzuweichen. Konkretisiert werden nun die Begriffe „zunehmend unwahrscheinlicher“ und „wesentlich abweichen“.

Generell gilt für die Summe von zwei Zufallsvariaben $S = X_1 + X_2$, dass ihr Mittelwert gleich der Summe der Mittelwerte von X_1 und X_2 ist. Das folgt unmittelbar

aus der Definition des Mittelwerts und den Normierungseigenschaften der Wahrscheinlichkeitsdichten:

$$\bar{s} = \int (x_1 + x_2) w(x_1, x_2)\, \mathrm{d}^2 x \tag{1.18}$$

$$= \int x_1 w(x_1, x_2) \mathrm{d}x_1 \mathrm{d}x_2 + \int x_2 w(x_1, x_2) \mathrm{d}x_1 \mathrm{d}x_2 = \bar{x}_1 + \bar{x}_2 \,. \tag{1.19}$$

Im Folgenden betrachten wir den Mittelwert M und die einfache Summe S von N Zufallsvariablen:

$$M = \frac{1}{N} \sum_i X_i \quad \text{und} \quad S = \sum_i X_i \,, \tag{1.20}$$

die sich nur in dem Normierungsfaktor $1/N$ unterscheiden. Beide Größen sind selbst wieder Zufallsvariable. Für ihre Mittelwerte gilt allgemein:

$$\bar{m} = \frac{1}{N} \sum_i \bar{x}_i \quad \text{und} \quad \bar{s} = \sum_i \bar{x}_i \,. \tag{1.21}$$

Bisher haben wir noch keine Annahme über die Varianzen oder die statistische Unabhängigkeit der Zufallsvariablen gemacht. Nun betrachten wir einen Satz $X_1, ..., X_N$ von N Zufallsvariablen, die verschiedene Verteilungsfunktionen $P_i(x_i)$ und damit verbundene Wahrscheinlichkeitsdichten $w_i(x_i)$ mit zugehörigen Mittelwerten $\bar{x}_i$ haben können, deren Varianzen $\sigma^2_{x_i}$ aber endlich und durch eine Konstante beschränkt sein sollen. Außerdem nehmen wir an, dass die Zufallsvariablen statistisch unabhängig sein sollen. Das bedeutet, die gemeinsame Wahrscheinlichkeitsdichte faktorisiert:

$$w(x_1, ..., x_N) = w_1(x_1) w_2(x_2) \cdots w_N(x_N) \,. \tag{1.22}$$

Die eigentliche Aussage des Gesetzes der großen Zahlen ist, dass die Wahrscheinlichkeit, dass der Mittelwert von N Zufallszahlen um mehr als ein vorgegebenes ϵ von dem Mittelwert der Mittelwerte abweicht, im Grenzfall $N \to \infty$ gegen null geht. Es wird also für genügend große Werte von N beliebig unwahrscheinlich, dass der Mittelwert der Summe um mehr als eine beliebig kleine vorgegebene Konstante vom Mittelwert der Mittelwerte abweicht. Dieses Gesetz der großen Zahlen ist gleichzeitig ein Beweis für die häufig axiomatisch eingeführte Behauptung, dass die relative Häufigkeit bei genügend vielen Realisierungen eines Ereignisses gegen die Wahrscheinlichkeit für dieses Ereignis geht.

Für den Beweis machen wir die vereinfachende Annahme, dass alle Mittelwerte verschwinden; dies lässt sich immer durch eine additive Verschiebung der Zufallsvariablen erreichen. Damit verschwinden nicht nur die Einzelmittelwerte $\bar{x}_i = 0$ sondern auch der Gesamtmittelwert $\bar{m} = 0$. Weiterhin seien alle Varianzen σ_i durch eine Konstante C beschränkt, also $\sigma_i \leq C$. Wir betrachten nun die Varianz des Mittelwerts der

Zufallsvariablen:

$$\sigma_m^2 = \left\langle \left(\frac{1}{N} \sum_i x_i \right)^2 \right\rangle = \frac{1}{N^2} \left\langle \sum_{i,j} x_i x_j \right\rangle = \frac{1}{N^2} \sum_{i,j} \langle x_i x_j \rangle \,. \tag{1.23}$$

Nun nutzen wir die Unabhängigkeit der Zufallsvariablen aus, d.h. für $i \neq j$ gilt $\langle x_i x_j \rangle = 0$. Damit erhalten wir:

$$\sigma_m^2 = \frac{1}{N^2} \sum_i \langle x_i^2 \rangle = \frac{1}{N^2} \sum_i \sigma_i^2 \leq \frac{1}{N} C \,. \tag{1.24}$$

Im Grenzfall $N \to \infty$ geht die rechte Seite gegen null, d.h., die Varianz zum Mittelwert der Zufallsvariablen wird in diesem Grenzfall kleiner als jedes vorgegebene ϵ. Für die Summe der Zufallsvariablen erhalten wir entsprechend:

$$\sigma_s^2 = \sum_i \langle x_i^2 \rangle = \sum_i \sigma_i^2 \,. \tag{1.25}$$

Hinter dieser Formulierung des Gesetzes der großen Zahlen stecken mehrere wichtige Anwendungen. Die Gleichsetzung von relativer Häufigkeit und Wahrscheinlichkeit haben wir schon erwähnt. Für die Standardabweichung (Wurzel aus der Varianz) der Summe von Zufallsvariablen finden wir nach obiger Herleitung:

$$\sigma_s = \sqrt{\sum_i \sigma_i^2} \,. \tag{1.26}$$

Dies ist das bekannte Fehlerfortpflanzungsgesetz: Setzt sich der Gesamtfehler bei einer Messung als Summe von Einzelfehlern zusammen, die als unkorreliert angenommen werden können, dann ergibt sich der Gesamtfehler aus der Summe der Quadrate der Einzelfehler.

1.3.2 Der zentrale Grenzwertsatz

Während das Gesetz der großen Zahlen eine Aussage über die Varianz des Mittelwerts bzw. der Summe von vielen Zufallszahlen macht, geht der zentrale Grenzwertsatz noch einen Schritt weiter: Er macht eine Aussage über die Verteilungsfunktion der Summe bzw. des Mittelwerts von Zufallszahlen:

Für N statistisch unabhängige Zufallszahlen X_i mit Varianzen σ_i, die alle endlich und durch eine Konstante beschränkt sein sollen, wird die Verteilungsfunktion des Mittelwerts (bzw. der Summe) zu einer Gaußverteilung mit den durch das Gesetz der großen Zahlen gegebenen Mittelwerten und Standardabweichungen.

Etwas präziser behauptet der zentrale Grenzwertsatz: Für die normierte Variable

$$Z = \frac{S - Nm}{\sigma_m \sqrt{N}} \tag{1.27}$$

(S, m und σ_m wie oben) wird die Verteilungsfunktion im Grenzfall $N \to \infty$ zur Verteilungsfunktion der Standardnormalverteilung, also

$$\lim_{N\to\infty} P(Z < z) = \Phi(z) \tag{1.28}$$

wobei

$$\Phi(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{z} \mathrm{e}^{-\frac{1}{2}t^2} \mathrm{d}t \tag{1.29}$$

die Verteilungsfunktion der Standardnormalverteilung ist. (Die Standardnormalverteilung hat den Mittelwert 0 und die Standardabweichung 1).

Die herausragende Bedeutung der Normalverteilung (also der Gauß-Verteilung) ergibt sich unter anderem aus diesem Satz. Unabhängig von den Einzelverteilungen irgendwelcher Zufallsvariaber wird die Verteilung ihrer Summe zu einer Gauß-Verteilung. Die beiden getroffenen Annahmen – die statistische Unabhängigkeit der Zufallsvariablen und die Beschränktheit ihrer Varianzen – sind dabei wesentlich. Viele thermodynamische Größen sind die Summe mikroskopischer Größen. In manchen Fällen (beispielsweise an sogenannten Phasenübergängen) sind diese mikroskopischen Größen derart korreliert, dass der zentrale Grenzwertsatz nicht mehr gültig ist. Tatsächlich treten in diesen Fällen oft Nicht-Gauß'sche Verteilungsfunktionen auf.

Auch die Endlichkeit der Varianzen ist wichtig: Es gibt normierbare Wahrscheinlichkeitsdichten, beispielsweise die Lorentz- bzw. Cauchy-Verteilung

$$w(x) = \frac{1}{\pi} \frac{a}{x^2 + a^2}\,, \tag{1.30}$$

mit einem endlichen Mittelwert, deren Varianz aber unendlich ist. In diesen Fällen sind auch sehr große Schwankungen in den Realisationen der Zufallsvariablen nicht selten. Bei Zufallsvariablen mit solchen Verteilungen muss die Verteilung der Summe dieser Zufallsvariablen nicht gegen eine Gauß-Funktion gehen.

Eine Variante des zentralen Grenzwertsatzes ist die Brown'sche Bewegung bzw. der Random Walk. Die Zufallsvariablen X_i sind dabei Verteilungen für Einzelschritte, und die Wahrscheinlichkeitsdichte der Summe S beschreibt die Wahrscheinlichkeit, ein im Ursprung gestartetes Teilchen nach N Schritten an einem Punkt x bzw. in einem Abstand r zu finden.

1.4 Die Shannon-Information

Im Jahre 1948 veröffentlichte Claude Elwood Shannon (1916–2001) sein Hauptwerk *A Mathematical Theory of Communication* und gab dort eine Definition von „Information“ (heute als *Shannon-Information* bekannt). Sehr bald darauf wurde der Bezug dieser Größe zum Entropiebegriff in der statistischen Mechanik deutlich. Shannon ging

es hauptsächlich um ein Maß für den Verlust an Information, der durch fehlerhafte Signalübertragung bei Kommunikationssystemen auftritt.

Wir stellen uns vor, dass wir über ein System, das sich in einem wohldefinierten Zustand befindet, eine gewisse Teilinformation haben, ausgedrückt beispielsweise durch die Menge Ω der möglichen Zustände (die wir uns der Einfachheit halber als diskret vorstellen) sowie eine Wahrscheinlichkeitsfunktion $\omega : \Omega \to \mathbb{R}$. Wir fragen nun nach einem Maß für die *fehlende Information*, um aus der Kenntnis der Wahrscheinlichkeiten $\{\omega_i\}$ auf den realisierten Zustand schließen zu können.

Als Einheit der Information gilt das Bit, dessen beiden Werte 1 oder 0 bzw. TRUE oder FALSE sein können. Als Maß für die gesuchte fehlende Information wählen wir die minimale Anzahl von Bits (Antworten auf Ja/Nein-Fragen), mit denen wir die gewünschte Information erlangen. Konkret: Wie viele Ja/Nein-Fragen müssen wir im Mittel (mindestens) stellen und beantwortet bekommen, um von der allgemeinen Information über die Wahrscheinlichkeitsverteilung zu der Information der speziellen Realisierung zu gelangen?

Betrachten wir als Beispiel zunächst ein Schachbrett mit 64 Feldern. Die allgemeine Information sei: Auf einem Feld des Schachbretts befindet sich eine Figur. Diese Information umfasst die Menge der Möglichkeiten Ω (64 Felder) sowie die Wahrscheinlichkeitsverteilung (in diesem Fall die Gleichverteilung). Gesucht ist das konkrete Feld, auf dem sich die Figur befindet. Wir können natürlich alle Felder einzeln erfragen: Steht die Figur auf Feld 1? Steht sie auf Feld 2? etc. Im Durchschnitt würden wir in diesem Fall 32 Fragen benötigen, bis das besetzte Feld bekannt ist.

Bei geschickter Wahl der Fragen benötigen wir jedoch genau 6 Ja/Nein-Fragen, um das Feld zu finden. Dazu unterteilen wir die Möglichkeiten immer in zwei möglichst gleichwahrscheinliche Bereiche. Die erste Frage könne lauten: Befindet sich die Figur auf der linken Spielfeldhälfte? Die zweite Frage wäre beispielsweise: Ist die Figur in der oberen Hälfte? usw. Da sich mit jeder beantworteten Frage die Anzahl der Möglichkeiten halbiert, ist das gesuchte Feld nach sechs Fragen gefunden. Wir können also sagen: Die fehlende Information zwischen der Situation, wo man nur weiß, dass sich auf einem Feld des Spielfelds eine Figur befindet, bis zu der Kenntnis, um welches Feld genau es sich dabei handelt, beträgt 6 Bits.

Ganz allgemein verringert sich mit jeder Antwort auf eine geschickt gestellte Frage die Anzahl der verbliebenen Möglichkeiten so, dass sich ihre Wahrscheinlichkeiten jeweils verdoppeln. Nachdem bei dem Schachbrett zu Beginn die Wahrscheinlichkeit für jedes Feld 1/64 betrug, fallen nach Beantwortung der ersten Frage 32 Felder weg und für die 32 verbliebenen Felder wird die Wahrscheinlichkeit, dass dort die Figur steht, zu 1/32. Die Fragen enden, wenn nur noch ein Ereignis, das nun die Wahrscheinlichkeit 1 hat, übrig bleibt. Nun ist der Mikrozustand bekannt. War w_i die anfängliche Wahrscheinlichkeit für ein Ereignis i, das nach n Schritten der Ja/Nein-Auswahl noch

übrig ist, so ist dessen Wahrscheinlichkeit nach n Schritten somit $2^n w_i$. Wird diese Wahrscheinlichkeit nach n Schritten gleich 1, liegt das Ereignis i also mit Sicherheit vor, so ist

$$2^n w_i = 1 \quad \text{bzw.} \quad w_i = \frac{1}{2^n} \quad \text{oder} \quad n = -\log_2 w_i \,. \tag{1.31}$$

Das bedeutet, die Anzahl der notwendigen Ja/Nein-Fragen, bis ein Mikroereignis, das zu Beginn mit der Wahrscheinlichkeit w_i vorliegt, als realisiertes Ereignis bekannt ist, ist $-\log_2 w_i$.

Einem Ereignis, von dem bekannt ist, dass es mit der Wahrscheinlichkeit w_i vorliegen kann, ordnen wir somit die (fehlende) Information

$$I_i = -\log_2 w_i \tag{1.32}$$

zu. Die mittlere (fehlende) Information zu einer Wahrscheinlichkeitsverteilung $\{w_i\}$ ist dann

$$\bar{I} = \sum_i I_i w_i = -\sum_i w_i \log_2 w_i \,. \tag{1.33}$$

Diese Größe bezeichnet man als die *Shannon-Information* zu einer Verteilung $\{w_i\}$.

Wir stellen nun die Frage, für welche (diskete) Wahrscheinlichkeitsverteilung einer Menge Ω mit N Elementarereignissen die Shannon-Information maximal wird. Dazu müssen wir $\bar{I}$ nach ω_i variieren, allerdings unter der Zwangsbedingung, dass die Summe der Wahrscheinlichkeiten eins bleibt. Dies berücksichtigen wir durch einen Lagrange-Multiplikator λ:

$$\delta\bar{I} = -\sum_i \left(\delta w_i \, \log_2 w_i + w_i \frac{1}{w_i} \delta w_i + \lambda \delta w_i \right) = 0 \tag{1.34}$$

Damit dieser Ausdruck für beliebige δw_i (mit Zwangsbedingung) verschwindet, muss gelten:

$$\log_2 w_i + (1 + \lambda) = 0 \quad \text{oder} \quad \omega_i = 2^{-(\lambda+1)} = \text{const.} \,. \tag{1.35}$$

Der Wert von λ wird durch die Zwangsbedingung

$$\sum_i w_i = 1 \tag{1.36}$$

festgelegt. Insgesamt findet wir somit, dass die Gleichverteilung $w_i = 1/|\Omega|$ die maximale Shannon-Information hat. Bei einer Gleichverteilung ist also die fehlende Information am größten.

Ganz ähnlich können wir nun auch die Frage nach der Verteilung mit der größten Shannon-Information stellen, bei der wir nur den Mittelwert einer Zufallsvariablen kennen. Sei $E : \Omega \to \mathbb{R}$ eine Zufallsvariable, deren Wert für ein Elementarereignis i mit E_i bezeichnet wird. Der Mittelwert der Zufallsvariablen ist dann

$$\bar{E} = \sum_i E_i w_i \,. \tag{1.37}$$

Wir bilden nun die Varianz der Shannon-Information, allerdings mit zwei Zwangsbedingungen an die Wahrscheinlichkeiten $\{\omega_i\}$: Die Summe soll eins sein (Normierung) und der Erwartungswert von E soll $\bar{E}$ sein. Für die zweite Bedingung führen wir den Lagrange-Multiplikator β ein:

$$\delta\bar{I} = -\sum_i \left(\delta w_i \log_2 w_i + w_i \frac{1}{w_i}\delta w_i + \lambda\delta w_i + \beta E_i \delta w_i\right) = 0 \tag{1.38}$$

Die Lösung lautet:

$$w_i = \frac{1}{Z} 2^{-\beta E_i} \tag{1.39}$$

mit $Z = 2^{\lambda+1}$ als Normierungsfaktor. Die größte Shannon-Information einer Wahrscheinlichkeitsverteilung, von der nur der Mittelwert einer Zufallsvariablen bekannt ist, hat somit die Exponentialverteilung bezüglich dieser Variablen. Der Lagrange-Multiplikator β wird durch die Zwangsbedingung an den Mittelwert von E festgelegt. (Man beachte, dass hier mit dem Logarithmus zur Basis 2 gerechnet wurde, in der Statistischen Mechanik aber mit dem natürlichen Logarithmus.)

Ohne dass wir den Beweis an dieser Stelle führen kann man entsprechend zeigen, dass die Gauß-Verteilung die größte Shannon-Information unter der Bedingung hat, dass von einer Wahrscheinlichkeitsverteilung nur ihr Mittelwert und ihre Varianz bekannt sind.

Kapitel 2

Grundlagen der Thermodynamik

Im Folgenden sollen die wichtigsten Grundbegriffe der Thermodynamik kurz definiert und erläutert werden. Hauptsächlich geht es dabei um die Begriffe Energie, Wärme, Temperatur und Entropie, wie sie sich aus der Sichtweise der Thermodynamik ergeben. Dies erlaubt es uns im nächsten Abschnitt, die thermodynamischen Konzepte mit der Statistischen Mechanik in Bezug zu setzen. Anwendungen der Thermodynamik werden wir dann aus der Statistischen Mechanik ableiten.

Es gibt viele gute Lehrbücher speziell zur Thermodynamik, unter anderem die Lehrbücher von Becker [1], Kluge und Neugebauer [4] und Straumann [8]. Besonders empfehlen kann ich die Vorlesung von Sommerfeld [7] und insbesondere auch das Buch von Falk und Ruppel [2].

2.1 Innere Energie

Die innere Energie beschreibt theoretisch die gesamte Energie eines Systems und sie ist eine *Zustandsgröße*. Das bedeutet, sie lässt sich dem Zustand eines physikalischen Systems zuschreiben und ist unabhänging davon, wie das System in diesen Zustand gelangt ist; sie ist eine der Kenngrößen eines physikalischen Zustands. Um die Gesamtenergie eines Systems zu bestimmen, müssen wir es theoretisch nur wiegen! Über die Einstein'sche Formel $E = mc^2$ erhalten wir aus dem Gewicht (der Gesamtmasse m) des Systems seine Gesamtenergie.

In der Praxis ist dieses Verfahren natürlich kaum anwendbar, da gerade die relevanten Energieformen — kinetische und potenzielle Energie der Bestandteile, chemische Energie, elektrische Energie etc. — nur winzige Beiträge zum Gesamtgewicht liefern. Die vorherrschende Energieform ist die Masse, die bei den meisten thermodynamischen Vorgängen als konstant angesehen werden kann und somit nicht von Interesse ist (Ausnahmen sind eventuell Kernprozesse). Daher dient diese Bemerkung auch nicht als Beschreibung einer praktikablen Vorschrift sondern als „proof of principle“.

Bei der inneren Energie handelt es sich um eine *extensive* (mengenartige) Zustandsgröße. Setzt man zwei gleichartige Systeme zu einem Gesamtsystem zusammen, so verdoppeln sich extensive Größen. Neben der inneren Energie sind auch das Volumen oder die Teilchenzahl extensive Größen.

Schon bei der Unterteilung der Gesamtenergie in verschiedene Energieformen stoßen wir auf Schwierigkeiten: Die Masse von Molekülen setzt sich teilweise auch aus der potenziellen Energie zwischen ihren Bestandteilen zusammen, und die kinetische Energie kann sich auch auf Schwingungs- oder Rotationszustände der Moleküle verteilen. Daher ist eine eindeutige Klassifikation von Energieformen in kinetische Energie, potenzielle Energie, elektrische Energie etc. nur näherungsweise möglich. Wichtig ist jedoch nur das Konzept der inneren Gesamtenergie und diese ist eine wohldefinierte Zustandsgröße. (Allerdings werden wir in Abschnitt 4.2 sehen, dass in der Thermodynamik nur solche Energieformen von Relevanz sind, die sich durch die thermische Energie anregen lassen.)

Der *Erste Hauptsatz der Thermodynamik* besagt, dass sich die Gesamtenergie eines vollkommen abgeschlossenen Systems nicht ändert.

2.2 Temperatur

Die Temperatur ist ebenfalls eine Zustandsgröße, die sich an einem physikalischen System messen lässt und somit einen physikalischen Zustand unabhängig von seiner Vergangenheit charakterisiert. Im Gegensatz zur inneren Energie handelt es sich bei der Temperatur um eine *intensive* Zustandsgröße, die sich nicht ändert, wenn man beispielsweise das System verdoppelt.

Streng genommen ist die Temperatur nur für Systeme im „themischen Gleichgewicht“ definiert, d.h., wenn die charakterisierenden Eigenschaften dieser Systeme keine zeitliche Veränderung mehr erfahren. Daraus folgt, dass die charakterisierenden Eigenschaften Erhaltungsgrößen sein müssen oder sich zumindest im zeitlichen Mittel nicht mehr ändern. Näherungsweise kann man natürlich auch von einem Temperatur*feld* sprechen (wie es auf einer Wetterkarte eingezeichnet ist), also einer idealisierten Temperaturzuweisung zu lokalen Bereichen. Allerdings ist diese Zuweisung nur sinnvoll, wenn diese Bereiche einerseits klein genug sind, um näherungsweise ein kontinuierliches Feld zu beschreiben sowie trotz globaler Temperaturunterschiede *lokal* im thermischen Gleichgewicht zu sein, andererseits sollten sie groß gegenüber den mikroskopischen (atomaren bzw. molekularen) Bereichen sein.

Die Zustandsgröße „Temperatur“ ist zunächst aus der Erfahrung gewonnen: Es ist eine empirische Feststellung, dass es eine Systemeigenschaft gibt, die bei abgeschlossenen Systemen nach einer Übergangsphase konstant bleibt, und wenn zwei Systeme in thermischen Kontakt kommen (also Energie austauschen können, beispielsweise durch

Übertragung der mikroskopischen kinetischen Energie auf die gemeinsamen Wände und umgekehrt), ändern sich diese Eigenschaften der beiden Systeme, bis sie denselben Wert haben. Diese Aussage wird manchmal als *Nullter Hauptsatz* der Thermodynamik axiomatisch formuliert.

Durch die Feststellung, dass physikalische Systeme im thermischen Gleichgewicht dieselbe Temperatur haben und dass sich bei thermischem Kontakt zweier Systeme mit zunächst unterschiedlichen Temperaturen eine neue Gleichgewichtstemperatur zwischen den beiden Ausgangstemperaturen einstellt, lässt sich die Zustandsgröße T definieren und auch eine Ordnungsrelation $T_1 < T_2$ festlegen. Die Definition einer Temperatur*skala* ist wesentlich schwieriger und erfolgt z.B. über das thermische Verhalten hoch verdünnter Gase, das nicht mehr von der Art dieser Gase abhängt sondern universell ist. (Eine andere Möglichkeit, die Temperaturskala festzulegen, nutzt den Wirkungsgrad von sogenannten Carnot-Maschinen, vgl. Abschnitt 2.6.) Durch die Festlegung bestimmter Referenzpunkte, z.B. den Gefrierpunkt und Siedepunkt von Wasser unter „Normalbedingungen“ oder den Tripelpunkt von Wasser (bei dieser Temperatur und diesem Druck können die flüssige, feste und gasförmige Phase von Wasser gleichzeitig bestehen) und die Interpolation durch die Volumenabhängigkeit verdünnter Gase bei konstantem Druck lässt sich eine lineare Temperaturskala definieren.

Die Temperatur besitzt einen absoluten Nullpunkt. Bringen wir im Rahmen einer klassischen statistischen Beschreibung die Temperatur mit einer mittleren kinetischen Energie der Atome bzw. Moleküle in Verbindung, so hat ein klassisches System die absolute Temperatur Null, wenn alle Bestandteile des Systems (Atome und Moleküle) in Ruhe sind. Quantenmechanisch hat ein Ensembel von Systemen die absolute Temperatur Null, wenn sich alle Systeme im energetischen Grundzustand befinden.

Im Gleichgewicht ist die Energie auf alle thermodynamischen Freiheitsgrade gleichmäßig verteilt (*Gleichverteilungssatz*); dieser Zustand entspricht der größtmöglichen Entropie (s.u.) bzw. dem statistisch wahrscheinlichsten Zustand. Ein *thermodynamischer* Freiheitsgrad ist dabei ein Freiheitsgrad, der Energie aufnehmen kann. Beispielsweise ist der Impulsfreiheitsgrad eines Teilchens ein thermodynamischer Freiheitsgrad (eine Impulsänderung führt zu einer Änderung der kinetischen Energie), der Ortsfreiheitsgrad bei einem freien Teilchen aber nicht, da sich die Energie eines freien Teilchens durch eine Veränderung des Ortes nicht ändert.

In diesem Fall (und unter gewissen allgemeinen Annahmen hinsichtlich der Abhängigkeit der Energie vom Ort und Impuls) erhält man näherungsweise die Beziehung

$$E = \frac{F}{2} k_{\mathrm{B}} T \tag{2.1}$$

zwischen der inneren Energie E eines Systems und seiner Temperatur T. Die Zahl F bezeichnet die Anzahl der thermodynamischen Freiheitsgrade (nicht zu verwechseln

mit der freien Energie). Handelt es sich um ein System aus N identischen Atomen oder Molekülen, ist $F = Nf$ proportional zur Anzahl der Teilchen, und f ist die Anzahl der thermodynamischen Freiheitsgrade pro Teilchen. Für ein freies Atom ist $f = 3$ (entsprechend der drei Impulskoordinaten), für einen eindimensionalen harmonischen Oszillator ist $f = 2$: eine Ortskoordinate, die potenzielle Energie, und eine Impulskoordinate, die kinetische Energie aufnehmen kann. Für ein zweiatomiges Molekül ist $f = 7$ (drei Translationsfreiheitsgrade für den Impuls des Schwerpunkts, zwei für die Rotation und 2 für die Schwingungen). Bei gewöhnlichen Temperaturen kann man allerdings die Schwingungen vernachlässigen und verbleibt mit $f = 5$. In einem Festkörper ist $f = 6$ entsprechend der drei möglichen Schwingungsrichtungen der einzelnen Atome bzw. Moleküle im Verband.

Insbesondere gilt in der nicht-relativistischen Thermodynamik für die mittlere kinetische Energie aller Teilchen in einem System:

$$E_{\text{kin}} = \frac{3}{2} N k_{\text{B}} T \,. \tag{2.2}$$

Leitet man Gl. 2.1 nach T ab, erhält man die Wärmekapazität bei konstantem Volumen:

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{F}{2} k_{\text{B}} \tag{2.3}$$

Nach den Überlegungen der klassischen Mechanik sollte diese Wärmekapazität also eine Konstante sein. Insbesondere geht sie für $T \to 0$ nicht gegen null, was aus allgemeinen Gründen jedoch der Fall sein sollte.

In Abschnitt 4.2 zeigen wir, dass in der Quantenmechanik die Wärmekapazität tatsächlich für $T \to 0$ gegen null geht. Wegen der Quantisierung der Energie kann es passieren, dass bei sehr tiefen Temperaturen die thermische Energie $k_{\text{B}}T$ nicht ausreicht, um auch nur den ersten Energiezustand über dem Grundzustand anzuregen. Die zugehörigen Freiheitsgrade können also keine Energie aufnehmen und sind daher „eingefroren“. Aus diesem Grund „sieht“ man bei gewöhnlichen Temperaturen oft nur wenige Freiheitsgrade (Translation und Rotation und bei manchen Molekülen noch bestimmte Schwingungszustände), während andere Freiheitsgrade (z.B. im Zusammenhang mit den Freiheitsgraden im Atomkern) zur spezifischen Wärme nicht beitragen. Etwas vereinfacht kann man somit festhalten: *Die Wärmekapazität zählt die Anzahl der Freiheitsgrade, die bei einer bestimmten Temperatur in der Lage sind, Energie aufzunehmen.*

2.3 Wärme

Die Wärme ist *keine* Zustandsgröße, sondern eine *Form der Energieänderung* bzw. *Energieübertragung* und damit eine Form des *Energieflusses*. Oft schreibt man δQ für

die Wärmemenge, die bei einem Prozess geflossen ist (und die Größe $\delta Q/\Delta t$ – wobei Δt ein Zeitintervall bezeichnet – ist somit ein Energiestrom). Man kann also von einem physikalischen System nicht sagen, wie viel Energie in Form von Wärme es enthält. Die physikalische Einheit der Wärme ist trotzdem die Energie, also beispielsweise das Joule.

Ändert sich ganz allgemein eine Zustandsgröße X eines Systems, so schreiben wir dafür meist $\mathrm{d}X$ (also mit einem gewöhnlichen lateinischen „d“). Findet aber ein Austausch zwischen zwei Systemen statt und gibt es zu der ausgetauschten Größe keine Zustandsgröße (wie beispielsweise bei der Wärme), schreiben wir δX.[1] Ändert sich die Gesamtenergie eines Systems, so schreiben wir beispielsweise

$$\mathrm{d}\bar{E} = \delta Q - \delta W\,. \tag{2.4}$$

Hierbei bezeichnet $\bar{E}$ die Zustandsgröße Energie, die wir an einem System messen können (die Bedeutung des „bar“ über dem E wird später noch deutlich; es handelt sich dabei um die Energie des thermodynamischen Systems, also des Ensembels, nicht um die Energie eines bestimmten Mikrozustands dieses Systems). δQ bezeichnet die bei diesem Austausch geflossene *Wärmeenergiemenge* und δW die an diesem Austausch beteiligte *Arbeit*, wobei Arbeit hier allerdings jede Form von Energieaustausch bezeichnet, die nicht mit einer Temperaturänderung verbunden ist. Das Minuszeichen deutet an, dass man einen positiven Wert von δW als „vom System geleistete Arbeit“ interpretiert, die für dieses System zu einer Energieminderung führt.

Es gibt keine Zustandsgröße „Wärme“, ebensowenig wie es eine Zustandsgröße „Arbeit“ gibt. Auch Arbeit ist eine Form des Energieaustauschs. Die typische mechanische Arbeit ist

$$\delta W = p \cdot \mathrm{d}V = \frac{F}{A} \cdot (A\,\mathrm{d}s) = F \cdot \mathrm{d}s\,, \tag{2.5}$$

wobei $p = F/A$ den Druck (Kraft pro Fläche) und $\mathrm{d}V$ die Volumenänderung bezeichnen. Die Volumenänderung besteht dabei meist in einer linearen Ausdehnung $\mathrm{d}s$ des Systems, die sich über eine Fläche A erstreckt. Eine andere Form von Arbeit hängt mit dem elektrischen Strom zusammen:

$$\delta W = U \cdot \mathrm{d}q \qquad\qquad \text{elektrische Arbeit}\,, \tag{2.6}$$

(hierbei ist $\mathrm{d}q$ die Ladungsänderung eines Systems – $I = \frac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}t}$ ist der Ladungsstrom durch die Systemwände – und U eine von außen angelegte elektrische Spannung).

[1] Zum Hintergrund dieser Notation: Zustandsgrößen sind Funktionen auf dem Konfigurationsraum des Systems und ihre Änderungen können daher als totales Differential geschrieben werden, bzw. definieren ein Vektorfeld auf dem Zustandsraum (das Gradientenfeld der Zustandsgröße), das man als integrabel bezeichnet. Das Vektorfeld kann man auch als eine 1-Form auffassen, und eine integrable 1-Form bezeichnet man als exakt. Im Allgemeinen definieren Änderungen auf dem Zustandsraum zwar ein Vektorfeld – also eine 1-Form –, dieses muss aber nicht integrabel sein. Solche Änderungen bezeichnen wir mit δ.

Eine weitere wichtige Energieänderung in einem System ist mit einer Änderung von Teilchenzahlen N_i verbunden. In diesem Fall gilt

$$\delta W = \sum_i \mu_i \mathrm{d}N_i \,. \tag{2.7}$$

N_i ist die Anzahl der Teilchen einer bestimmten Sorte i (dies ist eine Zustandsgröße) und μ_i bezeichnet man als das zugehörige *chemische Potenzial*. Ändert sich die Anzahl der Teilchen in einem System, beispielsweise bei Teilchen durchlässigen Membranen oder auch bei chemischen Reaktionen, so ändert sich im Allgemeinen auch die Energie.

2.4 Entropie

Wie wir im vorherigen Abschnitt gesehen haben, ist zwar die Arbeit keine Zustandsgröße, allerdings sind mit den verschiedenen Arbeitsformen Zustandsgrößen verknüpft. Dies ist beispielsweise die Gesamtladung eines Systems, deren Änderung (bei Vorhandensein einer Spannung) einen elektrischen Energiefluss impliziert. Die Zustandsgröße zur mechanischen Arbeit ist das Volumen: Eine Änderung des Volumens (z.B. eine Ausdehnung des Volumens gegen einen äußeren Druck) bedeutet mechanische Arbeit, die das System an der Umgebung leistet.

Auch zur Wärmeenergie gibt es eine entsprechende Zustandsgröße, die man als *Entropie* S bezeichnet:

$$\delta Q = T\,\mathrm{d}S \qquad \text{(reversibler Prozess)}\,. \tag{2.8}$$

Hier ist allerdings etwas Vorsicht geboten: Die Entropie ist *keine* Erhaltungsgröße, und im Allgemeinen ist die Zunahme der Entropie eines Systems größer als die von der Umgebung aufgenommenen Entropie. Die obige Gleichung 2.8 gilt nur, wenn die Entropieänderung $\mathrm{d}S$ ausschließlich auf einem Entropieaustausch beruht, d.h., innerhalb des Systems keine Entropie erzeugt wurde. In diesem Fall spricht man von einem *reversiblen* Prozess. Allgemeiner gilt

$$\delta Q \leq T\,\mathrm{d}S\,. \tag{2.9}$$

Es gilt der Zweite Hauptsatz der Thermodynamik: *Die Entropie ist eine Zustandsgröße, die für abgeschlossene Systeme niemals abnimmt. Bei irreversiblen Prozessen nimmt die Entropie immer zu.*

Definieren wir $\mathrm{d}S$ als die gesamte Entropieänderung eines Systems, δS_i die innerhalb des Systems bei einem Prozess erzeugte Entropie und δS_e die durch Austausch mit der Umgebung *in* das System geflossene Entropie, so gilt

$$\mathrm{d}S = \delta S_i + \delta S_e\,, \tag{2.10}$$

und der Zweite Hauptsatz besagt $\delta S_i \geq 0$.

Ein Prozess heißt *reversibel*, wenn $\delta S_i = 0$; er heißt *isentropisch*, wenn $\mathrm{d}S = 0$; und er heißt *adiabatisch*, wenn $\delta S_e = 0$. Bei einem *reversiblen* Prozess befindet sich das System zu jedem Zeitpunkt in einem Gleichgewichtszustand, solche Prozesse laufen also typischerweise sehr langsam ab (im Idealfall handelt es sich um eine Folge unendlich vieler infinitesimal benachbarter Gleichgewichtszustände) und es wird keine Entropie erzeugt. In solchen Fällen ändert sich die Entropie eines Systems nur durch einen Austausch mit der Umgebung. Bei *adiabatischen* Prozessen findet kein Wärmeaustausch mit der Umgebung statt, solche Systeme müssen also thermisch vollkommen isoliert sein (das gilt näherungsweise für gute Thermoskannen). Insbesondere bedeutet dies, dass bei adiabatischen Prozessen gilt: $\delta Q = 0$. Oft definiert man auch umgekehrt einen Prozess als adiabatisch, wenn keine Wärme ausgetauscht wird, was äquivalent ist. Die Entropie in einem System kann sich trotzdem ändern, nämlich wenn im System Entropie erzeugt wird. Bei *isentropischen* Prozessen wird die innerhalb eines Systems erzeugte Entropie durch eine geeignete Kopplung an ein äußeres Temperaturbad an die Umgebung abgegeben. Durch die Abgabe von Entropie an die Umgebung kann in einem nicht abgeschlossenen System die Gesamtentropie auch abnehmen. Ein reversibler adiabatischer Prozess ist natürlich auch isentropisch, umgekehrt ist ein isentropischer Prozess nur adiabatisch, wenn er auch reversibel ist.

Mit der Feststellung, dass es eine Zustandsgröße – die Entropie – zur Wärmeenergie gibt, ist noch nicht gesagt, wie man diese Zustandsgröße auch messen kann. Dazu verwendet man meistens Gleichung 2.8 in reversiblen Prozessen. In seiner Vorlesung erweitert Sommerfeld [7] den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik explizit um die Vorschrift: *Man berechnet [die Entropie], indem man das System aus einem willkürlich gewählten Anfangszustand in den jeweiligen Zustand des Systems durch eine Folge von Gleichgewichtszuständen überführt, die hierbei schrittweise zugeführte Wärme δQ bestimmt, letztere durch die [...] „absolute Temperatur“ T dividiert und sämtliche Quotienten summiert.* Man berechnet also

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_{t_1}^{t_2} \frac{1}{T(t)} \frac{\delta Q(t)}{\mathrm{d}t} \mathrm{d}t \,. \tag{2.11}$$

Auf der rechten Seiten haben wir den reversiblen Prozess durch die Zeit t parametrisiert. $T(t)$ ist also die Temperatur zum Zeitpunkt t und $\delta Q(t)/\mathrm{d}t$ ist der Wärmestrom (physikalisch eine *Leistung*) zum Zeitpunkt t. Integriert wird über die Zeit t.

Der Dritte Hauptsatz der Thermodynamik besagt, dass die Entropie bei $T = 0$ verschwinden muss (also $S = 0$ für $T = 0$). Der absolute Nullpunkt kann zwar beliebig angenähert aber niemals ganz erreicht werden.

Insbesamt gelangen wir so zur sogenannten *Gibbs'schen Fundamentalform*

$$\mathrm{d}E = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \sum_i \mu_i \mathrm{d}N_i + ... \tag{2.12}$$

wobei der Ausdruck um weitere Terme des Energieaustauschs erweitert werden kann. Fassen wir die innere Energie also als Funktion der Zustandsgrößen S, V, N_i etc. auf, so ergeben sich die energiekonjugierten intensiven Größen aus entsprechenden Ableitungen:

$$\frac{\partial E}{\partial S} = T \qquad \frac{\partial E}{\partial V} = -p \qquad \frac{\partial E}{\partial N_i} = \mu_i \,. \tag{2.13}$$

Wichtig ist, dass E hierbei wirklich als Funktion der Größen S, V, N_i aufgefasst wird. Will man diese Abhängigkeit betonen, schreibt man in der Thermodynamik häufig:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,N_i} = T \qquad \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,N_i} = -p \qquad \left(\frac{\partial E}{\partial N_i}\right)_{S,V} = \mu_i \,. \tag{2.14}$$

Wir können die Gibbs'sche Fundamentalform auch nach der Entropieänderung auflösen, was vom Standpunkt der im nächsten Kapitel behandelten Statistischen Mechanik natürlicher ist:

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\mathrm{d}E + \frac{p}{T}\mathrm{d}V - \frac{1}{T}\sum_i \mu_i \mathrm{d}N_i + ... \tag{2.15}$$

Damit erhalten wir für die intensiven thermodynamischen Größen:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N_i} = \frac{1}{T} \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{S,N_i} = \frac{p}{T} \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial N_i}\right)_{E,V} = -\frac{\mu_i}{T} \,. \tag{2.16}$$

2.5 Gleichgewichtsbedingungen

Die Aussage des Zweiten Hauptsatzes, wonach bei allen nicht-reversiblen Zustandsänderungen die Entropie zunimmt, impliziert, dass ein System im Gleichgewichtszustand eine unter den gegebenen Randbedingungen maximale Entropie besitzt. Wir können uns nun überlegen, welche Bedingungen daraus folgen.

Dazu stellen wir uns ein Gesamtsystem Σ_g vor, das vollkommen abgeschlossen ist, also keinerlei Energieaustausch mit einer Umgebung besitzt. Das Gesamtsystem sei in zwei Teilsysteme Σ_1 und Σ_2 unterteilt, die zunächst nur in thermischem Kontakt stehen, also Energie in Form von Wärme austauschen können. Das Gesamtsystem besitze die Energie E_g, das Volumen V_g und die Teilchenzahl N_g. Die Teilsysteme haben entsprechend die Energien E_1 und E_2, die Volumina V_1 und V_2 sowie die Teilchenzahlen N_1 und N_2. Da nur ein Energieaustausch in Form von Wärme möglich sein soll, sind V_i und N_i $(i = 1, 2)$ fest, allerdings können sich die Energien E_i ändern, wobei wegen der Gesamtenergieerhaltung

$$\mathrm{d}E_1 + \mathrm{d}E_2 = 0 \quad \text{bzw.} \quad \mathrm{d}E_1 = -\mathrm{d}E_2 \tag{2.17}$$

gilt. Im Gleichgewichtszustand ist die Entropie maximal, das bedeutet:

$$\mathrm{d}S_g = \frac{\partial S_g}{\partial E_1}\mathrm{d}E_1 + \frac{\partial S_g}{\partial E_2}\mathrm{d}E_2 = 0 \,. \tag{2.18}$$

Nutzen wir nun noch aus, dass die Entropie eine extensive Größe ist, für die gilt

$$S_g = S_1 + S_2 \,, \tag{2.19}$$

und dass S_1 als Zustandsgröße nicht von E_2 und umgekehrt S_2 nicht von E_1 abhängt, so erhalten wir aus den drei obigen Gleichungen:

$$\frac{\partial S_1}{\partial E_1} = \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \quad \Longrightarrow \quad T_1 = T_2 \,. \tag{2.20}$$

Lassen wir neben einem thermischen Austausch auch noch einen Austausch an Volumen zu (z.B. durch einen beweglichen Kolben zwischen den beiden Systemen), so erhalten wir aus ähnlichen Überlegungen

$$p_1 = p_2 \,, \tag{2.21}$$

und ganz entsprechend bei einem möglichen Teilchenaustausch:

$$\mu_1 = \mu_2 \,. \tag{2.22}$$

Kann also zwischen zwei (ansonsten abgeschlossenen) Systemen eine extensive Größe ausgetauscht werden, so ist im Gleichgewicht die zugehörige Energie-konjugierte intensive Göße in beiden Systemen gleich.

2.6 Carnot-Prozesse

Unter Berufung auf Carnot gibt Sommerfeld in seiner Vorlesung [7] eine sehr elegante Begründung, weshalb $\delta Q/T$ integrabel ist, oder anders ausgedrückt, weshalb für jeden beliebigen zyklischen reversiblen Prozess (mathematisch ein geschlossener Weg γ im Zustandsraum)

$$\oint_\gamma \frac{\delta Q}{T} = 0 \tag{2.23}$$

ist.

Ich möchte an dieser Stelle den in meinen Augen sehr eleganten Beweis nur andeuten, und das auch nur für ein homogenes Fluid (Flüssigkeit oder Gas), bei dem bei vorgegebener Stoffmenge der Druck p und das Volumen V den thermischen Zustand bereits festlegen. Es genügt daher, geschlossene Wege im p-V-Diagramm zu betrachten.

Ein *Carnot-Prozess* ist ein reversibler Kreisprozess – nach einem vollen Durchlauf befindet sich das System wieder in seinem Ausgangszustand –, bei dem das System nur an zwei Wärmebäder bei den jeweiligen Temperaturen $T_1 > T_2$ gekoppelt wird. Zwischen diesen beiden Temperaturen durchläuft das System jeweils einen adiabatischen Prozess, bei dem also kein Wärmeaustausch mit der Umgebung stattfindet.

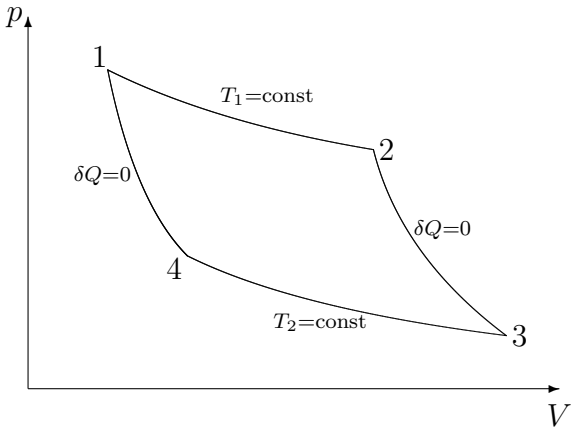

Abbildung 2.1: Der Carnot-Prozess in der p-V-Ebene. Der Prozess 1-2 verläuft entlang einer Isothermen bei der Temperatur T_1; der Prozess 2-3 ist adiabatisch; der Prozess 3-4 verläuft wieder entlang einer Isothermen, diesmal bei der Temperatur $T_2 < T_1$; und der Prozess 4-1 ist wieder adiabatisch.

Adiabaten sind „steiler“ als Isothermen im p-V-Diagramm, weil dem System für eine Volumenausdehnung entlang einer Isothermen Wärme zugeführt wird. Für dieselbe Volumenausdehnung entlang einer Adiabaten nimmt die Temperatur wegen der fehlenden Wärmezufuhr ab und damit nimmt auch der Druck rascher ab als entlang einer Isothermen.

Da Anfangs- und Endzustand bei einem Durchlauf gleich sind, folgt

$$\oint \delta Q = \oint \delta W \qquad \text{bzw.} \qquad W = Q_1 - Q_2\,, \tag{2.24}$$

wobei Q_1 die entlang des Weges 1-2 vom System aus dem heißen Reservoir (T_1) aufgenommene Wärmemenge und Q_2 die von dem System entlang des Weges 3-4 an das kühle Reservoir (T_2) abgegebene Wärmemenge sind. W ist die bei dem Kreisprozess $1-2-3-4$ geleistete Arbeit.

Der Wirkungsgrad eines solchen Prozesses ist definiert als das Verhältnis von geleisteter Arbeit W zu aufgenommener Wärmemenge Q_1:

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}\,. \tag{2.25}$$

Sommerfeld beweist nun, dass alle reversiblen Carnot-Prozesse, die zwischen denselben Temperaturen T_1 und T_2 operieren, denselben Wirkungsgrad haben müssen, unabhängig von der Stoffbeschaffenheit oder anderer Parameter. Das bedeutet, das Verhältnis Q_2/Q_1 kann nur von den Temperaturen T_1 und T_2 abhängen:

$$\frac{Q_2}{Q_1} = f(T_1, T_2)\,. \tag{2.26}$$

Zum Beweis argumentiert er, dass die Prozesse reversibel sein sollen und daher auch in umgekehrter Reihenfolge durchlaufen werden können, wobei in diesem Fall aus der Umgebung Arbeit W aufgenommen wird und dazu dient, eine bestimmte Wärmemenge Q_2 aus dem kühlen Reservoir aufzunehmen und Q_1 in das heiße Reservoir abzugeben.

Die Arbeit wird also genutzt, um Wärme aus dem kalten in das warme Reservoir zu pumpen. Hätten zwei Carnot-Prozesse zwischen denselben Temperaturen verschiedene Wirkungsgrade, könnte man den Prozess mit dem größeren Wirkungsgrad zur Erzeugung von Arbeit aus Wärme verwenden, und den anderen in umgekehrter Richtung zur Verwendung dieser Arbeit als Wärmepumpe einsetzen und hätte so effektiv (ohne weitere Veränderungen in der Umgebung) Wärme vom kälteren in das wärmere Bad gepumpt. Dies widerspricht aber dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik.

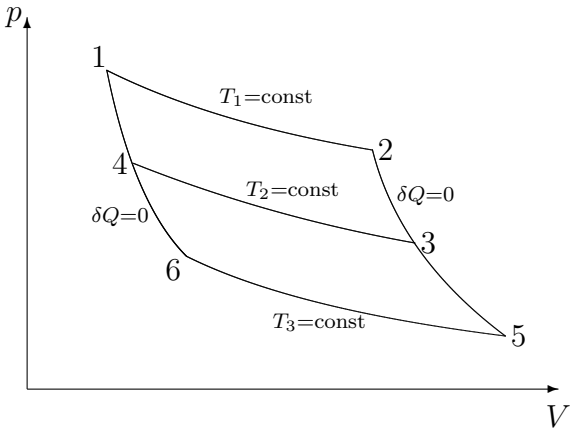

Abbildung 2.2: Zwei Carnot-Prozesse (1-2-3-4-1 bei Temperaturen $T_1 > T_2$ und 4-3-5-6-4 bei $T_2 > T_3$) können zu einem Carnot-Prozess 1-2-5-6 bei den Temperaturen $T_1 > T_3$ verknüpft werden, in dem die Punkte in der Reihenfolge 1-2-3-4-3-5-6-4-1 durchlaufen werden.

Hat man sich davon überzeugt, dass für einen reversiblen Carnot-Prozess das Verhältnis von abgegebener zu aufgenommener Wärmemenge nur von den Temperaturen abhängen kann, betrachtet man nun zwei Carnot-Prozesse bei den Temperaturen $T_1 > T_2$ und $T_2 > T_3$, sodass eine eine geeignete Hintereinanderschaltung der Wege einen Carnot-Prozess bei den Temperaturen $T_1 > T_3$ beschreibt (vgl. Abb. 2.2). Wegen

$$\frac{Q_3}{Q_1} = \frac{Q_2}{Q_1}\frac{Q_3}{Q_2} = f(T_1, T_2) f(T_2, T_3) = f(T_1, T_3) \tag{2.27}$$

muss es eine Funktion $f(T)$ geben, sodass

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{f(T_2)}{f(T_1)}\,. \tag{2.28}$$

Wir *definieren* nun eine Temperaturskala (die für die bisherige Argumentation noch nicht vorausgesetzt wurde), indem wir für einen reversiblen Carnot-Prozess

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} \qquad \text{(bzw.)} \qquad \frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} \tag{2.29}$$

festlegen. Dies ist eine Möglichkeit, eine Temperaturskala zu bestimmen. (Sie legt die Temperatur bis auf eine multiplikative Konstante, also eine lineare Umdefinition der Skala, fest.) Dass dieses Verfahren übereinstimmt mit der Definition einer Temperaturskala über das Verhalten idealer Gase wäre allerdings noch zu zeigen, was hier nicht

geschehen soll. Bezüglich der so gewählten Temperaturskala ist also bei einem reversiblen Carnot-Prozess das Verhältnis Q_1/T_1 entlang der oberen Isothermen gleich dem Verhältnis Q_2/T_2 entlang der unteren Isothermen. Ganz nebenbei haben wir auf diese Weise auch den Wirkungsgrad eines reversiblen Carnot-Prozesses abgeleitet:

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} \tag{2.30}$$

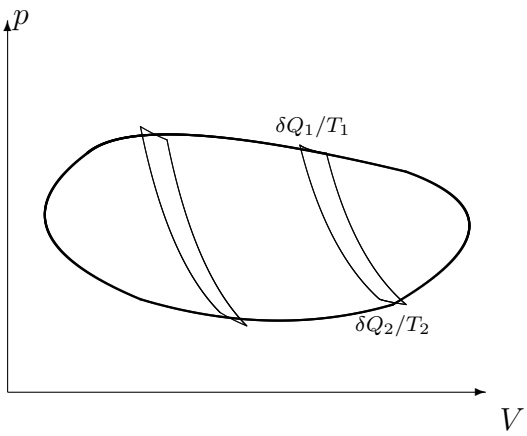

Abbildung 2.3: Jeder beliebige Kreisprozess lässt sich näherungsweise in Carnot-Prozesse unterteilen, die bei verschiedenen Temperaturen aber infinitesimal benachbarten Adiabaten ablaufen. Für jeweils zu einem Carnot-Prozess gehörende gegenüberliegende isotherme Abschnitte heben sich die Beiträge $\delta Q_1/T_1$ und $\delta Q_2/T_2$ bei der Integration über den Prozessweg paarweise weg.

Als letzten Schritt zerlegt Sommerfeld einen beliebigen Kreisprozess in der p-V-Ebene in Carnot-Prozesse zu infinitesimal benachbarten Adiabaten (d.h., die Wärmemengen Q_1 und Q_2 werden zu infinitesimalen Elementen δQ_1 und δQ_2), die aber bei verschiedenen Temperaturen arbeiten (Abb. 2.3). Für diese Prozesse gilt

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} = \frac{\delta Q_2}{T_2}\,. \tag{2.31}$$

Da sich diese Elemente bei der Summation über einen geschlossenen Weg immer paarweise wegheben, erhalten wir insgesamt die zu beweisende Identität

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0\,. \tag{2.32}$$

Offensichtlich ist die über einen Carnot-Prozess definierte Temperaturskala (bis auf einen multiplikativen Faktor) identisch zu der Temperaturskala, die man aus der Forderung erhält, dass T der integrierende Faktor zwischen der 1-Form δQ und der zugehörigen exakten 1-Form $\mathrm{d}S$ sein soll.

Kapitel 3

Statistische Mechanik

Eingeleitet durch die Arbeiten von Maxwell und Boltzmann gelang gegen Ende des 19. Jahrhunderts der Brückeschlag zwischen der Newton'schen Mechanik und der Thermodynamik. Die Boltzmann'sche Formel für die Entropie:

$$S = k_{\mathrm{B}} \ln \Omega \tag{3.1}$$

gilt als das entscheidende Verbindungsglied. Die Entropie S war aus der Thermodynamik bekannt, und Ω ist die Anzahl der möglichen mikroskopischen Zustände in einer Newton'schen Beschreibung, die mit den gewählten makroskopischen Parametern (Volumen, Teilchenzahl, etc.) verträglich sind. Damit können wir die thermodynamischen Beziehungen aus der Newton'schen Mechanik in Verbindung mit der Wahrscheinlichkeitstheorie ableiten.

3.1 Gesamtheiten

Physikalisch sind Gesamtheiten thermodynamische Systeme, für die festgelegt wird, in welcher Form sie mit ihrer Umgebung Energie austauschen können. Je nach der Form dieses Energieaustauschs mit der Umgebung sind die Zustandsgrößen des Systems durch die Randbedingungen des Systems oder aber bestimmte Eigenschaften der Umgebung gegeben. Mathematisch kann man etwas allgemeiner sagen: Eine Gesamtheit ist eine Menge Ω von Mikrozuständen zusammen mit einer Wahrscheinlichkeitsverteilung $\{w_i\}$, welche die Shannon-Entropie unter vorgegebenen Randbedingungen maximiert.

3.1.1 Mikro- und Makrozustände

Unter einem *Mikrozustand* versteht man einen (reinen) Zustand, den ein physikalisches System einnehmen kann. Im Rahmen der Newton'schen Mechanik ist das ein Punkt

im Phasenraum. Bei makroskopisch vielen Teilchen – hier wird oft die Avogadro-Zahl oder auch Loschmidt-Zahl $N_\mathrm{A} = 6,022 \cdot 10^{23}\,\mathrm{mol}^{-1}$ als Maßstab herangezogen[1] – ist das ein Punkt in einem entsprechend hochdimensionalen Raum. Dieser Zustand, charakterisiert durch die exakten Positionen und Geschwindigkeiten sämtlicher Teilchen in dem thermodynamischen System, ist praktisch nie bekannt. In der Quantenmechanik lässt sich ein Mikrozustand durch die Angabe der Wellenfunktion bzw. des (reinen) Quantenzustands für das Vielteilchensystem angeben. Da wir oft idealisiert von Gleichgewichtszuständen sprechen, also von Zuständen, die sich im Verlauf der Zeit nicht mehr ändern, handelt es sich bei den möglichen Zuständen um einen vollständigen Satz von Eigenzuständen zum Energieoperator.

Bekannt ist im Allgemeinen nur der *Makrozustand*, der durch einen Satz von physikalisch messbaren Zustandsgrößen charakterisiert ist. Zu diesen Zustandsgrößen gehören die innere Energie, die Temperatur, der Druck, das Volumen, die Dichte etc. Oft wird auch die Anzahl der Teilchen N dazu gezählt, die man über die Substanzmenge (ausgedrückt in Mol) und die oben erwähnte Avogadro-Zahl berechnen kann. Spricht man von einem Makrozustand eines Systems sollte man also immer spezifizieren, welche physikalisch beobachtbaren Größen diesen Zustand charakterisieren.

Mit Bezug auf unsere Bemerkungen zur Shannon-Information können wir sagen: Die Menge der möglichen Mikrozustände definiert den Raum Ω der Elementarereignisse, und die Kenntnis der makroskopischen Observablen, also die Kenntnis des Makrozustands, definiert unser Wissen über ein physikalischen System. Wir können nun nach der Wahrscheinlichkeitsverteilung $\{w_i\}$ auf Ω fragen, welche die Shannon-Information bei Kenntnis der Makroobservablen maximiert, und der zugehörige Wert $I[\{w_i\}]$ dieser Shannon-Information ist ein Maß für unsere Unkenntnis über den tatsächlichen Zustand des Systems. Diese sehr informationstheoretische Beschreibung der Situation lässt sich auch objektiver formulieren: Die Shannon-Information ein Maß für die Anzahl (genauer den Logarithmus dieser Anzahl) der Mikrozustände, die mit den beobachteten Observablen verträglich sind.

Im Sinne einer „relative Häufigkeit“–Interpretation von Wahrscheinlichkeit entspricht ein Makrozustand einem Ensembel von Mikrozuständen: Jeder mögliche Mikrozustand i ist proportional zu seiner Wahrscheinlichkeit w_i in diesem Ensembel vertreten. Andererseits möchte man die Thermodynamik und damit das Konzept des Makrozustands natürlich auch auf Einzelsysteme anwenden können. Eine oft angeführte physikalische Begründung dafür beruht auf der Hypothese, dass das Ensembelmittel – also der Mittelwert für das Ensemble – gleich dem Zeitmittel – dem zeitlichen Mittelwert für ein einzelnes System – eines physikalischen Systems sein soll. Das würde aller-

[1] Diese Zahl gibt die Anzahl der Teilchen in einem Mol einer chemischen Substanz an. Avogadro hat 1811 vermutet, dass diese Zahl unabhängig von der Art der Substanz ist, und Loschmidt hat diese Zahl 1865 zum ersten Mal näherungsweise bestimmt.

dings voraussetzen, dass ein physikalisches System im Verlaufe einer typischen Messzeit sämtliche Zustände i (für die $w_i \neq 0$) mehrfach durchläuft, sodass die Häufigkeit, mit der ein Zustand i während dieser Zeitspanne angenommen wird, proportional zu w_i ist. Eine wesentliche Voraussetzung dafür ist die sogenannte *Ergodenhypothese*, die (etwas lax ausgedrückt) besagt, dass durch die Dynamik des Systems tatsächlich jeder Zustand, ausgehend von jedem anderen Zustand, irgendwann einmal mit beliebiger Genauigkeit angenommen wird. Für physikalisch sinnvolle Zeitintervalle ist das sicherlich nicht der Fall. Ein System durchläuft in solchen Zeitintervallen bestenfalls einen Satz von „typischen“ oder „repräsentativen“ Konfigurationen, in denen die physikalischen Observablen bereits die Mittelwerte annehmen, die ihnen im Ensembel ebenfalls zukommen. Mathematisch rigorose Beweise für diese Vorstellungen existieren für realistische Systeme allerdings kaum.

Solange wir nicht ganz konkret eine klassische Situation betrachten, nehmen wir immer einen diskreten Satz von Zuständen wie in der Quantenmechanik an. In klassischen Situationen wird die “Summe über alle Zustände“ zu einem Integral über entsprechende Bereiche im N-Teilchen Phasenraum. Als Maß für dieses Integral nehmen wir

$$\sum_i \longrightarrow \int \mathrm{d}\mu \quad \text{mit} \quad \mathrm{d}\mu = \frac{1}{\hbar^{3N} N!} \mathrm{d}^{3N}p \, \mathrm{d}^{3N}x \tag{3.2}$$

Die Faktoren $\hbar^{3N}$ und $N!$ sind dabei „Überbleibsel“ der Quantenmechanik: $\hbar^N$ bringt zum Ausdruck, dass wegen der Unschärferelation $\Delta x \Delta p \geq \hbar$ keine Bereiche kleiner als $\hbar$ im Phasenraum aufgelöst werden können, und $N!$ bringt (bei identischen Teilchen) zum Ausdruck, dass eine Permutation von Teilchen nicht zu einem neuen Quantenzustand führt und somit durch die Anzahl möglicher Permutationen zu teilen ist. Statt mit einer diskreten Wahrscheinlichkeitsverteilung $\{w_i\}$ haben wir es dann mit einer Wahrscheinlichkeitsdichte $w(x, p)$ auf dem Phasenraum zu tun.

3.1.2 Verschiedene Gesamtheiten

Wie schon erwähnt, bezeichnet man in der statistischen Mechanik die Angabe der Menge Ω der Mikrozustände zusammen mit der Angabe der Wahrscheinlichkeitsverteilung $\{w_i\}$ als *Gesamtheit*. Da sich die Wahrscheinlichkeitsverteilung aus der Kenntnis bestimmter physikalischer (makroskopischer) Größen über das System ergibt, definiert man eine Gesamtheit meist über die entsprechenden Größen. Noch genauer soll im Folgenden eine Gesamtheit durch die Angabe der Größen definiert sein, die durch die Möglichkeiten der Wechselwirkung eines Systems mit seiner Umgebung kontrolliert bzw. festgehalten werden können. Die folgenden Beispiele sollen dies verdeutlichen.

Mikrokanonische Gesamtheit

Die *mikrokanonische Gesamtheit* ist dadurch gekennzeichnet, dass das System keine Energie, in welcher Form auch immer, mit einer Umgebung austauschen kann. Ein solches System bezeichnet man als (vollkommen) *abgeschlossen*. Damit ist die Gesamtenergie E des Systems eine Erhaltungsgröße. Neben der Energie sollen aber auch das Volumen V des Systems sowie die Anzahl der Teilchen N konstant bleiben. Sie bilden die Zustandsgrößen des Systems. Der Einfachheit halber betrachte ich hier das einfachste thermodynamische System – ein homogenes Fluid (Flüssigkeit oder Gas) – in einem abgeschlossenen Behälter. Bei komplizierteren Substanzen können mehrere Teilchensorten, Ladungen, magnetische Momente etc. als makroskopische Zustandsgrößen auftreten.

Eine physikalische Realisierung eines solchen Systems ist näherungsweise eine gut isolierte Thermoskanne, deren Volumen konstant ist und die auch keinen Materieaustausch mit der Umgebung erlaubt. Wichtig ist, dass auch kein Wärmeaustausch mit der Umgebung möglich sein soll.

Die bekannten Größen E, V, N lassen natürlich sehr viele Mikrozustände zu. Unter diesen Bedingungen hat die Gleichverteilung aller Zustände zu den gegebenen Werten von E, V, N die höchste Shannon-Information. Bezeichnen wir mit $|\Omega(E, V, N)|$ die Anzahl der Zustände zu den gegebenen Größen (also die Mächtigkeit der Menge Ω), so ist die Wahrscheinlichkeit für die Realisation eines bestimmten Mikrozustands

$$w_i = \frac{1}{|\Omega|}\,, \tag{3.3}$$

und damit folgt für die Shannon-Information

$$I = -\sum_i \frac{1}{|\Omega|} \log_2 1/|\Omega| = \frac{1}{|\Omega|} \log_2 |\Omega| \sum_i 1 = \log_2 |\Omega|\,. \tag{3.4}$$

In der Physik definiert man die Entropie aus historischen Gründen mit einem zusätzlichen Faktor k_B (der Boltzmann-Konstanten) und verwendet statt des binären Logarithmus den natürlichen Logarithmus. (Außerdem unterscheidet man nicht immer zwischen der Gesamtheit Ω und ihrer Mächtigkeit $|\Omega|$.) Somit ist

$$S = k_\mathrm{B} \ln \Omega(E, N, V) \tag{3.5}$$

die *Entropie* der mikrokanonischen Gesamtheit. Die Boltzmann-Konstante k_B hat den Wert:

$$k_\mathrm{B} = 1,38 \cdot 10^{-23}\,\mathrm{J/K} \tag{3.6}$$

und bestimmt damit gleichzeitig die physikalische Dimension – Energie pro Temperatureinheit – der Entropie.

Für eine exakte mathematische Definition der Entropie, die gleichzeitig mit der angegebenen physikalischen bzw. informationstheoretischen Anschauung übereinstimmt, tritt hier ein Problem auf, das ich zwar andeuten möchte, das aber keinen entscheidenden Einfluss auf die weiteren Überlegungen hat.

Da das Spektrum des Hamilton-Operators in der Quantentheorie für Systeme in einem endlichen Volumen diskret ist, gibt es streng genommen zu einer festen Energie E entweder gar keinen Zustand (die Menge dieser Energien ist auf der reellen Achse vom Maß eins) oder aber nur einen oder (in Ausnahmefällen von Entartungen) sehr wenige Zustände. In der klassischen Mechanik bilden die Zustände zu einer festen Energie E ebenfalls eine Menge vom Maß null im Phasenraum, da sie einen niedriger dimensionalen Unterraum definieren. Man kann nun eine Energieunschärfe ΔE hinzunehmen – quantenmechanisch beispielsweise auch begründet durch die Unmöglichkeit, die Energie in endlicher Zeit genauer bestimmen zu können – und dann die Menge der Zustände in dem Energieintervall $[E - \Delta E, E]$ betrachten. Damit hängt der genaue Wert von S noch von diesem Intervall ΔE ab.

Mathematisch umgeht man das Problem meist dadurch, dass man zu $\Omega(E, V, N)$ sämtliche Zustände zählt, deren Energie *kleiner oder gleich* E ist. Dies ist nicht nur eine wohldefinierte Zahl in der QM, sondern auch ein wohldefiniertes Volumen im klassischen Phasenraum. Auch wenn man zunächst den Eindruck gewinnt, es mit einer vollkommen anderen Größe zu tun zu haben, ist dies wegen der großen Zahl von Zuständen nicht der Fall. Bei der Behandlung des freien Gases (Abschnitt 4.1) werden wir noch ein Zahlenbeispiel sehen.

Die kanonische Gesamtheit

Erlaubt man für ein System einen thermischen Energieaustausch mit der Umgebung, d.h., es kann Energie in Form von Wärme zwischen System und Umgebung fließen, bleiben andererseits aber die Teilchenzahl N und das Volumen V konstant, spricht man von der *kanonischen Gesamtheit*.

In diesem Fall ist die Gesamtenergie des Systems keine Erhaltungsgröße mehr, da mit der Umgebung Energie in Form von Wärme ausgetauscht werden kann. Je nach Beschaffenheit der Umgebung stellt sich in dem System jedoch ein bestimmter Energiemittelwert $\langle E \rangle$ ein. Dieser Mittelwert sei bekannt und stimme mit der thermodynamischen inneren Energie überein. Nach unseren Überlegungen zur Shannon-Information (Abschnitt 1.4) hat nun eine so genannte *Boltzmann-Verteilung* die höchste Shannon-Information, d.h., jeder Zustand (zu festem Volumen V und Teilchenzahl N) mit einer Energie E ist nun mit einer Wahrscheinlichkeit

$$w(E) = \frac{1}{Z} \mathrm{e}^{-\beta E} \tag{3.7}$$

in der Gesamtheit vertreten. Dieser *Boltzmann-Faktor*, der sich hier aus der Maximierung der Shannon-Information ergibt, lässt sich auch physikalischer ableiten, allerdings geht dabei die Annahme ein, dass die Anzahl der Zustände näherungsweise exponentiell mit der Energie E zunimmt (siehe z.B. [3, 6]). An dieser Stellen setzen wir schon

$$\beta = \frac{1}{k_\mathrm{B} T} \tag{3.8}$$

und nennen T die Temperatur des Systems. Eine Begründung wird allerdings erst später erfolgen. Z ist ein Normierungsfaktor, den man als *kanonische Zustandssumme* bezeichnet:

$$Z(\beta, V, N) = \sum_i \mathrm{e}^{-\beta E_i(V,N)} \,. \tag{3.9}$$

(Die Summe erstreckt sich über alle Zustände i; deren Energie bezeichnen wir mit E_i.) Hier haben wir die Abhängigkeit von den Parametern β, V, N nochmals betont. Wir definieren

$$F(\beta, V, N) = -\frac{1}{\beta} \ln Z(\beta, V, N) \tag{3.10}$$

als die *freie Energie* der kanonischen Gesamtheit. Den Erwartungswert der Energie können wir aus der Zustandssumme bzw. der freien Energie bestimmen. Es gilt

$$\langle E \rangle = \frac{1}{Z} \sum_i E_i \, \mathrm{e}^{-\beta E_i} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(\beta, V, N) = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\beta F(\beta, V, N) \right) . \tag{3.11}$$

Die erste Gleichung ist die Definition des Erwartungswertes, die anderen beiden ergeben sich unmittelbar aus den Definitionen von Z und F. Man beachte, dass der Erwartungswert der Energie in der kanonischen Gesamtheit als Funktion von β (bzw. der Temperatur T) aufzufassen ist.

In Analogie zur Shannon-Information können wir nun auch die Entropie zur kanonischen Verteilung berechnen:

$$S = -k_\mathrm{B} \sum_i \frac{\mathrm{e}^{-\beta E_i}}{Z} \ln \frac{\mathrm{e}^{-\beta E_i}}{Z} = k_\mathrm{B} \sum_i \frac{\mathrm{e}^{-\beta E_i}}{Z} (\beta E_i + \ln Z) = k_\mathrm{B} \beta \langle E \rangle + k_\mathrm{B} \ln Z \tag{3.12}$$

bzw. (mit $\beta = 1/(k_\mathrm{B} T)$)

$$S = \frac{1}{T} \langle E \rangle - \frac{1}{T} F \,. \tag{3.13}$$

Umgekehrt ergibt sich

$$F = \langle E \rangle - TS \,. \tag{3.14}$$

Großkanonische und TpN-Gesamtheit

Die großkanonische Gesamtheit wird durch ein System realisiert, das neben dem Energieaustausch mit der Umgebung durch Wärme auch eine Veränderung der Teilchenzahlen zulässt. Dabei kann durch eine Membrane ein Teilchenaustausch mit der Umgebung möglich sein, oder aber die Teilchenzahlen können sich intern durch chemische Reaktionen ändern. Nun stellt sich neben einem Erwartungswert für die Energie, $\langle E \rangle$, noch ein Erwartungswert für die Teilchenzahl $\langle N \rangle$ ein. Entsprechend wird die Shannon-Information nun durch eine Verteilung maximiert, bei der jeder Zustand mit einer Energie E und einer Teilchenzahl N mit einer Wahrscheinlichkeit

$$w(E, N) = \frac{1}{Z_G} \mathrm{e}^{-\beta E + \beta \mu N} \tag{3.15}$$

vertreten ist. Das Volumen V ist nach wie vor eine Konstante. Die Variable μ sowie das Vorzeichen im Exponenten sind Konvention; μ hat die Bedeutung eines *chemischen Potenzials*. Die *großkanonische Zustandssumme* ist

$$Z_G(\beta, \mu, V) = \sum_N \sum_i \mathrm{e}^{-\beta E_i + \beta \mu N} \,, \tag{3.16}$$

wobei sich die Summe nun über alle Teilchenzahlen N sowie (zu gegebener Teilchenzahl und festem Volumen) über die Eigenzustände zur Energie erstreckt. Ähnlich wie zuvor erhalten wir

$$-\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_G = \langle E \rangle - \mu \langle N \rangle \quad \text{und} \quad \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z_G = \frac{1}{\beta} \langle N \rangle \,, \tag{3.17}$$

und wir können in Analogie zur Freien Energie ein *Großkanonisches Potenzial*

$$K = -\frac{1}{\beta} \ln Z_G \tag{3.18}$$

definieren und die genannten Erwartungswerte durch dieses Potenzial ausdrücken. Die Berechnung der Entropie (aus den Shannon-Information) liefert:

$$K = F - \mu \langle N \rangle = \langle E \rangle - TS - \mu \langle N \rangle \,. \tag{3.19}$$

Bei thermodynamischen Überlegungen lässt man die Erwartungswertklammern meist weg, da die Schwankungen bei thermodynamischen Systemen so klein sind, dass die Erwartungswerte praktisch dem Wert in den realisierten Einzelsystemen entsprechen.

Die *TpN-Gesamtheit* ist durch ein System definiert, bei dem kein Teilchenaustausch mit der Umgebung möglich ist, bei dem sich aber durch Wärmefluss die Temperatur an die Umgebung anpasst, und durch eine Volumenänderung kann sich das System an den Umgebungsdruck anpassen. Realisiert wird es durch einen Behälter mit einem frei beweglichen Kolben, sodass der Innendruck immer gleich dem Umgebungsdruck ist. Außerdem soll über die Wände des Behälters ein Temperaturausgleich mit der Umgebung möglich sein. Bei einem solchen System stellen sich sowohl für die Energie als auch das Volumen Erwartungswerte ein. Die physikalischen Kontrollvariablen eines solchen Systems sind die Temperatur T (bzw. β), der Druck p und die Teilchenzahl N. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung ist durch die Boltzmann-Faktoren

$$w(E, V) = \frac{1}{Z_H} \mathrm{e}^{-\beta(E + pV)} \tag{3.20}$$

geben. Aus dem Logarithmus der Zustandssumme erhält man nun als thermodynamisches Potenzial die *freie Enthalpie*:

$$H = -\frac{1}{\beta} \ln Z_H \,. \tag{3.21}$$

In ganz ähnlicher Form kann man auch eine SpN-Gesamtheit definieren; das zugehörige thermodynamische Potenzial ist die *Enthalpie*. In diesem Fall werden als extensive Größen die Entropie S sowie die Teilchenzahl N festgehalten, der Druck p passt sich (durch ein sich frei einstellendes Volumen) an den Umgebungsdruck an. Auch andere Gesamtheiten sind möglich und je nach untersuchter Situation im Gebrauch.

3.1.3 Die Legendre-Transformation

Wie wir gesehen haben, gehört zu jeder Gesamtheit ein thermodynamisches Potenzial, aus dem sich durch geeignete Ableitungen nach den jeweils kontrollierten Zustandsgrößen die thermodynamischen Beziehungen ergeben. Der Übergang von einer Gesamtheit zu einer anderen, bzw. von einem thermodynamischen Potenzial zu einem anderen, erfolgt durch eine Legendre-Transformation. Dies hatten wir andeutungsweise schon in den Beziehungen 3.13, 3.14 und 3.19 gesehen und wird im nächsten Abschnitt nochmals aus einer anderen Perspektive vertieft. Als Vorbereitung betrachten wir in diesem Abschnitt die mathematische Formulierung der Legendre-Transformation.

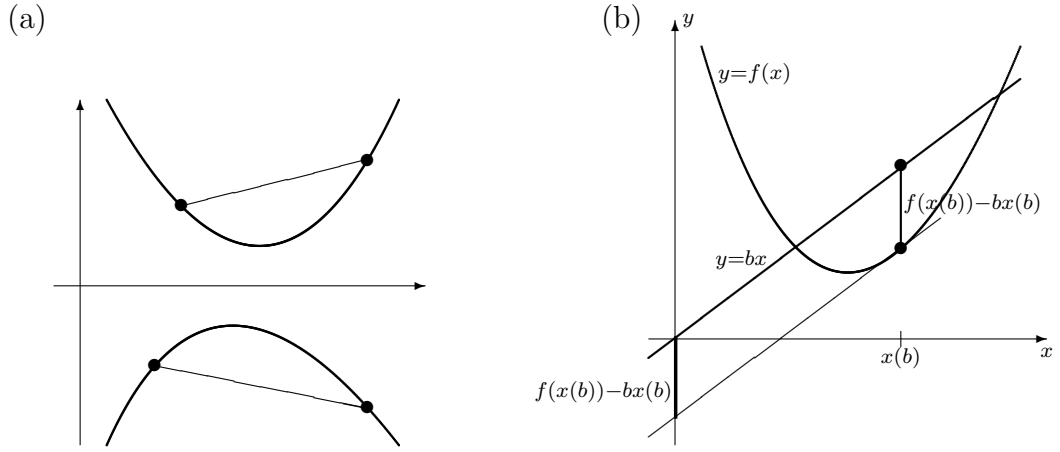

Abbildung 3.1: (a) Konvexe (oben) und konkave (unten) Funktionen. (b) Zur Legendre-Transformation: Die Legendre-Transformierte $\tilde{f}(b)$ einer Funktion $f(x)$ ist gleich dem Minimum in der Differenz zwischen der Funktion $y = f(x)$ und der Geraden $y = bx$. Man beachte, dass der Wert $x(b)$, an dem das Minimum angenommen wird, eine Funktion von b ist. $\tilde{f}(b)$ ist gleichzeitig der Schnittpunkt der Tangente an die Funktion f an der Stelle $x(b)$ mit der y-Achse.

Wir beginnen mit einigen vorbereitenden Definitionen. Eine Funktion $f : \mathbb{R} \to \mathbb{R}$ heißt *konvex*, wenn die gerade Verbindungslinie zwischen je zwei Punkten auf dem Graphen der Funktion oberhalb der Funktion liegt (Abb. 3.1(a)). Entsprechend heißt eine Funktion *konkav*, wenn die Verbindungslinie zwischen je zwei Punkten auf dem Graphen der Funktion unterhalb der Funktion liegt. Die folgenden Definitionen bezie-

hen sich auf konvexe Funktionen, sie lassen sich aber ebenso auf konkave Funktionen übertragen.

Sei $f : \mathbb{R} \to \mathbb{R}$ eine konvexe Funktion. Die Legendre-Transformierte $\tilde{f}(b)$ von $f(x)$ ist definiert als das Minimum in der Differenz zwischen der Funktion f und der Geraden $y = bx$:

$$\tilde{f}(b) = \min_x \{f(x) - bx\} \,. \tag{3.22}$$

Da f eine konvexe Funktion sein soll, ist der Punkt $x(b)$, bei dem das Minimum angenommen wird, eindeutig.

Das Minimum in der Differenz zwischen den beiden Funktionen wird an der Stelle angenommen, an dem die Steigung von $f(x)$ gleich der Steigung der Geraden b ist. Wir bestimmen also zunächst den Punkt $x(b)$, für den gilt:

$$\left.\frac{\mathrm{d}f(x)}{\mathrm{d}x}\right|_{x(b)} = b \,. \tag{3.23}$$

Implizit ist $x(b)$ daher eine Funktion von b. Die Legendre-Transformierte ist nun gleich dieser minimalen Differenz zwischen den beiden Funktionen, also dem Wert der Differenz an der Stelle $x(b)$:

$$\tilde{f}(b) = f(x(b)) - bx(b) \,. \tag{3.24}$$

Die Wahl der Vorzeichen in der Legendre-Transformation ist Konvention. Statt die Legendre-Transformierte als das Minimum von $f(x) - bx$ zu definieren, hätten wir sie auch als das Maximum von $bx - f(x)$ definieren können. Der Unterschied ist nur ein Vorzeichen.

3.1.4 Die Beziehungen zwischen Thermodynamischen Potenzialen

In diesem Abschnitt betrachten wir speziell die mikrokanonische und die kanonische Gesamtheit und leiten aus dem Formalismus der statistischen Mechanik die Beziehung zwischen den zugehörigen thermodynamischen Potenzialen her. Für die anderen Gesamtheiten führen ähnliche Überlegungen zu den entsprechenden Ergebnissen.

In der mikrokanonischen Gesamtheit werden die (innere) Energie E, das Volumen V und die Teilchenzahlen N direkt durch die Randbedingungen kontrolliert. Trotzdem haben wir aus der physikalischen Anschauung den Eindruck, dass sich auch in solchen Systemen eine Temperatur und ein Druck einstellt. Umgekehrt wird bei der kanonischen Gesamtheit nicht die Energie, sondern die Temperatur T kontrolliert, indem das System mit einem „Temperatur-Bad“ der Umgebung Wärmeenergie austauschen kann und so seine Temperatur konstant hält. In diesem Systemen stellt sich eine mittlere Energie $\langle E \rangle$ ein, die wir auch beispielsweise über die Ableitung der freien Energie bestimmen können. Es erhebt sich somit die Frage nach der Äquivalenz der

beiden Gesamtheiten und wie wir auch der mikrokanonischen Gesamtheit eine Temperatur (und einen Druck) zuweisen können. Insbesondere würden wir erwarten, dass im so genannten *thermodynamischen Grenzfall*, bei dem alle extensiven Größen wie Volumen, Teilchenzahl, Energie etc. gegen unendlich gehen, die intensiven Größen bzw. die Dichten unabhängig von der speziellen Wahl der Gesamtheit werden.

Wir betrachten dazu nochmals den Übergang von der mikrokanonischen zur kanonischen Gesamtheit. Es sei $\Omega(E, V, N)$ die Anzahl der Zustände mit fester Energie E, festem Volumen V und fester Teilchenzahl N. Dann gilt für die kanonische Zustandssumme:

$$Z_K = \sum_i \mathrm{e}^{-\beta E_i} = \int_0^\infty \Omega(E, V, N)\, \mathrm{e}^{-\beta E}\, \mathrm{d}E\,. \tag{3.25}$$

Ausgedrückt durch die Entropie $S(E, V, N) = k_\mathrm{B} \ln \Omega(E, V, N)$ ergibt sich:

$$Z_K = \int_0^\infty \mathrm{e}^{\frac{1}{k_\mathrm{B}} S(E,V,N)} \mathrm{e}^{-\beta E}\, \mathrm{d}E\,. \tag{3.26}$$

Sowohl S als auch E sind extensive Größen, also näherungsweise proportional zu N. Das bedeutet typischerweise, dass der Integrand in obiger Formel ein sehr scharf ausgeprägtes Maximum bei einer ganz bestimmten Energie $\bar{E}$ hat und ansonsten sehr rasch gegen null geht. Den Wert von $\bar{E}$ erhalten wir aus der Bedingung:

$$\frac{\partial}{\partial E}\left(\frac{1}{k_\mathrm{B}} S(E, V, N) - \beta E\right) = 0 \quad \text{oder} \quad \frac{\partial}{\partial E} S(E, V, N)\bigg|_{E=\bar{E}} = \frac{1}{T}\,. \tag{3.27}$$

Im thermodynamischen Grenzfall brauchen wir zwischen $\bar{E}$ und $\langle E \rangle$ nicht mehr zu unterscheiden. Es handelt sich einfach um die innere Energie des Systems.

Der Wert des Integranden an der Stelle seines Maximums – und damit der Wert von $\ln Z_k$ – ist

$$\ln Z_k = \frac{1}{k_\mathrm{B}} S(\bar{E}, V, N) - \frac{1}{k_\mathrm{B} T} \bar{E}\,. \tag{3.28}$$

Wir erkennen hier in $k_\mathrm{B} Z$ die Legendre-Transformierte der Entropie S bezüglich ihrer Variablen E (die konjugierte Variable ist in diesem Fall $1/T$).

Statt S als Funktion von E aufzufassen, ist es in der statistischen Mechanik üblich, die innere Energie E als Funktion von S aufzufassen. Dann definiert

$$\frac{\partial E}{\partial S} = T \tag{3.29}$$

die zu S energiekonjugierte Variable T, und die freie Energie F ist die Legendre-Transformierte der (inneren) Energie E bezüglich der Variablen S:

$$F(T, V, N) = E(S(T, V, N), V, N) - T S(T, V, N) \tag{3.30}$$

In ähnlicher Weise findet man

$$\frac{\partial E}{\partial V} = p \quad \text{bzw.} \quad \frac{\partial S(E, V, N)}{\partial V} = \frac{p}{T}\,, \tag{3.31}$$

wobei p der Druck des Systems ist.

3.2 Anmerkungen zur Entropie

3.2.1 Die Beziehung zwischen statistischem und thermodynamischem Entropiebegriff

Die Bedeutung von Entropie und Wärme im Rahmen der statistischen Interpretation wird aus folgender Überlegung deutlich. Die Energie $\bar{E}$ eines thermodynamischen Systems ist ein Mittelwert der Energien zu den möglichen Zuständen, die dieses System annehmen kann und die durch die Art des Energieaustauschs mit der Umgebung bestimmt sind. Es gilt:

$$\bar{E} = \sum_i E_i w_i \,. \tag{3.32}$$

w_i ist die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Zustand i in dem Ensembel vorhanden ist, $\sum_i$ bezeichnet eine Summe über alle erlaubten Zustände und E_i ist die Energie des Zustands i. Die thermodynamische innere Energie $\bar{E}$ kann sich prinzipiell auf zwei Arten ändern:

$$\mathrm{d}\bar{E} = \sum_i E_i \,\mathrm{d}w_i + \sum_i \mathrm{d}E_i \, w_i \,. \tag{3.33}$$

Sie kann sich einmal ändern, weil sich die Wahrscheinlichkeitsverteilung ändert (und damit die Energien der Mikrozustände anders gewichtet werden), und sich kann sich ändern, weil sich die Energien der Mikrozustände selbst ändern.

Diese Gleichung lässt sich unmittelbar mit Gleichung 2.4 vergleichen. Der zweite Term auf der rechten Seite entspricht den möglichen Arbeitsformen der Energie. In diesem Fall ändert sich die Energie eines Mikrozustands, weil sich gewisse Parameter (Volumen, Ladung, Teilchenzahl, etc.) ändern, d.h., es gilt

$$\delta W = -\sum_i \mathrm{d}E_i \, w_i \tag{3.34}$$

(das Minuszeichen gibt wieder an, dass W als „von dem System geleistete Arbeit“ zu verstehen ist). Der weitere Vergleich ergibt für die Energieänderung in Form von Wärme:

$$\delta Q = \sum_i E_i \,\mathrm{d}w_i \,. \tag{3.35}$$

Eine Energieänderung in Form von Wärme bedeutet also, dass sich die Wahrscheinlichkeitsverteilung, mit der bestimmte Zustände auftreten können, ändert und damit auch der Erwartungswert der Energie. Auch hier wird deutlich, dass die Entropie etwas mit der Wahrscheinlichkeitsverteilung $\{w_i\}$ zu tun hat und weniger mit den Parametern (Volumen, etc.) des Systems. Anders ausgedrückt, die Abhängigkeit der mittleren inneren Energie $\bar{E} = \bar{E}(S, V, ...)$ von der Entropie S steckt in der Abhängigkeit dieses Mittelwerts von der Verteilung $\{w_i\}$ (also von den Wahrscheinlichkeiten, mit denen bestimmte Mikrozustandsenergien E_i auftreten können).

Ganz allgemein folgt für die Änderung der Entropie:

$$\mathrm{d}S = -k_\mathrm{B} \sum_i \mathrm{d}w_i \, \ln w_i - k_\mathrm{B} \sum_i w_i \, \mathrm{d} \ln w_i \, . \tag{3.36}$$

Der zweite Term verschwindet, da

$$\sum_i w_i \, \mathrm{d} \ln w_i = \sum_i w_i \frac{1}{w_i} \mathrm{d}w_i = 0 \, , \tag{3.37}$$

denn wegen $\sum_i w_i = 1$ gilt $\sum_i \mathrm{d}w_i = 0$. Allgemein ist also:

$$\mathrm{d}S = \sum_i \mathrm{d}w_i \, I_i = -k_\mathrm{B} \sum_i \mathrm{d}w_i \, \ln w_i \, . \tag{3.38}$$

Die Entropie ändert sich, weil sich die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten bestimmter Zustände i ändert.

Verwenden wir für $\{w_i\}$ die kanonische Verteilung (Gl. 3.7), so ergibt sich für die Änderung der zugehörigen Entropie:

$$\sum_i \mathrm{d}w_i (-\ln Z - \beta E_i) = -\beta \sum_i E_i \, \mathrm{d}w_i \, , \tag{3.39}$$

(der erste Term verschwindet wieder, da $\ln Z$ eine Konstante ist und $\sum_i \mathrm{d}w_i = 0$). Damit erhalten wir

$$\mathrm{d}S = k_\mathrm{B} \beta \sum_i E_i \, \mathrm{d}w_i = k_\mathrm{B} \beta \, \delta Q = \frac{1}{T} \, \delta Q \, . \tag{3.40}$$

Wir erhalten also die bekannte Beziehung aus der Thermodynamik: $\delta Q = T \mathrm{d}S$. Damit ist auch der Bezug zwischen der statistischen Interpretation der Entropie und der thermodynamischen Interpretation hergestellt.

3.2.2 Bemerkungen zum Zweiten Hauptsatz

Ein Teil des Zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik besagt, dass die Entropie eines abgeschlossenen Systems niemals abnimmt und im Gleichgewichtszustand ein Maximum erreicht (das durch die vorgegebenen Randbedingungen bestimmt ist).

Es wurde immer wieder spekuliert, ob man diese Aussage aus den physikalischen Gesetzen über die Mikrozustände ableiten kann. Die Zunahme der Entropie zeichnet eine Zeitrichtung aus (nämlich die Richtung, in welche die Entropie zunimmt). Die grundlegenden Naturgesetze bzw. Bewegungsgleichungen (egal ob Newton'sch, die Maxwell-Gleichungen oder die Schrödinger-Gleichung) sind aber *zeitumkehrinvariant*, d.h., mit jeder Lösung $x(t)$ ist auch $\tilde{x}(t) = x(-t)$ eine Lösung (hier steht $x(t)$ allgemein für eine Lösung der genannten Gleichungen). Es gibt keinen augenscheinlichen Grund,

weshalb die eine Lösung (bei der die Entropie zunimmt) in der Natur realisiert ist, die andere aber nicht.

Tatsächlich ergibt eine oberflächliche Behandlung der zeitlichen Entwicklung der Entropie, dass diese konstant ist. In der klassischen Physik gibt es den Satz von Liouville, nach dem ein Volumen im Phasenraum unter der Zeitentwicklung konstant bleibt, d.h., eine Entropie im Sinne der Definition von Boltzmann (nach der die Entropie im Wesentlichen durch ein Volumen im Phasenraum gegeben ist) scheint zeitlich konstant zu sein. Ein ähnliches Argument gilt auch für die Quantenmechanik: Die Wahrscheinlichkeitsverteilung $\{w_i\}$ hat man hier als die Eigenwerte einer Dichtematrix zu verstehen. Da die zeitliche Entwicklung einer Dichtematrix aber in einer unitären Transformation besteht, ändern sich die Eigenwerte zeitlich nicht und damit bleibt auch die Entropie konstant.

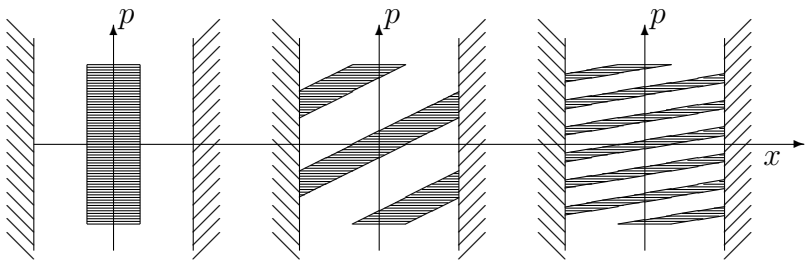

Abbildung 3.2: Beispiel für die Entropiezunahme: Ein Ensemble von freien Teilchen Teilchen in einem eindimensionalen Kasten. (a) Die Teilchen befinden sich anfänglich in einem kleinen Raumvolumen, haben aber unterschiedliche Geschwindigkeiten. (b) Nach kurzer Zeit ist die Verteilung etwas „gekippt“. (c) Nach sehr langer Zeit füllt die Verteilung den klassischen Phasenraum des Systems nahezu dicht aus, ohne jedoch ihr Volumen verändert zu haben.

Etwas deutlicher werden die Zusammenhänge, wenn man untersucht, wie sich ein Phasenraumvolumen zeitlich entwickelt (Abb. 3.2). Ein im Anfangszustand präpariertes kompaktes Volumen wird in seiner Zeitentwicklung verzerrt, es wird in manche Richtungen gestreckt und in andere gestaucht, sodass zwar das Gesamtvolumen konstant bleibt, im Verlaufe der Zeit sich dieses Volumen aber in Form von immer feineren und verzweigteren Strängen praktisch über den gesamten zugänglichen Phasenraum verteilt. Für einen Beobachter erscheint das neue Phasenraumvolumen, das von den Zuständen eingenommen wird, größer als das Anfangsvolumen. Diese qualitative Überlegung kann man konkretisieren, indem man um jeden Punkt im Phasenraum ein kleines Volumen wählt, das der endlichen Genauigkeit von Messgeräten Rechnung trägt und somit einer durch die Beobachtung gegebenen Lokalisierbarkeit eines Punktes entspricht (dieses Verfahren bezeichnet man manchmal als „coarse-graining“). Hat sich ein anfänglich kompaktes Volumen in Form feiner Stränge über den Phasenraum

verteilt und „bläst“ man nun dieses Phasenraumvolumen durch ein coarse-graining auf, so erhält man als neues effektives Phasenraumvolumen den gesamten zugänglichen Bereich und damit eine größere Entropie.

So anschaulich dieser „Beweis“ auch sein mag, er hat zwei Fehler: Erstens wird die Entropiezunahme hier auf ein subjektives Element – die Frage der Beobachtbarkeit und Unterscheidbarkeit der Zustände – zurückgeführt, und zweitens gilt dasselbe Argument auf für eine Zeitentwicklung in die Vergangenheit. In beide Zeitrichtungen nimmt die Entropie zu. Nahezu alle sogenannten „Beweise“ für die Entropiezunahme aus mikroskopischen Überlegungen kranken an diesen beiden Argumenten. Insbesondere das zweite Argument lässt letztendlich nur eine Lösung zu: *Der Zweite Hauptsatz gilt nur deshalb, weil die Entropie des Anfangszustands klein war.*

Weshalb aber die Entropie beispielsweise beim Big Bang so klein war, ist immer noch ungeklärt. Eine genauere Analyse zeigt lediglich, dass die Entropie im herkömmlichen Big Bang-Modell gleichmäßig über alle Freiheitsgrade verteilt war (d.h. eigentlich einem Gleichgewichtszustand mit maximaler Entropie entsprach, wie man es auch bei einem heißen Universum erwarten würde) *außer* auf die Freiheitsgrade der Gravitation (die nahezu keine Energie bzw. Entropie enthielten). Nahezu die gesamte Strukturentstehung im Kosmos geht darauf zurück, dass immer mehr Energie in die Gravitation geflossen ist und sich dadurch die Entropie vergrößert hat (eine schöne Diskussion dieser Problematik findet man in den ersten beiden Kapiteln von Penrose [5]).

Kapitel 4

Anwendungen

In diesem Kapitel betrachten wir zunächst das wechselwirkungsfreie (klassische) Gas als Anwendung der statistischen Mechanik. Das Ziel ist, die thermodynamischen Beziehungen, die beim freien Gas bekannt sind, aus dem Formalismus der statistischen Mechanik abzuleiten. Weitere Anwendungen werden sein: die Spezifische Wärme in der Quantenmechanik, die Maxwell-Verteilung und die Höhenformel, die van-der-Waals-Theorie, sowie das freie Fermi- und Bose-Gas in der Quantenmechanik im Grenzfall sehr kleiner Temperaturen. Gerade die letztgenannten Anwendungen werden nur sehr knapp behandelt.

4.1 Das freie Gas

Als Beispiel für die Anwendung des Formalismus der statistischen Mechanik und wie er zur Thermodynamik führt, betrachten wir nun das wechselwirkungsfreie Gas. Auch wenn es sich hierbei um eine Idealisierung handelt, ist sie für Gase bei hohen Temperaturen bzw. sehr geringen Dichten gut erfüllt. Streng genommen ist das wechselwirkungsfreie Gas gar nicht mit den Methoden der statistischen Mechanik behandelbar, da die Ergodenhypothese nicht erfüllt ist (jedes einzelne Teilchen behält seine Anfangsenergie). Man sollte also eigentlich gar nicht von einem vollkommen wechselwirkungsfreien Gas sprechen, sondern von einem Gas, bei dem die Wechselwirkungen aufgrund ihrer Schwäche für die thermodynamischen Beziehungen keine Rolle spielen.

4.1.1 Die Anzahl der Zustände

In der mikrokanonischen Gesamtheit haben wir es mit einem abgeschlossenen Behälter (der Einfachheit halber kubisch mit der Kantenlänge L und somit dem Volumen $V = L^3$) zu tun. Bei N Teilchen sind die möglichen Energieeigenwerte

$$E = \frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2}\left(n_1^2 + n_2^2 + ... + n_{3N}^2\right) \qquad n_i = 1, 2, 3, ... \tag{4.1}$$

Die Anzahl der möglichen Zustände mit einer Gesamtenergie kleiner als eine Energie E ergibt sich aus der Anzahl der Möglichkeiten, für die $3N$ positive natürliche Zahlen $\{n_i\}$ $(i = 1, ..., 3N)$ der Bedingung

$$\sqrt{n_1^2 + n_2^2 + ... + n_{3N}^2} \;\leq\; \sqrt{2mE}\,\frac{V^{1/3}}{\pi\hbar} \tag{4.2}$$

genügen. Wir können den Ausdruck auf der linken Seite als einen euklidischen Abstand im $3N$-dimensionalen Raum interpretieren. Jede Kombination $\{n_i\}$ definiert einen Punkt in $3N$-dimensionalen Raum und wir fragen somit nach der Anzahl der Punkte mit positiv-ganzzahligen Koordinaten innerhalb einer Kugel um den Ursprung mit Radius $r = \sqrt{2mE}\,V^{1/3}/(\pi\hbar)$.

Jeder Punkt mit ganzzahligen Koordinaten definiert um sich herum ein Volumen $(\Delta n)^{3N} = 1$. Näherungsweise fragen wir also nach dem Volumen eines Kugelausschnitts (im rein positiven „Quadranten“ eines $3N$ dimensionalen Raums) von gegebenem Radius r. Das Volumen einer Vollkugel in $3N$ Dimensionen ist durch

$$\mathrm{Vol}(3N) = \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2}+1)} r^{3N} \tag{4.3}$$

gegeben. Dieses Volumen müssen wir noch durch einen Faktor 2^{3N} dividieren, da wir nur an dem Anteil im positiven Quadranten interessiert sind. Zusätzlich müssen wir noch durch einen Faktor $N!$ dividieren, da Permutationen der n_i' s bei identischen Teilchen nicht zu neuen Zuständen führen. Wir vernachlässigen dabei das Volumen zu den Punkten im $\mathbb{R}^{3N}$, bei denen ein $n_i = 0$ ist, außerdem gibt es weniger Permutationen, die zu verschiedenen Vektoren im Hilbertraum führen, wenn einige der n_i gleich sind. Beide Näherungen sind erlaubt, wenn die typischen Werte für n_i wesentlich größer als $3N$ sind. Dies ist für nicht zu tiefe Temperaturen, makroskopische große Systeme und atomare oder molekulare Bestandteile praktisch immer der Fall.

Mit der Stirling'schen Formel

$$\ln\Gamma(x+1) \approx x\ln x - x\,, \tag{4.4}$$

erhalten wir näherungsweise

$$\ln\Omega(E,V,N) \approx N\ln\left(\frac{E^{3/2}V}{N^{5/2}}\frac{m^{3/2}}{\hbar^3}\right) \;+\; N\ln c\,, \tag{4.5}$$

wobei c eine rein numerische Konstante ist.

Man beachte, dass dieser Ausdruck eine extensive Größe darstellt. Definieren wir $\epsilon = E/N$ und $v = V/N$ als die Energie pro Teilchen und das Volumen pro Teilchen, so folgt:

$$\ln\Omega(E,V,N) \approx N\ln\left(\epsilon^{3/2} v\,\frac{m^{3/2}}{\hbar^3}\right) \;+\; N\ln c\,, \tag{4.6}$$

d.h., der Ausdruck im Logarithmus ist eine intensive Größe und der Logarithmus von Ω ist proportional zu N. Dies wäre nicht der Fall, hätten wir die Anzahl der möglichen Kombinationen nicht durch $N!$ geteilt und dadurch der Quantenstatistik der Teilchen Rechnung getragen. Ohne diesen Faktor enthielte die Entropie einen Term $N \ln V$, wodurch sie bei einer Verdopplung des Systems (sowohl N als auch V werden verdoppelt) mehr als verdoppelt würde. Dies bezeichnet man manchmal als eine Version des *Gibb'schen Paradoxons*. Es war einer der Gründe, weshalb Gibbs den Faktor $N!$, der sich eigentlich erst durch die Quantentheorie erklären lässt, mit in die Definition thermodynamischer Potenziale aufgenommen hat.

Mit der Boltzmann-Konstanten gelangen wir somit zu der mikrokanonischen Entropie des freien Gases:

$$S(E, V, N) = k_\mathrm{B} N \ln \left(\frac{E^{3/2} V}{N^{5/2}} \frac{m^{3/2}}{\hbar^3} \right) , \tag{4.7}$$

wobei wir die nicht weiter interessierende Konstante weggelassen haben.

4.1.2 Kalorische und thermische Zustandsgleichung

Unter Ausnutzung von Gl. 3.27 erhalten wir die *kalorische Zustandsgleichung*, die allgemein eine Beziehung zwischen der Energie E, der Temperatur T und dem Volumen V bezeichnet:

$$\frac{\partial S(E, V, N)}{\partial E} = \frac{1}{T} = \frac{3}{2} k_\mathrm{B} N \frac{1}{E} \tag{4.8}$$

oder

$$E = N \frac{3}{2} k_\mathrm{B} T \, . \tag{4.9}$$

Für ein freies Gas ist die Energie somit unabhängig vom Volumen. Dies ist auch einsichtig, da die gesamte Energie des Systems in der kinetischen Energie seiner Bestandteile steckt. Da zwischen diesen Bestandteilen keine Wechselwirkung herrscht, spielt der mittlere Abstand (und damit das Volumen des Systems) für die Energie keine Rolle. Im Allgemeinen wird die Energie durchaus vom Volumen abhängen, da in einem größeren Volumen (bei gleicher Teilchenzahl) der mittlere Abstand zwischen den Teilchen größer und damit auch die potenzielle Energie (bei einem typischen Lennard-Jones-artigen Potenzial) größer ist.

Aus der kalorischen Zustandsgleichung erhalten wir auch die Wärmekapazität (bei konstantem Volumen – wir behandeln die mikrokanonische Gesamtheit):

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = N \frac{3}{2} k_\mathrm{B} \, . \tag{4.10}$$

Durch Ableitung nach V erhalten wir aus der mikrokanonischen Entropie nach Gl. 3.31 den Druck:

$$\frac{p}{T} = \frac{\partial S(E, V, N)}{\partial V} = k_\mathrm{B} \frac{N}{V} \, . \tag{4.11}$$

Dies ist die sogenannte *thermische Zustandsgleichung*, die eine Beziehung zwischen den Zustandsgrößen p, V und T herstellt. In folgender Form ist sie bekannter:

$$pV = Nk_{\mathrm{B}}T\,. \tag{4.12}$$

Zusammen mit der kalorischen Zustandsgleichung erhalten wir damit für ein freies Gas eine Beziehung zwischen der Energie und dem Druck und Volumen:

$$E = \frac{3}{2}pV\,. \tag{4.13}$$

Man lasse sich nicht dadurch verwirren, dass die Energie, entgegen der Behauptung nach der kalorischen Zustandsgleichung 4.9, nun doch eine Funktion vom Volumen ist. In der Thermodynamik ist immer wichtig, als Funktion von welchen Variablen die Größen aufgefasst werden, und die Unabhängigkeit vom Volumen gilt beim freien Gas nur, wenn die Energie als Funktion der Temperatur und des Volumens formuliert wird. Ähnliches gilt für die thermodynamischen Potenziale: Nur als Funktion von S, V und N ist die Energie ein thermodynamisches Potenzial; nur als Funktion von E, V und N ist die Entropie ein thermodynamisches Potenzial; nur als Funktion von T, V und N ist die Freie Energie ein thermodynamisches Potenzial, etc. Alle diese Größen lassen sich natürlich auch als Funktionen von anderen Variablen schreiben, aber dann haben sie nicht die Bedeutung eines Potenzials.

Mit obiger Beziehung für die Energie können wir für das freie Gas auch die Form der Isothermen und Adiabaten angeben, die wir qualitativ bei den Carnot-Prozessen (Abschnitt 2.6) verwendet haben. Aus obiger thermische Zustandsgleichung ergibt sich für Isothermen die allgemeine Beziehung zwischen p und V zu

$$p = \mathrm{const}\,\frac{1}{V} \qquad\qquad (\text{Isotherme})\,. \tag{4.14}$$

Für die Adiabaten finden wir aus Gl. 4.5 zunächst die Beziehung $E^{3/2}V = \mathrm{const}$, und zusammen mit obiger Gleichung für E als Funktion von p und V:

$$p = \mathrm{const.}\,\frac{1}{V^{5/3}} \qquad\qquad (\text{Adiabate})\,. \tag{4.15}$$

Das zeigt für das freie Gas nochmals, dass Adiabaten „steiler“ sind als Isothermen.

4.1.3 Die kanonische Verteilung

Als Beispiel für die Äquivalenz zwischen den Verteilungen betrachten wir nun die kanonische Gesamtheit für ein freies Gas. Da wir das klassische Gas betrachten, berechnen wir die kanonische Zustandssumme auch nur in diesem Grenzfall.

Mit der Hamilton-Funktion für ein freies Gas von N Teilchen,

$$H(\vec{p}_1, ..., \vec{p}_N) = \frac{1}{2m}\sum_i \vec{p}_i^{\,2}\,, \tag{4.16}$$

erhalten wir für die kanonische Zustandssumme:

$$
\begin{aligned}
Z(\beta, V, N) &= \frac{1}{\hbar^{3N} N!} \int \mathrm{d}^{3N} p \int_V \mathrm{d}^{3N} x \, \exp\left(-\frac{\beta}{2m} \sum_i \vec{p}_i^{\,2} \right) && (4.17)\\
&= \frac{V^N}{\hbar^{3N} N!} \left(\int \mathrm{d}p \, \exp\left(-\frac{\beta}{2m} p^2 \right) \right)^{3N} && (4.18)\\
&= \frac{V^N}{\hbar^{3N} N!} \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{3N/2} && (4.19)\\
&= \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^N . && (4.20)
\end{aligned}
$$

Hierbei haben wir die *thermische deBroglie-Länge*

$$
\lambda = \hbar \sqrt{\frac{\beta}{2\pi m}} = \frac{\hbar}{\sqrt{2\pi m k_\mathrm{B} T}} \tag{4.21}
$$

definiert. (Manchmal verwendet man statt $\hbar$ auch einfach die Planck'sche Konstante h.) λ entspricht der mittleren Ortsunschärfe eines Teilchens, dessen Impulsunschärfe von der Größenordnung des Impulses zur thermischen Energie $k_\mathrm{B} T$ ist. Ist das Volumen V/N, das einem einzelnen Teilchen zur Verfügung steht, größer als das Volumen zur thermischen deBroglie-Länge, also $V/(N\lambda^3) \gg 1$, so verhält sich ein System näherungsweise klassisch. Ist das Volumen pro Teilchen kleiner als λ^3, so muss man mit typischen Quanteneffekten rechnen.

Nach unseren allgemeinen Überlegungen ergibt sich der Erwartungswert der Energie aus der Ableitung des Logarithmus dieser Zustandssumme nach β:

$$
\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \frac{3N}{2} \frac{1}{\beta} = \frac{3N}{2} k_\mathrm{B} T \, . \tag{4.22}
$$

Dies ist wieder die kalorische Zustandsgleichung. Entsprechend erhält man die thermische Zustandsgleichung aus einer Ableitung nach V. Für die freie Energie erhalten wir (in der Näherung der Stirling'schen Formel):

$$
F = -\frac{1}{\beta} \ln Z \approx N k_\mathrm{B} T \ln \left(\frac{V}{N} \frac{(m k_\mathrm{B} T)^{3/2}}{\hbar} \right) . \tag{4.23}
$$

Wiederum sehen wir, dass die freie Energie proportional ist zu N und ansonsten eine Funktion von intensiven Variablen. Und wieder gilt das nur, weil wir in der Zustandssumme durch den Permutationsfaktor $N!$ dividiert haben.

4.2 Die Wärmekapazität bzw. die spezifische Wärme

Im Gleichgewicht ist die Energie auf alle thermodynamischen Freiheitsgrade gleichmäßig verteilt; dies entspricht der größtmöglichen Entropie.[1] Wie schon erwähnt, ist ein *thermodynamischer* Freiheitsgrad ein Freiheitsgrad, der Energie aufnehmen kann. Beispielsweise ist der Impulsfreiheitsgrad eines Teilchens ein thermodynamischer Freiheitsgrad (eine Impulsänderung führt zu einer Änderung der kinetischen Energie), der Ortsfreiheitsgrad bei einem freien Teilchen aber nicht, da sich die Energie eines freien Teilchens durch eine Veränderung des Ortes nicht ändert.

Allgemein ist die *Wärmekapazität* ein Maß dafür, wie viel Wärme einem System zugeführt werden muss, um die Temperatur des Systems um eine bestimmte Einheit zu erhöhen:

$$\delta Q = C\Delta T\,. \tag{4.24}$$

Bezieht man C auf eine Masseneinheit, erhält man die *spezifische Wärmekapazität* oder kurz *spezifische Wärme*, bezieht man C auf ein Mol einer Substanz, so spricht man von *molarer Wärmekapazität*, *molarer Wärme* oder manchmal auch einfach *Molwärme*.[2] Diese Größe hängt im Allgemeinen von den Prozessbedingungen ab, und insbesondere bei Gasen unterscheidet man zwischen C_V, der Wärmekapazität bei konstantem Volumen, und C_p, der Wärmekapazität bei konstantem Druck.

Wegen der Gibbs'schen Fundamentalform

$$\mathrm{d}E = \delta Q - p\mathrm{d}V \tag{4.25}$$

ergibt sich die Wärmekapazität unmittelbar aus der kalorischen Zustandsgleichung (bei der die Energie als Funktion der Temperatur und dem Volumen aufgefasst wird) durch Ableitung nach T (vgl. Gl. 2.1):

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{F}{2}k_\mathrm{B} \tag{4.26}$$

[1] Diese Aussage scheint zunächst der oben erwähnten Boltzmann-Verteilung zu widersprechen, bei der Zustände mit niedrigerer Energie mit größerer Wahrscheinlichkeit besetzt sind. In beiden Fällen ist die Grundannahme, dass jeder Mikrozustand gleich wahrscheinlich ist. Für ein Wärmebad gilt jedoch, dass die Anzahl der Mikrozustände näherungsweise exponentiell mit der Energie zunimmt, und der Faktor in diesem Exponentialgesetz definiert die Temperatur des Wärmebads. Ein kleineres System, das mit dem Wärmebad Energie austauschen kann, befindet sich daher mit (exponentiell) größerer Wahrscheinlichkeit in einem Zustand, dessen Energie kleiner ist.

[2] Die alte Einheit für Wärme, die Kalorie „cal“, war definiert als die Wärmemenge, die ein Gramm Wasser bei konstantem Atmosphärendruck von $14,5$ auf $15,5\,^\circ$C erhöht. Damit hatte die spezifische Wärme von Wasser bei dieser Temperatur *per definitionem* den Wert 1 in Einheiten von kcal/(K·kg). In den heute üblichen SI-Einheiten ist dieser Wert ungefähr $4,1855\,\mathrm{J/(K\cdot kg)}$.

Nach den Überlegungen der klassischen Mechanik sollte die Wärmekapazität bzw. die spezifische Wärme also eine Konstante sein. Insbesondere geht sie für $T \to 0$ nicht gegen null, was aus allgemeinen Gründen jedoch der Fall sein sollte. In der Quantenmechanik lässt sich das Verhalten der spezifischen Wärme genauer untersuchen. Wir betrachten dazu einen einzelnen harmonischen Oszillator und berechnen den Erwartungswert der Energie bei einer Temperatur T:

$$\bar{E} = \frac{\sum_i E_i \mathrm{e}^{-\beta E_i}}{\sum_i \mathrm{e}^{-\beta E_i}} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \tag{4.27}$$

mit der Zustandssumme

$$Z = \sum_i \mathrm{e}^{-\beta E_i} = \sum_{n=0}^{\infty} \mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega(n+\frac{1}{2})} = \mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} \frac{1}{1-\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega}} \,. \tag{4.28}$$

Also folgt:

$$\bar{E} = \frac{1}{2}\hbar\omega + \hbar\omega \frac{\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega}}{1-\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega}} \longrightarrow \begin{cases} \frac{\hbar\omega}{2} + \hbar\omega \mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega} & \text{für } k_\mathrm{B}T \ll \hbar\omega \\ \frac{\hbar\omega}{2} + k_\mathrm{B}T & \text{für } k_\mathrm{B}T \gg \hbar\omega \end{cases} \tag{4.29}$$

Für hohe Temperaturen finden wir also (bis auf die Grundzustandsenergie) das klassische Verhalten und eine konstante Wärmekapazität (mit dem richtigen Faktor $f = 2$ für die thermodynamischen Freiheitsgrade). Für tiefe Temperaturen geht die Energie exponentiell gegen die Grundzustandsenergie und entsprechend die Wärmekapazität exponentiell gegen Null. Anschaulich bedeutet das Folgendes: Da zur Anregung des ersten Energieniveaus über dem Grundzustand eine bestimmte Energie ($\hbar\omega$) notwendig ist, diese Energie aber bei Temperaturen mit $k_\mathrm{B}T \ll \hbar\omega$ nicht als thermische Energie zur Verfügung steht, ist dieser Oszillator für tiefe Temperaturen praktisch eingefroren. Seine Freiheitsgerade können thermisch nicht angeregt werden und deshalb verschwindet die zugehörige Wärmekapazität.

Eine entsprechende Aussage gilt für nahezu alle Freiheitsgrade, mit denen eine Quantisierung der Energie verbunden und somit eine bestimmte minimale Energiemenge zur Anregung der Zustände notwendig ist. Daher „sieht“ man bei gewöhnlichen Temperaturen oft nur wenige Freiheitsgrade (Translation und Rotation und bei manchen Molekülen noch bestimmte Schwingungszustände), während andere Freiheitsgrade (z.B. im Zusammenhang mit den Freiheitsgraden im Atomkern) zur spezifischen Wärme nicht beitragen. Etwas vereinfacht kann man somit festhalten: *Die spezifische Wärme zählt die Anzahl der Freiheitsgrade (pro Masseneinheit), die bei einer bestimmten Temperatur in der Lage sind, Energie aufzunehmen.*

4.3 Maxwell-Verteilung und Höhenformel

4.3.1 Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung

Die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit(sdichte) ein beliebig herausgegriffenes Teilchen aus einem (klassischen) Ensemble einen Geschwindigkeitsbetrag v hat.

Zunächst bestimmen wir die Wahrscheinlichkeitsdichte $w(p_1, p_2, p_3)$ für den (vektoriellen) Impuls eines Teilchens. Bei einer Hamilton-Funktion der Form

$$H = \frac{1}{2m} \sum_i \vec{p}_i^{\,2} + W(\vec{x}_1, ..., \vec{x}_N) \tag{4.30}$$

ist diese gegeben durch

$$w(p_1, p_2, p_3) = \frac{1}{Z} \int \mathrm{d}^3 p_2 .... \mathrm{d}^3 p_n \mathrm{d}^{3N} x \, \mathrm{e}^{-\beta H(p,x)} \, . \tag{4.31}$$

Über den Impuls des ersten Teilchens wird im Zähler nicht integriert. Die Faktoren $1/(\hbar^{3N} N!)$ heben sich im Zähler und Nenner weg. Unabhängig von der Art der Wechselwirkung W heben sich ebenfalls die räumlichen Anteile im Zähler und Nenner weg, und wegen der Additivität der kinetischen Energien heben sich auch alle Impulsbeiträge außer dem ersten weg. Es folgt also

$$w(p_1, p_2, p_3) = \frac{1}{Z'} \exp\left(-\frac{1}{2mk_\mathrm{B}T} (p_1^2 + p_2^2 + p_3^2) \right) , \tag{4.32}$$

also einfach der normierte Boltzmann-Faktor. Die neue Normierungskonstante ist

$$Z' = \int \mathrm{d}^3 p \, \exp\left(-\frac{1}{2mk_\mathrm{B}T} (p_1^2 + p_2^2 + p_3^2) \right) = (2\pi m k_\mathrm{B} T)^{3/2} \, . \tag{4.33}$$

Ausgedrückt durch die Geschwindigkeiten erhalten wir

$$w(v_1, v_2, v_3) = \left(\frac{m}{2\pi k_\mathrm{B} T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m}{2k_\mathrm{B}T} (v_1^2 + v_2^2 + v_3^2) \right) \, . \tag{4.34}$$

Die neue m-Abhängigkeit des Normierungsfaktors hängt mit dem Wechsel des Integrationsmaßes $\mathrm{d}^3 p = m^3 \mathrm{d}^3 v$ zusammen. Man beachte, dass sich diese Verteilungsfunktion lediglich aus dem Boltzmann-Faktor ergibt.

Nun wechseln wir zu sphärischen Koordinaten für die Geschwindigkeiten, d.h., eine Koordinate ist der Betrag der Geschwindigkeit $v = \sqrt{v_1^2 + v_2^2 + v_3^2}$, die anderen beiden Koordinaten sind Winkelkoordinaten, über die wir integrieren und die einen Faktor 4π liefern. Damit erhalten wir für die Wahrscheinlichkeitsdichte $w(v)$ für den Betrag der Geschwindigkeit:

$$w(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_\mathrm{B} T} \right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{m}{2k_\mathrm{B}T} v^2 \right) \, . \tag{4.35}$$

Der Faktor v^2 kommt durch den Wechsel von kartesischen Koordinaten $\mathrm{d}^3 v_i$ zu sphärischen Koordinaten $4\pi v^2 \mathrm{d}r$ (mit ausintegrierten Winkeln). Diese Wahrscheinlichkeitsdichte bezeichnet man als Maxwell-Verteilung oder auch Maxwell-Boltzmann-Verteilung für die Geschwindigkeiten.

4.3.2 Barometrische Höhenformel

Für die Herleitung der barometrischen Höhenformel nehmen wir eine Hamilton-Funktion der Form

$$H(x,p) = \frac{1}{2m}\sum_i \vec{p}^{\,2} + \sum_{i\neq j} W(\vec{x}_i, \vec{x}_j) + mg\sum_i h_i \tag{4.36}$$

an, wobei h_i die dritte Komponente der Ortskoordinate des i-ten Teilchen sein soll. Die Paarwechselwirkungen sollen sehr kurzreichweitig sein, d.h., die Abmessungen des Volumens V sollen wesentlich größer als die Reichweite der Paarpotenziale sein.

Wir fragen nach der Wahrscheinlichkeit, ein bestimmtes Teilchen in der Höhe h zu finden. Analog zu den Überlegungen des vorherigen Abschnitts heben sich nun alle Impulsbeiträge im Zähler und Nenner der kanonischen Verteilungsfunktion weg. Außerdem wechseln wir in der Ortsintegration zu Relativkoordinaten sowie den Schwerpunktskoordinaten. Die Integrationen über die Relativkoordinaten heben sich ebenfalls im Zähler und Nenner weg und letztendlich erhalten wir für die gesuchte Wahrscheinlichkeit

$$w(h) = \frac{1}{N}\mathrm{e}^{-\beta mgh}\,. \tag{4.37}$$

N ist ein Normierungsfaktor. Insbesondere folgt die *barometrische Höhenformel*:

$$w(h_2) = w(h_1)\exp\left(-\frac{mg}{k_\mathrm{B}T}(h_2-h_1)\right)\,. \tag{4.38}$$

Auch in diesem Fall erweist sich die Formel als unmittelbare Folgerung aus der Boltzmann-Verteilung.

Die barometrische Höhenformel ist jedoch nur eine Näherung. In Wirklichkeit nimmt die Temperatur mit der Höhe ab, d.h., das System befindet sich nicht in einem wirklichen thermischen Gleichgewicht. Diesen Effekt haben wir bei der Herleitung vernachlässigt.

4.4 Das van der Waals-Gas

Das van der Waals-Gas ist eine Verallgemeinerung des freien Gases, bei der phänomenologisch zwei Effekte einer Wechselwirkung zwischen den Teilchen berücksichtigt werden: (1) eine endliche Ausdehnung d der Teilchen, die meist durch

ein sehr stark abstoßendes Potenzial für kleine Abstände $r < d$ beschrieben wird und (2) bei etwas größeren Abständen eine Anziehung, die mit zunehmendem Abstand rasch gegen null geht. Oft verwendet man ein so genanntes *Lennard-Jones-Potenzial*

$$w(r) = \epsilon \left(\frac{c_1}{r^{12}} - \frac{c_2}{r^6} \right) \tag{4.39}$$

als effektives Wechselwirkungspotenzial zwischen Teilchen (vgl. Abb. 4.1).

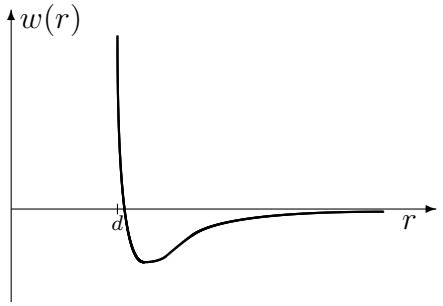

Abbildung 4.1: Typisches Wechselwirkungspotential zwischen Molekülen.

Die thermische Zustandsgleichung des van der Waals-Gases lautet

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - v_0) = k_\mathrm{B} T \,, \tag{4.40}$$

die kalorische Zustandsgleichung ist

$$E = N \left(\frac{3}{2} k_\mathrm{B} T - \frac{a}{v} \right) . \tag{4.41}$$

v_0 trägt der endlichen Ausdehnung der einzelnen Teilchen Rechnung und hängt mit d über die Beziehung

$$v_0 = \frac{2\pi}{3} d^3 \tag{4.42}$$

zusammen. Das entspricht der Hälfte des Volumens zu einem Radius d, das bei zwei Teilchen durch die Abstoßung ausgeschlossen wird und das sich die beiden Teilchen „teilen“. $(v - v_0)$ ist also das pro Teilchen zur Verfügung stehende effektive Volumen.

a/v hat die Dimension einer Energie und entspricht einer mittleren potenziellen Energie pro Teilchen (die negativ ist, da die Teilchen sich vornehmlich anziehen). Die Konstante a ist die über den gesamten Raum integrierte potenzielle Energie im anziehenden Bereich des Potenzials und ergibt sich aus den Parametern des gewählten Potenzials. a/v^2 ist ein zugehöriger Druck bzw. eine Energiedichte.

Die freie Energie F, die zu den beiden Zustandsgleichungen führt, ist

$$F(T, V, N) = N k_\mathrm{B} T \ln \frac{\lambda^3}{v - v_0} - \frac{Na}{v} \,, \tag{4.43}$$

wobei λ wieder die termperaturabhängige thermische deBroglie-Länge ist.

Die Isothermen des van der Waals-Gases zeigen ein interessantes Verhalten: Oberhalb einer kritischen Temperatur T^* sind sie monoton fallend und gleichen für sehr hohe Temperaturen denen des freien Gases. Unterhalb von T^* haben die Isothermen zwei lokale Extrema und einen Wendepunkt (vgl. Abb. 4.2). Bei $T = T^*$ haben die Isothermen bei einem Volumen pro Teilchen v^* einen Wendepunkt mit waagerechter Tangente.

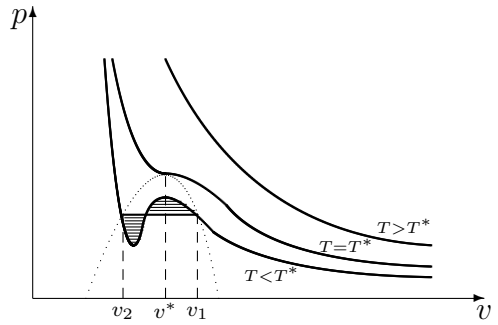

Abbildung 4.2: Isothermen der van der Waals'schen Gleichung. Oberhalb einer kritischen Temperatur T^* zeigen sie ein monoton abfallendes Verhalten ähnlich wie bei einem freien Gas. Unterhalb der kritischen Temperatur T^* gibt es einen unphysikalischen Bereich, in dem der Druck bei größerem Volumen zunimmt.

Für $T < T^*$ ist das Verhalten der Isothermen teilweise unphysikalisch: Es gibt einen Bereich, in dem eine Abnahme des Volumens gleichzeitig eine Abnahme des Drucks bewirkt. Ein solches Gas wäre instabil; es würde spontan sein Volumen verringern. Die Näherungen, die von einer exakten Behandlung eines Gases mit einem Lennard-Jones-Potenzial zu den van der Waals-Gleichungen führen, sind hier nicht mehr berechtigt. Trotzdem kann man die van der Waals-Gleichungen auch für $T < T^*$ noch verwenden, allerdings ersetzt man die Isothermen in dem unphysikalischen Bereich durch ein Plateau, das man aus der so genannten Maxwell-Konstruktion erhält: Man verbinde den linken und rechten Zweig der van der Waals-Isothermen durch eine waagerechte Linie, sodass die beiden in Abb. 4.2 schraffierten Flächen gleich werden.

Für Temperaturen unterhalb von T^* beschreibt das System nun einen Phasenübergang erster Ordnung: Bei sehr großen Werten von v ist der Druck p klein und man befindet sich in der Gasphase. Der Druck nimmt zu, wenn v kleiner wird. Ab einem Volumen v_1 (pro Teilchen) beginnt eine Kondensationsphase. Verringert sich das Volumen weiterhin, ändert sich der Druck nicht, sondern es gehen nur Moleküle aus der Gasphase in die flüssige Phase über. Dieser Bereich, in dem die Gasphase und die flüssige Phase koexistieren, hält an, bis ein Volumen v_2 erreicht ist, bei dem sich alle Teilchen in der flüssigen Phase befinden. Nun bewirkt eine weitere Volumenverminderung einen raschen Druckanstieg entsprechend der geringen Kompressibilität von Flüssigkeiten.

Diesen Phasenübergang zwischen einer gasförmigen und einer flüssigen Phase gibt es nur unterhalb einer kritischen Temperatur T^*. Oberhalb dieser Temperatur verschwindet der Unterschied zwischen flüssiger und gasförmiger Phase. Den Punkt (T^*, p^*) bezeichnet man als kritischen Punkt. Für Wasser liegt er bei ungefähr $T* =$

374°C und $p^* = 221\,\mathrm{bar}$.

4.5 Ideale Quantengase

Ideale Quantengase spielen in unterschiedlichen Systemen eine wichtige Rolle. Beispielsweise sind die Bedingungen für ideale Fermi-Gase bei tiefen Temperaturen in bestimmten Sternen (z.B. weißen Zwergen) erfüllt. Ideale Bose-Gase und die bei tiefen Temperaturen auftretende Bose-Einstein-Kondensation hat gerade in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung gewonnen. Aber auch Gase aus Quasi-Teilchen – kollektive Anregungen in materiellen Systemen, die sich näherungsweise wie Teilchen verhalten – sind von großer Bedeutung, beispielsweise bei der Supraleitung. Hier können wir nur ganz rudimentär auf die Behandlung idealer Quantengase eingehen. Eine etwas ausführlichere Behandlung findet man beispielsweise in [6]

4.5.1 Die Besetzungszahldarstellung

Zur exakten Behandlung von Quantensystemen ist es oftmals problematisch, bei identischen Teilchen die korrekten Symmetriesierungsfaktoren zu berücksichtigen. Der bisher verwendete Faktor $N!$ setzt voraus, dass sich alle Teilchen in verschiedenen Zuständen befinden und daher die volle Symmetriegruppe berücksichtigt werden muss.

Zur Vermeidung dieser Problematik bietet sich insbesondere bei idealen (also wechselwirkungsfreien) Quantengasen eine andere Darstellung der Quantenzustände als die durch Wellenfunktionen an. Dies ist die sogenannte *Besetzungszahldarstellung*. Seien $|i\rangle$ ($i \in \mathbb{N}$) die möglichen Zustände eines einzelnen Teilchens und ϵ_i die zugehörigen Energien, dann können wir jeden Zustand eines N-Teilchensystems eindeutig durch die Angabe $|n_1, n_2, n_3, ...\rangle$ der Besetzungszahlen charakterisieren. n_i ist die Anzahl der Teilchen, die sich im i-ten Einteilchenzustand befinden. Für Fermionen kann n_i nur 0 oder 1 sein, da jeder Zustand maximal einfach besetzt sein darf. Für Bosonen ist n_i eine beliebige natürliche Zahl (einschließlich 0). Die Gesamtenergie E und die Teilchenzahl N des Systems freier Teilchen sind somit

$$E = \sum_i n_i \epsilon_i \qquad \text{und} \qquad N = \sum_i n_i \,. \tag{4.44}$$

Zur Berechnung der kanonischen Zustandssumme

$$Z = \sum_{n_1+...+n_N=N} \mathrm{e}^{-\beta E} \tag{4.45}$$

muss die Einschränkung an die Gesamtteilchenzahl berücksichtigt werden, was kombinatorisch ein Problem darstellt. Hier bietet es sich an, zur großkanonischen Gesamtheit zu wechseln und über alle Teilchenzahlen zu summieren, allerdings einen

Boltzmann-Faktor zur Teilchenzahl mit dem entsprechenden chemischen Potenzial μ zu berücksichtigen. Das chemische Potenzial ist später so anzupassen, dass der Erwartungswert für die Teilchenzahl gleich einem vorgegebenen Wert N ist. Die großkanonische Zustandssumme ist:

$$Z_G = \sum_{\{n_i\}} \mathrm{e}^{-\beta E + \beta\mu N} = \sum_{\{n_i\}} \exp\left(-\beta \sum_i n_i \epsilon_i + \beta\mu \sum_i n_i\right) \tag{4.46}$$

Die Summation über die uneingeschränkten Besetzungszahlen faktorisiert nun, was für den thermodynamisch wichtigen Fall des Logarithmus der Zustandssumme eine Summation über alle Einteilchenzustände bedeutet:

$$Z_G = \prod_i Z_i \qquad \text{bzw.} \qquad \ln Z_G = \sum_i \ln Z_i\,, \tag{4.47}$$

wobei Z_i eine Zustandssumme zu dem Ein-Teilchen-Zustand $|i\rangle$ darstellt:

$$Z_i = \sum_{n_i} \mathrm{e}^{-\beta n_i \epsilon_i + \beta\mu n_i}\,. \tag{4.48}$$

Diese Summe können wir geschlossen ausführen, müssen nun aber zwischen Fermionen ($n_i = 0, 1$) und Bosonen ($n_i = 0, 1, 2, ...$) unterscheiden:

$$Z_i = \begin{cases} \left(1 + \mathrm{e}^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}\right) & \text{Fermionen} \\ \left(\dfrac{1}{1 - \mathrm{e}^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}}\right) & \text{Bosonen} \end{cases} \tag{4.49}$$

bzw.

$$\ln Z_i = \pm \ln\left(1 \pm \mathrm{e}^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}\right) \qquad (+ \text{ Fermionen}, - \text{ Bosonen})\,. \tag{4.50}$$

Im Folgenden wird der Unterschied zwischen Fermionen und Bosonen häufig lediglich in Vorzeichen liegen. Die Konvention wird dann sein, dass das obere Vorzeichen den fermionischen Fall und das untere Vorzeichen den bosonischen Fall beschreibt.

Die *mittlere Besetzungszahl* $\bar{n}_i$ des i-ten Zustands gibt an, mit wie vielen Teilchen dieser Zustand bei einer bestimmten Temperatur im Mittel besetzt ist. Wir können ihn leicht direkt oder aber auch aus der Ableitung von $\ln Z_i$ nach dem chemischen Potenzial bestimmen:

$$\bar{n}_i = \frac{1}{Z_i} \sum_{n_i} n_i \mathrm{e}^{-\beta(\epsilon_i - \mu) n_i} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z_i = \frac{\mathrm{e}^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}}{1 \pm \mathrm{e}^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}} = \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta(\epsilon_i - \mu)} \pm 1}\,. \tag{4.51}$$

Für Fermionen ist diese mittlere Besetzungszahl offensichtlich immer kleiner als 1. Für kleine Energiewerte ($\epsilon_i \ll \mu$) ist sie nahezu 1, für große Energiewerte ($\epsilon \gg \mu$) geht sie exponentiell gegen 0. Das chemische Potenzial ist so zu wählen, dass die Gesamtanzahl

aller Teilchen gleich N ist. Für $\beta \to \infty$, also $T \to 0$, wird die mittlere Besetzungszahl von Fermionen zu einem Kastenpotenzial (vgl. Abb. 4.3). Das chemische Potenzial entspricht nun dem Energiewert ϵ_F, bei dem alle Zustände mit einer kleineren Energie einfach besetzt und alle Zustände mit einer größeren Energie unbesetzt sind. ϵ_F entspricht also dem N-ten Energiezustand des Systems und wird als *Fermi-Energie* oder auch *Fermi-Kante* bezeichnet.

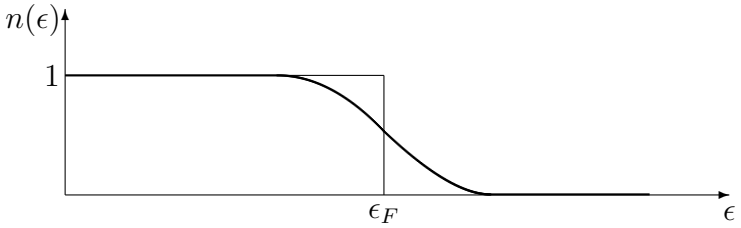

Abbildung 4.3: Die Besetzung der Energieniveaus für Fermionen bei verschwindender Temperatur entspricht einem Kastenpotenzial. Bei tiefen aber von null verschiedenen Temperaturen wird das Kastenpotenzial nahe der Fermi-Kante aufgeweicht

4.6 Die Bose-Einstein-Kondensation

Für Bosonen kann die mittlere Besetzungswahrscheinlichkeit ein „pathologisches“ Verhalten zeigen. Zunächst muss für das chemische Potenzial μ immer $\mu < \epsilon_0$ gelten, wobei ϵ_0 die Energie des Grundzustands ist, da andernfalls die Besetzungszahl unendlich wird. Im Folgenden setzen wir $\epsilon_0 = 0$, sodass die Bedingung $\mu < 0$ lautet. Andererseits kann es sein, dass für genügend große Werte von β (also sehr niedrige Temperaturen) selbst für $\mu = 0$ die Summe

$$\sum_{i \neq 0} \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\epsilon_i} - 1} = N' < \infty \tag{4.52}$$

ist. Hier verläuft die Summe über alle Zustände außer dem Grundzustand und N' ist die größt mögliche Anzahl von Teilchen, die sich nicht im Grundzustand befinden. Man kann zeigen, dass dies in 3 (und mehr) Dimensionen möglich ist. Falls jedoch die gesamte Teilchenzahl N größer ist als der obige Wert, muss sich eine makroskopische große Anzahl n_0 von Teilchen im Grundzustand befinden. „Makroskopisch“ bedeutet in diesem Fall, dass n_0/V auch im thermodynamischen Grenzfall deutlich von 0 verschieden ist.

Das chemische Potenzial μ ist in diesem Fall durch

$$\bar{n}_0 = \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\mu} - 1} \tag{4.53}$$

gegeben, und da $\bar{n}_0$ in diesem Fall proportional zu V ist, muss sich die intensive Größe μ wie $1/V$ verhalten, also im thermodynamischen Grenzfall sehr präzise justiert gegen 0 gehen.

Den makroskopischen Anteil aller Teilchen, die sich im Grundzustand befinden, bezeichnet man als *Bose-Kondensat*, und den Phasenübergang von einer „idealen Bose-Gasphase“ – in der $\lim_{V\to\infty} n_0/V \to 0$ – zu einer Phase, in der es ein Bose-Kondensat gibt, nennt man *Bose-Einstein-Kondensation*.

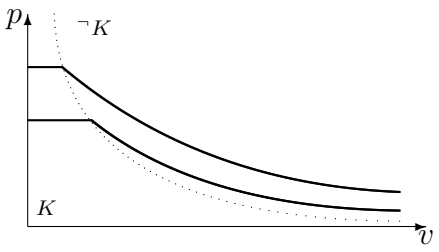

Abbildung 4.4: Isothermen in einem p-v-Diagramm für ein ideales Bose-Gas. Der Bereich K bezeichnet das Gebiet, in dem ein Bose-Kondensat vorliegt, in dem Bereich $\neg K$ gibt es nur das Bose-Gas. Dort gleichen die Isothermen denen des idealen klassischen Gases.

Anschaulich kann man sich die Situation in dem Bereich des Phasenübergangs wie ein Zwei-Phasen-System – beispielsweise die gasförmige und die flüssige Phase beim Phasenübergang Gas–Flüssigkeit von Wasser – vorstellen. Alle Teilchen, die sich nicht im Grundzustand befinden, befinden sich einer gasförmigen Phase. Die Teilchen im Grundzustand bilden die flüssige Phase. Verringert man in dem kritischen Bereich das Volumen, erhöht sich der Druck nicht, sondern es treten lediglich mehr Teilchen aus der Gasphase in die Bose-Einstein-kondensierte Phase, also den Grundzustand (vgl. Abb. 4.4).

Literaturverzeichnis

[1] Becker, R., *Theorie der Wärme*; Springer-Verlag, 1966.

[2] Gottfried Falk und Wolfgang Ruppel; *Energie und Entropie*; Springer-Verlag, 1976.

[3] Richard Feynman; *Statistical Mechanics*; Westview Press, 5. Aufl. (1998).

[4] Kluge, G., Neugebauer, G., *Grundlagen der Thermodynamik*; Spektrum Akademischer Verlag, 1994.

[5] Roger Penrose, *Cycles of Time*; deutsch *Zyklen der Zeit*); Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 2011.

[6] H. Römer und T. Filk; Statistische Mechanik, Wiley-VCH (1994). PDF-File downloadbar auf:
`omnibus.uni-freiburg.de/~filk/Skripte/Texte/StatMech.pdf`

[7] Sommerfeld, A.; *Vorlesungen über Theoretische Physik – Band V: Thermodynamik und Statistik*; Verlag Harri Deutsch, 1962 (Nachdruck der 2. Auflage, 2011).

[8] Straumann, N., *Thermodynamik*, Springer-Verlag, 1986.