

# Thermodynamik und statistische Mechanik

Wintersemester 2010/2011

KLAUS FREDENHAGEN

II. Institut für Theoretische Physik  
Universität Hamburg



## Überblick

Thema dieser Vorlesung ist die Untersuchung von Phänomenen, bei denen der Begriff der Wärme eine Rolle spielt. Dieser aus dem Alltagsleben bekannte Begriff tritt in der mikroskopischen Physik nicht auf. Er hängt eng mit der Existenz irreversibler Prozesse zusammen. Im Laufe des 19. Jahrhunderts wurde beim Studium von Wärmekraftmaschinen entdeckt, dass die Richtung, in der irreversible Prozesse ablaufen, durch das Anwachsen einer neuen physikalischen Größe, der Entropie, charakterisiert wird. Diese Phänomene treten bei allen bekannten, genügend großen Systemen auf, ganz unabhängig von deren Natur. Im Rahmen der *phänomenologischen Thermodynamik* werden sie analysiert und auf die Hauptsätze zurückgeführt, unter denen der 2. Hauptsatz eine Schlüsselrolle spielt. Konsequenzen dieser Prinzipien treffen dann auf jedes System, gleich welcher Zusammensetzung, zu. Ein großer Teil der heutigen Technik beruht auf den Anwendungen der phänomenologischen Thermodynamik.

Die Frage, wie die beobachteten Phänomene aus den mikroskopischen Gesetzen abgeleitet werden kann, wurde zu einem großen Teil durch Arbeiten von Boltzmann, Maxwell und Gibbs Ende des 19. Jahrhunderts beantwortet. Danach lassen sich sehr große Systeme durch statistische Methoden beschreiben. Insbesondere das Anwachsen der Entropie lässt sich danach als der Übergang zu Zuständen mit höherer Wahrscheinlichkeit verstehen.

Grundlage der Thermodynamik ist das Streben großer physikalischer Systeme ins Gleichgewicht. Mit der quantitativen Analyse dieses Prozesses beschäftigt sich die *Nichtgleichgewichtsthermodynamik*. Im Gegensatz zur Gleichgewichtsthermodynamik kann die Nichtgleichgewichtsthermodynamik noch nicht als eine abgeschlossene Theorie angesehen werden.

Wir werden in dieser Vorlesung zunächst, dabei in etwa der historischen Entwicklung folgend, die phänomenologische Thermodynamik behandeln und einige typische Anwendungen (Phasengleichgewichte, chemische Reaktionen) diskutieren.

Im zweiten Teil der Vorlesung wenden wir uns der statistischen Mechanik zu. Nach der Klärung des Zustandsbegriffs, sowohl klassisch als auch quantenmechanisch, werden wir diejenigen Zustände auszeichnen, die den Gleichgewichtszuständen der phänomenologischen Thermodynamik entsprechen. Diesen Zuständen lässt sich in der Tat eine Entropie zuordnen, die die in der phänomenologischen Thermodynamik beschriebenen Eigenschaften besitzt. Diese Entropie ist eine im Prinzip berechenbare Funktion der das Gleichgewicht festlegenden Parameter (etwa Energie, Volumen, Teilchenzahlen). Aus ihr lassen sich die in der phänomenologischen Thermodynamik empirisch gefundenen

Zustandsgleichungen herleiten. Der direkte Nachweis irreversibler Prozesse im Rahmen der statistischen Mechanik ist allerdings bis heute nur unvollständig gelungen.

## Literatur

- R. Becker: Theorie der Wärme  
Ein klassisches Lehrbuch, das aber auch heute noch sehr lesenswert ist und das für die Vorlesung viel verwendet wird.
- A. Sommerfeld: Thermodynamik und Statistik  
Auch 50 Jahre nach seinem Erscheinen erfrischend und voller tiefer Einsichten.
- Ch. Kittel, H. Krömer: Thermodynamik  
Im Gegensatz zu dieser Vorlesung geht dieses ausgezeichnete Lehrbuch von der Quantenstatistik aus.
- F. Reif: Statistische Physik und Theorie der Wärme  
Ein anderer Klassiker. Auch hier wird die Statistik als Ausgangspunkt gewählt.
- H. Callen: Thermodynamics  
Eine sehr gehaltvolle Darstellung der phänomenologischen Thermodynamik.
- H. Römer, Th. Filk: Statistische Mechanik  
Eine moderne Darstellung der Thermodynamik und der statistischen Mechanik. Liefert insbesondere eine gute Beschreibung fortgeschrittener Methoden der statistischen Mechanik.
- E. Lieb, J. Yngvason: The physics and mathematics of the second law of thermodynamics, *Physics Reports* **310**, 1-96 (1999)  
Eine Arbeit, die zeigt, wie kontrovers und spannend auch heute noch über die Grundlagen der Thermodynamik diskutiert wird (siehe auch André Thess in <http://www.tu-ilmeneau.de/fakmb/fileadmin/template/fgtfd/Thess-Entropie.pdf>)

## Inhaltsverzeichnis

Kapitel I. Phänomenologische Thermodynamik	7
1. Grundbegriffe und Grundtatsachen	7
2. Der erste Hauptsatz	10
3. Wärmekapazität und Wärmetönung	12
4. Zustandsgleichungen	13
5. Der zweite Hauptsatz	15
6. Der reversible Wärmeaustausch und der Carnot-Prozess	21
7. Zustandsgleichungen und thermodynamische Potentiale	23
8. Maxwell Relationen	25
9. Gleichgewichtsbedingungen	27
10. Chemisches Potential des idealen Gases und Mischentropie	30
11. Phasenkoexistenz und Clausius-Clapeyron-Gleichung	33
12. Reale Gase	35
13. Chemisches Gleichgewicht und Massenwirkungsgesetz	37
14. Der dritte Hauptsatz	38
15. Ausgleichsvorgänge und Onsager-Relationen	39
16. Wärmeleitung	41
Kapitel II. Statistische Mechanik	47
1. Fluktuationen. Der statistische Zustandsbegriff	47
2. Gleichgewichtszustände. Stabilität	49
3. Der Gleichverteilungssatz	52
4. Mikrokanonisches, kanonisches und großkanonisches Ensemble	53
5. Zustände und thermodynamische Potentiale	59
6. Bose-und Fermistatistik	63
7. Das ideale Fermigas	68
8. Das ideale Bosegas	72
9. Das Ising-Modell	75
10. Anhang: Hamiltonsche Mechanik	82



## KAPITEL I

# Phänomenologische Thermodynamik

### 1. Grundbegriffe und Grundtatsachen

Die Theorie der Wärme ging zunächst von den Sinnesempfindungen warm-kalt aus. Diese unmittelbare, aber subjektive und nur qualitative Unterscheidung des Wärmegrades von Körpern wurde im Laufe der Zeit durch eine objektivierbare und quantitative ersetzt. Dazu musste man irgendeine messbare Erscheinung an den Körpern finden, die sich parallel zu unserer Empfindung des Wärmegrades ändert. Als solche bot sich zunächst die Ausdehnung von Körpern bei wachsender Erwärmung an, die zur Konstruktion der ersten Thermometer benutzt wurde.

Anstatt die historische Entwicklung im einzelnen zu verfolgen, wollen wir diejenigen Erfahrungen betrachten, die im Rückblick für die Erkenntnis der relevanten Begriffsbildungen und Gesetzmäßigkeiten am geeignetsten erscheinen.

Betrachten wir ein beliebiges makroskopisches, abgeschlossenes System, also ein abgegrenztes Gebiet  $\mathcal{G}$ , das in jeder Abmessung sehr groß gegenüber Atomdurchmessern ist und das vollständig von der übrigen Welt isoliert ist.

Wir charakterisieren den Zustand des Systems durch *intensive* Zustandsgrößen. Darunter versteht man physikalische Größen, die durch lokale Messungen innerhalb eines Gebiets, das klein gegenüber dem Gesamtvolumen, aber immer noch groß gegenüber Atomdurchmessern ist, innerhalb einer kurzen Zeitspanne gemessen werden können. Wegen der makroskopischen Natur des Systems können wir davon ausgehen, dass der Einfluss des Messvorgangs auf das System vernachlässigt werden kann. Beispiele für intensive Zustandsgrößen sind die Dichte an einer Stelle, die Konzentration chemischer Substanzen, in flüssigen und gasförmigen Teilen des Systems der lokale Druck und die Strömungsgeschwindigkeit. Es handelt sich durchweg um Größen, die ohne Bezug auf thermodynamische Begriffsbildungen definierbar sind (dies schließt auch Temperaturmessungen mittels eines empirischen Thermometers ein). Unter einem Zustand  $Z(t)$  des Systems zur Zeit  $t$  verstehen wir die Gesamtheit aller dieser Messergebnisse zur Zeit  $t$ .

Die erste Erfahrungstatsache, die wir zugrunde legen wollen, ist, dass der Zustand eines abgeschlossenen Systems immer einem stationären Zustand zustrebt. Wie auch immer der Zustand  $Z(t_0)$  zur

Zeit  $t_0$  war, nach Ablauf einiger Zeit lässt die Änderungsgeschwindigkeit nach und die Zustandsfolge  $Z(t)$  strebt gegen einen Zustand  $Z = \lim_{t \rightarrow \infty} Z(t)$ , der sich nicht mehr verändert. Wir nennen  $Z$  einen Gleichgewichtszustand. Tatsächlich wird der Gleichgewichtszustand in vielen Fällen in sehr kurzer Zeit nahezu erreicht, z.B. bei Druckausgleich oder Temperaturlausgleich.

Die zweite grundlegende Beobachtung ist, dass Gleichgewichtszustände ein relativ einfaches Erscheinungsbild haben. Das Gebiet  $\mathcal{G}$  wird ausgefüllt von stückweise homogenen Teilen, d.h. es zerfällt in Teilgebiete  $\mathcal{G}_i$ , innerhalb derer jeweils alle Zustandsgrößen einen konstanten Wert haben. Diese homogenen Teilgebiete nennt man Phasen.

Die dritte Beobachtung bezieht sich auf den sogenannten thermischen Kontakt. Bringt man die Wände zweier abgeschlossener Systeme A und B in unmittelbaren Kontakt, so verhindern die Trennwände zwar den Austausch von Materie und den mechanischen Kontakt, nicht aber alle Wechselwirkung. Man erkennt dies daran, dass auch wenn A und B vor dem Kontakt jeweils in Gleichgewichtszuständen  $Z_A$  und  $Z_B$  waren, sich diese Zustände nach Herstellung des Kontakts solange ändern, bis ein Gleichgewichtszustand des Gesamtsystems (A,B) erreicht ist. Dabei haben A und B für sich betrachtet jeweils einen neuen Gleichgewichtszustand  $Z'_A$  bzw.  $Z'_B$  erreicht.

Diese Art der Wechselwirkung zweier Systeme nennt man einen Wärmeaustausch. Man sagt, dass sich die Systeme, obgleich mechanisch isoliert, in thermischem Kontakt befinden. Gleichgewichtszustände zweier Systeme, die sich bei thermischem Kontakt nicht ändern, nennen wir koexistenzfähig. In der obigen Betrachtung sind die Zustände  $Z'_A$  und  $Z'_B$  koexistenzfähig, nicht aber die ursprünglichen Zustände  $Z_A$  und  $Z_B$ .

Wesentlich ist, dass die Koexistenzfähigkeit transitiv ist. Seien  $Z_A, Z_B$  und  $Z_C$  Gleichgewichtszustände der abgeschlossenen Systeme A, B und C. Sind  $Z_A$  und  $Z_B$  sowie  $Z_B$  und  $Z_C$  koexistenzfähig, so auch  $Z_A$  und  $Z_C$ . Man kann die Voraussetzungen etwa dadurch erfüllen, dass man A mit B und B mit C in Kontakt bringt und das Gleichgewicht des Gesamtsystems sich einstellen lässt. Dann löst man die Kontakte, entfernt B und bringt A und C in Kontakt. Man stellt fest, dass sich  $Z_A$  und  $Z_C$  nicht mehr ändern. Diese Beobachtung bedeutet insbesondere, dass es bei der Bildung koexistenzfähiger Systeme nicht auf die genauen Einzelheiten der Realisierung des thermischen Kontakts ankommt.

Die Koexistenzfähigkeit ermöglicht eine qualitative Definition der *thermodynamischen Temperatur*  $T$ . Zwei Systeme im thermodynamischen Gleichgewicht haben dieselbe Temperatur  $T$ , wenn sie im thermischen Kontakt koexistenzfähig sind.

Zur Temperaturmessung kann man eine beliebige Zustandsgröße  $a$  eines Referenzsystems R verwenden, die bei zwei Gleichgewichtszuständen des Referenzsystems genau dann denselben Wert annimmt,

wenn die beiden Zustände koexistenzfähig sind. Ist  $Z_A$  mit  $Z_R$  koexistenzfähig, so definieren wir als empirische Temperatur  $\Theta_{a,R}$  von  $Z_A$  den Wert von  $a$  im Zustand  $Z_R$ .  $\Theta_{a,R}$  ist eine Funktion der thermodynamischen Temperatur  $T$ .

Als Beispiel betrachten wir ein homogenes, chemisch einheitliches System wie etwa Wasserstoffgas,  $H_2$ . Ein Gleichgewichtszustand ist vollständig gekennzeichnet durch die Substanzmenge (Zahl der Moleküle  $N$ ), das Volumen  $V$  und den Druck  $p$ . Alle anderen Zustandsgrößen sind im Gleichgewicht Funktionen dieser drei Messgrößen. Bringt man einen festen Behälter mit Wasserstoffgas in thermischen Kontakt mit einem anderen System, so bleiben  $N$  und  $V$  konstant, lediglich  $p$  wird sich ändern.  $p$  charakterisiert daher die Temperatur vollständig. Bringen wir jetzt zwei derartige Behälter mit Gasen nicht zu großer Dichte in thermischen Kontakt, so findet man in guter Näherung als Beziehung zwischen den Drücken im thermischen Gleichgewicht

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{N_1 V_2}{V_1 N_2} \quad (1.1)$$

(*ideales Gas*). Wir definieren als Gastemperatur

$$\Theta = C \frac{pV}{N} ; \quad (1.2)$$

diese Definition hängt nicht von den Einzelheiten des Referenzsystems ab, sondern nur davon, dass das Gas sich möglichst wie ein ideales Gas verhält. Der Nullpunkt dieser Skala ist der absolute Nullpunkt der Temperatur. Die Konstante  $C$  wird üblicherweise als  $\frac{1}{k}$  festgelegt, wobei

$$k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/Teilchen} \cdot \text{K} \quad (1.3)$$

die Boltzmannkonstante ist. Diese Konvention ist historisch bedingt, bei ihr hat der Tripelpunkt des Wassers (Koexistenz von flüssiger, fester und gasförmiger Phase) die Temperatur 273,16K. In etwa unterscheiden sich dabei die Temperaturen am Siedepunkt und Gefrierpunkt des Wassers bei Normalbedingungen um 100K. Oft verwendet man nicht die Teilchenzahl selbst, sondern die Molzahl, d.i. die Teilchenzahl dividiert durch die Avogadro-Zahl  $N_A = 6,02214179(30) \cdot 10^{23}$ . Die Molzahl lässt sich makroskopisch direkt bestimmen (bei bekannter Molekülmassezahl). Das Produkt der Boltzmannkonstante mit der Avogadro-Zahl  $R = N_A \cdot k$  wird absolute Gaskonstante genannt. Sie hat ungefähr den Wert  $R = 2 \text{ cal/Mol}$ .

Neben den intensiven Zustandsgrößen, die man lokal misst und deren Wert unabhängig davon ist, ob das System als Teil eines größeren Systems aufgefasst wird (Beispiele sind Druck, Dichte und Temperatur) benutzt man zur Beschreibung von Gleichgewichtszuständen *extensive* Größen. Dies sind definitionsgemäß Größen, deren Werte sich addieren, wenn man zwei Systeme gedanklich zusammenfasst. Beispiele sind Volumen und Teilchenzahl. Besteht ein System aus zwei voneinander

isolierten Teilsystemen, die je für sich in einem Gleichgewichtszustand sind, so definieren wir die extensive Größe  $R$  des Gesamtsystems als die Summe  $R = R_1 + R_2$  dieser Größen für die Teilsysteme.

Wir werden uns im folgenden auf Systeme beschränken, die aus endlich vielen von einander isolierten Teilsystemen  $A_1, \dots, A_n$  bestehen. Als Zustände des Gesamtsystems betrachten wir  $n$ -Tupel von Gleichgewichtszuständen  $(Z_1, \dots, Z_n)$  der jeweiligen Teilsysteme. Die Thermodynamik untersucht nun die in solchen Systemen möglichen *thermodynamischen Prozesse*. Darunter verstehen wir Zustandsänderungen  $Z \mapsto Z'$ , die dadurch zustande kommen, dass die Teilsysteme für eine Zeitlang gekoppelt werden und danach wieder in möglicherweise andere Teilsysteme getrennt werden, die dann jeweils wieder in einen Gleichgewichtszustand streben. Die Einzelheiten dieser Vorgänge sind schwer zugänglich, daher beschränkt man sich in der Regel auf die Betrachtung von Anfangs- und Endzustand. Als Grenzfall betrachtet man sogenannte *quasistatische Zustandsänderungen*, die man sich als Folge von infinitesimalen Zustandsänderungen vorstellen kann. Dabei ändert sich der Zustand in stetiger Weise, sodass die Teilsysteme immer im Gleichgewicht sind. Quasistatische Prozesse kann man sich dadurch realisiert denken, dass die Kopplung der Teilsysteme so schwach ist, dass die dadurch hervorgerufenen Änderungen sehr langsam sind im Vergleich zu den Relaxationszeiten der Teilsysteme. Wichtige Größen der Thermodynamik, insbesondere die Wärme, sind keine Zustandsgrößen, sondern sind prozessabhängig. In der Regel lassen sie sich nur in quasistatischen Prozessen definieren. Wir werden uns deshalb im folgenden meist auf quasistatische Prozesse beschränken.

## 2. Der erste Hauptsatz

Wir haben davon gesprochen, dass bei thermischem Kontakt zwischen zwei Systemen Wärme ausgetauscht wird. Die Vorstellung einer mengenähnlichen Größe Wärme wird dadurch begründet, dass die Veränderungen bei thermischem Kontakt umgekehrt proportional zur Größe des Systems sind. Man sagt, ein System gibt eine Wärmemenge von  $n$  kcal ab, wenn bei thermischem Kontakt mit  $n$  kg Wasser von  $14,5^\circ$  Celsius unter Normalbedingungen das Wasser um  $1^\circ$  erwärmt wird. Führt die Zufuhr einer Wärmemenge  $\delta Q$  zu einer Temperaturerhöhung  $d\Theta = \delta Q/C$ , so nennt man  $C$  die Wärmekapazität des Systems. Zu beachten ist, dass  $C$  im allgemeinen von der speziellen Form der Zustandsänderung abhängt. Für zwei Systeme mit Temperaturen  $\Theta_1$  und  $\Theta_2$  und konstanten Wärmekapazitäten  $C_1$  und  $C_2$  ergibt sich die Gleichgewichtstemperatur  $\Theta$  aus der Bedingung, dass die von System 1 abgegebene Wärmemenge  $-Q_1$  gleich der vom System 2 aufgenommenen Wärmemenge  $Q_2$  ist,

$$Q_1 + Q_2 = 0 \quad (2.1)$$

also

$$C_1(\Theta_1 - \Theta) + C_2(\Theta_2 - \Theta) = 0 \quad (2.2)$$

und daher

$$\Theta = \frac{C_1\Theta_1 + C_2\Theta_2}{C_1 + C_2} . \quad (2.3)$$

Grundlegend ist jetzt die Beobachtung, dass sich die Temperatur eines Körpers auch ohne Zufuhr von Wärme erhöhen lässt. Man betrachte etwa das folgende Experiment: Ein Rührwerk in einem mit Flüssigkeit gefüllten Gefäß wird durch ein herabfallendes Gewicht angetrieben. Sinkt das Gewicht um  $\Delta h$ , so sinkt die potentielle Energie des Systems um  $mg\Delta h$ . Gleichzeitig erhöht sich die Temperatur der Flüssigkeit um  $\Delta\Theta$ . Für die Flüssigkeit ergibt sich kein Unterschied, ob die Temperaturerhöhung durch mechanische Arbeit oder durch Wärmeaustausch zustande gekommen ist.

Der erste Hauptsatz ist nichts anderes als der Energiesatz. Jeder Zustand eines thermodynamischen Systems besitzt eine sogenannte *innere Energie*  $E$  (im Gegensatz zur kinetischen oder potentiellen Energie). Bei abgeschlossenen Systemen ist die Energie erhalten. Bei nicht abgeschlossenen Systemen kann sich die Energie durch Zufuhr von Wärme, Arbeit oder auch anderen Energieformen (magnetische Energie, chemische Energie, ...) ändern,

$$dE = \delta Q + \delta A + \dots . \quad (2.4)$$

So lässt sich zwar die Energieänderung in verschiedene Anteile zerlegen, nicht aber die Energie selbst. Dies liegt daran, dass ausgetauschte Wärme und geleistete Arbeit (sowie weitere Energieformen) prozessabhängig sind und nicht nur vom jeweiligen Zustand abhängen. Bei quasistatischen Prozessen kann man  $\delta Q$  und  $\delta A$  als Differentialformen auf dem Zustandsraum auffassen,

$$\alpha = \sum \alpha_i(z) dz_i , \quad (2.5)$$

wobei  $z = (z_1, \dots, z_n)$  die Koordinaten sind, die den Zustand festlegen. Ein (quasistatischer) Prozess wird durch einen Weg  $\gamma : z(t)$ ,  $a \leq t \leq b$  im Zustandsraum beschrieben; dabei wird die Menge

$$\Delta\alpha \equiv \int_{\gamma} \alpha = \int_a^b dt \sum \alpha_i(z(t)) \frac{dz_i(t)}{dt} \quad (2.6)$$

übertragen. Nur wenn die Differentialform exakt ist, d.h. wenn es eine Funktion  $f$  auf dem Zustandsraum gibt mit

$$\alpha = df = \sum \frac{\partial f}{\partial z_i} dz_i . \quad (2.7)$$

ist die übertragene Menge prozessunabhängig. Notwendig, und falls der Zustandsraum einfach zusammenhängend ist, auch hinreichend dafür

ist (vgl. die Definition konservativer Kraftfelder in der Mechanik)

$$d\alpha = 0, \text{ also } \frac{\partial \alpha_i}{\partial z_j} = \frac{\partial \alpha_j}{\partial z_i}, \quad i, j = 1, \dots, n. \quad (2.8)$$

Betrachten wir ein System im Gleichgewicht, dessen Zustand vollständig durch Angabe von Druck  $p$  und Volumen  $V$  festgelegt wird. Eine quasistatische Zustandsänderung wird durch einen Weg im  $p$ - $V$ -Diagramm beschrieben. Die bei einem Druck  $p$  durch Volumenänderung geleistete Arbeit  $\delta A$  ist

$$\delta A = -pdV. \quad (2.9)$$

( $\delta A$  ist negativ bei Expansion und positiv bei Kompression, falls  $p > 0$ .) Die Arbeit, die am System geleistet wird, wenn es einen Weg  $\gamma$  im Zustandsraum zurücklegt, ist

$$A(\gamma) = \int_{\gamma} \delta A = - \int_{\gamma} pdV. \quad (2.10)$$

Dieses Integral ist offenbar wegabhängig. Die Änderung der inneren Energie  $\Delta E = E_2 - E_1$  ist aber wegunabhängig. Die Differenz ist gerade die auf dem Weg  $\gamma$  übertragene Wärmemenge  $Q(\gamma) = \int_{\gamma} \delta Q$ ,

$$\Delta E = A(\gamma) + Q(\gamma). \quad (2.11)$$

### 3. Wärmekapazität und Wärmetönung

Die Wärme ist keine Zustandsgröße. Es gibt aber Zustandsgrößen, deren Änderung bei vorgegebenem Prozess mit der aufgenommenen Wärmemenge übereinstimmen.

Betrachten wir z.B. isochore Prozesse, d.h. Prozesse mit konstantem Volumen ( $dV = 0$ ). Für diese Prozesse gilt  $\delta Q = dE$ , da keine Arbeit geleistet wird. Eine andere wichtige Klasse von Prozessen sind isobare Prozesse, d.h. Prozesse bei konstantem Druck ( $dp = 0$ ). Um hier die geeignete Zustandsgröße zu finden, nutzen wir die Produktregel

$$d(pV) = Vdp + pdV$$

aus. Dann gilt

$$\delta Q = dH$$

mit der sogenannten Enthalpie  $H = E + pV$ . Z.B. ist bei chemischen Reaktionen, die bei konstantem Druck stattfinden, die übertragene Wärme (die *Wärmetönung* des Prozesses) gerade die Differenz der Enthalpien.

Die Wärmekapazität ist die bei einer infinitesimalen quasistatischen Zustandsänderung übertragene Wärmemenge, dividiert durch die dabei entstehende Temperaturänderung. Bei isochoren Prozessen ergibt

sich die entsprechende Wärmekapazität  $C_V$  als Ableitung der inneren Energie nach der Temperatur, bei festgehaltenem Volumen,

$$C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial \Theta} \right)_V ,$$

die isobare Wärmekapazität ist dagegen die Ableitung der Enthalpie nach der Temperatur, bei festgehaltenem Druck,

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial \Theta} \right)_p .$$

Hieraus folgt eine interessante Aussage über das Temperaturverhalten der Wärmetönung einer chemischen Reaktion. Die Wärmetönung ist die Differenz  $\Delta H$  der Enthalpien vor und nach der Reaktion; ihre Änderung mit der Temperatur ist gerade die Differenz der isobaren Wärmekapazitäten,

$$\left( \frac{\partial \Delta H}{\partial \Theta} \right)_p = \Delta C_p \quad (3.1)$$

Wir haben bei den obigen Überlegungen davon Gebrauch gemacht, dass wir zwei beliebige Zustandsgrößen als Koordinaten auf dem Zustandsraum verwenden können. Partielle Ableitungen sind nur wohldefiniert, wenn das Koordinatensystem festgelegt ist; in unserem Fall eines 2-dimensionalen Raums bedeutet das, dass die zweite Koordinate, die bei der partiellen Ableitung festgehalten wird, angegeben werden muss. Wir können diesen Sachverhalt bequem durch Differentialformen 1. Ordnung beschreiben. Sind  $z_1$  und  $z_2$  Funktionen auf dem Zustandsraum, deren Differentiale  $dz_1$  und  $dz_2$  linear unabhängig sind, so kann das Differential  $df$  einer beliebigen Zustandsfunktion  $f$  als Linearkombination von  $dz_1$  und  $dz_2$  ausgedrückt werden,

$$df = f_1 dz_1 + f_2 dz_2 \quad (3.2)$$

darstellen. Die eindeutig bestimmten Koeffizienten sind gerade die partiellen Ableitungen von  $f$  bezogen auf das durch  $(z_1, z_2)$  definierte Koordinatensystem. Man schreibt

$$f_1 = \left( \frac{\partial f}{\partial z_1} \right)_{z_2} \quad (3.3)$$

und entsprechend für  $f_2$ .

#### 4. Zustandsgleichungen

Bei einfachen Systemen (eine Phase, eine chemische Komponente) ist der Gleichgewichtszustand durch 3 Parameter vollständig bestimmt, z.B. durch Teilchenzahl  $N$ , Volumen  $V$  und Druck  $p$ . Alle anderen Zustandsgrößen sind dann als Funktion dieser 3 Parameter darstellbar, also etwa die Temperatur

$$\Theta = \Theta(N, V, p) \quad (4.1)$$

und die Energie

$$E = E(N, V, p) . \quad (4.2)$$

Die erste Gleichung nennt man die thermische, die zweite die kalorische Zustandsgleichung.

Für das ideale Gas hatten wir die thermische Zustandsgleichung bereits kennen gelernt und sie zur Definition der Gastemperatur benutzt,

$$\Theta = \frac{pV}{kN} . \quad (4.3)$$

Zur Bestimmung der kalorischen Zustandsgleichung betrachten wir den Versuch von Gay-Lussac. In diesem Versuch wird ein ideales Gas, das sich in einem Volumen  $V_1$  befindet, durch Entfernen einer Wand in ein größeres Volumen  $V_2$  gelassen. Man findet, dass sich die Temperatur nicht ändert. Da weder Arbeit noch Wärme abgegeben worden ist, läuft dieser Vorgang bei konstanter Energie ab. Es gilt also

$$\left( \frac{\partial \Theta}{\partial V} \right)_E = 0 . \quad (4.4)$$

Es folgt  $d\Theta = \left( \frac{\partial \Theta}{\partial E} \right)_V dE$  und daher  $dE = \left( \frac{\partial E}{\partial \Theta} \right)_V d\Theta$ , also

$$\left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_\Theta = 0 . \quad (4.5)$$

Hieraus folgt, dass auch die isochore Wärmekapazität  $C_V$  vom Volumen unabhängig ist,

$$\left( \frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_\Theta = \left( \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial \Theta} \right) = 0 . \quad (4.6)$$

Wir erhalten die kalorische Zustandsgleichung des idealen Gases

$$\boxed{E(V, \Theta) = E_0 + \int_0^\Theta C_V(\Theta') d\Theta' .} \quad (4.7)$$

Legt man die klassische statistische Mechanik zugrunde, so folgt aus dem Gleichverteilungssatz (siehe Abschnitt II.3)

$$C_V = Nf \frac{k}{2} . \quad (4.8)$$

Hierbei ist  $f$  die Zahl der Freiheitsgrade des Moleküls. Bei einatomigen Gasen ist  $f = 3$  (Zahl der Freiheitsgrade der Translation). Bei zweiatomigen Gasen kommen zwei, bei größeren Molekülen 3 Freiheitsgrade der Rotation hinzu. Nach der Quantenmechanik ergibt sich aber eine Modifikation des Gleichverteilungssatzes bei tiefen Temperaturen, die sich grob so beschreiben lässt, dass einige Freiheitsgrade eingefroren sind.

Die Enthalpie des idealen Gases ist

$$H = E + pV = E + Nk\Theta \quad (4.9)$$

Für die isobare Wärmekapazität ergibt sich

$$C_p = C_V + Nk . \quad (4.10)$$

Eine modifizierte thermische Zustandsgleichung, die das Verhalten von Gasen größerer Dichte qualitativ gut wiedergibt, ist die van der Waalsche Zustandsgleichung. Sie lautet

$$\Theta = \frac{1}{k} \left( p + \frac{aN^2}{V^2} \right) \left( \frac{V}{N} - b \right) \quad (4.11)$$

mit Materialkonstanten  $a$  und  $b$ . Für  $\frac{V}{N} \gg b$  und  $\frac{aN^2}{V^2} \ll p$  geht sie in die Zustandsgleichung des idealen Gases über.

## 5. Der zweite Hauptsatz

Eine grundlegende Beobachtung bei thermodynamischen Prozessen ist, dass die Annäherung ans Gleichgewicht irreversibel erfolgt. Zwei Systeme mit unterschiedlicher Temperatur streben bei thermischem Kontakt gegen eine gemeinsame Temperatur, bei Entfernung einer Zwischenwand gleichen sich Druck und Dichte aus. Keiner dieser Vorgänge kann spontan in umgekehrter Richtung ablaufen.

Wir betrachten ein thermodynamisches System, das aus Teilsystemen besteht, die jeweils im Gleichgewicht sind. Unter diesen Systemen sei auch ein thermisch inertes System, das Energie nicht in Form von Wärme aufnehmen kann, z.B. ein Gewicht, dessen Höhe im homogenen Schwerfeld verändert werden kann. Wir betrachten jetzt die Zustandsänderungen, die eintreten, wenn die Teilsysteme für eine Zeitlang schwach gekoppelt werden (thermisch, mechanisch, durch Teilchenaustausch etc.). Bei allen diesen Änderungen ist die Gesamtenergie erhalten. Es sind aber nicht alle mit der Erhaltung der Energie verträglichen Prozesse möglich. Insbesondere gibt es Zustände, die von einem gegebenen Zustand aus nicht erreicht werden können.

Die Einschränkungen an die möglichen Zustandsänderungen liefert der 2. Hauptsatz. In der Formulierung von **Clausius** lautet er:

*Es gibt keine Zustandsänderung, die allein darin besteht, dass Wärme von einem kälteren auf einen wärmeren Wärmespeicher übergeht.*

Mit anderen Worten: die mit dem Wärmetransport bei thermischem Kontakt verbundenen Zustandsänderungen sind irreversibel. Ganz gleich, wie die beiden Wärmespeicher mit anderen Systemen gekoppelt werden, jeder Prozess, bei dem die Wärme in umgekehrter Richtung ausgetauscht wird, ist mit einer Änderung des Zustands der anderen Systeme verbunden. Eine äquivalente Aussage liefert die Formulierung von **Kelvin**:

*Es gibt keine Zustandsänderung, die allein darin besteht, dass eine Wärmemenge einem Wärmespeicher entzogen und vollständig in Arbeit umgesetzt wird.*

(Unmöglichkeit eines Perpetuum Mobile 2. Art.)

Um die Äquivalenz beider Aussagen einzusehen, gehen wir zunächst vom Kelvinschen Prinzip aus. Angenommen, dies sei falsch, so können wir Wärme des kälteren Speichers in Arbeit verwandeln und dies dann zur Erwärmung des wärmeren Systems verwenden (etwa durch Reibung), d.h. das Prinzip von Clausius wäre auch verletzt.

Um auch die andere Richtung einzusehen, betrachten wir eine *Maschine*, d.h. ein thermodynamisches System, das eine zyklische Zustandsänderung durchläuft. Bei dieser Zustandsänderung nimmt es aus einem Speicher mit Temperatur  $\Theta_1$  eine Wärmemenge  $Q_1 > 0$  auf, gibt eine Wärmemenge  $Q_2$  an einen Wärmespeicher mit Temperatur  $\Theta_2 < \Theta_1$  ab und leistet eine Arbeit  $A > 0$ . Aufgrund des ersten Hauptsatzes gilt

$$Q_1 = Q_2 + A . \quad (5.1)$$

Wenn das Clausiussche Prinzip verletzt ist, kann man anschließend dem ersten Speicher die Wärmemenge  $Q_2$  aus dem zweiten Speicher wieder zuführen. Insgesamt hat man dann nach einem Zyklus dem ersten Speicher die Wärmemenge  $Q_1 - Q_2 = A$  entzogen und vollständig in Arbeit umgewandelt.

Wir suchen jetzt eine Zustandsgröße, die *Entropie*  $S$ , die die beiden folgenden Bedingungen erfüllt:

- $S$  nimmt bei irreversiblen Zustandsänderungen zu und bleibt bei reversiblen Zustandsänderungen konstant.
- $S$  ist extensiv

Bei einem thermisch inertem System sind alle Vorgänge reversibel, die Entropie ist also konstant und kann gleich Null gesetzt werden.

Betrachten wir nun ein System, dessen Gleichgewichts-Zustände durch Energie  $E$  und Volumen  $V$  festgelegt sind, im Kontakt mit einem thermisch inertem System. Nach dem Prinzip von Kelvin sind keine Prozesse möglich, bei denen das thermische System Wärme abgibt, da diese wegen des Energiesatzes vollständig in Energie des thermisch inertem Systems umgesetzt werden müsste. Die durch

$$\delta Q = dE + pdV = 0 \quad (5.2)$$

definierte Kurve im  $(V, E)$ -Diagramm (die *Adiabate*) durch einen Punkt  $(V_0, E_0)$  trennt also den von diesem Punkt aus zugänglichen Bereich von dem nach dem zweiten Hauptsatz verbotenen Bereich. Die gesuchte Funktion  $S$  ist auf den Adiabaten konstant, ihr Differential ist daher von der Form

$$dS = \beta(dE + pdV) , \quad (5.3)$$

mit einer geeigneten Funktion  $\beta(E, V)$  (dem *integrierenden Faktor*). Wegen  $d^2S = 0$  folgt

$$d\beta \wedge (dE + pdV) + \beta dp \wedge dV = 0 . \quad (5.4)$$

Daraus folgt (alle partiellen Ableitungen beziehen sich auf das  $(V, E)$ -Koordinatensystem)

$$\frac{\partial \beta}{\partial V} - p \frac{\partial \beta}{\partial E} = \beta \frac{\partial p}{\partial E}. \quad (5.5)$$

Wir parametrisieren die Adiabate durch  $V$ .  $E$  wird dann auf der Adiabaten eine Funktion von  $V$ , die durch die Differentialgleichung

$$\frac{dE}{dV} = -p(E(V), V). \quad (5.6)$$

und den Wert an einem Punkt eindeutig bestimmt ist. (Wir setzen voraus, dass  $p$  als Funktion von  $V$  und  $E$  stetig differenzierbar ist.) Damit nimmt die Differentialgleichung für  $\beta$  auf der Adiabaten die folgende Form an:

$$\frac{d\beta}{dV} = \beta \frac{\partial p}{\partial E} \quad (5.7)$$

und kann daher direkt integriert werden. Die Werte von  $\beta$  auf verschiedenen Adiabaten werden durch die obige Gleichung nicht miteinander in Beziehung gesetzt.

Betrachten wir als Beispiel das ideale Gas mit einer isochoren Wärmekapazität  $C_V = \frac{3}{2}kN$ . Dann ist

$$p(E, V) = \frac{2}{3} \frac{E}{V}. \quad (5.8)$$

Die Differentialgleichung für die Adiabate durch den Punkt  $(V_0, E_0)$  hat die Lösung

$$E(V) = E_0 \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}}. \quad (5.9)$$

Für  $\beta$  erhalten wir

$$\beta(V, E(V)) = \beta(V_0, E_0) \left( \frac{V}{V_0} \right)^{\frac{2}{3}} = \beta(V_0, E_0) \frac{E_0}{E} = \beta(V_0, E_0) \frac{\Theta_0}{\Theta} \quad (5.10)$$

mit der Gastemperatur  $\Theta$ .  $\beta$  stimmt also auf jeder Adiabate bis auf einen Faktor mit der inversen Gastemperatur überein.

Um  $\beta$  auf verschiedenen Adiabaten miteinander in Beziehung zu setzen, betrachten wir ein weiteres System mit einem 2-dimensionalen Zustandsraum, das sich in thermischem Kontakt mit dem 1. System befindet. Die beiden Systeme können Energie austauschen, bis sie im thermischen Gleichgewicht sind. Dieser Prozess ist irreversibel, daher steigt die Entropie und erreicht im Gleichgewicht ein Maximum. Die Entropie des gekoppelten Systems ist

$$S(E_1, V_1, E_2, V_2) = S_1(E_1, V_1) + S_2(E_2, V_2). \quad (5.11)$$

Wegen Energieerhaltung ist die von System 1 abgegebene Energie gleich der von System 2 aufgenommenen Energie.  $S$  ist im thermischem Gleichgewicht maximal, also gilt

$$\frac{\partial S_1}{\partial E_1} = \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \quad (5.12)$$

Wir schließen mit (5.3), dass  $\beta$  eine Funktion der thermodynamischen Temperatur ist.

Wir können jetzt  $\beta$  im ganzen Zustandsraum dadurch festlegen, dass wir auf jeder Adiabaten den Zustand suchen, der mit dem Ausgangszustand  $(E_0, V_0)$  im thermischen Gleichgewicht ist. Dort hat  $\beta$  denselben Wert wie am Ausgangspunkt. Auf der Adiabaten kann man dann durch das oben angegebene Integral die anderen Werte von  $\beta$  finden.

Die Entropie als Funktion von  $E$  und  $V$  ergibt sich bei gegebenem  $\beta$  durch Integration,

$$S(E, V) = S(E_0, V_0) + \int_{\gamma} \beta(dE + pdV) . \quad (5.13)$$

Hierbei ist  $\gamma$  ein beliebiger Weg von  $(E_0, V_0)$  nach  $(E, V)$ . Umgekehrt erhält man  $\beta$  aus  $S$  durch partielle Differentiation,

$$\boxed{\beta = \frac{\partial S}{\partial E} .} \quad (5.14)$$

Für ein System ist damit  $\beta$  bis auf einen konstanten Faktor festgelegt. Beim Vergleich verschiedener Systeme muss noch verifiziert werden, dass keine Inkonsistenzen entstehen, d.h. wenn zwei Systeme im Gleichgewicht sind und daher den gleichen Wert von  $\beta_0$  haben, sodann auf den jeweiligen Adiabaten zu einem neuen gemeinsamen Wert von  $\beta$  kommen, dann müssen die Systeme erneut im thermischen Gleichgewicht sein. Der Beweis wird mit Hilfe des Prinzips von Clausius geführt. Denn angenommen, die Systeme seien bei  $\beta$  nicht im Gleichgewicht. Dann kann durch thermischen Kontakt Energie von einem in das andere System übergehen. Die Zustände liegen dann auf anderen Adiabaten. Geht man auf den neuen Adiabaten zurück zu den alten Volumina, so hat man bei Systemen, die ursprünglich dieselbe Temperatur hatten, das eine auf Kosten des anderen erwärmt (Grenzfall des Prinzips von Clausius). Tatsächlich leistet das mechanische System bei diesem Prozess keine Arbeit. Denn seien  $\pm\Delta E$  die bei  $\beta$  von System 1, bzw. 2 aufgenommenen Energien. Dann ändern sich die Entropien um  $\Delta S_{1,2} = \pm\beta\Delta E$ . Beim adiabatischen Prozess zurück zum ursprünglichen Volumen bleiben die Entropien konstant, daher unterscheiden sich die Energien der Endzustände von denen der Anfangszustände um

$$\beta_0^{-1}\Delta S_{1,2} = \pm\frac{\beta}{\beta_0}\Delta E ,$$

die Gesamtenergie bleibt also erhalten.

$T = \beta^{-1}$  nennt man die absolute thermodynamische Temperatur. Wir haben jetzt einen neuen Ausdruck für die einem System bei einem quasistatischen Prozess zugeführte infinitesimale Wärmemenge erhalten,

$$\delta Q = T dS .$$

Für die infinitesimale Änderung der inneren Energie erhält man damit die Formel

$$\boxed{dE = T dS - p dV} \quad (5.15)$$

(Gibbssche Fundamentalform). Also ist bei Verwendung der Koordinaten  $S$  und  $V$

$$T = \frac{\partial E}{\partial S} \quad , \quad p = -\frac{\partial E}{\partial V} .$$

Als Beispiel für einen irreversiblen Prozess betrachten wir den thermischen Kontakt zwischen zwei Systemen mit unterschiedlichen inversen Temperaturen  $\beta_1 > \beta_2$ . Bei diesem Prozess ist  $dS > 0$ . Für die aufgenommenen Wärmemengen gilt  $\delta Q_1 + \delta Q_2 = 0$ . Damit folgt

$$0 < dS = \beta_1 \delta Q_1 + \beta_2 \delta Q_2 = \delta Q_1 (\beta_1 - \beta_2) \quad , \quad (5.16)$$

d.h.  $\delta Q_1 > 0$ , die Wärme fließt also wie erwartet vom wärmeren zum kälteren System.

In der Lehrbuchliteratur wird die Formel für  $dS$  häufig nur für reversible Prozesse benutzt. Bei irreversiblen Prozessen wird stattdessen die Ungleichung

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (5.17)$$

verwendet. Zur Erläuterung der unterschiedlichen Auffassungen betrachten wir 2 Systeme, die mit einem dritten in thermischem Kontakt sind. Sind  $\delta Q_1, \delta Q_2$  und  $\delta Q_3$  die jeweils aufgenommenen infinitesimalen Wärmemengen, so gilt für quasistatische Zustandsänderungen

$$dS = \frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} + \frac{\delta Q_3}{T_3} . \quad (5.18)$$

$-\delta Q_3$  kann als die vom zusammengesetzten System (1, 2) aufgenommene Wärmemenge aufgefasst werden. Aus  $dS \geq 0$  folgt für die Entropieänderung des Systems (1, 2)

$$d(S_1 + S_2) \geq \frac{-\delta Q_3}{T_3} . \quad (5.19)$$

Diese Ungleichung bleibt auch richtig, wenn im System (1, 2) eine rasche, nicht quasistatische Zustandsänderung abläuft, während der die Begriffe Temperatur und Wärme nicht verwendet werden können. Anderenfalls würde es Zustandsänderungen des abgeschlossenen Systems (1, 2, 3) geben, bei denen die Entropie abnehmen würde, im Widerspruch zum 2. Hauptsatz.

Bei quasistatischen Zustandsänderungen kann zusätzlich zum Wärmeaustausch zwischen dem gekoppelten System (1, 2) und System 3 auch

Wärme zwischen den Systemen 1 und 2 ausgetauscht werden. Dieser innere Wärmeaustausch trägt zur Entropiebilanz bei; wird er, wie bei der traditionellen Behandlung der Thermodynamik weggelassen, so erhält man die erwähnte Ungleichung (5.17).

Zur Berechnung der Entropieänderung muss man immer den rasch ablaufenden Prozess durch einen quasistatischen ersetzen, der dieselben Endpunkte hat. Welchen man wählt, ist wegen  $\int_{\gamma} \frac{\delta Q}{T} = 0$  für Kreisprozesse  $\gamma$  irrelevant. Traditionellerweise realisiert man einen solchen Prozess reversibel.

Wichtig für das Verständnis dieser Zusammenhänge ist die Feststellung, dass der in der Thermodynamik verwendete Begriff des Wärmeaustauschs etwas allgemeiner ist als der umgangssprachliche und keineswegs immer mit einer Temperaturänderung verbunden ist.

Zur Erläuterung betrachten wir einen Behälter mit Volumen  $V$ , der durch eine bewegliche Zwischenwand in zwei Teile mit den Volumina  $V_1$  und  $V_2$  geteilt ist. Beide Teile seien mit demselben Gas gefüllt. Wenn die Drücke  $p_1$  und  $p_2$  auf beiden Seiten verschieden sind, wird die Wand sich bewegen. Wir nehmen an, dass die dabei entstehende mechanische Energie sofort durch Reibung in Wärme verwandelt wird, die im Behälter verbleibt, und dass die Bewegung so langsam erfolgt, dass beide Teilbehälter immer dieselbe Temperatur  $T$  haben. Es gelten die Beziehungen

$$E = E_1 + E_2, \quad V = V_1 + V_2 \quad (5.20)$$

und für die von den Teilsystemen aufgenommenen Wärmemengen  $\delta Q_1$  und  $\delta Q_2$

$$\delta Q_1 = dE_1 + p_1 dV_1, \quad (5.21)$$

$$\delta Q_2 = dE_2 + p_2 dV_2 = -dE_1 - p_2 dV_1. \quad (5.22)$$

Damit gilt für die Entropieänderung

$$dS = dS_1 + dS_2 = \frac{p_1 - p_2}{T} dV_1 > 0, \quad (5.23)$$

das Volumen  $V_1$  wächst also, wenn  $p_1 > p_2$ .

Wir modifizieren jetzt das Beispiel. Die Zwischenwand sei nicht mehr beweglich, dafür aber undicht, sodass Teilchenaustausch möglich wird. Dieser Austausch sei aber so langsam, dass beide Systeme für sich immer im Gleichgewicht bleiben.

Im 1. Hauptsatz muss jetzt auch die mit dem Teilchenaustausch verbundene chemische Energie berücksichtigt werden,

$$dE = \delta Q - pdV + \mu dN \quad (5.24)$$

mit dem chemischen Potential  $\mu$ . In unserem Beispiel ergibt sich für die aufgenommenen Wärmemengen (mit  $N_1 + N_2 = N = \text{const}$ )

$$\delta Q_1 = dE_1 - \mu_1 dN_1, \quad (5.25)$$

$$\delta Q_2 = dE_2 - \mu_2 dN_2 = -dE_1 + \mu_2 dN_1. \quad (5.26)$$

Damit folgt für die Änderung der Entropie

$$dS = \frac{1}{T}(\mu_2 - \mu_1)dN_1 > 0, \quad (5.27)$$

d.h.  $N_1$  nimmt zu für  $\mu_1 < \mu_2$ .

## 6. Der reversible Wärmeaustausch und der Carnot-Prozess

Wir hatten gesehen, dass beim thermischen Kontakt das kältere System Entropie gewinnt und das wärmere Entropie verliert. Die Entropie des Gesamtsystem nimmt dabei unweigerlich zu. Die Entropiezunahme kann aber beliebig klein gemacht werden, sodass im Grenzfall die volle Entropie von einem System auf das andere übertragen wird. Dazu koppeln wir unsere beiden thermischen Systeme mit einem mechanischen System und halten durch geeignete adiabatische Zustandsänderungen die Temperaturen beider Systeme konstant. Die Zustände der beiden Systeme bewegen sich dabei auf Isothermen; die dabei vom kälteren System aufgenommene Wärmemenge ist wie beim thermischen Kontakt bei festem Volumen gleich der vom wärmeren System abgegebenen Wärmemenge, da die adiabatischen Anteile der Prozesse nichts zur Wärme beitragen. Wird während des Prozesses die Wärmemenge  $Q$  übertragen, so hat sich die Entropie des kälteren Systems (Temperatur  $T_1$ ) um  $\Delta S_1 = \frac{Q}{T_1}$  erhöht, die des wärmeren Systems (Temperatur  $T_2 > T_1$ ) um  $\Delta S_2 = \frac{Q}{T_2}$  verringert. Die Entropie des Gesamtsystems hat sich um  $Q(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2})$  erhöht. Diese Zunahme der Gesamtentropie wird beliebig klein, wenn die Temperaturdifferenz klein wird. Im Fall  $T_1 > T_2$  kann der Prozess umgekehrt werden, und die Wärme wird in umgekehrter Richtung übertragen. Im idealisierten Grenzfall  $T_1 = T_2$  kann der Prozess in beide Richtungen durchgeführt werden (reversibler Wärmeaustausch), dabei wird Entropie von einem auf das andere System übertragen, sodass die Gesamtentropie erhalten bleibt.

Eine ideale Wärmekraftmaschine, die auf dem Konzept des reversiblen Wärmeaustauschs basiert, wurde von Carnot bereits 25 Jahre vor der Aufklärung der thermodynamischen Gesetze beschrieben. Diese sogenannte Carnot-Maschine führt den folgenden Kreisprozess aus. Er besteht aus 4 Teilstücken im Zustandsraum. Auf dem ersten Teilstück  $\gamma_1$  wird das System in thermischem Kontakt mit einem Wärmespeicher der Temperatur  $T_1$  expandiert. Hierbei nimmt es eine Wärmemenge  $Q_1$  auf. Danach wird der thermische Kontakt unterbrochen, das System expandiert auf dem Teilstück  $\gamma_2$  adiabatisch, d.h. ohne Wärmeübertragung. Auf dem Teilstück  $\gamma_3$  wird es isotherm komprimiert, indem es mit einem Wärmespeicher der Temperatur  $T_2 < T_1$  in thermischem Kontakt gehalten wird. Die dabei abgegebene Wärmemenge sei  $Q_2$ . Auf dem letzten Teilstück  $\gamma_4$  wird das System adiabatisch auf das ursprüngliche Volumen komprimiert. Die dabei abgegebene Arbeit ist  $A = \int pdV = Q_1 - Q_2$ . Als Wirkungsgrad  $\eta$  der Maschine definiert

man das Verhältnis aus Arbeit und aufgenommener Wärmemenge,

$$\eta = \frac{A}{Q_1} . \quad (6.1)$$

Bei einem Kreisprozess kann sich die Zustandsgröße  $S$  nicht ändern, daher ist

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} , \quad (6.2)$$

also folgt

$$\boxed{\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}} . \quad (6.3)$$

Besonders einfach wird der Carnot-Prozess im  $(T, S)$ -Diagramm. In diesen Koordinaten ist er ein Rechteck, da die Isothermen waagrecht und die Adiabaten als Linien konstanter Entropie (Isentropen) senkrecht sind. Die Fläche des Rechtecks ist wegen

$$0 = d^2 E = dT \wedge dS - dp \wedge dV$$

gleich der eingeschlossenen Fläche im  $(p, V)$ -Diagramm, also gleich der Arbeit. Wir finden

$$Q_1 = T_1(S_2 - S_1) , \quad Q_2 = T_2(S_2 - S_1) \quad (6.4)$$

und

$$A = (T_1 - T_2)(S_2 - S_1) = \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right)Q_1 . \quad (6.5)$$

Wir können jetzt auch den Wirkungsgrad eines beliebigen Kreisprozesses  $\gamma$  abschätzen. Sei  $\gamma_{\pm}$  der Teil von  $\gamma$ , auf dem Wärme aufgenommen, bzw. abgegeben wird, d.h.  $dS > 0$  auf  $\gamma_+$  und  $dS \leq 0$  auf  $\gamma_-$ . Definieren wir den Wirkungsgrad von  $\gamma$  als das Verhältnis von geleisteter Arbeit und aufgenommener Wärme, so findet man

$$\eta(\gamma) = \frac{\int_{\gamma} T dS}{\int_{\gamma_+} T dS} = 1 + \frac{\int_{\gamma_-} T dS}{\int_{\gamma_+} T dS} . \quad (6.6)$$

Wenn  $\gamma$  zwischen den Isothermen  $T_1$  und  $T_2$  mit  $T_1 > T_2$  liegt, dann gilt

$$\int_{\gamma_+} T dS \leq T_1 \int_{\gamma_+} dS \quad (6.7)$$

und (da  $dS \leq 0$  auf  $\gamma_-$ )

$$\int_{\gamma_-} T dS \leq T_2 \int_{\gamma_-} dS . \quad (6.8)$$

Da  $\int_{\gamma_+} dS + \int_{\gamma_-} dS = \int_{\gamma} dS = 0$  folgt

$$\eta \leq 1 - \frac{T_2}{T_1} . \quad (6.9)$$

## 7. Zustandsgleichungen und thermodynamische Potentiale

Die Gibbssche Fundamentalform

$$dE = TdS - pdV \quad (7.1)$$

besagt, dass, bei Kenntnis der inneren Energie  $E$  als Funktion der Entropie  $S$  und des Volumens  $V$ , die anderen Zustandsgrößen Druck  $p$  und Temperatur  $T$  durch Differentiation gewonnen werden können,

$$T = \frac{\partial E}{\partial S}, \quad p = -\frac{\partial E}{\partial V}. \quad (7.2)$$

Eine derartige Funktion nennt man ein thermodynamisches Potential. Alle Zustandsgleichungen lassen sich aus dem thermodynamischen Potential berechnen. Zur Bestimmung der thermischen Zustandsgleichung etwa löst man die Gleichung

$$p = -\frac{\partial E}{\partial V}(S, V) \quad (7.3)$$

nach  $S$  auf. Einsetzen in die Gleichung

$$T = \frac{\partial E}{\partial S}(S, V) \quad (7.4)$$

liefert dann die thermische Zustandsgleichung.

Sind umgekehrt die Zustandsgleichungen gegeben, so ersetzt man  $p$  und  $T$  nach den obigen Formeln durch Ableitungen von  $E$ . Dadurch erhält man ein System von Differentialgleichungen für das thermodynamische Potential.

Betrachten wir als Beispiel wieder das 1-atomige ideale Gas. Die thermische Zustandsgleichung führt zu der Differentialgleichung

$$-\frac{\partial E}{\partial V} V = kN \frac{\partial E}{\partial S}, \quad (7.5)$$

die kalorische zur Gleichung

$$E = \frac{3}{2}kN \frac{\partial E}{\partial S}. \quad (7.6)$$

Die Lösung der kalorischen Gleichung ist

$$E(S, V) = E(S_0, V) e^{\frac{2}{3} \frac{S-S_0}{kN}}. \quad (7.7)$$

Aus dieser Gleichung lässt sich die Volumenabhängigkeit von  $E$  noch nicht bestimmen. Setzt man das Ergebnis in die thermische Zustandsgleichung ein, so findet man die Gleichung

$$\frac{\partial \ln E}{\partial V} = -\frac{2}{3} V^{-1}. \quad (7.8)$$

Die allgemeine Lösung des Gleichungssystems ist

$$E(S, V) = E(S_0, V_0) e^{\frac{2}{3} \frac{S-S_0}{kN}} \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}}. \quad (7.9)$$

Wir können jetzt auch die Gleichung  $E = E(S, V)$  nach  $S$  auflösen und erhalten die Entropie als Funktion von  $E$  und  $V$ . Auch  $S$  ist ein thermodynamisches Potential. Im obigen Beispiel finden wir

$$S(E, V) = S(E_0, V_0) + \frac{3}{2}kN \ln \frac{E}{E_0} + kN \ln \frac{V}{V_0} . \quad (7.10)$$

Um thermodynamische Potentiale in denjenigen Variablen zu erhalten, die sich als Ableitungen eines gegebenen Potentials ergeben, benutzt man die Methode der *Legendre-Transformation*, wie sie aus der Mechanik vom Übergang vom Lagrange- zum Hamilton-Formalismus bekannt ist. Sei  $f$  eine Funktion zweier Koordinaten  $x$  und  $y$ . Ist  $u = \frac{\partial f}{\partial x}(x, y)$ , so wird diese Gleichung zunächst nach  $x$  aufgelöst. Man bildet dann die neue Funktion

$$g(u, y) = ux(u, y) - f(x(u, y), y) .$$

$g$  heißt die Legendre-Transformierte von  $f$ . Sie enthält die volle Information über  $f$ , wie man z.B. daraus ersieht, dass die nochmalige Anwendung der Legendre-Transformation  $f$  zurückbringt.

In vielen Anwendungen der Thermodynamik lässt sich die Temperatur leichter bestimmen als die Entropie. Man führt deshalb eine Legendre-Transformation bezüglich der Entropie durch und erhält als thermodynamisches Potential in den Variablen  $T$  und  $V$  die *freie Energie*

$$F = E - TS .$$

Ist der Druck als Variable leichter zu kontrollieren als das Volumen, so bildet man die Legendre-Transformierte der freien Energie bezüglich des Volumens und erhält die *freie Enthalpie* (auch Gibbssches Potential genannt) als Funktion von  $T$  und  $p$

$$G = E - TS + pV .$$

Die bereits eingeführte *Enthalpie*  $H = E + pV$  ist als Funktion von  $S$  und  $p$  das Negative der Legendre-Transformierten der Energie bezüglich des Volumens.

Damit ein System von Zustandsgleichungen aus einem thermodynamischen Potential ableitbar ist, muss es gewisse Integrabilitätsbedingungen erfüllen. Wir wollen dies am Beispiel der thermischen und der kalorischen Zustandsgleichung betrachten. Um  $E$  und  $p$  als Funktionen von  $T$  und  $V$  zu erhalten, bilden wir die Legendre-Transformierte der Entropie bezüglich der Energie,

$$f(\beta, V) = \beta E - S(E, V) ,$$

wobei  $E$  die Lösung der Gleichung  $\beta = \frac{\partial S}{\partial E}(E, V)$  ist. Dann gilt

$$E = \frac{\partial f}{\partial \beta}(\beta, V)$$

und

$$\pi \equiv \beta p = -\frac{\partial f}{\partial V}(\beta, V) .$$

Mit  $\beta = T^{-1}$  sind das die beiden Zustandsgleichungen. Die Integrabilitätsbedingung nimmt jetzt die einfache Form an

$$\frac{\partial E}{\partial V} = -\frac{\partial \pi}{\partial \beta} .$$

Beim idealen Gas ist

$$\pi = \frac{p}{T} = \frac{kN}{V}$$

und damit

$$\frac{\partial \pi}{\partial \beta} = 0 = -\frac{\partial E}{\partial V}$$

im Einklang mit dem Ergebnis des Versuchs von Gay-Lussac.

$Z(\beta, V) = e^{-f(\beta, V)}$  nennt man in der statistischen Mechanik die *Zustandssumme*. In der klassischen statistischen Mechanik wird sie berechnet als

$$Z = \int \frac{d^{3N}p d^{3N}q}{N! h^{3N}} e^{-\beta H(p, q)} , \quad (7.11)$$

wobei  $H$  die Hamiltonfunktion des  $N$ -Teilchensystems im Volumen  $V$  ist,  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum bezeichnet und die Integration sich über den Phasenraum des Systems erstreckt. In der Quantenstatistik hat man stattdessen

$$Z(\beta, V) = \text{Tr} \frac{1}{N!} e^{-\beta H} \quad (7.12)$$

mit dem Hamiltonoperator des  $N$ -Teilchensystems im Volumen  $V$ . Im 2. Teil dieser Vorlesung werden wir genauer auf diese Beziehungen eingehen.

## 8. Maxwell Relationen

Von besonderem Interesse sind in der Thermodynamik die partiellen Ableitungen der Zustandsgrößen als Funktionen der anderen. Beispiele sind die isotherme Kompressibilität

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

und der isobare Ausdehnungskoeffizient

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p .$$

Alle diese Größen sind durch die Ableitungen eines thermodynamischen Potentials bis zur 2. Ordnung bestimmt. Im Falle eines 2-dimensionalen Zustandsraums hat man also neben dem Potential (etwa der inneren Energie) und seinen Variablen (in diesem Fall  $S$  und  $V$ ), die beiden als

1. Ableitungen auftretenden Zustandsgrößen (hier  $p$  und  $T$ ) und die 3 unabhängigen 2. partiellen Ableitungen (hier  $\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}$ ,  $\frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S}$ ,  $\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}$ ).

Z. B. folgt direkt aus der Symmetrie der zweiten Ableitungen von  $E$  die Identität

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

Benutzt man die anderen thermodynamischen Potentiale, so erhält man weitere Identitäten.

Eine systematische Methode, alle Beziehungen zu finden, ist die folgende: Seien  $x$ ,  $y$ ,  $z$  3 Zustandsgrößen. Es gilt

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy \wedge dz = dx \wedge dz$$

Sowohl  $dx \wedge dz$  als auch  $dy \wedge dz$  lassen sich als Vielfache des Flächenelements in den ausgezeichneten Variablen (etwa  $S$  und  $V$ ) ausdrücken,

$$dx \wedge dz = \left(\frac{\partial x}{\partial S} \frac{\partial z}{\partial V} - \frac{\partial z}{\partial S} \frac{\partial x}{\partial V}\right) dS \wedge dV ,$$

$$dy \wedge dz = \left(\frac{\partial y}{\partial S} \frac{\partial z}{\partial V} - \frac{\partial z}{\partial S} \frac{\partial y}{\partial V}\right) dS \wedge dV .$$

Die hier auftretenden Ableitungen sind direkt durch Ableitungen des thermodynamischen Potentials nach den kanonischen Variablen gegeben. Die gesuchte partielle Ableitung ist dann

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{\frac{\partial x}{\partial S} \frac{\partial z}{\partial V} - \frac{\partial z}{\partial S} \frac{\partial x}{\partial V}}{\frac{\partial y}{\partial S} \frac{\partial z}{\partial V} - \frac{\partial z}{\partial S} \frac{\partial y}{\partial V}} .$$

Damit hat man die  $5 \cdot 4 \cdot 3 = 60$  verschiedenen partiellen Ableitungen der 5 Zustandsgrößen  $E$ ,  $S$ ,  $V$ ,  $T$ ,  $p$  durch 3 Größen ausgedrückt, nämlich durch

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

und

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

Als eine Anwendung wollen wir die isochore Wärmekapazität  $C_V$  aus der isobaren Wärmekapazität  $C_p$ , der isothermen Kompressibilität  $\kappa$  und dem isobaren Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  berechnen. In diesem Fall bieten sich als ausgezeichnete Variable Druck und Temperatur an, das zugehörige thermodynamische Potential ist  $G$ . Es gilt

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -T \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} ,$$

$$\kappa = -\frac{1}{V} \frac{\partial^2 G}{\partial p^2} , \quad \alpha = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} .$$

Wir drücken jetzt

$$C_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$$

durch die 2. Ableitungen von  $G$  aus,

$$C_V = T \frac{\frac{\partial S}{\partial T} \frac{\partial V}{\partial p} - \frac{\partial S}{\partial p} \frac{\partial V}{\partial T}}{\frac{\partial T}{\partial T} \frac{\partial V}{\partial p} - \frac{\partial T}{\partial p} \frac{\partial V}{\partial T}} = T \frac{-\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \frac{\partial^2 G}{\partial p^2} + \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} \right)^2}{\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}} .$$

Nach den obigen Formeln lassen sich die 2. Ableitungen von  $G$  aus den Größen  $C_p$ ,  $\kappa$  und  $\alpha$  bestimmen. Wir erhalten

$$C_V = T \frac{\frac{C_p}{T} (-V\kappa) + V^2 \alpha^2}{-V\kappa} = C_p - \frac{TV\alpha^2}{\kappa} .$$

Beim idealen Gas ist  $\alpha = \frac{1}{T}$  und  $\kappa = \frac{1}{p}$ . Mit der Zustandsgleichung  $NkT = pV$  folgt die bekannte Formel

$$C_p - C_V = Nk . \quad (8.1)$$

## 9. Gleichgewichtsbedingungen

Wir betrachten zwei Systeme, deren Gleichgewichtszustände durch die extensiven Zustandsgrößen  $(E_i, V_i)$ ,  $i = 1, 2$ , beschrieben werden. Die beiden Systeme sind in der Lage, Energie und eventuell auch Volumen auszutauschen. Die Entropie des Gesamtsystems nimmt im Gleichgewicht ihr Maximum ein.

Wir nehmen an, dass die Entropie eine streng monotone Funktion der Energie ist. Dies ist gleichbedeutend damit, dass die Temperatur nur positive Werte annehmen kann. Unter dieser Bedingung ist die Maximalität der Entropie im Gleichgewichtszustand äquivalent zur Minimalität der Energie bei Prozessen, bei denen die Gesamtentropie und auch die übrigen Zustandsgrößen des Gesamtsystems (in unserem Fall das Gesamtvolumen  $V = V_1 + V_2$ ) erhalten sind.

Um dies einzusehen, koppeln wir unser Gesamtsystem an ein mechanisches System. Wenn die Energie im Gleichgewicht nicht minimal wäre, könnte man bei einem adiabatischen Prozess Energie auf das mechanische System übertragen. In dem neuen Zustand könnte man dann bei festgehaltenen übrigen Zustandsgrößen  $E_2, V_1, V_2$  die Energie wieder zuführen und würde dabei wegen der strengen Monotonie der Entropie als Funktion der Energie die Entropie erhöhen. Der erhaltene Zustand hätte dann bei gleichen Werten der Zustandsgrößen  $E$  und  $V$  des Gesamtsystems eine höhere Entropie als der Gleichgewichtszustand.

Zur Illustration betrachten wir zwei gleichgroße Behälter, die mit gleichen Mengen desselben einatomigen idealen Gases gefüllt sind. Die Energien der Systeme seien  $E_1$  und  $E_2$ . Bei einem Prozess, der die Gesamtenergie  $E = E_1 + E_2$  erhält (etwa thermischem Kontakt) strebt die Entropie einem Maximum zu. Dies wird erreicht, wenn  $E'_1 = E'_2 = E/2$ ,

die Entropie hat sich dabei um  $\Delta S = \frac{3}{2}kN \ln \frac{(E_1+E_2)^2}{4E_1E_2}$  erhöht. Hält man stattdessen die Gesamtentropie konstant, indem man das System z.B. mit einer Carnot-Maschine koppelt, die auf den jeweiligen Temperaturniveaus arbeitet, so sucht man das Minimum der Gesamtenergie  $E'_1 + E'_2$  unter der Nebenbedingung, dass  $E'_1 E'_2 = E_1 E_2$  konstant bleibt. Das Minimum wird angenommen für  $E'_1 = E'_2 = \sqrt{E_1 E_2}$ , die Energie des Gleichgewichtszustands mit derselben Gesamtentropie ist also um  $\Delta E = E_1 + E_2 - 2\sqrt{E_1 E_2}$  kleiner als die Energie des Ausgangszustands.

Die Extremaleigenschaften von Gesamtentropie und Gesamtenergie zusammengesetzter Systeme haben auch direkte Konsequenzen für die Entropie und Energie einfacher Systeme. Hierzu koppeln wir geeignete Vielfache des Systems miteinander. Wir betrachten ein durch die Variablen  $E, V$  und die Teilchenzahlen der verschiedenen Komponenten  $N = (N_1, \dots, N_n)$  beschriebenes System. Die Entropie des zugehörigen Gleichgewichtszustandes erfüllt als extensive Größe die Homogenitätsbedingung

$$S(\lambda E, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(E, V, N) . \quad (9.1)$$

Bildet man ein zusammengesetztes System aus zwei Kopien des einfachen Systems, so ist die Entropie im Gleichgewicht maximal, d.h. mit  $z_i = (E_i, V_i, N^{(i)})$ ,  $i = 1, 2$ , und  $z_1 + z_2 = z = (E, V, N)$  gilt für die Entropie des zusammengesetzten Systems die Ungleichung

$$S(z_1) + S(z_2) \leq S(z) . \quad (9.2)$$

Zusammen mit der Homogenitätsbedingung folgt daraus, dass  $S$  eine konkave Funktion der Variablen  $E, V, N$  ist, d.h.

$$\lambda S(z_1) + (1 - \lambda)S(z_2) \leq S(\lambda z_1 + (1 - \lambda)z_2) , \quad 0 \leq \lambda \leq 1 . \quad (9.3)$$

Dies bedeutet insbesondere, dass dort, wo die Entropie 2 mal differenzierbar ist, die Matrix der 2. partiellen Ableitungen negativ semidefinit sein muss. Zum Beispiel gilt

$$\left( \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \right)_{V,N} \leq 0 , \quad (9.4)$$

woraus mit  $\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N}$  folgt

$$\left( \frac{\partial T}{\partial E} \right)_{V,N} \geq 0 , \quad (9.5)$$

die Temperatur nimmt also mit der Energie zu.

Entsprechend ist die Energie eine konvexe Funktion der extensiven Zustandsgrößen und besitzt daher eine positiv semidefinite 2. Ableitung. Insbesondere ist also die adiabatische Kompressibilität

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_S = \frac{1}{V} \frac{1}{\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}}$$

immer positiv.

Wir betrachten jetzt die Kopplung eines Systems mit einem sehr großen zweiten System (dem Reservoir). Wir nehmen an, dass die beiden Systeme die extensive Zustandsgröße  $z$  austauschen können. Die Gleichgewichtsbedingung an  $z$  ist die Maximalität der gesamten Entropie  $S(z) + S'(z' - z)$ . Es gilt im Grenzfall eines unendlich großen Reservoirs unter Benutzung der Homogenität von  $S'$

$$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} S'(\lambda z' - z) - S'(\lambda z') = \lim_{\lambda \rightarrow \infty} \lambda (S'(z' - \frac{z}{\lambda}) - S'(z')) = -z \cdot \frac{\partial S'}{\partial z'} . \quad (9.6)$$

Die Maximalität der Gesamtentropie ist daher in diesem Grenzfall äquivalent zur Minimalität der bezüglich der ausgetauschten Variablen  $z$  Legendre-Transformierten der Entropie

$$L_z(S)(\zeta) = \inf_z (\zeta \cdot z - S(z)) . \quad (9.7)$$

wobei  $\zeta = \frac{\partial}{\partial z} S'$  durch das Reservoir festgelegt wird. Ist  $z$  z.B. die Energie  $E$ , so findet man

$$L_E(S)(\beta, V, N) = \beta E - S(E, V, N) , \quad (9.8)$$

wobei  $E = E(\beta, V, N)$  durch Auflösung der Gleichung  $\frac{\partial S}{\partial E} = \beta \equiv \frac{1}{T}$  bestimmt wird, genau so wie in der klassischen Mechanik die Geschwindigkeiten in der Hamiltonfunktion  $H = \sum p_i \dot{q}_i - L$  aus der Gleichung  $p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}$  bestimmt werden.

Traditionell ersetzt man  $L_E(S)$  durch die freie Energie

$$F = E - TS = TL_E(S) \quad (9.9)$$

Bei positiven Temperaturen ist also der Gleichgewichtszustand eines an ein Wärmereservoir gekoppelten Systems durch das Minimum der freien Energie gekennzeichnet.

In analoger Weise kann man Gleichgewichtsbedingungen für den Austausch von Volumen oder Teilchenzahl finden. Für Energie- und Volumenaustausch ergibt sich

$$L_{E,V}(S)(\beta, \pi, N) = \beta E + \pi V - S(E, V, N) \quad (9.10)$$

mit  $V$  aus  $\frac{\partial S}{\partial V} = \pi \equiv \frac{p}{T}$ . Dies drückt man gewöhnlich durch die freie Enthalpie (Gibbssches Potential) aus,

$$G = E - TS + pV = TL_{E,V}(S) . \quad (9.11)$$

Bei Vorgabe von Druck und Temperatur ist der Gleichgewichtszustand also ein Minimum der freien Enthalpie.

Die Homogenitätseigenschaft der Entropie führt dazu, dass die Legendretransformierte bezüglich aller extensiven Variablen verschwindet

$$L_{E,V,N}(S) = \frac{\partial S}{\partial E} E + \frac{\partial S}{\partial V} V + \sum_i \frac{\partial S}{\partial N_i} N_i - S = 0 . \quad (9.12)$$

Für die freie Enthalpie bedeutet das

$$G = \sum_i \mu_i N_i \quad (9.13)$$

(Gibbs-Duhem-Beziehung) mit den chemischen Potentialen  $\mu_i = -T \frac{\partial S}{\partial N_i}$ . Mit

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i \quad (9.14)$$

ergibt sich daraus die folgende Beziehung für die intensiven Zustandsgrößen,

$$dp = sdT + \sum_i n_i d\mu_i \quad (9.15)$$

mit der Entropiedichte  $s = \frac{S}{V}$  und den Teilchenzahldichten  $n_i = \frac{N_i}{V}$ . Der Druck, als Funktion von Temperatur und chemischen Potentialen, ist also ein thermodynamisches Potential für Entropie- und Teilchenzahldichten.

## 10. Chemisches Potential des idealen Gases und Mischentropie

Wir betrachten zunächst ein System mit nur einer Teilchensorte. Aus der Gibbs-Duhem-Beziehung folgt, dass das chemische Potential gleich der freien Enthalpie pro Teilchen ist,

$$\mu = \frac{G}{N} .$$

Beim idealen Gas ist (bei konstanter isobarer Wärmekapazität pro Teilchen  $c_p$ ) die Enthalpie

$$H = Nc_p T .$$

Die Entropie pro Teilchen, ausgedrückt als Funktion von Temperatur und Druck, ist

$$\frac{S}{N} = c_p \ln \frac{T}{T_0} + k \ln \frac{p_0}{p} + s_0$$

mit der Entropiekonstanten  $s_0$ . Das chemische Potential ist also

$$\mu = c_p T \left(1 - \ln \frac{T}{T_0}\right) - kT \ln \frac{p_0}{p} - T s_0$$

Als nächstes betrachten wir die Mischung zweier verschiedener idealer Gase mit Teilchenzahlen  $N_1$  und  $N_2$ ,  $N_1 + N_2 = N$ . Wir wollen die Abhängigkeit der Entropiekonstanten  $s_0$  von den Konzentrationen  $c_i = \frac{N_i}{N}$  bestimmen. Wir vergleichen die Entropie  $S_{12}(T, V, N_1, N_2)$  dieses Systems mit der Entropie  $S_1(T, V, N_1) + S_2(T, V, N_2)$  eines Systems, bei dem die beiden Komponenten getrennt sind. Die Entropie eines reinen Systems als Funktion der Temperatur, des Volumens und der

Teilchenzahl ist (ein Gemisch wird hierbei bei konstantem Mischungsverhältnis wie ein reines System behandelt) ist

$$S(T, V, N) = C_V \ln \frac{T}{T_0} + kN \ln \frac{V}{Nv_0} + Ns_0 .$$

Wir wollen jetzt annehmen, dass es semipermeable Wände gibt, die jeweils nur eine Teilchensorte durchlassen. Die beiden Systeme seien in Kästen gleichen Volumens eingeschlossen, die durch semipermeable Wände abgeschlossen sind, die für die jeweils andere Teilchensorte durchlässig sind. Wir verschieben die beiden Volumina teleskopartig ineinander, bis beide Volumina sich decken. Hierzu wird keine Arbeit geleistet. Der Vorgang ist reversibel. Wir schließen

$$S_{12} = S_1 + S_2 . \quad (10.1)$$

Also addieren sich die Wärmekapazitäten,

$$C_V^{(12)} = C_V^{(1)} + C_V^{(2)} , \quad (10.2)$$

und für die Entropiekonstanten gilt

$$Ns_0^{(12)} - kN \ln N = N_1 s_0^{(1)} - kN_1 \ln N_1 + N_2 s_0^{(2)} - kN_2 \ln N_2 , \quad (10.3)$$

also

$$s_0^{(12)} = c_1 s_0^{(1)} + c_2 s_0^{(2)} - kc_1 \ln c_1 - kc_2 \ln c_2 . \quad (10.4)$$

Die Formel für  $s_0^{(12)}$  wird offenbar widersprüchlich, wenn man Teilchen einer einheitlichen Substanz gedanklich in zwei verschiedene Sorten unterteilt (Gibbsches Paradoxon). Natürlich gibt es in diesem Fall keine semipermeablen Wände. Wesentlich ist, dass sich nach der Quantenmechanik identische Teilchen so verhalten, dass auch eine bloß gedankliche Unterscheidung nicht möglich ist.

Interessant wird dieses Problem für Substanzen, die aus einem Isotopengemisch bestehen. Bei Prozessen aber, bei denen sich an der Zusammensetzung des Gemisches nichts ändert, spielt der Mischterm keine Rolle.

Wir vergleichen die reversible Durchmischung jetzt mit dem Prozess, bei dem sich die beiden Substanzen anfangs in verschiedenen Teilen des Behälters befinden, die durch eine Wand getrennt sind. Der Druck  $p$  sei auf beiden Seiten gleich hoch. Wenn die Wand entfernt wird, findet eine irreversible Durchmischung statt. Dabei nimmt die Entropie um die *Mischentropie*  $S_M$  zu,

$$S_{12} = S_1 + S_2 + S_M \quad (10.5)$$

mit

$$S_M = Ns_0^{(12)} - N_1 s_0^{(1)} - N_2 s_0^{(2)} = -kN(c_1 \ln c_1 + c_2 \ln c_2) . \quad (10.6)$$

Wir haben gesehen, dass sich bei der reversiblen Durchmischung unterschiedlicher Substanzen innere Energien und Entropien addieren. Da diese Vorgänge bei konstanter Temperatur stattfinden, gilt dasselbe

auch für die freien Energien. Für die Gibbschen Potentiale  $G = F + pV$  gilt

$$\begin{aligned} G_{12}(T, p, N_1, N_2) &= F_{12}(T, V, N_1, N_2) + pV \\ &= F_1(T, V, N_1) + F_2(T, V, N_2) + c_1 pV + c_2 pV \quad (10.7) \\ &= G_1(T, c_1 p, N_1) + G_2(T, c_2 p, N_2) . \end{aligned}$$

(In der letzten Zeile haben wir benutzt, dass der Druck bei Volumen  $V$ , Temperatur  $T$  und Teilchenzahl  $N_i$  aufgrund der thermischen Zustandsgleichung gleich  $c_i p$  ist, also

$$\frac{\partial F_i}{\partial V} = -c_i p . \quad (10.8)$$

Die Gibbschen Potentiale des idealen Gases bei verschiedenen Drücken unterscheiden sich wegen  $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,N} = V$  und  $pV = kNT$  um

$$G(T, p, N) - G(T, p', N) = kNT \ln \frac{p}{p'} . \quad (10.9)$$

Damit folgt

$$G_{12}(T, p, N_1, N_2) = G_1(T, p, N_1) + G_2(T, p, N_2) + kTN(c_1 \ln c_1 + c_2 \ln c_2) . \quad (10.10)$$

Wir bestimmen jetzt die chemischen Potentiale. Es gilt

$$\mu_i(T, p, c_1, c_2) = \frac{\partial G_{12}(T, p, N_1, N_2)}{\partial N_i} = \mu_i^{(0)}(T, p) + kT \ln c_i . \quad (10.11)$$

Hierbei sind  $\mu_i^{(0)}$ ,  $i = 1, 2$  die vorher bestimmten chemischen Potentiale der reinen Komponenten.

Aus den obigen Überlegungen erhält man sofort den osmotischen Druck. Sei nämlich die Lösung (A) durch eine für die gelösten Stoffe undurchlässige, für das Lösungsmittel jedoch durchlässige semipermeable Wand von einem Behälter (B) mit dem reinen Lösungsmittel getrennt, so gilt im Gleichgewicht für die chemischen Potentiale des Lösungsmittels

$$\mu_1^{(B)}(T, p_B) = \mu_1^{(A)}(T, p_A) . \quad (10.12)$$

$\mu_1^{(B)}$  ist das chemische Potential  $\mu_1^{(0)}$  des reinen Stoffs, während sich bei  $\mu_1^{(A)}$  noch der Zusatzterm  $kT \ln c_1$  addiert. Wir erhalten die Gleichung

$$\mu_1^{(0)}(T, p_A) - \mu_1^{(0)}(T, p_B) = -kT \ln c_1 . \quad (10.13)$$

Für kleine Druckunterschiede ergibt sich mit  $\left(\frac{\partial \mu_1^{(0)}}{\partial p}\right)_T = \frac{V}{N}$  und  $\ln c_1 = \ln(1 - \sum_{i \geq 2} c_i) \approx -\sum_{i \geq 2} c_i$

$$p_A - p_B \approx -\frac{kT \ln c_1}{\frac{V}{N}} \approx \sum_{i \geq 2} \frac{N_i kT}{V} . \quad (10.14)$$

### 11. Phasenkoexistenz und Clausius-Clapeyron-Gleichung

Wir betrachten ein System, in dem keine chemischen Reaktionen ablaufen können und in dem  $k$  verschiedene Stoffe mit Teilchenzahlen  $N_1, \dots, N_k$  in einem Volumen  $V$  vorhanden sind. Ein Gleichgewichtszustand ist dann durch Angabe der inneren Energie festgelegt.

Die Entropie  $S$  sei als Funktion von  $E, V$ , und  $N_1, \dots, N_k$  bekannt. Es gilt

$$TdS = dE + pdV - \sum \mu_i dN_i \quad (11.1)$$

mit dem chemischen Potential  $\mu_i$  des  $i$ -ten Stoffes.

Wir nehmen an, das System befinde sich in einem Gleichgewichtszustand, bei dem  $\varphi$  verschiedene Phasen vorliegen. Wir denken uns das System in Teilsysteme zerlegt, die gerade den homogenen Phasen entsprechen. Die Entropie der Phase  $\alpha$  sei

$$S_\alpha = S(E_\alpha, V_\alpha, N_1^{(\alpha)}, \dots, N_k^{(\alpha)}) , \quad (11.2)$$

und die Entropie des Gesamtsystems ist  $S = \sum S_\alpha$ .

Die Temperaturen, die Drücke und die chemischen Potentiale der einzelnen Komponenten haben im Gleichgewicht in jeder Phase den gleichen Wert,

$$\frac{\partial S}{\partial E}(z_\alpha) = \frac{1}{T} , \quad \frac{\partial S}{\partial V}(z_\alpha) = \frac{p}{T} , \quad \frac{\partial S}{\partial N_i}(z_\alpha) = -\frac{\mu_i}{T} . \quad (11.3)$$

Hierbei fassen wir wie vorher die unabhängigen extensiven Zustandsvariablen zu einem Vektor  $z = (E, V, N_1, \dots, N_k)$  zusammen.

Wir haben gesehen, dass im Phasengleichgewicht die Entropie die Summe der Entropien der einzelnen Phasen ist,

$$S(\sum z_\alpha) = \sum S(z_\alpha) . \quad (11.4)$$

Insbesondere ist die Entropie in einem Koexistenzbereich verschiedener Phasen nicht strikt konkav. Stattdessen gilt

$$S(z) = z \cdot \xi , \quad \xi = \left( \frac{1}{T}, \frac{p}{T}, \frac{-\mu_1}{T}, \dots, \frac{-\mu_k}{T} \right) . \quad (11.5)$$

Die Eindeutigkeit der Zerlegung in reine Phasen bedeutet, dass die Vektoren  $z_\alpha, \alpha = 1, \dots, \varphi$  linear unabhängig sind. Der Koexistenzbereich besteht genau aus den positiven Linearkombinationen  $z = \sum_\alpha \lambda_\alpha z_\alpha$  mit  $\lambda_\alpha \geq 0$ . Dieser Bereich hat daher die Form eines konvexen Kegels, seine Dimension stimmt mit der Zahl der Phasen überein.

Aus dieser Beobachtung können wir direkt die Gibbssche Phasenregel ableiten: Die intensiven Parameter  $\xi$  sind innerhalb des Kegels konstant, Bei  $\varphi$  Phasen kann der Gleichgewichtsbereich daher nur von so vielen unabhängigen Parametern abhängen, wie es unabhängige transversale Richtungen gibt, nämlich  $f = 2 + k - \varphi$ .

2 Phasen eines einheitlichen Stoffes können also längs einer Kurve im  $p$ - $T$ -Diagramm koexistieren (Dampfdruckkurve, Schmelzkurve). Für

3 Phasen eines einheitlichen Stoffes erhält man  $f = 0$ , Koexistenz von 3 Phasen ist also nur an einem Punkt (Tripelpunkt) im  $p$ - $T$ -Diagramm möglich. (Der Tripelpunkt des Wassers wird heute zur Festlegung der Kelvin-Temperatur-Skala benutzt.) Man beachte aber, dass dem Tripelpunkt im Raum der Zustandsvariablen  $E, V, N$  ein dreidimensionaler Kegel entspricht.

Aus diesen allgemeinen Überlegungen zur Phasenkoexistenz ergibt sich überraschender Weise eine quantitative Aussage über den Verlauf der Phasengrenzflächen, ausgedrückt durch den Vektor der intensiven Zustandsgrößen  $\xi = (\frac{1}{T}, \frac{p}{T}, -\frac{\mu_1}{T}, -\frac{\mu_k}{T})$ .  $\xi \equiv (\frac{\partial S}{\partial z})$  ist im Koexistenzkegel konstant. Daher folgt für einen Punkt  $z$  im Inneren dieses Kegels

$$0 = \sum_k \frac{d}{d\lambda} \xi_j(z + \lambda z_\alpha)_{\lambda=0} = \sum_k \left( \frac{\partial \xi_j}{\partial z^k} \right) \cdot z_\alpha^k = \sum_k \left( \frac{\partial^2 S}{\partial z^j \partial z^k} \right) \cdot z_\alpha^k, \quad \alpha = 1, \dots, \varphi. \quad (11.6)$$

Wegen der Symmetrie der 2. Ableitungen von  $S$  ist

$$\left( \frac{\partial \xi_j}{\partial z^k} \right) = \left( \frac{\partial \xi_k}{\partial z^j} \right).$$

Also folgt für das Gebiet der Phasenkoexistenz die Gleichung

$$\sum_k z_\alpha^k d\xi_k = 0 \quad (11.7)$$

für  $\alpha = 1, \dots, \varphi$ . Die Summe dieser Gleichungen ergibt sich bereits aus der Skaleninvarianz der intensiven Zustandsgrößen; es bleiben also  $\varphi - 1$  unabhängige Gleichungen, die die möglichen Änderungen der  $k + 1$  unabhängigen intensiven Zustandsgrößen  $\xi_i$  einschränken. Dies ist gerade die Gibbssche Phasenregel, die besagt, dass der Koexistenzbereich von  $\varphi$  Phasen eine  $k + 2 - \varphi$ -dimensionale Fläche im  $\xi$ -Raum bildet.

Im Fall eines einkomponentigen Systems ergeben sich die Gleichungen

$$E_\alpha d\left(\frac{1}{T}\right) + V_\alpha d\left(\frac{p}{T}\right) - N_\alpha d\left(\frac{\mu}{T}\right) = 0. \quad (11.8)$$

Bei drei Phasen schließen wir, dass das Phasengleichgewicht nur an einem Punkt im  $(p, T)$ -Diagramm existieren kann.

Bei 2 Phasen setzen wir  $N_1 = N_2 \equiv N$  und bilden die Differenz der beiden Gleichungen. Wir erhalten

$$(E_1 - E_2 + (V_1 - V_2)p) \frac{dT}{T^2} = (V_1 - V_2) \frac{dp}{T}. \quad (11.9)$$

Mit der Enthalpie  $H + pV$  und der Übergangswärme bei konstantem Druck

$$Q = H_1 - H_2 = T(S_1 - S_2) \quad (11.10)$$

erhalten wir schließlich die *Clausius-Clapeyron-Gleichung*

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{Q}{T(V_1 - V_2)} = \frac{S_1 - S_2}{V_1 - V_2}}. \quad (11.11)$$

Wenden wir diese Formel auf den Übergang gasförmig-flüssig an, so können wir bei nicht zu hohen Temperaturen  $V_{\text{flüssig}}$  gegenüber  $V_{\text{gasförmig}}$  vernachlässigen. Wir wollen weiter annehmen, dass die Verdampfungswärme unabhängig von der Temperatur ist (diese Annahme ist nur für kleine Temperaturintervalle realistisch) und dass die Gasphase als ideales Gas betrachtet werden kann. Dann gilt  $V_{\text{gasförmig}} = \frac{kTN}{p}$ , und wir erhalten die Differentialgleichung

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Qp}{kT^2N} \quad (11.12)$$

mit der allgemeinen Lösung

$$p(T) = p_0 e^{-\frac{Q}{kTN}} . \quad (11.13)$$

Wir können die Phasenübergänge auch mit Hilfe des Gibbsschen Potentials  $G$  untersuchen. Der Phasenkoexistenzbereich wird hier durch einen Punkt  $(p_0, T_0)$  im  $p$ - $T$ -Diagramm dargestellt. An diesem Punkt ist  $G$  nicht differenzierbar. Da  $G$  konkav ist, können wir aber Tangentialflächen an den Graphen von  $G$  anlegen. Diese Flächen erfüllen die Bedingungen

$$\begin{aligned} G(p, T) - pV + TS - E &\leq 0 , \\ G(p_0, T_0) - p_0V + T_0S - E &= 0 . \end{aligned} \quad (11.14)$$

Die Werte von  $V$ ,  $S$  und  $E$ , für die diese beiden Bedingungen erfüllt sind, sind gerade die Parameter der Gleichgewichtszustände im Koexistenzbereich. Die einseitigen partiellen Ableitungen von  $G$  entsprechen den Parametern der reinen Phasen.

## 12. Reale Gase

Gase bei höheren Dichten gehorchen nicht mehr der Zustandsgleichung des idealen Gases. Eine gute qualitative Beschreibung liefert die van der Waals-Gleichung

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = kT \quad (12.1)$$

mit dem Volumen pro Teilchen  $v = \frac{V}{N}$ . Falls die isochore Wärmekapazität pro Teilchen  $c_v$  konstant ist, erhält man die kalorische Zustandsgleichung

$$e = c_v T - \frac{a}{v} . \quad (12.2)$$

mit der Energie pro Teilchen  $e = \frac{E}{N}$ . Wir geben  $p$  und  $T$  vor und bestimmen  $v$  und  $e$ . Da nach der thermischen Zustandsgleichung  $v$  eine kubische Gleichung erfüllt, gibt es, abhängig vom Wert der Koeffizienten, 1 reelle Lösung oder 3 verschiedene reelle Lösungen  $v_1 < v_2 < v_3$  und dann entsprechend auch drei Werte  $e_1, e_2, e_3$  der inneren Energie pro Teilchen. Am sogenannten kritischen Punkt fallen die drei reellen

Lösungen zusammen. An dieser Stelle besitzt die Isotherme im  $p$ - $V$ -Diagramm einen Sattelpunkt. Der kritische Punkt ergibt sich aus den Gleichungen

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = 0. \quad (12.3)$$

Wir finden

$$v_{\text{kr}} = 3b, \quad kT_{\text{kr}} = \frac{8a}{27b}, \quad p_{\text{kr}} = \frac{a}{27b^2}. \quad (12.4)$$

Für Temperaturen oberhalb der kritischen Temperatur sind  $v$  und  $e$  durch  $T$  und  $p$  eindeutig bestimmt. Unterhalb der kritischen Temperatur aber gibt es 3 verschiedene Lösungen. Die aus den Zustandsgleichungen bestimmte Entropie pro Teilchen  $s_0$  erfüllt die Gleichungen

$$\frac{\partial s_0}{\partial e} = \frac{1}{T}, \quad \frac{\partial s_0}{\partial v} = \frac{p}{T} \quad (12.5)$$

dann an 3 Stellen, kann also nicht konkav sein. Dass dies unphysikalisch ist, sieht man z.B. darin, dass jetzt die Kompressibilität negativ werden könnte. Reale Gase lassen sich verflüssigen, daher liegt es nahe, zu vermuten, dass dieses Verhalten mit der Möglichkeit von Phasenübergängen zu tun hat. Wir ersetzen daher die Funktion  $s_0$  durch ihre konkave Einhüllende  $s$ , d.h. durch die kleinste konkave Funktion, die größer oder gleich  $s_0$  ist.

Hierzu gehen wir folgendermaßen vor. Wir legen die Tangentialebene an den Graphen von  $s_0$  durch den Punkt  $(s_0(e_1, v_1), e_1, v_1)$  und fragen, ob diese den Graphen an anderer Stelle schneidet. Da die 2. Ableitung von  $s_0$  an dieser Stelle negativ semidefinit ist, liegt die Tangentialebene in einer Umgebung des Berührungspunktes oberhalb des Funktionsgraphen. Wir untersuchen jetzt, ob die Funktion

$$s_0(e_1, v_1) + \frac{1}{T}(e - e_1) + \frac{p}{T}(v - v_1) - s_0(e, v). \quad (12.6)$$

negative Werte annehmen kann. Sie besitzt außer  $(e_1, v_1)$  ein zweites lokales Minimum am Punkt  $(e_3, v_3)$ . Wir berechnen daher

$$\Delta := s_0(e_1, v_1) + \frac{1}{T}(e_3 - e_1) + \frac{p}{T}(v_3 - v_1) - s_0(e_3, v_3). \quad (12.7)$$

Sei  $\gamma$  die Isotherme von  $(e_1, v_1)$  nach  $(e_3, v_3)$ . Dann gilt

$$\Delta = \int_{\gamma} \left(\frac{1}{T}de - ds_0\right) + \frac{p}{T}(v_3 - v_1). \quad (12.8)$$

Mit  $ds_0 = \frac{1}{T}de + \frac{p(v)}{T}dv$  findet man schließlich die Bedingung

$$\int_{v_1}^{v_3} p(v)dv < p(v_3 - v_1). \quad (12.9)$$

Ist die Bedingung erfüllt, so setzen wir  $s(e_1, v_1) = s_0(e_1, v_1)$ . Gilt stattdessen das größer-Zeichen, so setzen wir  $s(e_3, v_3) = s_0(e_3, v_3)$ . Gilt das Gleichheitszeichen, so setzen wir für jeden Punkt  $(e, v) =$

$\lambda(e_1, v_1) + (1 - \lambda)(e_3, v_3)$  auf der Verbindungsstrecke zwischen  $(e_1, v_1)$  und  $(e_3, v_3)$

$$s(e, v) = \lambda s_0(e_1, v_1) + (1 - \lambda) s_0(e_3, v_3) . \quad (12.10)$$

Die so konstruierte Entropiefunktion beschreibt den Phasenübergang flüssig-gasförmig. Die durchgeführte Konstruktion ist unter dem Namen „Maxwell-Konstruktion“ bekannt.

### 13. Chemisches Gleichgewicht und Massenwirkungsgesetz

Wir betrachten chemische Reaktionen in einer Phase. Eine Reaktion charakterisieren wir durch ein  $k$ -Tupel ganzer Zahlen

$$r = (r_1, \dots, r_k) , \quad (13.1)$$

das der chemischen Reaktion

$$\sum_{r_i < 0} |r_i| X_i \rightleftharpoons \sum_{r_j > 0} r_j X_j \quad (13.2)$$

entspricht, wobei  $X_i$  das chemische Symbol der Komponente  $i$  bezeichnet. Die Reaktion



wird also durch  $r = (-2, -1, 2)$  mit  $X_1 = \text{H}_2$ ,  $X_2 = \text{O}_2$  und  $X_3 = \text{H}_2\text{O}$  dargestellt. Wir stellen uns vor, dass die Reaktionen so selten stattfinden, dass zu jedem Zeitpunkt die Zahl der Teilchen der einzelnen Komponenten wohldefiniert sind und das System, bei Vernachlässigung der chemischen Reaktionen, im Gleichgewicht ist. Die Entropie des System sei  $S(E, V, N)$ , wobei  $N = (N_1, \dots, N_k)$  das  $k$ -Tupel der Molekülnzahlen der verschiedenen Substanzen ist. Bei jeder Reaktion ändert sich  $N$  um  $r$ . Die Entropie erreicht im Gleichgewicht ein Maximum; die notwendige Bedingung dafür ist

$$0 = \frac{d}{dn} S(E, V, N + rn) = -\frac{1}{T} \mu \cdot r \quad (13.4)$$

mit dem  $k$ -Tupel der chemischen Potentiale  $\mu = (\mu_1, \dots, \mu_k)$ . Falls mehrere Reaktionen ablaufen können, erhält man entsprechend mehrere Bedingungen an die chemischen Potentiale.

Wir nehmen jetzt an, dass wir für die chemischen Potentiale die Ausdrücke vom idealen Gas verwenden können,

$$\mu_i(p, T, c_1, \dots, c_k) = g_i(p, T) + kT \ln c_i , \quad (13.5)$$

mit den Gibbs-Potentiale pro Teilchen  $g_i$  der reinen Stoffe. Dann folgt aus der obigen Gleichgewichtsbedingung an die chemischen Potentiale das *Massenwirkungsgesetz*

$$\prod_{i=1}^k c_i^{r_i} = K(p, T) \quad (13.6)$$

mit der Gleichgewichtskonstante

$$K(p, T) = e^{-\frac{1}{kT} \sum r_i g_i(p, T)} . \quad (13.7)$$

Die Temperaturabhängigkeit von  $K$  ist

$$\left( \frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{kT^2} \sum r_i (g_i - T \frac{\partial g_i}{\partial T}) . \quad (13.8)$$

Mit  $\frac{\partial g_i}{\partial T} = -s_i$ , der Formel  $h_i = g_i + Ts_i$  für die Enthalpie pro Teilchen und der Reaktionswärme  $q = \sum r_i h_i$  folgt

$$\frac{1}{K} \left( \frac{\partial K}{\partial T} \right)_p = \frac{q}{kT^2} . \quad (13.9)$$

Bei exothermen Reaktionen ( $q < 0$ ) sinkt  $K$  bei steigender Temperatur, bei endothermen Reaktionen ( $q > 0$ ) steigt es. (Die Bezeichnungen exotherm und endotherm sind so zu verstehen, dass die Stoffe mit  $r_i > 0$  als Reaktionsprodukte angesehen werden. Ist die Enthalpie der Reaktionsprodukte  $\sum_{r_i > 0} r_i h_i$  kleiner als die der ursprünglich vorhandenen Substanzen  $\sum_{r_i < 0} |r_i| h_i$ , so wird Wärme abgegeben ( $q < 0$ ).

#### 14. Der dritte Hauptsatz

Die Entropie ist durch die Forderung der Extensivität nur bis auf eine Maßeinheit und eine additive Konstante festgelegt. Aus empirischen Untersuchungen hat sich aber ergeben, wie zuerst von Nernst bemerkt wurde, dass die Entropie eines Systems mit vorgegebener stofflicher Zusammensetzung am absoluten Nullpunkt der Temperatur eine universelle Konstante ist, die nicht mehr von den anderen Zustandsgrößen abhängt. Diese Konstante wird zweckmäßiger Weise gleich Null gesetzt.

Im Rahmen der klassischen statistischen Mechanik lässt sich dieses Verhalten nicht verstehen. In der Quantenstatistik ist es die Nichtentartung des Grundzustands, die zum Verschwinden der Entropie am absoluten Nullpunkt führt. Tatsächlich gibt es Systeme („Gläser“), bei denen der Grundzustand entartet ist und die daher den 3. Hauptsatz verletzen.

Der 3. Hauptsatz sagt also aus, dass gilt

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T, z) = 0 , \quad (14.1)$$

wobei  $z$  die übrigen Zustandsvariablen bezeichnet (bei fest gewählten Teilchenzahlen).

Die Unabhängigkeit der Nullpunksentropie von den anderen Zustandsgrößen kann zu der Forderung verschärft werden, dass auch die partiellen Ableitungen bei festgehaltener Temperatur beim absoluten Nullpunkt verschwinden,

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial S}{\partial z} \right)_T = 0 . \quad (14.2)$$

(In einigen Lehrbüchern wird dies fälschlicher Weise als eine Konsequenz der ersten Gleichung bezeichnet.)

Die erste Folgerung aus dem 3. Hauptsatz ist, dass es keinen adiabatischen Prozess gibt, der von einem Zustand endlicher Temperatur zum absoluten Nullpunkt führt (sogenannte Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunkts).

Eine zweite Folgerung betrifft die Wärmekapazitäten: Zunächst gilt

$$S(T, V) = S(0, V) + \int_0^T \frac{C_V(T')}{T'} dT' . \quad (14.3)$$

Falls die isochore Wärmekapazität  $C_V$  stetig ist, muss sie bei  $T = 0$  verschwinden, da anderenfalls das Integral divergieren würde. Eine entsprechende Aussage gilt für die isobare Wärmekapazität. Für die Differenz der beiden gilt sogar eine stärkere Aussage. In Abschnitt über die Maxwell-Relationen haben wir gesehen, dass gilt

$$C_p - C_V = -T \frac{\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T}\right)^2}{\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}} = -T \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = -T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T . \quad (14.4)$$

Wir folgern, dass die Differenz der beiden Wärmekapazitäten auch nach Division durch die Temperatur am absoluten Nullpunkt verschwindet.

## 15. Ausgleichsvorgänge und Onsager-Relationen

Bisher haben wir Ausgleichsvorgänge nur qualitativ behandelt. Wir betrachten jetzt ein System, das sich nicht im globalen Gleichgewicht befindet. Es sei durch Parameter  $a = (a_1, \dots, a_n)$  beschrieben, die sich frei einstellen können (wie z.B. die Energie eines Teilsystems bei thermischem Kontakt). Der Ausgleichsvorgang läuft immer so ab, dass die Entropie zunimmt,

$$\dot{S} = \frac{dS}{dt} = \sum_i \frac{\partial S}{\partial a_i} \dot{a}_i \geq 0 . \quad (15.1)$$

Gleichgewicht ( $\dot{a} = 0$ ) wird erreicht, wenn  $\frac{\partial S}{\partial a} = 0$  ist.

Man kann jetzt für kleine Abweichungen vom Gleichgewicht die Annahme machen, dass die zeitliche Änderung von  $a$  eine lineare Funktion von  $\frac{\partial S}{\partial a}$  ist. Man nennt  $J = \dot{a} \in \mathbb{R}^n$  den thermodynamischen Strom und  $X = \frac{\partial S}{\partial a} \in \mathbb{R}^n$  die thermodynamische Kraft. Zwischen Strom und Kraft gibt es die lineare Beziehung

$$J = LX \quad (15.2)$$

mit einer linearen Abbildung  $L : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^n$ .  $L$  ist positiv semidefinit,

$$0 \leq \dot{S} = (X, LX) \equiv \sum_{i,k} X_i L_{ik} X_k . \quad (15.3)$$

Nach Prigogine verschwindet die  $i$ -Komponente des Stroms genau dann, wenn die Entropieerzeugungsrate  $\dot{S}$  als Funktion der  $i$ -Komponente der Kraft minimal ist,

$$J_i = \sum_k L_{ik} X_k = 0 \iff 0 = \frac{\partial \dot{S}}{\partial X_i} = \sum_k (L_{ik} + L_{ki}) X_k . \quad (15.4)$$

Der Spaltenvektor  $L_{.i}$  hat daher dasselbe orthogonale Komplement wie der Zeilenvektor  $L_{.i}$ . Die beiden Vektoren sind also proportional und, da sie in der  $i$ -Komponente übereinstimmen, gleich. Die Matrix  $L$  ist also symmetrisch. Dies ist die berühmte *Onsager-Relation*

$$\boxed{L_{ik} = L_{ki}} . \quad (15.5)$$

Zur Erläuterung dieser Relation betrachten wir ein System, bei dem zwei Behälter einer chemischen Substanz durch einen kleinen Spalt miteinander verbunden sind. Die Entropie des Gesamtsystems ist

$$S(E, V, N; E_1, V_1, N_1) = S_0(E_1, V_1, N_1) + S_0(E - E_1, V - V_1, N - N_1) . \quad (15.6)$$

Neben  $E, V$  und  $N$  sei auch  $V_1$  fest; daher können sich nur die Parameter  $a_1 = E_1$  und  $a_2 = N_1$  verändern. Für die thermodynamischen Kräfte finden wir

$$X_1 = \frac{\partial S}{\partial E_1} = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \equiv \Delta\left(\frac{1}{T}\right) \quad (15.7)$$

und

$$X_2 = \frac{\partial S}{\partial N_1} = -\frac{\mu_1}{T_1} + \frac{\mu_2}{T_2} \equiv -\Delta\left(\frac{\mu}{T}\right) . \quad (15.8)$$

Für die Ströme erhält man

$$\begin{aligned} J_1 = \dot{E}_1 &= L_{11} \Delta\left(\frac{1}{T}\right) - L_{12} \Delta\left(\frac{\mu}{T}\right) , \\ J_2 = \dot{N}_1 &= L_{21} \Delta\left(\frac{1}{T}\right) - L_{22} \Delta\left(\frac{\mu}{T}\right) . \end{aligned} \quad (15.9)$$

$\dot{N}_1 = 0$  stellt sich offenbar dann ein, wenn  $\Delta\left(\frac{\mu}{T}\right) = \frac{L_{21}}{L_{22}} \Delta\left(\frac{1}{T}\right)$  ist. Dies lässt sich dadurch realisieren, dass die Temperaturen beider Behälter konstant gehalten werden; der Teilchenstrom klingt dann nach einiger Zeit ab, und es stellt sich die obige Beziehung zwischen Temperaturen und chemischen Potentialen ein. Ist andererseits die Temperatur beider Behälter gleich, so ergibt sich

$$\dot{E}_1 = \frac{L_{12}}{L_{22}} \dot{N}_1 , \quad (15.10)$$

$e^* = \frac{L_{12}}{L_{22}}$  hat also die Bedeutung mitgeführte Energie pro Teilchen. Setzen wir jetzt die Onsager-Relation  $L_{12} = L_{21}$  ein, so erhalten wir als Bedingung für  $\dot{N}_1 = 0$

$$\Delta\left(\frac{\mu}{T}\right) = e^* \Delta\left(\frac{1}{T}\right) . \quad (15.11)$$

Wir wollen die linke Seite für kleine Abweichungen vom Gleichgewicht bestimmen. Es gilt

$$\begin{aligned} d\left(\frac{\mu}{T}\right) &= d\left(\frac{g}{T}\right) = -\frac{g}{T^2}dT + \frac{1}{T}dg = -\frac{g}{T^2}dT + \frac{1}{T}(vdp - sdT) \\ &= \frac{1}{T}vdp - \frac{h}{T^2}dT . \end{aligned} \quad (15.12)$$

Die Bedingung für verschwindenden Teilchenstrom lautet also

$$Tv\Delta p = (h - e^*)\Delta T . \quad (15.13)$$

## 16. Wärmeleitung

Wir betrachten eine endliche Menge von Systemen, die untereinander in thermischem Kontakt stehen. Die Entropie ist gegeben durch

$$S(E_1, \dots, E_n) = S_1(E_1) + \dots + S_n(E_n) . \quad (16.1)$$

Das Gesamtsystem sei abgeschlossen, d.h.  $\sum E_i = \text{const.}$  Gleichgewicht herrscht, wenn die Temperaturen der Teilsysteme gleich sind,

$$\frac{\partial S_1}{\partial E_1} = \dots = \frac{\partial S_n}{\partial E_n} . \quad (16.2)$$

Für die Zeitentwicklung setzen wir an

$$\dot{E}_i = \sum_k L_{ik}\beta_k \quad (16.3)$$

mit  $\beta_k = \frac{\partial S_k}{\partial E_k}$ . Im Gleichgewicht sind die Energien der Teilsysteme konstant, also gilt für die Koeffizienten  $L_{ik}$

$$\sum_k L_{ik} = 0 . \quad (16.4)$$

Die Energieerhaltung  $\sum \dot{E}_i = 0$  impliziert, dass auch gilt

$$\sum_i L_{ik} = 0 . \quad (16.5)$$

Aufgrund der Onsager-Relationen ist dies äquivalent zu (16.4).

Wir fassen  $L_{ik}(\beta_k - \beta_i) \equiv Q_{ik}$  als den Wärmestrom von  $k$  nach  $i$  auf. Dann gilt wegen (16.4)

$$\dot{E}_i = \sum_k Q_{ik} . \quad (16.6)$$

Die Bedingung, dass die Gesamtentropie nicht abnehmen darf, bedeutet, dass die Matrix  $L$  positiv semidefinit ist. Wir verschärfen diese Bedingung jetzt durch eine Lokalitätsbedingung. Diese verlangt, dass die Entropieänderung des  $k$ -ten Systems nicht kleiner sein darf als die durch den Wärmestrom aus diesem System in die anderen Teilsysteme transportierte Entropie,

$$\dot{S}_k \geq - \sum_i \beta_i Q_{ik} . \quad (16.7)$$

Das bedeutet

$$0 \leq \beta_k \dot{E}_k + \sum_i \beta_i Q_{ik} = \sum_i (\beta_k Q_{ki} + \beta_i Q_{ik}) . \quad (16.8)$$

Einsetzen der Definition der Wärmeströme  $Q_{ik}$  liefert die Ungleichung

$$0 \leq - \sum_i (\beta_k - \beta_i)^2 L_{ik} , \quad (16.9)$$

d.h.  $L_{ik} \leq 0$  für  $i \neq k$ .

Wir nehmen jetzt an, dass die Wärmekapazitäten  $C_i$  der einzelnen Systeme im betrachteten Temperaturbereich konstant sind. Dann wird das Gleichgewicht erreicht bei der Temperatur

$$T = \frac{\sum C_i T_i}{\sum C_i} . \quad (16.10)$$

Wenn die auftretenden Temperaturdifferenzen genügend klein sind, kann man setzen

$$\beta_k = \frac{1}{T_k} = \frac{1}{T} \left( \frac{1}{1 + \frac{T_k - T}{T}} \right) \approx \frac{1}{T} \left( 1 - \frac{T_k - T}{T} \right) = \frac{2}{T} - \frac{T_k}{T^2} . \quad (16.11)$$

Unter Berücksichtigung von (16.4) kann der  $k$ -unabhängige Term in der Bewegungsgleichung für  $E$  weggelassen werden. Wir erhalten daher für die Zeitentwicklung der Temperaturen die Differentialgleichung

$$\dot{T}_i = \sum_k \lambda_{ik} T_k \quad (16.12)$$

mit  $\lambda_{ik} = -\frac{L_{ik}}{C_i T^2}$ . Die Koeffizienten besitzen wegen  $C_i, T > 0$  die Eigenschaften

$$\begin{aligned} \lambda_{ik} &\geq 0 , \quad k \neq i \\ \sum_k \lambda_{ik} &= 0 \\ \sum_i C_i \lambda_{ik} &= 0 . \end{aligned} \quad (16.13)$$

Für kleine  $t$  erhält man eine approximative Lösung durch

$$\tilde{T}(t) = (1 + t\Lambda)\tilde{T}(0) . \quad (16.14)$$

Hier haben wir das  $n$ -Tupel der Temperaturen  $\tilde{T} = (T_1, \dots, T_n)$  als einen Spaltenvektor geschrieben und die Koeffizienten  $\lambda_{ik}$  zu einer Matrix  $\Lambda$  zusammengefasst. Die Lösung für beliebige positive  $t$  ergibt sich zu

$$\tilde{T}(t) = \lim_{n \rightarrow \infty} \left( 1 + \frac{t}{n} \Lambda \right)^n \tilde{T}(0) = e^{t\Lambda} \tilde{T}(0) . \quad (16.15)$$

Durch Diagonalisierung von  $\Lambda$  kann diese Formel ausgewertet werden. Wir wollen einige qualitative Konsequenzen ziehen.

Zunächst sieht man leicht, dass eine konstante Temperaturverteilung zur Zeit  $t = 0$  sich zeitlich nicht ändert. Denn aus  $\sum_k \lambda_{ik} = 0$  folgt  $\sum_k (e^{t\Lambda})_{ik} = 1$ . Dies war natürlich zu erwarten. Weiter gilt

$$(1 + t\Lambda)_{ik} \geq 0 \quad (16.16)$$

für genügend kleine  $t > 0$  und damit für alle  $t > 0$  auch  $((1 + \frac{t}{n}\Lambda)^n)_{ik} \geq 0$  für genügend große  $n$ . Ist das System zusammenhängend im Sinne, dass es keine Zerlegung in zwei Teile gibt, sodass alle Koeffizienten  $\lambda_{ik}$  mit  $i$  im ersten und  $k$  im zweiten Teil verschwinden, dann gilt sogar

$$(e^{t\Lambda})_{ik} > 0 \quad (16.17)$$

für  $t > 0$ . Man kann daher das Theorem von Perron-Frobenius anwenden kann. Nach diesem Theorem besitzt  $e^{t\Lambda}$  einen bis auf einen Skalenfaktor eindeutigen Eigenvektor mit positiven Koeffizienten, und der zugehörige Eigenwert ist derjenige mit dem größten Betrag. Dieser Vektor ist in unserem Fall der Vektor mit gleichen Komponenten, der zugehörige Eigenwert ist 1. Das Theorem garantiert daher, dass eine beliebige Temperaturverteilung zur Zeit 0 exponentiell gegen die Gleichgewichtsverteilung konvergiert,

$$|T_i(t) - T| \leq e^{-t\delta} \text{const} , \quad (16.18)$$

wobei  $e^{-\delta}$  der größte Betrag eines von 1 verschiedenen Eigenwerts von  $e^\Lambda$  ist.

Man kann die Überlegungen zur Wärmeleitung leicht auf ein kontinuierliches Medium verallgemeinern. Eine Temperaturverteilung  $T(\mathbf{x}, t)$  zur Zeit  $t$  verursacht einen Wärmestrom

$$j_i(\mathbf{x}, t) = - \sum_k L_{ik}(\mathbf{x}) \partial_k T(\mathbf{x}, t) . \quad (16.19)$$

$L_{ik}$  ist nach den Onsager-Relationen eine symmetrische Matrix, die noch von  $\mathbf{x}$  abhängen kann. Die zeitliche Änderung der Energiedichte  $u$  ist

$$\dot{u}(\mathbf{x}, t) = c_V(\mathbf{x}) \dot{T}(\mathbf{x}, t) , \quad (16.20)$$

mit der als Temperatur-unabhängig angenommenen Wärmekapazität pro Volumen  $c_V$ . Mit der Kontinuitätsgleichung

$$\dot{u} + \text{div } \mathbf{j} = 0 \quad (16.21)$$

folgt die Wärmeleitungsgleichung

$$\frac{\partial T(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = \frac{1}{c_V(\mathbf{x})} \sum_{ik} \partial_i L_{ik} \partial_k T(\mathbf{x}, t) . \quad (16.22)$$

Die Lokalitätsannahme an das Anwachsen der Entropie besagt, dass gelten muss

$$\frac{\dot{u}}{T} + \text{div } \frac{\mathbf{j}}{T} \geq 0 . \quad (16.23)$$

Benutzt man die Kontinuitätsgleichung und den Ausdruck für den Wärmestrom, so folgt

$$\sum_{ik} L_{ik} \partial_i T \partial_k T \geq 0, \quad (16.24)$$

die Matrix  $(L_{ik})$  ist also positiv semidefinit. Wegen der Kontinuitätsgleichung ist

$$\frac{\partial}{\partial t} \int d^3 \mathbf{x} c_V T(\mathbf{x}, t) = \int d^3 \mathbf{x} \dot{u}(\mathbf{x}, t) = - \int d^3 \mathbf{x} \operatorname{div} \mathbf{j}(\mathbf{x}, t). \quad (16.25)$$

Nach dem Gaußschen Satz verschwindet dieser Ausdruck, falls der Wärmestrom am Rand des Körpers gleich Null ist. Daher ist  $\bar{T} = \int c_V T / \int c_V$  für ein wärmeisoliertes System zeitlich konstant. Ein Maß für die Abweichung der Temperaturverteilung von der Gleichgewichtstemperatur  $\bar{T}$  ist  $\int d^3 \mathbf{x} c_V (T(\mathbf{x}, t) - \bar{T})^2$ . Dieser Ausdruck nimmt monoton ab wegen

$$\frac{\partial}{\partial t} \int d^3 \mathbf{x} c_V (T - \bar{T})^2 = - \int d^3 \mathbf{x} \sum L_{ik} \partial_i T \partial_k T \leq 0. \quad (16.26)$$

Wir wollen jetzt annehmen, dass unser Körper homogen ist. In diesem Fall vereinfacht sich die Wärmeleitungsgleichung zu

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} - \lambda \Delta \right) T = 0 \quad (16.27)$$

mit dem Laplace-Operator  $\Delta$  und dem Wärmeleitungskoeffizienten  $\lambda > 0$ .

Am Rand des Körpers muss man den Laplace-Operator durch Randbedingungen spezifizieren. Ist der Körper thermisch isoliert, so muss der Wärmefluss durch die Oberfläche verschwinden, d.h.

$$\mathbf{n} \cdot \operatorname{grad} T = 0, \quad (16.28)$$

wenn  $\mathbf{n}$  der Normalenvektor an der Oberfläche ist (Neumann-Randbedingung). Ist hingegen der Körper in Kontakt mit einem Wärmebad, so muss die Temperatur an der Oberfläche einen festen Wert haben (Dirichlet-Randbedingung).

Als ein Beispiel betrachten wir einen homogenen Körper, der den Halbraum  $x^1 > 0$  ausfüllt. Zunächst bestimmt man die Greensche Funktion  $G$  des Wärmeleitungsoperators für den ganzen Raum mittels Fourier-Transformation. Nach Definition erfüllt  $G$  für  $t > 0$  die Differentialgleichung

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} - \lambda \Delta \right) G = 0 \quad (16.29)$$

mit der Anfangsbedingung  $G(0, \mathbf{x}) = \delta(\mathbf{x})$ . Fourier-Transformation bezüglich  $\mathbf{x}$  liefert

$$(\partial_t + \lambda |\mathbf{k}|^2) \tilde{G}(t, \mathbf{k}) = 0, \quad (16.30)$$

also  $\tilde{G}(t, \mathbf{k}) = \tilde{G}(0, \mathbf{k})e^{-\lambda|\mathbf{k}|^2 t}$ . Die Anfangsbedingung ergibt  $\tilde{G}(0, \mathbf{k}) = (2\pi)^{-3/2}$ . Die inverse Fourier-Transformation liefert

$$G(t, \mathbf{x}) = (2\pi)^{-3} \int d^3\mathbf{k} e^{-\lambda|\mathbf{k}|^2 t + i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} = (4\pi\lambda t)^{-3/2} e^{-\frac{|\mathbf{x}|^2}{4\lambda t}} . \quad (16.31)$$

$G$  beschreibt, wie sich eine  $\delta$ -Funktions-förmige Temperaturverteilung im Laufe der Zeit ausbreitet. Für eine beliebige Temperaturverteilung ergibt sich

$$T(t, \mathbf{x}) = \int d^3\mathbf{y} G(t, \mathbf{x} - \mathbf{y}) T(0, \mathbf{y}) . \quad (16.32)$$

Wir suchen jetzt die Greensche Funktion für den Halbraum, zunächst für Dirichletsche Randbedingungen. Hierbei erinnern wir uns an die aus der Elektrostatik bekannte Methode der Spiegelladung. Sei  $S\mathbf{x} = (-x^1, x^2, x^3)$  der an der Ebene  $x^1 = 0$  gespiegelte Punkt  $\mathbf{x}$ . Dann setzen wir im Halbraum  $x^1 \geq 0$

$$G_D(t, \mathbf{x}, \mathbf{y}) = G(t, \mathbf{x} - \mathbf{y}) - G(t, \mathbf{x} - S\mathbf{y}) . \quad (16.33)$$

Für  $x^1 = 0$  ist  $|\mathbf{x} - \mathbf{y}| = |\mathbf{x} - S\mathbf{y}|$  und daher  $G_D(t, \mathbf{x}, \mathbf{y}) = 0$ , d.h. die Randbedingung ist erfüllt (mit Temperatur 0). Wir sehen weiter, dass allgemein gilt

$$0 < G_D(t, \mathbf{x}, \mathbf{y}) < G(t, \mathbf{x}, \mathbf{y}) , \quad (16.34)$$

die Temperatur bei Kontakt mit einem Wärmebad der Temperatur 0 ist also immer kleiner als die des unendlich ausgedehnten Körpers (bei anfänglich nichtnegativer Temperaturverteilung).

Bei Neumannschen Randbedingungen setzen wir

$$G_N(t, \mathbf{x}, \mathbf{y}) = G(t, \mathbf{x} - \mathbf{y}) + G(t, \mathbf{x} - S\mathbf{y}) . \quad (16.35)$$

Es gilt nämlich für  $x^1 = 0$

$$\partial_1 G_N(t, \mathbf{x}, \mathbf{y}) = \left( \frac{y^1}{2\lambda t} - \frac{y^1}{2\lambda t} \right) G(t, \mathbf{x} - \mathbf{y}) = 0 . \quad (16.36)$$

Offenbar gilt  $G_N > G$ , die Temperatur des thermisch isolierten Körpers nimmt also langsamer ab (wie zu erwarten).



## KAPITEL II

# Statistische Mechanik

### 1. Fluktuationen. Der statistische Zustandsbegriff

Wir hatten eingangs einen Zustand durch die Werte aller Zustandsgrößen beschrieben. Bei sehr genauen Messungen stellt man aber fest, dass lokale Zustandsgrößen, etwa die Dichte  $\varrho(\mathbf{x}, t)$ , auch in einem Gleichgewichtszustand Schwankungen unterliegen. Die physikalische Ursache dieser Schwankungen ist die Bewegung der Moleküle der Substanz. Die Schwankungen im einzelnen zu verfolgen, scheint weder möglich noch wichtig zu sein; die thermodynamischen Eigenschaften sind davon nicht abhängig. Wir wollen daher im folgenden einen Zustand als eine Vorschrift zur Präparation eines Systems auffassen. Wiederholte Messungen derselben Größe haben im allgemeinen unterschiedliche Ergebnisse; diese unterliegen einer durch den Zustand festgelegten Wahrscheinlichkeitsverteilung.

Im Fall eines Systems von  $N$  klassischen Teilchen mit Hamiltonfunktion  $H(q_1, \dots, q_N, p_1, \dots, p_N)$  wird ein Zustand durch ein Wahrscheinlichkeitsmaß

$$\varrho(\underline{q}, \underline{p}) d^{3N} \underline{q} d^{3N} \underline{p} \quad (1.1)$$

im Phasenraum beschrieben.  $\varrho$  erfüllt die Bedingungen  $\varrho \geq 0$  und  $\int \varrho = 1$ . Der Zustand heißt regulär, wenn  $\int_A \varrho = 0$  gilt für alle Phasenraumengen  $A$  vom Maß 0. In diesem Fall ist  $\varrho$  eine Lebesgueintegrierbare Funktion. Zustände lassen sich konvex kombinieren: mit  $\varrho_1$  und  $\varrho_2$  ist auch

$$\lambda \varrho_1 + (1 - \lambda) \varrho_2, \quad 0 < \lambda < 1, \quad (1.2)$$

ein Wahrscheinlichkeitsmaß. Reine Zustände sind solche, die sich nicht in eine konvexe Kombination anderer Zustände zerlegen lassen. Im betrachteten System sind sie gegeben durch Deltafunktionen

$$\varrho(\underline{q}, \underline{p}) = \delta^{3N}(\underline{q} - \underline{q}^{(0)}) \delta^{3N}(\underline{p} - \underline{p}^{(0)}), \quad (1.3)$$

sie beschreiben einen Zustand, bei dem die kanonischen Variablen mit Sicherheit den Wert  $(\underline{q}^{(0)}, \underline{p}^{(0)})$  annehmen (optimale Präparation). Die reinen Zustände sind nicht regulär.

Wie in der Wahrscheinlichkeitstheorie ist die Wahrscheinlichkeitsverteilung einer physikalischen Observablen  $f = f(\underline{q}, \underline{p})$  (einer Zufallsvariablen im Sinne der Wahrscheinlichkeitstheorie) durch die Formel

$$w_f(x)dx = \left( \int d^{3N} \underline{q} d^{3N} \underline{p} \varrho(\underline{q}, \underline{p}) \delta(f(\underline{q}, \underline{p}) - x) \right) dx \quad (1.4)$$

gegeben. Erstes Ziel der statistischen Mechanik ist es, diejenigen Zustände zu finden, die den makroskopischen Gleichgewichtszuständen entsprechen.

Statt direkt mit den Maßen zu arbeiten, ist es meist bequemer, Wahrscheinlichkeitsmaße durch ihre Momente zu beschreiben. Man nutzt dazu aus, dass die Observablen (aufgefasst als stetige Funktionen auf dem Phasenraum) eine kommutative Algebra  $\mathfrak{A}$  bilden. Diese Algebra enthält den additiven und konvexen Kegel  $\mathfrak{A}_+$  der positiven Funktionen,

$$\mathfrak{A}_+ = \{f \in \mathfrak{A}, f = g^2 \text{ für ein } g \in \mathfrak{A}\} . \quad (1.5)$$

Man betrachtet jetzt für einen Zustand  $\varrho$  die Erwartungswerte von Observablen,

$$\langle f \rangle_\varrho = \int \varrho f . \quad (1.6)$$

Die Abbildung  $f \mapsto \langle f \rangle_\varrho$  besitzt die folgenden Eigenschaften:

(i) Sie ist linear,

$$\langle \lambda f + \mu g \rangle_\varrho = \lambda \langle f \rangle_\varrho + \mu \langle g \rangle_\varrho \quad \lambda, \mu \in \mathbb{R} , \quad (1.7)$$

(ii) positiv,

$$\langle f \rangle_\varrho \geq 0 \text{ für } f \geq 0 , \quad (1.8)$$

(iii) und normiert,

$$\langle 1 \rangle_\varrho = 1 . \quad (1.9)$$

Umgekehrt definiert jede Abbildung von  $\mathfrak{A}$  nach  $\mathbb{R}$  mit diesen Eigenschaften ein eindeutig bestimmtes Wahrscheinlichkeitsmaß auf dem Phasenraum (modulo einiger technischer Annahmen, die bei kompakten Räumen entfallen; im Falle des Phasenraums kann man die Einpunktkompaktifizierung betrachten, bei der ein unendlich ferner Punkt hinzugenommen wird).

Mit diesem algebraischen Zustandskonzept kann man auch in der Quantentheorie arbeiten. Dort erzeugen die Observablen eine Algebra von Hilbertraumoperatoren. In Quantensystemen mit endlichem Volumen kann man diese Algebren in der Regel mit der Algebra  $\mathcal{B}(\mathcal{H})$  aller beschränkten Operatoren eines Hilbertraumes identifizieren. Reine Zustände werden durch normierte Hilbertraumvektoren  $\Psi$  beschrieben, mit dem Erwartungswert-Funktional

$$\langle A \rangle_\Psi = \langle \Psi, A\Psi \rangle , \quad A \in \mathcal{B}(\mathcal{H}) . \quad (1.10)$$

Konvexe Kombinationen reiner Zustände werden durch die konvexen Kombinationen ihrer Erwartungswert-Funktionale bestimmt. Es gilt

$$\lambda \langle A \rangle_{\Psi_1} + (1 - \lambda) \langle A \rangle_{\Psi_2} = \text{Tr} \varrho A \equiv \langle A \rangle_{\varrho} , \quad (1.11)$$

mit der Dichtematrix

$$\varrho = \lambda |\Psi_1\rangle\langle\Psi_1| + (1 - \lambda) |\Psi_2\rangle\langle\Psi_2| . \quad (1.12)$$

Hierbei bezeichnet  $|\Psi\rangle\langle\Phi|$  den Rang-1-Operator

$$|\Psi\rangle\langle\Phi|\Phi' = \Psi \langle\Phi, \Phi'\rangle , \quad (1.13)$$

und  $\text{Tr}$  die Spur. Die letztere ist auf positiven Operatoren  $A$  durch

$$\text{Tr} A = \sum_i \langle\Phi_i, A\Phi_i\rangle \quad (1.14)$$

definiert, wobei  $\{\Phi_i\}_i$  eine beliebige Orthonormalbasis des Hilbertraums ist. Linearkombinationen positiver Operatoren mit endlicher Spur nennt man Spurklasseoperatoren. Auf ihnen kann die Spur eindeutig durch dieselbe Formel wie für positive Operatoren erklärt werden. Nützlich ist, dass die Spurklasseoperatoren ein Ideal in  $\mathcal{B}(\mathcal{H})$  bilden, d.h. wenn  $T$  ein Spurklasseoperator ist, dann sind es auch  $TA$  und  $AT$  für alle  $A \in \mathcal{B}(\mathcal{H})$ .

Jeder positive Operator  $\varrho$  mit  $\text{Tr} \varrho = 1$  definiert durch

$$\langle A \rangle_{\varrho} = \text{Tr} \varrho A \quad (1.15)$$

einen Zustand. Diese Zustände nennt man normal. Nichtnormale („singuläre“) Zustände treten bei Phasenübergängen auf.

## 2. Gleichgewichtszustände. Stabilität

Zustände, die einen Gleichgewichtszustand beschreiben, müssen zeitlich konstant sein. In der klassischen Mechanik bedeutet das, dass die Poissonklammer der Dichtefunktion  $\varrho$  mit der Hamiltonfunktion verschwindet,

$$\{\varrho, H\} = 0 . \quad (2.1)$$

Entsprechend kommutiert in der Quantenmechanik die Dichtematrix  $\varrho$  mit dem Hamiltonoperator,

$$[\varrho, H] = 0 . \quad (2.2)$$

$\varrho$  muss also eine Erhaltungsgröße sein. Allgemeine Erhaltungsgrößen in der nichtrelativistischen Physik sind Energie, Impuls, Drehimpuls und Teilchenzahl (für jede Teilchensorte). Wenn die Werte für Impuls, Drehimpuls und Teilchenzahl fest vorgegeben sind, bleibt nur die Energie übrig, und es liegt nahe,  $\varrho$  als Funktion von  $H$  anzusetzen,

$$\varrho = f(H) . \quad (2.3)$$

Dies wird oft als das Postulat gleicher a priori Wahrscheinlichkeiten bezeichnet; danach sind im Gleichgewicht alle Zustände gleicher Energie gleich wahrscheinlich.

Früher hat man geglaubt, dass in der klassischen Mechanik zusätzliche Erhaltungsgrößen nur in Ausnahmefällen (harmonischer Oszillator, 2-Körper-Kepler-Problem) auftreten. Die Ergoden-Hypothese besagt, dass bei fast allen Systemen die Phasenraumtrajektorie  $(\underline{q}(t), \underline{p}(t))$  für einen beliebigen Anfangspunkt dicht in der Fläche  $H = \text{const}$  liegt, so dass jede stetige Erhaltungsgröße auf dieser Fläche konstant sein muss. Die Ergoden-Hypothese hat sich aber für viele Systeme als unzutreffend herausgestellt (KAM-Theorem).

In der Quantenmechanik setzt dieser Ansatz voraus, dass  $\varrho$  außerhalb des diskreten Spektrum von  $H$  verschwindet, da anderenfalls die Spur von  $\varrho$  nicht endlich sein könnte. Will man Gleichgewichtszustände beliebiger Energie betrachten, so beschränkt man sich mit diesem Ansatz auf Systeme in endlichem Volumen. Aber auch in diesen Systemen könnte das Spektrum des Hamiltonoperators entartet sein, und man kann sich fragen, warum Zustände gleicher Energie im Gleichgewicht immer mit gleichem Gewicht auftreten sollen.

Hierfür gibt es eine interessante Begründung, die auf eine Arbeit von Haag, Kastler und Trych-Pohlmeyer zurückgeht (im Falle unendlicher Systeme). Wir wollen hier die entsprechende Überlegung für ein Quantensystem durchführen, dessen Zustandsraum endlich dimensional ist.

Die grundlegende Idee ist, dass Gleichgewichtszustände dadurch ausgezeichnet sind, dass sie sich kaum ändern, wenn die Dynamik ein wenig abgeändert wird. Ist  $\varrho$  die Dichtematrix eines Gleichgewichtszustandes zum Hamiltonoperator  $H$ , so soll für alle Störterme  $H'$  und alle Observablen  $A$  gelten

$$|\langle e^{it(H+\lambda H')} A e^{-it(H+\lambda H')} \rangle_{\varrho} - \langle A \rangle_{\varrho}| \leq \text{const} |\lambda|, \quad (2.4)$$

wobei die Konstante unabhängig von  $t$  ist. Zustände, die diese Bedingung verletzen, wären sehr empfindlich unter geringfügigen Abänderungen der äußeren Bedingungen.

Wir wollen diese Idee im einfachsten denkbaren Fall auswerten. Wir betrachten ein 2-Zustandssystem, etwa einen Spin-1/2-Freiheitsgrad. Wir nehmen an, dass unser Hamiltonoperator das System nicht beeinflusst, also können wir  $H = 0$  setzen. Störterme sind z.B. äußere Magnetfelder, die über ein magnetisches Moment an den Spinfreiheitsgrad koppeln. Wir betrachten ohne Beschränkung der Allgemeinheit eine Dichtematrix der Form

$$\varrho = \frac{1}{2}(1 + c\sigma_1) \quad (2.5)$$

mit  $|c| < 1$ . ( $\sigma_i, i = 1, 2, 3$  sind die Pauli-Matrizen.) Als Störterme wählen wir  $H' = \lambda\sigma_3$  und als Observable  $A = \sigma_2$ . Wir berechnen

$$\langle A(t) \rangle_{\varrho} = \text{Tr} \frac{1}{2}(1 + c\sigma_1) e^{it\lambda\sigma_3} \sigma_2 e^{-it\lambda\sigma_3}. \quad (2.6)$$

Die gestörte Zeitentwicklung ist gerade eine Rotation um die  $z$ -Achse mit Winkel  $2t\lambda$ , daher gilt

$$e^{it\lambda\sigma_3}\sigma_2e^{-it\lambda\sigma_3} = \cos 2t\lambda\sigma_2 + \sin 2t\lambda\sigma_1. \quad (2.7)$$

Mit  $\sigma_1^2 = 1$ ,  $\sigma_1\sigma_2 = i\sigma_3$  und der Tatsache, dass die Spuren der Paulimatrizen verschwinden, folgt

$$\langle A(t) \rangle_\rho = c \sin 2t\lambda. \quad (2.8)$$

Die Stabilitätsbedingung ist also nur für  $c = 0$  erfüllt.

Wir wollen jetzt umgekehrt zeigen, dass Zustände der Form  $\rho = f(H)$  die Stabilitätsbedingung erfüllen. Wir überprüfen diese Aussage in einem Spezialfall. Sei das Spektrum von  $H$  diskret, und sei  $P$  der Spektralprojektor zu einem Eigenwert  $E$  von  $H$ .  $E$  sei  $n$ -fach entartet, und  $\{\Phi_i, i = 1, \dots, n\}$  sei ein Orthonormalsystem von zugehörigen Eigenfunktionen. Dann ist

$$P = \sum_{i=1}^n |\Phi_i\rangle\langle\Phi_i|. \quad (2.9)$$

Als Dichtematrix wählen wir  $\rho = \frac{1}{n}P$ . Wenn wir jetzt eine kleine Störung  $\lambda H'$  einschalten, wird in der Regel die Entartung des Eigenwertes  $E$  aufgehoben, und wir erhalten  $n$  verschiedene Eigenwerte  $E_i(\lambda), i = 1, \dots, n$  mit  $E_i(\lambda) = E$ . Die zugehörigen normierten Eigenfunktionen  $\Phi_i(\lambda)$  können dann stetig differenzierbar in  $\lambda$  gewählt werden und bilden bei  $\lambda = 0$  ein Orthonormalsystem im Eigenraum zu  $E$ . Wir setzen

$$P(\lambda) = \sum_{i=1}^n |\Phi_i(\lambda)\rangle\langle\Phi_i(\lambda)| \quad (2.10)$$

und  $\rho(\lambda) = \frac{1}{n}P(\lambda)$ .  $\rho(\lambda)$  ist die Dichtematrix eines Zustandes, der invariant unter der gestörten Zeitentwicklung ist.

Sei nun  $A$  eine beliebige (beschränkte) Observable, und sei  $A(t) = e^{it(H+\lambda H')} A e^{-it(H+\lambda H')}$ . Es gilt

$$|\langle A(t) \rangle_\rho - \langle A \rangle_\rho| \leq |\langle A(t) \rangle_\rho - \langle A(t) \rangle_{\rho(\lambda)}| + |\langle A \rangle_{\rho(\lambda)} - \langle A \rangle_\rho|. \quad (2.11)$$

Da  $\|e^{it(H+\lambda H')}(\Phi(\lambda) - \Phi(0))\| \leq \text{const}|\lambda|$  gilt, mit einer von  $t$  unabhängigen Konstante, folgt, dass  $\rho$  die geforderte Stabilitätseigenschaft besitzt.

Das obige Argument lässt sich unmittelbar auf eine allgemeine Dichtematrix der Form  $\rho = f(H)$  verallgemeinern, da gilt

$$f(H) = \sum_n f(E_n)P_n, \quad (2.12)$$

wobei  $E_n$  die Eigenwerte und  $P_n$  die zugehörigen Spektralprojektionen von  $H$  bezeichnet.

Die Stabilitätseigenschaft ist auch in der klassischen statistischen Mechanik erfüllt. Dies folgt aus der sogenannten adiabatischen Invarianz des Phasenraumvolumens.

Sei  $\Omega_H(E)$  das von der Schale  $\{(\underline{q}, \underline{p}), H(\underline{q}, \underline{p}) = E\}$  eingeschlossene Volumen. Die Funktion  $\Omega_H$  ist monoton wachsend und stetig. Wir addieren jetzt einen Störterm  $\lambda H'$  zur Hamiltonfunktion und bestimmen die Energie  $E_\lambda$ , bei der das Phasenraumvolumen für die gestörte Hamiltonfunktion den gleichen Wert erreicht,

$$\Omega_{H+\lambda H'}(E_\lambda) = \Omega_H(E) . \quad (2.13)$$

Sei  $\psi_\lambda(E) = E_\lambda$ . Dann ist

$$d\Omega_{H+\lambda H'}(\psi_\lambda(E)) = d\Omega_H(E) .$$

Für eine Dichtefunktion  $\varrho = f(H)$  setzen wir

$$\varrho_\lambda = f(\psi_\lambda^{-1}(H + \lambda H')) \quad (2.14)$$

Es gilt

$$\int dpdq \varrho_\lambda(p, q) = \int d\Omega_{H+\lambda H'}(E_\lambda) f(\psi_\lambda^{-1}(E_\lambda)) = \int d\Omega_H(E) f(E) = \int dpdq \varrho(p, q) ,$$

mit  $\varrho$  ist also auch  $\varrho_\lambda$  normiert. Dann gilt für eine beschränkte stetige Phasenraumfunktion  $g$ , die sich nach der gestörten Hamiltonfunktion zeitlich entwickelt,

$$|\langle g(t) \rangle_\varrho - \langle g \rangle_\varrho| \leq |\langle g(t) \rangle_\varrho - \langle g(t) \rangle_{\varrho_\lambda}| + |\langle g \rangle_{\varrho_\lambda} - \langle g \rangle_\varrho| \leq 2 \sup |g| \int |\varrho - \varrho_\lambda| . \quad (2.15)$$

Es bleibt zu zeigen, dass  $\int |\varrho - \varrho_\lambda| < \text{const} \lambda$  gilt.

### 3. Der Gleichverteilungssatz

In der klassischen statistischen Mechanik gilt, dass sich in einem beliebigen Zustand der Form  $\varrho = f(H)$  die kinetische Energie gleichmässig auf alle Freiheitsgrade verteilt. Sei  $F$  eine Stammfunktion von  $f$ ,

$$F(E) = - \int_E^\infty dE' f(E') \quad (3.1)$$

Sei  $\underline{u} = (\underline{q}, \underline{p})$ . Es gilt

$$\langle u_i \frac{\partial H}{\partial u_i} \rangle_\varrho = \int d^{6N} u \left( u_i \frac{\partial F \circ H}{\partial u_i} \right) . \quad (3.2)$$

Wir integrieren partiell in der Variablen  $u_i$  und erhalten, falls der Randterm verschwindet,

$$\langle u_i \frac{\partial H}{\partial u_i} \rangle_\varrho = - \int d^{6N} u F(H(\underline{u})) \equiv T(\varrho) . \quad (3.3)$$

Dieser Ausdruck ist unabhängig von  $i$ . Ist die kinetische Energie eine quadratische Funktion der Impulse, so folgt für den Erwartungswert der kinetischen Energie

$$\langle E_{\text{kin}} \rangle_{\varrho} = \frac{3}{2} NT(\varrho) . \quad (3.4)$$

Wir erkennen im Fall eines wechselwirkungsfreien Systems die kalorische Zustandsgleichung des idealen Gases, wenn wir  $T(\varrho)$  mit der Temperatur identifizieren.

Falls auch die potentielle Energie eine quadratische Funktion der Koordinaten ist, so ergibt sich für den Erwartungswert der Energie gerade der doppelte Wert. Interessant ist die Situation bei Coulombkräften. In diesem Fall gilt für die potentielle Energie

$$U = - \sum_i q_i \frac{\partial U}{\partial q_i} \quad (3.5)$$

und damit für den Erwartungswert der Gesamtenergie

$$\langle H \rangle_{\varrho} = -\frac{3}{2} NT(\varrho) . \quad (3.6)$$

Für ein solches System (man denke z.B. an einen Sternhaufen, der durch Gravitation zusammen gehalten wird), ist also die Wärmekapazität negativ.

#### 4. Mikrokanonisches, kanonisches und großkanonisches Ensemble

Wir wollen jetzt die Zustände angeben, die den makroskopischen Gleichgewichtszuständen entsprechen. Wir werden sehen, dass wir verschiedene Zustände erhalten, je nachdem welche äußeren Bedingungen vorliegen.

Betrachten wir zunächst ein abgeschlossenes System. Hier ist im Prinzip die Energie beliebig genau vorgebar. Der Grenzfall ist das mikrokanonische Ensemble,

$$\varrho_E(\underline{q}, \underline{p}) = \frac{\delta(H(\underline{q}, \underline{p}) - E)}{\frac{d\Omega_H}{dE}} , \quad (4.1)$$

bei dem die Energie einen scharfen Wert annimmt. Allerdings ist diese Dichtefunktion nicht regulär. Man ersetzt daher die Deltafunktion in der obigen Formel gerne durch die charakteristische Funktion eines endlichen Energieintervalls. Allgemein sind alle Zustände der Form  $\varrho = f(H)$  konvexe Kombinationen von mikrokanonischen Ensembles verschiedener Energien,

$$\varrho = \int dE f(E) \frac{d\Omega_H}{dE} \varrho_E \quad (4.2)$$

Für ein makroskopisches System wächst  $\frac{d\Omega_H}{dE}$  in der Regel sehr schnell mit der Energie. Beim wechselwirkungsfreien System im festen Volumen  $V$  gilt z.B.

$$\Omega_H(E) = V^N (2mE)^{\frac{3N}{2}} O_{3N} \quad (4.3)$$

mit dem Volumen  $O_N$  der Einheitskugel in  $N$  Dimensionen,

$$O_N = \frac{\pi^{N/2}}{(N/2)!} . \quad (4.4)$$

Bei großer Teilchenzahl trägt daher, wenn  $f$  die charakteristische Funktion eines Intervalls ist, fast nur das mikrokanonische Ensemble mit der maximalen Energie zur konvexen Kombination bei. Zur Illustration berechnen wir den Erwartungswert der Energie im Zustand

$$\varrho = \Omega_H(E)^{-1} \Theta(E - H) . \quad (4.5)$$

Es gilt

$$\langle H \rangle_\varrho = \Omega_H(E)^{-1} \int_0^E d\Omega_H(E') E' = E \int_0^1 d(x^{\frac{3N}{2}}) x = E \frac{1}{1 + \frac{2}{3N}} \approx E \left(1 - \frac{2}{3N}\right) . \quad (4.6)$$

In der Quantenmechanik wählt man die Dichtematrix entsprechend proportional zu einem Spektralprojektor der Energie,

$$\varrho_E = \frac{P_E}{\dim P_E} \quad (4.7)$$

Auch hier ist es zweckmäßig, den Projektor auf ein ganzes Energieintervall zu benutzen.

Für große Eigenwerte des Hamiltonoperators ergibt sich im wesentlichen die gleiche Verteilung wie im klassischen System, d.h. die Zahl der Eigenzustände in einem gewissen Energieintervall ist proportional zum entsprechenden Phasenraumvolumen. Betrachten wir z.B.  $N$  freie Teilchen in einem würfelförmigen Kasten (Kantenlänge  $a$ ) mit Dirichletschen Randbedingungen. Die Eigenfunktionen des Hamiltonoperators sind von der Form

$$\phi_{\mathbf{n}}(\mathbf{x}) = \prod_{i=1}^{3N} \sin n_i x_i \pi / a \quad (4.8)$$

mit  $\mathbf{n} \in \mathbb{N}^{3N}$ . Die zugehörigen Eigenwerte sind  $E_{\mathbf{n}} = \frac{\pi^2}{2ma^2} |\mathbf{n}|^2$ . Die Zahl der Eigenzustände unterhalb der Energie  $E$  ist also gleich der Zahl der Punkte mit positiv ganzzahligen Koordinaten in einer  $3N$ -dimensionalen Kugel um den Ursprung mit Radius  $r = \sqrt{\frac{2mEa^2}{\pi^2}}$ . Für große  $E$  ist dies im wesentlichen das Volumen des entsprechenden Kugelausschnitts, d.h.

$$\dim \Theta(E - H) \approx 2^{-3N} O_{3N} r^{3N} = (2\pi)^{-3N} \Omega_H(E) . \quad (4.9)$$

Als nächstes betrachten wir Systeme, die im thermischen Gleichgewicht miteinander stehen. Hierbei ist Energieaustausch möglich, so

dass die Energie der Einzelsysteme nicht beliebig vorgegeben werden kann. Stattdessen soll das Gesamtsystem wieder in einem Gleichgewichtszustand sein. Daher soll für die Dichtefunktionen  $\varrho_i = f_i(H_i)$  der Einzelsysteme gelten

$$f_1(E_1)f_2(E_2) = f(E_1 + E_2) . \quad (4.10)$$

Differentiation nach  $E_1$  bzw.  $E_2$  ergibt

$$f_1'f_2 = f_1f_2' \text{ oder } \frac{f_1'}{f_1} = \frac{f_2'}{f_2} . \quad (4.11)$$

In der zweiten Gleichung hängen beide Seiten von verschiedenen unabhängigen Variablen ab, daher müssen sie konstant sein, also gilt im thermischen Gleichgewicht

$$\varrho = Z^{-1}e^{-\beta H} , \quad (4.12)$$

wobei  $\beta \in \mathbb{R}$  beliebig ist und  $Z$  durch die Normierungsbedingung bestimmt ist,

$$Z = \int d^{3N}\underline{q} d^{3N}\underline{p} e^{-H(\underline{q},\underline{p})} = \int d\Omega_H(E)e^{-\beta E} . \quad (4.13)$$

Einen Zustand der obigen Form nennt man kanonisches Ensemble. In der Regel ist die Normierungsbedingung nur für  $\beta > 0$  erfüllbar. Der Normierungsfaktor  $Z$  wird als die Zustandssumme bezeichnet. Für ein wechselwirkungsfreies System im Volumen  $V$  gilt

$$Z = V^N \int d^{3N}p e^{-\frac{\beta}{2m}|p|^2} = V^N \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{\frac{3N}{2}} . \quad (4.14)$$

Nach der Definition des thermischen Gleichgewichts ist  $\beta$  eine Funktion der Temperatur. In Übereinstimmung mit den vorigen Überlegungen zur Temperatur  $T(\varrho)$  eines Gleichgewichtszustands identifizieren wir  $\beta$  mit der inversen Temperatur (wobei wir die Boltzmannkonstante  $k = 1$  gesetzt haben).

Bei makroskopischen Systemen unterscheidet sich das kanonische Ensemble kaum vom mikrokanonischen Ensemble mit der gleichen mittleren Energie. Es gilt

$$\langle H \rangle_\beta = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} . \quad (4.15)$$

Für das obige System ergibt sich also

$$E = \frac{3N}{2}\beta^{-1} . \quad (4.16)$$

Für die Energieunschärfe findet man allgemein im kanonischen Ensemble

$$(\Delta E)^2 = \langle H^2 \rangle_\beta - \langle H \rangle_\beta^2 = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} \quad (4.17)$$

und damit für das obige Beispiel

$$\Delta E = E \sqrt{\frac{2}{3N}}. \quad (4.18)$$

Wir erkennen wieder, dass bei makroskopischen Systemen in der Regel kaum Unterschiede zwischen den verschiedenen Kandidaten für Gleichgewichtszustände bestehen.

Als ein Beispiel für ein Quantensystem im kanonischen Ensemble betrachten wir den harmonischen Oszillator. Seine Energieeigenwerte sind nichtentartet und sind gegeben durch  $E_n = (n + \frac{1}{2})\omega$  mit  $n \in \mathbb{N}_0$ . Daher ist die Zustandssumme

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} = e^{-\frac{\beta}{2}\omega} \sum_{n=0}^{\infty} (e^{-\beta\omega})^n = e^{-\frac{\beta}{2}\omega} \frac{1}{1 - e^{-\beta\omega}} = \frac{1}{2 \sinh \frac{\beta}{2}\omega}. \quad (4.19)$$

Die mittlere Energie ist

$$E(\beta) = \langle H \rangle_{\beta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{\omega}{2} \coth \frac{\beta}{2}\omega, \quad (4.20)$$

Für  $\beta \rightarrow \infty$  ( $T \rightarrow 0$ ) gilt  $E(\beta) \rightarrow \frac{\omega}{2}$ , die Energie erreicht also den Wert im Grundzustand, für  $\beta \rightarrow 0$  (hohe Temperaturen) erhält man  $E \approx \frac{1}{\beta}$ . Dies stimmt mit dem Resultat des nur klassisch gültigen Gleichverteilungssatzes überein. Für die Wärmekapazität ergibt sich

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = -\frac{1}{T^2} \frac{\partial E}{\partial \beta} = \frac{\omega^2}{4T^2} \frac{1}{\sinh^2 \frac{\omega}{2T}}. \quad (4.21)$$

Für hohe Temperaturen findet man wieder das durch den Gleichverteilungssatz vorhergesagte Verhalten  $C \approx 1$  ( $\equiv k$ ), für tiefe Temperaturen aber geht die Wärmekapazität schnell gegen 0. Dieses Verhalten des harmonischen Oszillators ist die Grundlage für das Einstein-Debye-Modell des Festkörpers. Bei diesem Modell wird der Festkörper durch ein System von  $3N$  unabhängigen harmonischen Oszillatoren mit verschiedenen Frequenzen beschrieben. Bei hohen Temperaturen ist die Energie gleichmäßig über alle Frequenzen verteilt und man findet das Gesetz von Dulong-Petit, nach dem alle Festkörper die Wärmekapazität  $C = 3Nk$  haben; bei tiefen Temperaturen aber tragen nur noch die kleinen Frequenzen bei; diese entsprechen den Schallwellen. Ihre Anzahl mit Frequenz kleiner als  $\omega$  ist proportional zu  $\omega^3$ . Für  $C$  findet man daher

$$C = \text{const} \int d\omega \omega^4 \frac{1}{4T^2 \sinh^2 \frac{\omega}{2T}} = \text{const} T^3 \int dx \frac{x^4}{\sinh^2 x}, \quad (4.22)$$

der Beitrag der Gitterschwingungen zur Wärmekapazität eines Festkörpers verschwindet also wie  $T^3$  für  $T \rightarrow 0$ .

Als zweites Beispiel betrachten wir einen Spin- $\frac{1}{2}$ -Freiheitsgrad, der über ein magnetisches Moment  $\mu$  an ein Magnetfeld  $\mathbf{B}$  gekoppelt ist.

Der Hilbertraum der Zustandsvektoren ist  $\mathfrak{H} = \mathbb{C}^2$ , der Hamiltonoperator

$$H = -\mu\vec{\sigma} \cdot \mathbf{B} . \quad (4.23)$$

Wir wählen die  $z$ -Achse in Richtung des Magnetfeldes, sodass  $H$  die Form

$$H = -\mu B \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (4.24)$$

erhält. Die Dichtematrix des kanonischen Ensembles zur inversen Temperatur  $\beta$  ist also

$$\rho = Z^{-1} \begin{pmatrix} e^{\beta\mu B} & 0 \\ 0 & e^{-\beta\mu B} \end{pmatrix} \quad (4.25)$$

mit der Zustandssumme

$$Z = 2 \cosh \beta\mu B . \quad (4.26)$$

Für die mittlere Energie ergibt sich

$$E = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -\mu B \tanh \beta\mu B \quad (4.27)$$

und für die Wärmekapazität

$$C = \frac{1}{T^2} \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = \frac{\mu^2 B^2}{T^2} (1 - \tanh^2 \frac{\mu B}{T}) . \quad (4.28)$$

Für große Temperaturen gilt also  $C \sim T^{-2}$ , für kleine Temperaturen wegen  $1 - \tanh^2 x = \frac{1}{\cosh^2 x} \approx 4e^{-2x}$  für  $x \rightarrow \infty$

$$C \approx \frac{4\mu^2 B^2}{T^2} e^{-\frac{2\mu B}{T}} , \quad T \rightarrow 0 . \quad (4.29)$$

Bei diesem System sind auch negative Temperaturen sinnvoll.

Ganz ähnlich wie Systeme im thermischen Gleichgewicht können wir auch Systeme behandeln, zwischen denen nicht nur Energie, sondern auch Teilchen ausgetauscht werden können. Die Gleichgewichtszustände sind in diesem Fall Funktionen von Energie und Teilchenzahl,

$$\rho = f(H, N) , \quad (4.30)$$

und die Gleichgewichtsbedingung

$$f_1(E_1, N_1)f_2(E_2, N_2) = f(E_1 + E_2, N_1 + N_2) \quad (4.31)$$

hat die allgemeine Lösung

$$f(E, N) = Z_G^{-1} e^{-\beta(E - \mu N)} . \quad (4.32)$$

Die Zustände  $\rho = \rho_{\beta, \mu}$  nennt man großkanonische Ensemble, den Normierungsfaktor  $Z_G$  die großkanonische Zustandssumme.  $\beta$  bedeutet wie im kanonischen Ensemble die inverse Temperatur und  $\mu$  das chemische Potential.

Die Teilchenzahl im großkanonischen Ensemble ist nicht scharf, bei großen Systemen sind aber die Schwankungen der Teilchenzahl klein verglichen mit ihrem Erwartungswert. Es gilt

$$\langle N \rangle_{\beta, \mu} = \beta^{-1} \frac{\partial \ln Z_G}{\partial \mu} \quad (4.33)$$

und

$$(\Delta N)_{\beta, \mu}^2 = \beta^{-2} \frac{\partial^2 \ln Z_G}{\partial \mu^2} = \beta^{-1} \frac{\partial \langle N \rangle_{\beta, \mu}}{\partial \mu} . \quad (4.34)$$

Der für das großkanonische Ensemble in der klassischen Mechanik verwendete Phasenraum  $\Gamma$  ist die disjunkte Vereinigung der  $N$ -Teilchen-Phasenräume,

$$\Gamma = \bigcup_{N=0}^{\infty} \mathbb{R}^{6N} . \quad (4.35)$$

Falls die Teilchen ununterscheidbar sind, beschreiben Phasenraumpunkte, die sich nur durch die Nummerierung der Teilchen unterscheiden, denselben Zustand. Daher wählen wir als invariantes Maß auf  $\Gamma$

$$d\Gamma = \bigoplus_{N=0}^{\infty} \frac{d^{3N} p d^{3N} q}{(2\pi)^{3N} N!} . \quad (4.36)$$

Der Faktor  $N!$  im Nenner berücksichtigt die Ununterscheidbarkeit der Teilchen, der Faktor  $(2\pi)^{3N}$  ist durch die Quantentheorie motiviert ( $2\pi = h$  für  $\hbar = 1$ ).

Observable sind Folgen von Funktionen auf den  $N$ -Teilchenräumen,

$$f = (f_N)_{N \in \mathbb{N}_0} , \quad f_N : \mathbb{R}^{6N} \rightarrow \mathbb{R} , \quad (4.37)$$

wobei die Funktionen  $f_N$  invariant unter Umnummerierungen der Teilchen sind. Entsprechend sind Zustände Folgen von Dichtefunktionen auf den  $N$ -Teilchenräumen,

$$\rho = (\rho_N)_{N \in \mathbb{N}_0} , \quad \rho_N : \mathbb{R}^{6N} \rightarrow \mathbb{R} , \quad \rho_N \geq 0 . \quad (4.38)$$

Auch die Dichtefunktionen sind symmetrisch, und die Normierungsbedingung lautet

$$1 = \int d\Gamma \rho \equiv \sum_{N=0}^{\infty} \int \frac{d^{3N} p d^{3N} q}{(2\pi)^{3N} N!} \rho_N(p, q) . \quad (4.39)$$

Erwartungswerte von Observablen schließlich berechnet man durch

$$\langle f \rangle_{\rho} = \int d\Gamma f \rho \equiv \sum_{N=0}^{\infty} \int \frac{d^{3N} p d^{3N} q}{(2\pi)^{3N} N!} f_N(p, q) \rho_N(p, q) . \quad (4.40)$$

Zur Definition des großkanonischen Ensembles müssen die  $N$ -Teilchen-Hamiltonfunktionen  $H_N$  bekannt sein. Dann setzt man  $\rho = (\rho_N)_{N \in \mathbb{N}_0}$  mit

$$\rho_N = Z_G^{-1} e^{-\beta(H_N - \mu N)} , \quad (4.41)$$

und die großkanonische Zustandssumme  $Z_G$  ist

$$Z_G(\beta, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\beta\mu N}}{(2\pi)^{3N} N!} Z(\beta, N) \quad (4.42)$$

mit den  $N$ -Teilchen-Zustandssummen

$$Z(\beta, N) = \int d^{3N} p d^{3N} q e^{-\beta H_N(p,q)} . \quad (4.43)$$

Für wechselwirkungsfreie ununterscheidbare Teilchen im Volumen  $V$  findet man für die großkanonische Zustandssumme

$$Z_G(\beta, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} e^{\beta\mu N} V^N \left(\frac{m}{\beta}\right)^{\frac{3N}{2}} (2\pi)^{\frac{N}{2}} = e^{e^{\mu\beta} V \left(\frac{m}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}} (2\pi)^{-\frac{3}{2}}} . \quad (4.44)$$

Die mittlere Teilchenzahl ergibt sich zu

$$\langle N \rangle_{\beta, \mu} = e^{\mu\beta} V \left(\frac{m}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}} (2\pi)^{-\frac{3}{2}} , \quad (4.45)$$

und die quadratische Unschärfe zu

$$(\Delta N)^2 = \langle N \rangle . \quad (4.46)$$

In der Quantentheorie führt die Ununterscheidbarkeit der Teilchen zum Auftreten von Bose- und Fermistatistik. Dies wird in Abschnitt 6 behandelt.

## 5. Zustände und thermodynamische Potentiale

Wir haben gesehen, dass wir, abhängig von den vorhandenen Gleichgewichtsbedingungen, verschiedene Kandidaten für thermodynamische Gleichgewichtszustände finden, die sich aber für große Systeme nur geringfügig unterscheiden. Um den Zusammenhang mit der phänomenologischen Thermodynamik herzustellen, erinnern wir uns an die thermodynamischen Potentiale. Diese waren Funktionen ausgezeichneter Zustandsgrößen, ihrer sogenannten natürlichen Variablen. Die anderen Zustandsgrößen ergaben sich durch Differentiation der Potentiale.

In der statistischen Mechanik sind einige Zustandsgrößen vorgegeben, z.B. Energie und Teilchenzahl beim mikrokanonischen Ensemble, oder Temperatur und Teilchenzahl beim kanonischen Ensemble. Die anderen Zustandsgrößen nehmen keine scharfen Werte an, jedoch ist bei großen Systemen der Erwartungswert ein guter Ersatz für den Wert der Größe in der phänomenologischen Thermodynamik.

Besonders einfach ist die Situation beim kanonischen Ensemble. Hier kann offenbar die Gleichung  $E = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$  als kalorische Zustandsgleichung interpretiert werden, sodass  $f = -\ln Z$  ein guter Kandidat für ein thermodynamisches Potential ist, das als Legendretransformierte der Entropie bezüglich der Energie identifiziert wird. Es gilt  $f = \beta F$

mit der freien Energie  $F$ , und die Entropie ergibt sich als die Legendretransformierte von  $f$  bezüglich  $\beta$ ,

$$S = \inf_{\beta} \beta E - f(\beta) . \quad (5.1)$$

oder auch als  $S = -\frac{\partial F}{\partial T}$ . Die anderen Zustandsvariablen ergeben sich durch Ableitung von  $f$  nach einem Parameter in der Hamiltonfunktion,

$$\frac{\partial f}{\partial \lambda} = \beta \left\langle \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right\rangle_{\beta} . \quad (5.2)$$

Im Fall  $\lambda = V$  erhält man so den Druck,

$$\beta p = -\frac{\partial f}{\partial V} \quad (5.3)$$

(thermische Zustandsgleichung). Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse beim großkanonischen Ensemble. Hier kann  $k = -\ln Z_G$  als Legendretransformierte der Entropie bezüglich Energie und Teilchenzahl identifiziert werden. Aufgrund der Homogenitätseigenschaft der Entropie gilt

$$S = \beta E + \beta p V - \beta \mu N , \quad (5.4)$$

also findet man analog zur Gibbs-Duhem-Relation

$$k = -\beta p V \quad (5.5)$$

Die großkanonische Zustandssumme liefert also direkt den Druck als Funktion von Temperatur und chemischem Potential.

Beim mikrokanonischen Ensemble erwarten wir, dass die Entropie das ausgezeichnete thermodynamische Potential ist. Als Kandidaten finden wir den Logarithmus des Phasenraumvolumens  $\Omega_H$ ,

$$S = \ln \Omega_H . \quad (5.6)$$

Tatsächlich gilt

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{\Omega'_H}{\Omega_H} = \frac{1}{T(\rho_E)} \quad (5.7)$$

mit dem im Gleichverteilungssatz in Abschnitt 3 gefundenen Ausdruck für die Temperatur des mikrokanonischen Zustands zur Energie  $E$ ,

$$\rho_E = \frac{\delta(H(p, q) - E)}{\Omega'_H(E)} . \quad (5.8)$$

Ist die Hamiltonfunktion von einem Parameter  $\lambda$  abhängig, so gilt für die Ableitung von  $S$  bei festgehaltener Energie

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial \lambda} &= \Omega_H^{-1} \frac{\partial}{\partial \lambda} \int d^{3N} p d^{3N} q \Theta(E - H_{\lambda}(p, q)) \\ &= \Omega_H^{-1} \int d^{3N} p d^{3N} q \delta(H(p, q) - 1) (-1) \frac{\partial H_{\lambda}(p, q)}{\partial \lambda} \\ &= -T(\rho_E)^{-1} \left\langle \frac{\partial H_{\lambda}}{\partial \lambda} \right\rangle_{\rho_E} . \end{aligned} \quad (5.9)$$

Ist z.B.  $\lambda$  das Volumen, so ist  $\frac{\partial H_\lambda}{\partial \lambda} = -p$  mit dem Druck  $p$ , und wir erhalten die aus der phänomenologischen Thermodynamik bekannte Beziehung

$$\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{p}{T} . \quad (5.10)$$

Beim freien  $N$ -Teilchensystem berechnet sich die Entropie also zu

$$S = N(\ln V + \frac{3}{2} \ln E + \frac{3}{2} \ln(2m\pi)) - \ln(\frac{3}{2}N)! , \quad (5.11)$$

und wir finden mit

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &\equiv \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{3}{2} \frac{N}{E} \\ \frac{p}{T} &\equiv \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{N}{V} \end{aligned} \quad (5.12)$$

die kalorische und die thermische Zustandsgleichung des idealen Gases.

Bei der Abhängigkeit der Entropie von der Teilchenzahl müssen wir die Ununterscheidbarkeit der Teilchen berücksichtigen. Dazu dividieren wir das Phasenraumvolumen durch  $(2\pi)^{3N} N!$ . Für die Entropie ergibt sich mit  $v = \frac{V}{N}$  und  $e = \frac{E}{N}$

$$\begin{aligned} S = N(\ln v + \frac{3}{2} \ln e + \frac{3}{2} \ln \frac{m}{2\pi}) \\ + \frac{5}{2} N \ln N - \ln N! - \ln(\frac{3}{2}N)! . \end{aligned} \quad (5.13)$$

Für große  $N$  können wir die Fakultäten durch die Stirlingsche Formel approximieren,

$$x! \approx x^x e^{-x} \sqrt{2\pi x} , \quad x \gg 1 , \quad (5.14)$$

und erhalten, unter Vernachlässigung von Beiträgen, die langsamer als  $N$  anwachsen, die Sackur-Tetrode-Formel

$$S = N(\ln v + \frac{3}{2} \ln e + \frac{3}{2} \ln \frac{m}{2\pi} + \frac{5}{2}) . \quad (5.15)$$

Das chemische Potential ergibt sich jetzt aus

$$-\frac{\mu}{T} \equiv \frac{\partial S}{\partial N} = \ln v + \frac{3}{2} \ln e + \frac{3}{2} \ln \frac{m}{2\pi} . \quad (5.16)$$

Eine interessante Frage ist, ob die Entropie sich auch für allgemeine Zustände definieren lässt. Eine solche Funktion  $\rho \mapsto S(\rho)$  sollte die folgenden Eigenschaften haben:

- Die Funktion  $S(\rho)$  erreicht ihr Maximum im Gleichgewichtszustand.
- $S(\rho)$  ist additiv, wenn zwei unabhängige Systeme zu einem Gesamtsystem zusammengefasst werden.
- Wenn  $t \mapsto \rho(t)$  die Zeitentwicklung des Zustands beschreibt, dann soll  $S(\rho(t))$  monoton zunehmen.

Ein Kandidat für eine solche Funktion ist

$$S(\rho) = \begin{cases} -\int \rho \ln \rho d\omega & , \quad (\text{klassisch}) \\ -\text{Tr} \rho \ln \rho & , \quad (\text{quantenmechanisch}) \end{cases} \quad (5.17)$$

( $d\omega$  ist hier das Liouville-Maß auf dem Phasenraum).

Wir überzeugen uns zunächst davon, dass Eigenschaft (ii) vorliegt. Seien zwei klassische Systeme gegeben mit Dichtefunktionen  $\rho_1, \rho_2$  und Liouville-Maßen  $d\omega_1, d\omega_2$ . Dann sind  $\rho_1 \otimes \rho_2$  die Dichtefunktion und  $d\omega_1 \otimes d\omega_2$  das Liouville-Maß des zusammengesetzten Systems. Dann gilt

$$S(\rho_1 \otimes \rho_2) = -\int \rho_1 \ln \rho_1 d\omega_1 \int \rho_2 d\omega_2 - \int \rho_1 d\omega_1 \int \rho_2 \ln \rho_2 d\omega_2 = S(\rho_1) + S(\rho_2). \quad (5.18)$$

(Eine entsprechende Rechnung ergibt dasselbe Resultat im Quantenfall.)

Zur Überprüfung von Eigenschaft (i) müssen die Bedingungen festgelegt werden, die an  $\rho$  gestellt werden sollen.

Für ein abgeschlossenes System stellen wir die Bedingung, dass die Energie innerhalb eines vorgegebenen Intervalls  $[E + \Delta/2, E - \Delta/2]$  liegt. Der Träger von  $\rho$  soll also im Gebiet  $B := H^{-1}([E + \Delta/2, E - \Delta/2])$  enthalten sein. Wir berücksichtigen die Normierungsbedingung  $\rho d\omega = 1$  durch einen Lagrange-Multiplikator  $\alpha$  und erhalten das Variationsproblem

$$0 = \delta \left( \int_B \rho (\ln \rho + \alpha) d\omega \right) = \int_B \delta \rho (\ln \rho + 1 + \alpha) d\omega \quad (5.19)$$

mit der Lösung  $\rho = \text{vol}(B)^{-1}$  auf  $B$ . Im Grenzfall  $\Delta \rightarrow 0$  erhält man das mikrokanonische Ensemble.

Halten wir nur den Erwartungswert der Energie fest (diese Situation liegt beim thermischen Gleichgewicht mit einem anderen System vor), so entfällt die Bedingung an den Träger von  $\rho$ . Wir berücksichtigen die Bedingung an die mittlere Energie durch einen weiteren Lagrange-Multiplikator und erhalten das Variationsproblem

$$0 = \delta \left( \int_B \rho (\ln \rho + \alpha + \beta H) d\omega \right) = \int \delta \rho (\ln \rho + 1 + \alpha + \beta H) d\omega \quad (5.20)$$

mit der Lösung  $\rho = Z e^{-\beta H}$ , also das kanonische Ensemble.

Die Rechnung für den Quantenfall verläuft analog.

Leider ist aber Eigenschaft (iii) für die angegebene Definition der Entropie nicht erfüllt. Es gilt nämlich

$$\frac{d}{dt} S(\rho(t)) = - \int \{H, \rho(t) \ln \rho(t)\} d\omega = 0, \quad (5.21)$$

da das Phasenraumintegral einer Poisson-Klammer verschwindet, die Entropie ist also konstant. Entsprechend gilt für ein Quantensystem

(mit  $U(t) = e^{iHt}$ )

$$\frac{d}{dt}S(\rho(t)) = -\frac{d}{dt}\text{Tr}U(t)\rho \ln \rho U(t)^* = 0, \quad (5.22)$$

da die Spur unter unitären Transformationen invariant ist.

Trotz dieses Defekts hat die oben eingeführte Entropie eine große Bedeutung. Insbesondere tritt sie in der Informationstheorie als Shannon-Entropie auf und stellt ein Maß für die Information dar.

## 6. Bose-und Fermistatistik

Bei Quantensystemen führt die Ununterscheidbarkeit von Teilchen zum Auftreten von Bose- und Fermistatistik. Die  $n$ -Teilchenwellenfunktionen sind dann entweder symmetrisch oder total antisymmetrisch unter Umnummerierungen der Teilchen.

Wir betrachten als Beispiel  $N$  nichtwechselwirkende Teilchen in einem würfelförmigen Kasten  $K$  der Kantenlänge  $L$ . Der Hamiltonoperator sei

$$H_N = -\frac{1}{2m}\Delta, \quad (6.1)$$

mit dem Laplaceoperator  $\Delta$  im  $\mathbb{R}^{3N}$  mit Dirichlet-Randbedingungen auf  $K^N$ . Bei unterscheidbaren Teilchen ist der Zustands-Hilbertraum

$$\mathfrak{H}_N = L^2(K^N), \quad (6.2)$$

die orthonormierten Eigenfunktionen von  $H_N$  sind (für  $K = [0, L]^3$ )

$$\psi_{\underline{n}}(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{\frac{3N}{2}} \prod_{i=1}^{3N} \sin n_i x_i \frac{\pi}{L}, \quad (6.3)$$

$\underline{n} = (n_1, \dots, n_{3N}) \in \mathbb{N}^{3N}$  mit Eigenwerten

$$E_{\underline{n}} = \frac{\pi^2}{2mL^2} |\underline{n}|^2, \quad |\underline{n}|^2 = \sum_{i=1}^{3N} n_i^2. \quad (6.4)$$

Wir setzen  $\Omega(E) = \dim \mathfrak{H}_E$ , wobei  $\mathfrak{H}_E$  der Unterraum von  $\mathfrak{H}_N$  ist, der von den Eigenfunktionen von  $H_N$  mit Eigenwerten  $E_{\underline{n}} \leq E$  aufgespannt wird. Dies ist die Zahl der Punkte mit ganzzahlig positiven Koordinaten in der Kugel um den Ursprung mit Radius  $\frac{L}{\pi} \sqrt{2mE}$ . Wie bereits bemerkt, ist diese Zahl daher für große Werte von  $E$  proportional zum entsprechenden klassischen Phasenraumvolumen,

$$\Omega(E) \approx \frac{\Omega_{\text{class}}(E)}{(2\pi)^{3N}}. \quad (6.5)$$

Wir wollen jetzt die Ununterscheidbarkeit der Teilchen berücksichtigen. Die Projektoren

$$P_+ = \frac{1}{N!} \sum_{\sigma \in S_N} U(\sigma), \quad P_- = \frac{1}{N!} \sum_{\sigma \in S_N} \text{sign}(\sigma) U(\sigma), \quad (6.6)$$

mit dem Permutationsoperator

$$(U(\sigma)\psi)(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \psi(\mathbf{x}_{\sigma^{-1}(1)}, \dots, \mathbf{x}_{\sigma^{-1}(N)}) , \quad (6.7)$$

projizieren auf die Unterräume der symmetrischen, bzw. total antisymmetrischen Wellenfunktionen. Da der Hamiltonoperator mit den Permutationsoperatoren vertauscht, ist  $P_{\pm}\mathfrak{H}_E$  der bosonische, bzw. fermionische Zustandsraum mit Energie  $\leq E$ .

Die fermionischen Eigenfunktionen sind offenbar

$$(P_-\psi_{\underline{n}})(x) = \frac{1}{N!} \sum_{\sigma \in S_N} \text{sign}(\sigma) \prod_{i=1}^N \psi_{\mathbf{n}_i}(\mathbf{x}_{\sigma^{-1}(i)}) \quad (6.8)$$

mit  $x = (\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \in K^N$  und  $\underline{n} = (\mathbf{n}_1, \dots, \mathbf{n}_N)$ ,  $\mathbf{n}_i \in \mathbb{N}^3$ , ihre Norm ist  $\|P_-\psi_{\underline{n}}\| = \frac{1}{N!}$ . Die Summe auf der rechten Seite von (6.8) ist gerade die Determinante der Matrix  $(\psi_{\mathbf{n}_i}(\mathbf{x}_j))_{i,j=1,\dots,N}$  (Slater-Determinante). Daher verschwindet  $P_-\psi_{\underline{n}}$ , wenn  $\mathbf{n}_i = \mathbf{n}_j$  gilt für ein Paar  $i \neq j$ . Wenn alle  $\mathbf{n}_i$  verschieden sind, gibt es  $N!$  verschiedene Werte von  $\underline{n}$ , für die  $P_-\psi_{\underline{n}}$  sich höchstens um ein Vorzeichen unterscheidet. Daher ergibt sich für die Zahl der linear unabhängigen fermionischen Eigenvektoren mit Eigenwert  $\leq E$

$$\Omega^F(E) \leq \frac{\Omega(E)}{N!} . \quad (6.9)$$

Ist die Energie groß, so ist der Anteil der zusammenfallenden Einteilchenniveaus klein, und man kann die Ungleichung näherungsweise durch eine Gleichung ersetzen.

Im Falle von Bosonen hängt der Eigenvektor  $P_+\psi_{\underline{n}}$  nur von den Besetzungszahlen

$$N_{\mathbf{n}}(\underline{n}) = \#\{i \in \{1, \dots, N\}, \mathbf{n}_i = \mathbf{n}\} \quad (6.10)$$

ab. Zur Bestimmung der Dimension von  $P_+\mathfrak{H}_E$  müssen wir berechnen, wieviele  $\underline{n} \in (\mathbb{N}^3)^N$  zu einem vorgegebenen Satz von Besetzungszahlen  $N_{\mathbf{n}}$  gehören. Dies ist offenbar die Anzahl aller Permutationen, dividiert durch die Anzahl der Permutationen, die  $n$  nicht ändern, also gleich

$$\frac{N!}{\prod_{\mathbf{n} \in \mathbb{N}^3} N_{\mathbf{n}}!} . \quad (6.11)$$

Also gilt

$$\Omega^B(E) = \sum_{|\underline{n}| \leq \frac{E}{\pi} \sqrt{2mE}} \frac{\prod_{\mathbf{n} \in \mathbb{N}^3} N_{\mathbf{n}}!}{N!} . \quad (6.12)$$

Für große Werte von  $E$  sind fast alle Besetzungszahlen 0 oder 1, in diesem Fall erhält man in der allgemeinen Ungleichung

$$\Omega^F(E) \leq \frac{\Omega(E)}{N!} \leq \Omega^B(E) \quad (6.13)$$

näherungsweise Gleichheit. Die korrigierte Boltzmannzählung  $\frac{\Omega(E)}{N!}$  liefert im allgemeinen keine ganzen Zahlen.

*Beispiel:* Wir betrachten 2 Teilchen in einer Dimension mit  $n_1^2 + n_2^2 \leq 25$ . Dann ist  $\Omega = 15$ ,  $\Omega^B = 9$  und  $\Omega^F = 6$ , und es gilt  $9 > \frac{15}{2} > 6$ . Die 3 Zustände mit gleichen Werten von  $n_i$  sind im Fermifall ausgeschlossen, aber haben im Bosefall (3 von 9) ein größeres Gewicht als im Fall unterscheidbarer Teilchen. Dieses Verhalten ist verantwortlich für die Bose-Einstein-Kondensation.

Am bequemsten behandelt man Systeme nichtwechselwirkender Teilchen im großkanonischen Formalismus. Dazu betrachtet man als Zustandsraum den Fockraum

$$\mathfrak{H}^\pm = \bigoplus_{N=0}^{\infty} P_\pm \mathfrak{H}_N . \quad (6.14)$$

Die Elemente von  $\mathfrak{H}^\pm$  sind Folgen von Wellenfunktionen,

$$\mathfrak{H}^\pm \ni \Phi = (\Phi_N)_{N \in \mathbb{N}_0} \quad (6.15)$$

mit  $\Phi_N \in L^2(K^N)$  symmetrisch, bzw. antisymmetrisch. Das Skalarprodukt ist

$$\langle \Phi, \Psi \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} \langle \Phi_N, \Psi_N \rangle , \quad (6.16)$$

und zu  $\mathfrak{H}^\pm$  gehören alle Folgen  $\Phi$  mit  $\|\Phi\|^2 = \sum_{N=0}^{\infty} \|\Phi_N\|^2 < \infty$ . Wenn  $\|\Phi\| = 1$  ist, dann ist  $\|\Phi_N\|^2$  die Wahrscheinlichkeit dafür, dass im Zustand  $\Phi$  genau  $N$  Teilchen vorhanden sind.

Teilchenzahlerhaltende Operatoren in  $\mathfrak{H}^\pm$  sind Folgen von Operatoren

$$A = (A_N)_{N \in \mathbb{N}_0} \quad (6.17)$$

mit  $(A\Phi)_N = A_N \Phi_N$ ,  $A_N$  Operator in  $P^\pm \mathfrak{H}_N$ . Ein ausgezeichnetes Element im Fockraum ist das Vakuum

$$\Omega = (1, 0, \dots, 0, \dots) , \quad (6.18)$$

d.h. der Zustand mit null Teilchen.

Neben den teilchenzahlerhaltenden Operatoren benutzt man die Vernichtungsoperatoren  $a(f)$ ,  $f \in \mathfrak{H}_1$ ,

$$(a(f)\Phi)_N(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \sqrt{N+1} \int d^3 \mathbf{x} f(\mathbf{x}) \overline{\Phi_{N+1}}(\mathbf{x}, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) , \quad (6.19)$$

und ihre Adjungierten, die Erzeugungsoperatoren

$$(a(f)^* \Phi)_N(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \begin{cases} 0 & , \quad N = 0 \\ \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^N \varepsilon^{i-1} f(\mathbf{x}_i) \Phi_{N-1}(\mathbf{x}_1, \dots, \hat{\mathbf{x}}_i, \dots, \mathbf{x}_N) & , \quad N > 0 \end{cases} \quad (6.20)$$

Hierbei ist  $\varepsilon = 1$  für Bosonen und  $\varepsilon = -1$  für Fermionen. Der Hut  $\hat{\phantom{x}}$  über der Variablen  $\mathbf{x}_i$  bedeutet, dass diese Variable ausgelassen wird.

$a(f)$  vernichtet ein Teilchen mit Wellenfunktion  $f$ ,  $a(f)^*$  erzeugt eines. Es gelten die kanonischen Vertauschungsrelationen

$$[a(f), a(g)^*]_\varepsilon = \langle f, g \rangle , \quad [a(f), a(g)]_\varepsilon = 0 \quad (6.21)$$

wobei  $[\cdot, \cdot]_\varepsilon$  für Bosonen den Kommutator und für Fermionen den Antikommutator bezeichnet. Mit dem Teilchenzahloperator

$$(N\Phi)_N = N\Phi_N \quad (6.22)$$

gilt die Vertauschungsrelation

$$[a(f), N] = a(f) . \quad (6.23)$$

Diese Relation drückt gerade aus, dass  $a(f)$  ein Teilchen vernichtet.

Wir setzen jetzt  $a_{\mathbf{n}} = a(\psi_{\mathbf{n}})$  mit den normierten Eigenfunktionen des Einteilchenhamiltonoperators,  $\mathbf{n} \in \mathbb{N}^3$ . Die kanonischen Vertauschungsrelationen sind dann

$$[a_{\mathbf{n}}, a_{\mathbf{k}}^*]_\varepsilon = \delta_{\mathbf{n}, \mathbf{k}} , [a_{\mathbf{n}}, a_{\mathbf{k}}]_\varepsilon = 0 . \quad (6.24)$$

Mit dem Hamiltonoperator  $H = (H_N)_{N \in \mathbb{N}_0}$  ergibt sich die Vertauschungsrelation

$$[a_{\mathbf{n}}, H] = E_{\mathbf{n}} a_{\mathbf{n}} , \quad (6.25)$$

$a_{\mathbf{n}}$  verringert die Energie also um  $E_{\mathbf{n}}$ .

$a_{\mathbf{n}}^* a_{\mathbf{n}} \equiv N_{\mathbf{n}}$  ist der Operator der Besetzungszahl des Niveaus  $\mathbf{n}$ . Es gilt die Operatorgleichung

$$\sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{N}^3} N_{\mathbf{n}} = N . \quad (6.26)$$

Das großkanonische Ensemble ist die Dichtematrix

$$\rho = (\rho_N)_{N \in \mathbb{N}_0} \quad (6.27)$$

mit Komponenten

$$\rho_N = Z_G^{-1} e^{-\beta(H_N - \mu N)} , \quad (6.28)$$

die bis auf die Normierung mit den Dichtematrizen des kanonischen Ensembles übereinstimmen.

Wir können auch  $\rho$  selber als kanonisches Ensemble auffassen, indem wir den  $\mu$ -abhängigen Hamiltonoperator

$$H^\mu = (H_N^\mu)_{N \in \mathbb{N}_0} , H_N^\mu = H_N - \mu N \quad (6.29)$$

eingeführen. Dann gilt

$$\rho = Z_G^{-1} e^{-\beta H^\mu} . \quad (6.30)$$

Offenbar gilt die Vertauschungsrelation

$$[a_{\mathbf{n}}, H^\mu] = (E_{\mathbf{n}} - \mu) a_{\mathbf{n}} . \quad (6.31)$$

Dies entspricht der Interpretation des chemischen Potentials als der Energie, die aufgebracht werden muss, um ein Teilchen hinzuzufügen.

Aus den Vertauschungsrelationen lassen sich jetzt leicht die Erwartungswerte aller Produkte von Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren berechnen. Da sich alle Operatoren durch Linearkombinationen

solcher Produkte approximieren lassen, haben wir dann den Zustand bereits vollständig bestimmt. Z.B. gilt

$$\begin{aligned}\langle a_{\mathbf{n}}^* a_{\mathbf{k}} \rangle &= Z_G^{-1} \text{Tr} a_{\mathbf{n}}^* a_{\mathbf{k}} e^{-\beta H^\mu} \\ &= Z_G^{-1} \text{Tr} a_{\mathbf{n}}^* e^{-\beta H^\mu} a_{\mathbf{k}}(\beta)\end{aligned}\quad (6.32)$$

mit

$$a_{\mathbf{k}}(\beta) = e^{\beta H^\mu} a_{\mathbf{k}} e^{-\beta H^\mu} . \quad (6.33)$$

$a_{\mathbf{k}}(\beta)$  ist die Lösung der Differentialgleichung

$$\frac{\partial}{\partial \beta} a_{\mathbf{k}}(\beta) = -[a_{\mathbf{k}}(\beta), H^\mu] \quad (6.34)$$

mit der Anfangsbedingung  $a_{\mathbf{k}}(0) = a_{\mathbf{k}}$ , also ergibt sich mit (6.31)

$$a_{\mathbf{k}}(\beta) = e^{-\beta(E_{\mathbf{k}} - \mu)} a_{\mathbf{k}} . \quad (6.35)$$

Wir nutzen jetzt aus, dass die Spur unter zyklischen Vertauschungen invariant ist, und bringen  $a_{\mathbf{k}}$  auf die linke Seite unter der Spur. Wir erhalten die Relation

$$\langle a_{\mathbf{n}}^* a_{\mathbf{k}} \rangle = e^{-\beta(E_{\mathbf{k}} - \mu)} \langle a_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{n}}^* \rangle . \quad (6.36)$$

Diese Gleichung zwischen den Erwartungswerten zweier Produkte heißt KMS-Relation (nach Kubo, Martin und Schwinger) und charakterisiert das kanonische Ensemble vollständig.

Im letzten Schritt nutzen wir jetzt die kanonische Vertauschungsrelation aus,

$$a_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{n}}^* = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{n}} \pm a_{\mathbf{n}}^* a_{\mathbf{k}} \quad (6.37)$$

und erhalten schließlich

$$\langle a_{\mathbf{n}}^* a_{\mathbf{k}} \rangle = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{n}} \frac{1}{e^{\beta(E_{\mathbf{k}} - \mu)} \mp 1} = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{n}} \langle N_{\mathbf{k}} \rangle . \quad (6.38)$$

Dies ist die bekannte Besetzungszahlverteilung für Bosonen, bzw. Fermionen. Wir sehen, dass für Fermionen alle reellen Werte von  $\beta$  und  $\mu$  möglich sind, während für Bosonen  $\beta$  positiv sein muss und das chemische Potential nur Werte unterhalb der niedrigsten Einteilchenenergie annehmen kann.

Wir können auch die große Zustandssumme direkt berechnen:

$$\begin{aligned}Z_G &= \sum_{N_{\mathbf{n}}, \mathbf{n} \in \mathbb{N}^3} e^{-\beta \sum_{\mathbf{n}} N_{\mathbf{n}} (E_{\mathbf{n}} - \mu)} \\ &= \prod_{\mathbf{n} \in \mathbb{N}^3} \left( \sum_{N_{\mathbf{n}}} (e^{-\beta(E_{\mathbf{n}} - \mu)})^{N_{\mathbf{n}}} \right) \\ &= \begin{cases} \prod_{\mathbf{n} \in \mathbb{N}^3} (1 + e^{-\beta(E_{\mathbf{n}} - \mu)}) & , \text{ (Fermi)} \\ \prod_{\mathbf{n} \in \mathbb{N}^3} (1 - e^{-\beta(E_{\mathbf{n}} - \mu)})^{-1} & , \text{ (Bose)} \end{cases}\end{aligned}\quad (6.39)$$

Für die mittlere Teilchenzahl erhält man also

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z_G = \sum \langle N_{\mathbf{n}} \rangle \quad (6.40)$$

mit den bereits bestimmten mittleren Besetzungszahlen.

Falls die Teilchen innere Freiheitsgrade besitzen, die sich nicht auf das Energiespektrum, sondern nur auf die Vielfachheit auswirken, treten die entsprechenden Faktoren in der großen Zustandssumme mehrfach auf. Für Elektronen (Spin  $\frac{1}{2}$ ) z.B. erhält man bei Abwesenheit spinabhängiger Kräfte

$$Z_G = \prod_{\mathbf{n}} (1 + e^{-\beta(E_{\mathbf{n}} - \mu)})^2 . \quad (6.41)$$

## 7. Das ideale Fermigas

Wir betrachten jetzt das ideale Fermigas im sogenannten thermodynamischen Limes. Dabei lässt man Energie, Volumen und Teilchenzahlen so gegen unendlich gehen, dass Energie- und Teilchenzahldichten konstant bleiben. Solange es keine Phasenübergänge gibt, können wir stattdessen auch Temperatur und chemische Potentiale festhalten und das Volumen gegen unendlich gehen lassen.

Für die große Zustandssumme im Kasten  $K$  mit Kantenlänge  $L$  gilt für große Werte von  $L$

$$\begin{aligned} \ln Z_G &= \sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{N}^3} \ln(1 + e^{-\beta(E_{\mathbf{n}} - \mu)}) \\ &\approx \int_{n_i > 0} d^3 \mathbf{n} \ln(1 + e^{-\beta(E_{\mathbf{n}} - \mu)}) \\ &= \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int d^3 \mathbf{k} \ln(1 + e^{-\beta(\frac{k^2}{2m} - \mu)}) \end{aligned} \quad (7.1)$$

mit  $k = |\mathbf{k}|$ . Aus  $\ln Z_G = \beta V p$ ,  $V = L^3$  folgt für den Druck

$$p = \frac{1}{\beta} (2\pi)^{-3} \int d^3 \mathbf{k} \ln(1 + e^{-\beta(\frac{k^2}{2m} - \mu)}) \quad (7.2)$$

und damit für die Teilchenzahldichte  $n = \frac{N}{V} = \frac{\partial p}{\partial \mu}$

$$n = (2\pi)^{-3} \int d^3 \mathbf{k} (e^{\beta(\frac{k^2}{2m} - \mu)} + 1)^{-1} . \quad (7.3)$$

Im Limes  $\beta \rightarrow \infty$  ( $T \rightarrow 0$ ) geht der Integrand gegen 1 für  $\frac{k^2}{2m} < \mu$  und gegen Null für  $\frac{k^2}{2m} > \mu$ .  $\mu$  hat also bei diesem System die Bedeutung der Fermienergie, also derjenigen Energie, bis zu der alle Einteilchenzustände besetzt und oberhalb der alle Einteilchenzustände unbesetzt sind.

Wir berechnen

$$n(T = 0) = (2\pi)^{-3} \frac{4}{3} \pi (2m\mu)^{\frac{3}{2}} . \quad (7.4)$$

Auflösung nach  $\mu$  ergibt

$$\mu = (2\pi)^2 \left(\frac{4}{3}\pi\right)^{-\frac{2}{3}} \frac{1}{2m} n^{\frac{2}{3}} . \quad (7.5)$$

Für den Druck  $p$  gilt im Limes  $\beta \rightarrow \infty$  wegen

$$\beta^{-1} \ln(1 + e^{-\beta(\frac{k^2}{2m} - \mu)}) \rightarrow \begin{cases} 0 & , \frac{k^2}{2m} > \mu , \\ \mu - \frac{k^2}{2m} & , \frac{k^2}{2m} < \mu . \end{cases} \quad (7.6)$$

die Formel

$$p = (2\pi)^{-3} \int_{\frac{k^2}{2m} \leq \mu} d^3\mathbf{k} (\mu - \frac{k^2}{2m}) . \quad (7.7)$$

Statt dieses Integral direkt zu berechnen, nutzen wir aus, dass  $p = \text{const } \mu^{\frac{5}{2}}$  ist, wie man durch die Substitution  $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}/\sqrt{\mu}$  erkennt. Also ist

$$p = \frac{2}{5} \mu \frac{\partial p}{\partial \mu} = \frac{2}{5} \mu n = \frac{2}{5} (2\pi)^2 \left(\frac{4}{3}\pi\right)^{-\frac{2}{3}} \frac{1}{2m} n^{\frac{5}{3}} . \quad (7.8)$$

Wir sehen, dass der Druck eines idealen Fermigases bei Temperatur Null nicht verschwindet, solange die Dichte nicht Null ist. Diese Eigenschaft des Fermigases spielt eine wichtige Rolle bei der Stabilität von weißen Zwergen, wo allerdings wegen der relativistischen Kinematik  $p \sim n^{\frac{4}{3}}$  gilt.

Als nächstes betrachten wir die Energiedichte  $u = \frac{E}{V}$  des idealen Fermigases. Aus  $S = \beta E + \beta p V - \beta \mu N$  und  $dS = \beta dE + \beta p dV - \beta \mu dN$  folgt allgemein

$$d\beta p = -u d\beta + n d\beta \mu , \quad (7.9)$$

und damit

$$u = - \left( \frac{\partial \beta p}{\partial \beta} \right)_{\beta \mu} = \frac{3}{2} p , \quad (7.10)$$

also dieselbe Beziehung wie beim klassischen idealen Gas. Hierbei wurde benutzt, dass  $\beta p$ , bei festgehaltenem  $\beta \mu$ , als Funktion von  $\beta$  homogen vom Grad  $-\frac{3}{2}$  ist.

Wir untersuchen jetzt das Verhalten der isochoren Wärmekapazität pro Volumen  $c_V = C_V/V$ . Es gilt

$$c_V = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_n = -\beta^2 \left( \frac{\partial u}{\partial \beta} \right)_n . \quad (7.11)$$

Für die auftretenden partiellen Ableitungen finden wir

$$\left( \frac{\partial}{\partial \beta} \right)_n = \left( \frac{\partial}{\partial \beta} \right)_\mu - \frac{\frac{\partial n}{\partial \beta}}{\frac{\partial n}{\partial \mu}} \left( \frac{\partial}{\partial \mu} \right)_\beta . \quad (7.12)$$

Mit

$$u = (2\pi)^{-3} \int_0^\infty dk 4\pi k^2 \frac{\frac{k^2}{2m}}{1 + e^{\beta(\frac{k^2}{2m} - \mu)}} \quad (7.13)$$

und der Dichte nach Gleichung (7.3) ergeben sich die benötigten partiellen Ableitungen zu

$$\begin{aligned}\frac{\partial u}{\partial \beta} &= \left\langle \frac{k^2}{2m} \left( \mu - \frac{k^2}{2m} \right) \right\rangle, & \frac{\partial u}{\partial \mu} &= \beta \left\langle \frac{k^2}{2m} \right\rangle \\ \frac{\partial n}{\partial \beta} &= \left\langle \mu - \frac{k^2}{2m} \right\rangle, & \frac{\partial n}{\partial \mu} &= \beta \langle 1 \rangle\end{aligned}$$

mit der Abkürzung

$$\langle f \rangle = \frac{4\pi}{(2\pi)^3} \int dk \frac{k^2}{4 \cosh^2 \frac{\beta}{2} \left( \frac{k^2}{2m} - \mu \right)} f(k). \quad (7.14)$$

Damit folgt

$$c_V = \beta^2 \left( \left\langle \left( \frac{k^2}{2m} - \mu \right)^2 \right\rangle - \frac{\left\langle \frac{k^2}{2m} - \mu \right\rangle^2}{\langle 1 \rangle} \right). \quad (7.15)$$

Zur Diskussion des Limes  $\beta \rightarrow \infty$  wählen wir als Variable  $u = \beta \left( \frac{k^2}{2m} - \mu \right)$ . Wir erhalten

$$\begin{aligned}\beta \langle 1 \rangle &= \int_{-\beta\mu}^{\infty} dug(u) \\ \beta^2 \left\langle \frac{k^2}{2m} - \mu \right\rangle &= \int_{-\beta\mu}^{\infty} dug(u)u \\ \beta^3 \left\langle \left( \frac{k^2}{2m} - \mu \right)^2 \right\rangle &= \int_{-\beta\mu}^{\infty} dug(u)u^2\end{aligned} \quad (7.16)$$

mit

$$g(u) = \frac{4\pi}{(2\pi)^3} \frac{m \sqrt{2m \left( \frac{u}{\beta} + \mu \right)}}{4 \cosh^2 \frac{u}{2}}. \quad (7.17)$$

Die Integrale konvergieren im Limes  $\beta \rightarrow \infty$ , das mittlere sogar gegen Null. Daher reicht es aus, das letzte Integral zu berechnen (für  $\mu > 0$ ). Es gilt für  $\beta = \infty$

$$\int_{-\infty}^{\infty} du g(u)u^2 = \frac{4\pi}{(2\pi)^3} m \sqrt{2m\mu} \int_{-\infty}^{\infty} du \frac{u^2}{4 \cosh^2 \frac{u}{2}}. \quad (7.18)$$

Das Integral auf der rechten Seite ergibt  $\frac{\pi^2}{3}$ . Wir erhalten schließlich für die Wärmekapazität pro Volumen das asymptotische Verhalten im Limes  $T \rightarrow 0$

$$c_V \approx T \frac{1}{6} m^{3/2} \sqrt{2\mu}. \quad (7.19)$$

Für die Wärmekapazität pro Teilchen ergibt sich daher in diesem Grenzfall

$$\frac{C_V}{N} = \frac{c_V}{n} \approx T \frac{\pi^2}{2\mu}. \quad (7.20)$$

Auch hier geht also die spezifische Wärme für tiefe Temperaturen gegen Null, im Einklang mit dem 3. Hauptsatz, allerdings langsamer, als

bei dem System der Gitterschwingungen ( $\sim T^3$ ). Daher dominiert in Festkörpern der Anteil der Leitungselektronen (die näherungsweise als ein ideales Fermigas aufgefasst werden können) für tiefe Temperaturen den Beitrag der Gitterschwingungen, während er bei Zimmertemperatur vernachlässigbar klein ist. Beim quantitativen Vergleich muss auch der Elektronenspin berücksichtigt werden. Dies führt zu einer Verdoppelung des Beitrags zur spezifischen Wärme.

Wie sieht die Dichtematrix des großkanonischen Ensembles im thermodynamischen Limes aus? Während der Operator  $e^{-H^\mu}$  offenbar ein wohldefinierter Operator im Fockraum zum unendlichen Volumen

$$\mathfrak{H}^- = \bigoplus_N P_- L^2(\mathbb{R}^{3N}) \quad (7.21)$$

ist, ist seine Spur jedoch unendlich, wie wir aus der Divergenz des Logarithmus der großen Zustandssumme  $\ln Z_G \sim V$  gesehen haben. Daher konvergiert die Dichtematrix der großkanonischen Zustandssumme als Operator im Fockraum gegen Null. Sinnvoll bleiben im thermodynamischen Limes die Erwartungswerte der Observablen. Diese lassen sich direkt mit Hilfe der KMS-Relation berechnen.

Wir führen die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren zu scharfem Ort und Impuls ein,

$$(a(\mathbf{x})\Phi)_N(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \sqrt{N+1} \Phi_{N+1}(\mathbf{x}, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N), \quad (7.22)$$

$$a(\mathbf{p}) = (2\pi)^{-3/2} \int d^3\mathbf{x} e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{x}} a(\mathbf{x}) . \quad (7.23)$$

Diese erfüllen die Vertauschungsrelationen

$$[a(\mathbf{p}), a^*(\mathbf{k})]_+ = \delta(\mathbf{p} - \mathbf{k}) , \quad [a(\mathbf{p}), a(\mathbf{k})]_+ = 0 \quad (7.24)$$

sowie

$$[a(\mathbf{p}), H^\mu] = \left(\frac{p^2}{2m} - \mu\right) a(\mathbf{p}) . \quad (7.25)$$

Also folgt mit Hilfe der KMS-Relation

$$\langle a^*(\mathbf{p})a(\mathbf{k}) \rangle = \delta(\mathbf{p} - \mathbf{k}) \frac{1}{e^{\beta(\frac{p^2}{2m} - \mu)} + 1} . \quad (7.26)$$

Die Teilchenzahldichte ist  $n(\mathbf{x}) = a^*(\mathbf{x})a(\mathbf{x})$ , also

$$\langle n(\mathbf{x}) \rangle = (2\pi)^{-3} \int d^3\mathbf{p} \frac{1}{e^{\beta(\frac{p^2}{2m} - \mu)} + 1} \quad (7.27)$$

unabhängig von  $\mathbf{x}$ , in Übereinstimmung mit dem vorher gefundenen Ausdruck (7.3).

Die Energiedichte ist  $u(\mathbf{x}) = \frac{1}{2m} \nabla a^*(\mathbf{x}) \cdot \nabla a(\mathbf{x})$ , ihr Erwartungswert ist wieder ortsunabhängig und stimmt mit dem Ausdruck für  $u$  in (7.13) überein.

### 8. Das ideale Bosegas

Auch hier betrachten wir den thermodynamischen Limes. Wie beim Fermigas können wir für große  $V$  beim Logarithmus der großen Zustandssumme einen Faktor  $V$  abspalten und finden für den Druck (für  $\mu < 0$ )

$$p = -\frac{1}{\beta} \frac{4\pi}{(2\pi)^3} \int_0^\infty dk k^2 \ln \left( 1 - e^{-\beta(\frac{k^2}{2m} - \mu)} \right) \quad (8.1)$$

und die Teilchenzahldichte

$$n = \frac{\partial p}{\partial \mu} = \frac{4\pi}{(2\pi)^3} \int_0^\infty dk \frac{k^2}{e^{\beta(\frac{k^2}{2m} - \mu)} - 1} . \quad (8.2)$$

Die Dichte wird maximal für  $\mu \rightarrow 0$  und erreicht den Wert

$$\begin{aligned} n_c &= \frac{4\pi}{(2\pi)^3} \int_0^\infty dk \frac{k^2}{e^{\beta\frac{k^2}{2m}} - 1} \\ &= \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\beta} \right)^{3/2} \int_0^\infty du \frac{u^2}{e^{u^2} - 1} , \quad \left( u = k\sqrt{\frac{\beta}{2m}} \right) \\ &= \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\beta} \right)^{3/2} \sum_{n=1}^\infty \int_0^\infty du u^2 e^{-nu^2} \\ &= \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\beta} \right)^{3/2} \sum_{n=1}^\infty n^{-3/2} \int_0^\infty dv v^2 e^{-v^2} , \quad (v = u\sqrt{n}) . \end{aligned} \quad (8.3)$$

Mit der Riemannschen Zetafunktion

$$\zeta(s) = \sum_{n=1}^\infty n^{-s} , \quad \text{Re } s > 1 , \quad \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \approx 2,61 , \quad (8.4)$$

und dem Integral

$$\int_0^\infty dv v^2 e^{-v^2} = \frac{1}{4} \sqrt{\pi} \quad (8.5)$$

erhält man schließlich

$$n_c = \lambda^{-3} 2,61 \quad (8.6)$$

mit der thermischen de Broglie-Wellenlänge

$$\lambda = \sqrt{\frac{2\pi\beta}{m}} = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mkT}} . \quad (8.7)$$

Um zu verstehen, was bei Dichten  $n > n_c$  passiert, benutzen wir wieder die KMS-Relation, zusammen mit den Vertauschungsrelationen

$$[a(\mathbf{p}), a^*(\mathbf{k})] = \delta(\mathbf{p} - \mathbf{k}) . \quad (8.8)$$

Wir finden die Gleichung

$$\left( 1 - e^{-\beta(\frac{k^2}{2m} - \mu)} \right) \langle a^*(\mathbf{p})a(\mathbf{k}) \rangle = e^{-\beta(\frac{k^2}{2m} - \mu)} \delta(\mathbf{p} - \mathbf{k}) . \quad (8.9)$$

Für  $\mu < 0$  ergibt sich die übliche Boseverteilung. Für  $\mu = 0$  aber gibt es weitere Lösungen, z.B.

$$\langle a^*(\mathbf{p})a(\mathbf{k}) \rangle = \frac{\delta(\mathbf{p} - \mathbf{k})}{e^{\beta \frac{k^2}{2m}} - 1} + c\delta(\mathbf{p})\delta(\mathbf{k}) \quad (8.10)$$

mit  $c > 0$ . Die Dichte in diesem Zustand ist

$$\begin{aligned} n = \langle a^*(\mathbf{x})a(\mathbf{x}) \rangle &= (2\pi)^{-3} \int d^3\mathbf{p} \int d^3\mathbf{k} \langle a^*(\mathbf{p})a(\mathbf{k}) \rangle e^{i(\mathbf{p}-\mathbf{k})\cdot\mathbf{x}} \\ &= (2\pi)^{-3} \int d^3\mathbf{k} \frac{1}{e^{\beta \frac{k^2}{2m}} - 1} + \frac{c}{(2\pi)^3} \\ &= n_c + \frac{c}{(2\pi)^3} . \end{aligned} \quad (8.11)$$

Wir stellen also fest, dass die Dichte bei chemischen Potential  $\mu = 0$  verschiedene Werte annehmen kann, wie wir das bei Phasenübergängen kennen. Man nennt den Phasenübergang des idealen Bosegases bei chemischem Potential  $\mu = 0$  Bose-Einstein-Kondensation.

Die angegebenen Zustände sind nicht die allgemeinsten. Sei  $f$  eine beliebige harmonische Funktion, das heißt, eine Lösung der Laplacegleichung  $\Delta f = 0$  und damit eine stationäre Lösung der Schrödingergleichung zur Energie 0. Dann erhalten wir eine Lösung der KMS-Relation durch

$$\langle a^*(\mathbf{x})a(\mathbf{y}) \rangle = (2\pi)^{-3} \int d^3\mathbf{p} \frac{e^{i\mathbf{p}\cdot(\mathbf{x}-\mathbf{y})}}{e^{\beta \frac{p^2}{2m}} - 1} + \overline{f(\mathbf{x})}f(\mathbf{y}) . \quad (8.12)$$

Die Funktion  $f$  charakterisiert dabei die Bewegung des Kondensats. Setzt man z.B.  $f = 1 + im\mathbf{v} \cdot \mathbf{x}$ ,  $\mathbf{v} \in \mathbb{R}^3$ , so ergibt sich für den Teilchenstrom

$$\mathbf{j}(\mathbf{x}) = \frac{1}{2im} (a^*(\mathbf{x})\nabla a(\mathbf{x}) - (\nabla a^*(\mathbf{x}))a(\mathbf{x})) \quad (8.13)$$

der Erwartungswert

$$\langle \mathbf{j}(\mathbf{x}) \rangle = \frac{1}{2im} \left( \overline{f(\mathbf{x})}\nabla f(\mathbf{x}) - \nabla \overline{f(\mathbf{x})}f(\mathbf{x}) \right) = \mathbf{v} , \quad (8.14)$$

das Kondensat strömt also in Richtung des Vektors  $\mathbf{v}$ . Für  $f = x + iy$  findet man

$$\langle \mathbf{j}(x, y, z) \rangle = (-y, x, 0) , \quad (8.15)$$

also eine kreisförmige Strömung um den Ursprung. Das Bose-Einstein-Kondensat kann also strömen, ohne aus dem thermodynamischen Gleichgewicht zu geraten. Dieses Verhalten nennt man Suprafluidität.

Eine entsprechende Analyse können wir auch für die Hohlraumstrahlung machen. Wir fassen diese als ein Photonengas auf, mit der relativistischen Energie-Impuls-Beziehung für masselose Teilchen ( $c = 1$ )

$$E = |\mathbf{p}| \quad (8.16)$$

und zwei Polarisationsrichtungen. Da Photonen erzeugt und vernichtet werden können, muss das chemische Potential  $\mu = 0$  gesetzt werden. Wir finden für den Druck

$$\begin{aligned} p &= -\beta^{-1}(2\pi)^{-3} \int d^3\mathbf{k} 2 \ln(1 - e^{-\beta|\mathbf{k}|}) \\ &= -\beta^{-4}(2\pi)^{-3} \int_0^\infty dk 4\pi k^2 2 \ln(1 - e^{-k}) . \end{aligned} \quad (8.17)$$

Partielle Integration liefert

$$p = \beta^{-4}(2\pi)^{-3} \int_0^\infty dk 4\pi \frac{k^3}{3} 2(e^k - 1)^{-1} . \quad (8.18)$$

Wir entwickeln jetzt  $(e^k - 1)^{-1}$  in eine geometrische Reihe,

$$(e^k - 1)^{-1} = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-nk} . \quad (8.19)$$

Nach der Substitution  $q = nk$  ergibt sich

$$p = \beta^{-4}(2\pi)^{-3} \frac{4\pi}{3} \cdot 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^4} \int_0^\infty dq q^3 e^{-q} . \quad (8.20)$$

Mit  $\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^4} \equiv \zeta(4) = \frac{\pi^4}{90}$  und  $\int_0^\infty dq q^3 e^{-q} \equiv \Gamma(4) = 3!$  finden wir schließlich

$$p = \frac{\pi^2 \beta^{-4}}{45} . \quad (8.21)$$

In SI-Einheiten schreibt sich der Druck als

$$p = \frac{\pi^2 k^4 T^4}{45 \hbar^3 c^3} . \quad (8.22)$$

Für die kosmische Hintergrundstrahlung (Temperatur  $T = 2,7\text{K}$ ) erhält man einen Druck von etwa  $5 \cdot 10^{-17}$  Pascal.

Für die Zahl der Photonen pro Volumen ergibt sich

$$n = (2\pi)^{-3} 2 \int d^3\mathbf{k} (e^{\beta|\mathbf{k}|} - 1)^{-1} . \quad (8.23)$$

Wir werten diese Formel ähnlich wie die für den Druck aus und erhalten

$$n = \frac{2\zeta(3)}{\pi^2} \beta^{-3} . \quad (8.24)$$

Für die Energiedichte  $u$  finden wir

$$u = (2\pi)^{-3} 2 \int d^3\mathbf{k} (e^{\beta|\mathbf{k}|} - 1)^{-1} |\mathbf{k}| = \frac{1}{\pi^2} \int_0^\infty d\omega \frac{\omega^3}{e^{\beta\omega} - 1} . \quad (8.25)$$

Man erkennt, dass  $p = \frac{u}{3}$  ist. Für die spektrale Energiedichte  $u(\omega)$  liest man ab

$$u(\omega) = \frac{1}{\pi^2} \frac{\omega^3}{e^{\beta\omega} - 1} . \quad (8.26)$$

Dies ist die berühmte Plancksche Strahlungsformel.

Tritt auch bei Photonen Bose-Einstein-Kondensation auf? Dies wird meist verneint, mit der Begründung, dass Photonen mit Impuls Null nicht existierten. Besser aber fragt man nach den thermischen Gleichgewichtszuständen des (quantisierten) elektromagnetischen Feldes.

Wir führen Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren für Photonen ein mit den Vertauschungsrelationen

$$[a(\mathbf{k}, \varepsilon), a^*(\mathbf{k}', \varepsilon')] = 2|\mathbf{k}|\delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}')\delta_{\varepsilon\varepsilon'} . \quad (8.27)$$

Wir wählen die Polarisationsrichtungen  $\mathbf{n}(\mathbf{k}, \varepsilon)$ ,  $\varepsilon = 1, 2$  als Einheitsvektoren, die aufeinander und auf  $\mathbf{k}$  senkrecht stehen. Das elektromagnetische Feld schreibt sich mit Hilfe der Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren als

$$\mathbf{E}(t, \mathbf{x}) = (2\pi)^{-3/2} \int \frac{d^3\mathbf{k}}{2|\mathbf{k}|} e^{i|\mathbf{k}|t} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \sum_{\varepsilon} |\mathbf{k}|\mathbf{n}(\mathbf{k}, \varepsilon)a(\mathbf{k}, \varepsilon) + \text{h.c.} \quad (8.28)$$

$$\mathbf{B}(t, \mathbf{x}) = (2\pi)^{-3/2} \int \frac{d^3\mathbf{k}}{2|\mathbf{k}|} e^{i|\mathbf{k}|t} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \sum_{\varepsilon} \mathbf{k} \times \mathbf{n}(\mathbf{k}, \varepsilon)a(\mathbf{k}, \varepsilon) + \text{h.c.} . \quad (8.29)$$

Die KMS-Relation besagt

$$(1 - e^{-\beta|\mathbf{k}|})\langle a^*(\mathbf{k}', \varepsilon')a(\mathbf{k}, \varepsilon) \rangle = e^{-\beta|\mathbf{k}|}2|\mathbf{k}|\delta(\mathbf{k}' - \mathbf{k})\delta_{\varepsilon\varepsilon'} . \quad (8.30)$$

Dividiert man beide Seiten durch den Faktor  $(1 - e^{-\beta|\mathbf{k}|})$  der linken Seite, so erhält man die bekannten Bose-Einstein-Verteilungen für die Photonen. Da dieser Faktor aber bei  $\mathbf{k} = 0$  verschwindet, gibt es weitere Lösungen. Am besten diskutiert man diese im Ortsraum.

Sei  $\langle \cdot \rangle$  ein KMS-Zustand des elektromagnetischen Feldes zur inversen Temperatur  $\beta$ , und sei  $(\mathbf{E}_{\text{cl}}, \mathbf{B}_{\text{cl}})$  eine statische Lösung der Maxwell-Gleichungen. Dann erhält man einen neuen KMS-Zustand, indem man zum Quantenfeld die klassische Lösung addiert. Der Erwartungswert des elektromagnetischen Feldes ist dann gerade die klassische Lösung.

Weitere KMS-Zustände ergeben sich durch konvexe Kombinationen.

## 9. Das Ising-Modell

Das ideale Bose-Gas zeigt bereits Phasenübergänge. Im allgemeinen ist es jedoch sehr schwierig, realistische Modelle anzugeben, in denen Phasenübergänge nachgewiesen werden können. Einen Prototyp für derartige Modelle stellt das Ising-Modell dar.

Das Ising-Modell beschreibt einen drastisch vereinfachten magnetisierbaren Kristall. Sei  $\Lambda \subset \mathbb{R}^d$  die (endliche) Menge der Gitterpunkte eines Kristalls. Wir nehmen an, dass an jedem Gitterpunkt  $x \in \Lambda$  ein Spin- $\frac{1}{2}$ -Freiheitsgrad sitzt, der nur in den beiden Eigenzuständen der  $z$ -Komponente des Spins existieren kann. Die Konfiguration des Kristalls wird durch eine Funktion  $\sigma : \Lambda \in \{\pm 1\}$ , die jedem Gitterpunkt

seine Spinorientierung zuweist, beschrieben. Die Wechselwirkung wird durch die Hamiltonfunktion

$$H(\sigma) = - \sum_{x,y \in \Lambda} J(x,y) \sigma(x) \sigma(y) - h \sum_{x \in \Lambda} \sigma(x) \quad (9.1)$$

eingeführt. Hierbei ist  $J(x,y)$  die Wechselwirkungsenergie zwischen den beiden Spins an den Gitterplätzen  $x$  und  $y$  und  $h$  das Magnetfeld. Die Zustandssumme des Systems ist dann

$$Z = \sum_{\sigma} e^{-\beta H(\sigma)} . \quad (9.2)$$

Die Wahrscheinlichkeit der Spinkonfiguration  $\sigma$  wird durch Boltzmanns Formel

$$p(\sigma) = Z^{-1} e^{-\beta H(\sigma)} \quad (9.3)$$

gegeben. Observable in diesem Modell sind Funktionen der Spinkonfigurationen, ihre Erwartungswerte berechnen sich daher als

$$\langle A \rangle = Z^{-1} \sum_{\sigma} A(\sigma) e^{-\beta H(\sigma)} . \quad (9.4)$$

Heuristisch erwartet man in diesem Modell, dass im Falle ferromagnetischer Kopplung ( $J > 0$ ) die Parallelstellung der Spins bevorzugt ist, sodass im Limes  $h \downarrow 0$  eine von 0 verschiedene Magnetisierung

$$M = \frac{1}{|\Lambda|} \sum_{x \in \Lambda} \sigma(x) \quad (9.5)$$

bestehen bleibt. Im endlichen Gitter ist dies aber nicht der Fall. Dort ist der Erwartungswert von  $M$  (wie der jeder anderen Observablen) eine stetige Funktion von  $h$ , also gilt bei  $h = 0$

$$\langle M \rangle = 0 . \quad (9.6)$$

Spontane Magnetisierung kann also bei endlichen Gittern nicht auftreten. Wir betrachten daher den Grenzfall unendlich ausgedehnter Gitter, den sogenannten thermodynamischen Limes.

Als Observable sehen wir aber weiterhin nur solche Funktionen der Spinkonfigurationen an, die nur von endlich vielen Spins abhängen. Für die Erwartungswerte solcher Funktionen gilt die folgende Identität:

Sei  $A$  eine Funktion von  $\sigma(x), x \in L$  mit einer endlichen Menge  $L$ . Sei  $\Lambda$  endlich mit  $L \subset \Lambda$ . Dann gilt die Dobrushin-Lanford-Ruelle-Gleichung (DLR-Gleichung)

$$\langle A \rangle = \langle P_L A \rangle \quad (9.7)$$

mit der Mittelungsoperation

$$(P_L A)(\sigma) = \frac{\sum_{\sigma': L \rightarrow \{\pm 1\}} A(\sigma') e^{-\beta H(\sigma', \sigma|_{\Lambda \setminus L})}}{\sum_{\sigma': L \rightarrow \{\pm 1\}} e^{-\beta H(\sigma', \sigma|_{\Lambda \setminus L})}} . \quad (9.8)$$

Insbesondere hängt  $P_L A$  nicht von  $\sigma \upharpoonright_L$  ab.  $P_L A(\sigma)$  lässt sich als der Erwartungswert von  $A$  interpretieren unter der Voraussetzung, dass außerhalb von  $L$  die Spinkonfiguration  $\sigma \upharpoonright_{\Lambda \setminus L}$  vorgegeben ist. Die DLR-Gleichung ist insbesondere dann interessant, wenn die Mittelungsoperation für genügend große  $\Lambda$  von  $\Lambda$  unabhängig ist, also für Wechselwirkungen mit endlicher Reichweite. Sie gilt dann auch im thermodynamischen Limes und kann zur Charakterisierung der Gleichgewichtszustände verwendet werden.

Sei  $A = \sigma(x)$ . Dann ist im Fall  $h = 0$

$$P_{\{x\}}\sigma(x) = \tanh\left(\sum_{y \in \Lambda \setminus \{x\}} \beta J(x, y)\sigma(y)\right). \quad (9.9)$$

Wir betrachten jetzt als Gitter die Menge  $a\mathbb{Z}^d$  mit der Gitterkonstanten  $a$  und nehmen an, dass  $J(x, y) = J$  ist für nächste Nachbarn (d.h.  $|x - y| = a$ ) und sonst verschwindet. Die DLR-Gleichung lautet dann

$$\langle \sigma(x) \rangle = \left\langle \tanh\left(\beta J \sum_{|x-y|=a} \sigma(y)\right) \right\rangle. \quad (9.10)$$

Diese Gleichung lässt sich leicht in der Molekularfeldnäherung (englisch mean field approximation) auswerten. In dieser Näherung geht man davon aus, dass der Mittelwert der Spins, die auf den Spin an einer Stelle  $x$  wirken,

$$m = \frac{1}{2d} \sum_{|x-y|=a} \sigma(y) \quad (9.11)$$

keinen Schwankungen unterworfen ist und insbesondere von  $x$  unabhängig ist. Dann gilt

$$\langle \tanh(2d\beta J m) \rangle = \tanh(2d\beta J \langle m \rangle) \quad (9.12)$$

und damit

$$\langle m \rangle = \tanh(2d\beta J \langle m \rangle). \quad (9.13)$$

Diese Gleichung besitzt für  $\beta \leq \frac{1}{2dJ}$  nur die Lösung  $\langle m \rangle = 0$ , bei hohen Temperaturen erwarten wir also keine spontane Magnetisierung. Für kleinere Temperaturen ( $T < 2dJ$ ) gibt es aber zwei weitere Lösungen  $\langle m \rangle = \pm m_c$  mit  $m_c > 0$ . Daher erwarten wir, dass bei tiefen Temperaturen spontane Magnetisierung auftritt.

Die Annahme der Molekularfeldnäherung ist in hohen Dimensionen gut erfüllt und wird im Limes  $d \rightarrow \infty$  exakt. In niedrigen Dimensionen aber zeigt sich ein anderes Bild.

Wir betrachten zunächst den eindimensionalen Fall. Sei  $\Lambda_N$  die Menge der ganzen Zahlen  $x$  mit  $|x| \leq N$ . Die Hamiltonfunktion ist

$$H_N = - \sum_{x=-N}^{N-1} J \sigma(x)\sigma(x+1). \quad (9.14)$$

$H_N$  besitzt offenbar zwei Grundzustände, mit  $\sigma \equiv \pm 1$ . Wir führen jetzt die Observablen  $\tau(x) = \sigma(x)\sigma(x+1)$  ein. Die Konfiguration

$\sigma$  ist eindeutig bestimmt durch die Angabe der Variablen  $\tau(x)$ ,  $x = -N, \dots, N-1$  und durch  $\sigma(0)$ . In den neuen Variablen ist

$$H_N = - \sum_{x=-N}^{N-1} J\tau(x) , \quad (9.15)$$

hängt also insbesondere nicht von  $\sigma(0)$  ab. Für die Erwartungswerte finden wir

$$\langle \sigma(x) \rangle = \langle \sigma(0) \prod_{y=0}^{x-1} \tau(z) \rangle = 0 , \quad (9.16)$$

$$\langle \sigma(x)\sigma(y) \rangle = \left\langle \prod_{z=x}^{y-1} \tau(z) \right\rangle = (\tanh \beta J)^{|y-x|} . \quad (9.17)$$

Offenbar hängen diese Erwartungswerte nicht von  $N$  ab und gelten daher auch im thermodynamischen Limes  $N \rightarrow \infty$ . Das 1-dimensionale Isingmodell zeigt also bei Temperaturen  $T > 0$  keine spontane Magnetisierung.

Man kann dieses Verhalten in der folgenden Weise verstehen. Wenn beim ersten Teil der Spinkette der Spin umgedreht wird, so steigt die Energie um  $2J$ . Dies kann jedoch in  $2N$  verschiedener Weise geschehen, sodass die Entropie um  $\ln 2N$  anwächst. Damit sinkt für genügend große  $N$  und positive Temperatur die freie Energie  $F = E - TS$ . Da ein thermodynamisches System aber bei positiver Temperatur im Gleichgewicht ein Minimum der freien Energie annimmt, kann im Gleichgewicht keine Vorzugsorientierung der Spins bestehen.

Das eindimensionale Ising-Modell kann auch für nichtverschwindendes Magnetfeld  $h$  exakt gelöst werden; am geeignetsten hierfür ist die Methode der Transfermatrix. Sei  $N \in \mathbb{N}$ . Dann lässt sich die Zustandssumme als Erwartungswert von  $2 \times 2$ -Matrizen darstellen,

$$Z_N = \langle \Psi, T^{2N} \Psi \rangle \quad (9.18)$$

mit der Transfermatrix

$$T = \begin{pmatrix} e^{\beta(J+h)} & e^{-\beta J} \\ e^{-\beta J} & e^{\beta(J-h)} \end{pmatrix} . \quad (9.19)$$

und dem Vektor

$$\Psi = \begin{pmatrix} e^{\frac{\beta h}{2}} \\ e^{-\frac{\beta h}{2}} \end{pmatrix} \in \mathbb{R}^2 . \quad (9.20)$$

Um die Zustandssumme zu berechnen, bestimmen wir die Eigenwerte der Transfermatrix. Sie sind Lösungen der charakteristischen Gleichung  $0 = (e^{\beta(J+h)} - \lambda)(e^{\beta(J-h)} - \lambda) - e^{-\beta J} e^{-\beta J} = \lambda^2 - 2\lambda e^{\beta J} \cosh \beta h + 2 \sinh 2\beta J$ .

$$(9.21)$$

Die Eigenwerte ergeben sich daher zu

$$\lambda_{1,2} = e^{\beta J} (\cosh \beta h \pm \sqrt{\sinh^2 \beta h + e^{-4\beta J}}) . \quad (9.22)$$

Seien  $\Phi_{1,2}$  die zugehörigen normierten Eigenvektoren von  $T$ . Wegen des Perron-Frobenius-Theorems können die Eigenvektoren zu dem größeren Eigenwert  $\lambda_1$  mit positiven Komponenten gewählt werden. Für die Transfermatrix erhalten wir die Darstellung

$$T = \lambda_1 |\Phi_1\rangle\langle\Phi_1| + \lambda_2 |\Phi_2\rangle\langle\Phi_2|, \quad (9.23)$$

wobei der erste Summand eine Matrix mit positiven Einträgen ist. Die Zustandssumme ergibt sich jetzt zu

$$Z_N = \alpha_1 \lambda_1^{2N} + \alpha_2 \lambda_2^{2N} \quad (9.24)$$

mit  $\alpha_i = \langle\Phi_i, \Psi\rangle^2$ .

Da  $\alpha_1$  nicht verschwindet, dominiert im Limes großer  $N$  der Beitrag des größten Eigenwerts, und wir erhalten im thermodynamischen Limes

$$\langle M \rangle = \frac{1}{2N+1} \left\langle \sum_{x=-N}^N \sigma(x) \right\rangle = \frac{1}{2N+1} \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_N}{\partial h} \rightarrow \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \lambda_1}{\partial h}. \quad (9.25)$$

Wir berechnen

$$\langle M \rangle = \frac{\sinh \beta h}{\sqrt{\sinh^2 \beta h + e^{-4\beta J}}}. \quad (9.26)$$

Wir erkennen, dass die Magnetisierung bei endlichem  $\beta$  auch im thermodynamischen Limes eine stetige Funktion von  $h$  ist und insbesondere für  $h = 0$  verschwindet. Im Limes  $\beta \rightarrow \infty$  aber ergibt sich  $\langle M \rangle = \text{sign}(h)$ , also zeigt das eindimensionale Ising-Modell bei Temperatur  $T = 0$  spontane Magnetisierung.

Im Gegensatz zum eindimensionalen Fall aber besitzt das Ising-Modell in höheren Dimensionen einen Phasenübergang und zeigt für tiefe Temperaturen  $T > 0$  spontane Magnetisierung. Dies lässt sich durch das Peierls-Argument zeigen.

Sei  $\Lambda$  eine endliche Teilmenge von  $\mathbb{Z}^d$ . Wir betrachten Spinkonfigurationen  $\sigma$  auf  $\mathbb{Z}^d$ , die auf dem Komplement von  $\Lambda$  den Wert 1 annehmen. Paaren nächster Nachbarn  $(x, y)$  mit  $\sigma(x)\sigma(y) = -1$  ordnen wir eine Hyperfläche in der Form eines  $d-1$  dimensionalen Würfels mit Kantenlänge 1 und Zentrum im Punkt  $\frac{x+y}{2}$  zu, die senkrecht auf der Verbindungsstrecke von  $x$  nach  $y$  steht und parallel zu den übrigen Koordinatenachsen ausgerichtet ist. Die Vereinigung dieser Hyperflächen bildet eine geschlossene Hyperfläche  $A_\sigma$  (Peierls-Kontur) in  $\mathbb{R}^d$ . Ihre Zusammenhangskomponenten bilden die Oberfläche von Gebieten, in denen die Magnetisierung dasselbe Vorzeichen hat (Weiße Bezirke).

Die Energie einer Spinkonfiguration  $\sigma$  ist  $E_0 + 2J|A_\sigma|$  mit der Grundzustandsenergie  $E_0$  und dem Flächeninhalt  $|A_\sigma|$  der Hyperfläche. Da (bei vorgegebenen Randbedingungen) die Peierls-Kontur  $A$  (d.h. eine geschlossene Hyperfläche der oben beschriebenen Art) die zugehörige Spinkonfiguration  $\sigma_A$  eindeutig bestimmt, können wir statt über die Spinkonfigurationen auch über die Peierls-Konturen summieren. Für

die Wahrscheinlichkeit  $p(x)$ , dass der Spin an der Stelle  $x \in \Lambda$  den Wert  $-1$  annimmt, gilt also

$$p(x) = \left\langle \frac{1}{2}(1 - \sigma(x)) \right\rangle = Z^{-1} \sum_{A, \sigma_A(x)=-1} e^{-2\beta J|A|} \quad (9.27)$$

mit  $Z = \sum_A e^{-2\beta J|A|}$ . Um diese Wahrscheinlichkeiten abzuschätzen, zerlegen wir die Peierls-Kontur in Zusammenhangskomponenten. Für eine zusammenhängende Peierls-Kontur  $A_1$  definieren wir die Korrelationsfunktion

$$\varrho(A_1) = Z^{-1} \sum_{A \supset A_1} e^{-2\beta J|A|} . \quad (9.28)$$

Wegen  $|A| = |A_1| + |A \setminus A_1|$  für  $A \supset A_1$  und  $\sum_{A \supset A_1} e^{-2\beta J|A \setminus A_1|} \leq Z$  gilt

$$\varrho(A_1) \leq e^{-2\beta J|A_1|} . \quad (9.29)$$

Für die Wahrscheinlichkeiten  $p(x)$  ergibt sich daher die Abschätzung

$$p(x) \leq \sum_{A \text{ zusammenhängend, } \sigma_A(x)=-1} \varrho(A) \leq \sum_{A \text{ zusammenhängend, } \sigma_A(x)=-1} e^{-2\beta J|A|} . \quad (9.30)$$

Zur Abschätzung von  $p(x)$  müssen wir die Anzahl der zusammenhängenden Peierls-Konturen  $A$  mit vorgegebener Fläche  $F$  abschätzen, die den Punkt  $x$  einschließen. Eine solche Kontur muss den Weg von  $x$  in positiver 1-Richtung an einem von höchstens  $F$  verschiedenen Stellen schneiden. Von dem entsprechenden Flächenstück aus durchlaufen wir die gesamte Kontur in einem Weg, der jedes Flächenstück genau einmal trifft. Dies ist möglich, da jedes Flächenstück eine gerade Anzahl von Nachbarn (nämlich  $2(d-1)$ ) hat (Königsberger Brückenproblem). Die Zahl der Konturen kann daher abgeschätzt werden durch die Zahl der Wege, die von einem gegebenen Flächenstück ausgehen. In jedem Schritt hat man höchstens 3 Möglichkeiten, das nächste Flächenstück auszuwählen, daher ist die gesuchte Zahl der Konturen beschränkt durch  $F3^{F-1}$ . Die gesuchte Wahrscheinlichkeit lässt sich also unabhängig von  $\Lambda$  abschätzen durch

$$p(x) \leq \sum_{F=2d}^{\infty} F3^{F-1} e^{-2\beta JF} . \quad (9.31)$$

Die Reihe auf der rechten Seite konvergiert für  $2\beta J > \ln 3$ . Für genügend große  $\beta$  folgt daher im thermodynamischen Limes  $p(x) < \frac{1}{2}$ , d.h. man findet spontane Magnetisierung.

Für kleine  $\beta$  hat man hingegen keine spontane Magnetisierung. Dies zeigt man mit Hilfe der sogenannten Hochtemperaturentwicklung. Sei  $\Lambda_1$  die Menge der (ungeordneten) Paare nächster Nachbarn in  $\Lambda$ . Wir entwickeln den Boltzmann-Faktor in der folgenden Weise: Es gilt wegen  $\sigma(x)\sigma(y) = \pm 1$

$$e^{\beta J\sigma(x)\sigma(y)} = \cosh \beta J(1 + \sigma(x)\sigma(y) \tanh \beta J) . \quad (9.32)$$

Durch Ausmultiplikation ergibt sich

$$\prod_{(x,y) \in \Lambda_1} e^{\beta J \sigma(x) \sigma(y)} = (\cosh \beta J)^{|\Lambda_1|} \sum_{K \subset \Lambda_1} (\tanh \beta J)^{|K|} \prod_{(x,y) \in K} \sigma(x) \sigma(y) . \quad (9.33)$$

Summiert man jetzt über  $\sigma$ , so verschwinden die Beiträge aller  $K$ , in denen ein Punkt  $x$  ungerade oft vorkommt. Für die anderen Teilmengen  $K$  ist das obige Produkt über die Spins für alle Spinkonfigurationen gleich 1. Die Zustandssumme ergibt sich daher zu

$$Z = (\cosh \beta J)^{|\Lambda_1|} 2^{|\Lambda|} \sum_{K \subset \Lambda_1, \partial K = \emptyset} (\tanh \beta J)^{|K|} . \quad (9.34)$$

Hierbei ist der Rand  $\partial K$  von  $K$  definiert als die Menge aller  $x \in \Lambda$ , die in einer ungeradzahigen Anzahl von Paaren aus  $K$  vorkommen.

Bei der Berechnung des Erwartungswerts von  $\sigma(x)\sigma(y)$  erhält man entsprechend für den Zähler

$$(\cosh \beta J)^{|\Lambda_1|} 2^{|\Lambda|} \sum_{K \subset \Lambda_1, \partial K = \{x,y\}} (\tanh \beta J)^{|K|} . \quad (9.35)$$

Ähnlich wie bei den Peierls-Konturen zerlegen wir  $K$  in Zusammenhangskomponenten und definieren für zusammenhängende  $K_1$  die Korrelationsfunktionen

$$\varrho(K_1) = Z_1^{-1} \sum_{K \supset K_1, \partial K = \partial K_1} (\tanh \beta J)^{|K|} , \quad (9.36)$$

wobei der Normierungsfaktor  $Z_1$  durch die Bedingung  $\varrho(\emptyset) = 1$  bestimmt ist. Es gilt die Abschätzung

$$\varrho(K_1) \leq (\tanh \beta J)^{|K_1|} . \quad (9.37)$$

Damit folgt für die Spin-Spin-Korrelation

$$\langle \sigma(x) \sigma(y) \rangle \leq \sum_{K \text{ zusammenhängend, } \partial K = \{x,y\}} \varrho(K) \leq \sum_{l=0}^{\infty} (\tanh \beta J)^l p_l(x,y) \quad (9.38)$$

mit der Zahl  $p_l(x,y)$  der Verbindungslinien der Länge  $l$  von  $x$  nach  $y$ . Diese Zahl ist beschränkt durch  $(2d-1)^l$  und verschwindet für  $l < \sum_{i=1}^d |x_i - y_i|$ . Die Korrelation der Spins verschwindet daher im Limes großer Abstände, falls  $(2d-1) \tanh \beta J < 1$ . Daher kann in diesem Fall im thermodynamischen Limes keine spontane Magnetisierung auftreten. Es gilt nämlich

$$\langle M \rangle^2 \leq \langle M^2 \rangle = \frac{1}{|\Lambda|^2} \sum_{x,y \in \Lambda} \langle \sigma(x) \sigma(y) \rangle . \quad (9.39)$$

Unter den obigen Bedingungen an  $\beta J$  kann die Summe der Spin-Spin-Korrelationen durch  $C|\Lambda|$  abgeschätzt werden, wobei  $C$  unabhängig

von  $\Lambda$  ist. Daher muss die Magnetisierung im Grenzfall unendlicher  $\Lambda$  verschwinden.

In 2 Dimensionen kann man den kritischen Punkt in einfacher Weise berechnen. Hierzu nutzt man die Kramers-Wannier-Dualität aus. Diese beruht darauf, dass in 2 Dimensionen die Peierls-Konturen ebenso aussehen wie die geschlossenen Wege, über die man bei der Hochtemperaturentwicklung summiert.

Für die Zustandssumme gilt

$$Z = (\cosh \beta J)^{|\Lambda_1| 2^{|\Lambda|}} \sum_{K \subset \Lambda_1, \partial K = \emptyset} (\tanh \beta J)^{|K|} = e^{|\Lambda_1| J} \sum_{A \text{ Peierls-Kontur}} e^{-2\beta J |A|}. \quad (9.40)$$

Im Konvergenzbereich der Hochtemperaturentwicklung gibt es keine spontane Magnetisierung, im Konvergenzbereich der Entwicklung nach Peierls-Konturen (Tieftemperaturentwicklung) gibt es spontane Magnetisierung. Die beiden Entwicklungen stimmen aber in zwei Dimensionen überein, wenn man für den Parameter  $\beta$  auf der rechten Seite den durch die Gleichung

$$\tanh \beta J = e^{-2\beta^* J} \quad (9.41)$$

bestimmten dualen Parameter  $\beta^* = -\frac{1}{2J} \ln \tanh \beta J$  einsetzt. Man sagt, dass das zweidimensionale Ising-Modell selbstdual ist; sein Verhalten bei tiefen Temperaturen kann also aus dem Verhalten bei hohen Temperaturen bestimmt werden. Nimmt man an, dass es nur einen kritischen Punkt gibt, so muss er an der Stelle liegen, an der  $\beta = \beta^*$  gilt. Wir berechnen:

$$e^{-2\beta J} = \tanh \beta J = \frac{1 - e^{-2\beta J}}{1 + e^{-2\beta J}} \quad (9.42)$$

Dies ist eine quadratische Gleichung für  $e^{-2\beta J}$  mit der (positiven) Lösung  $e^{-2\beta J} = \sqrt{2} - 1$ . Der kritische Punkt ist daher bei

$$\beta = \frac{1}{2J} \ln(\sqrt{2} + 1) \approx \frac{1}{2J} 0,881. \quad (9.43)$$

Dies liegt weit entfernt von der Vorhersage der Molekularfeldnäherung  $\beta = \frac{1}{2J} \frac{1}{2}$ .

Tatsächlich lässt sich das 2-dimensionale Ising-Modell sogar exakt lösen. Dabei ergibt sich, dass es in der Tat nur einen kritischen Punkt gibt. Dieser besitzt den oben ermittelten Wert.

## 10. Anhang: Hamiltonsche Mechanik

Für die Formulierung der klassischen statistischen Mechanik verwendet man am besten die Mechanik in der Hamiltonschen Form. Diese geht aus der Lagrangeschen Form in der folgenden Weise hervor.

In der Lagrangeschen Mechanik beschreibt man die zeitliche Entwicklung eines Systems durch eine Bahnkurve

$$q(t) = (q_1(t), \dots, q_n(t)) \quad (10.1)$$

mit den verallgemeinerten Koordinaten  $q_i, i = 1, \dots, n$ . Die Bahnkurve ergibt sich als Lösung der Lagrange-Gleichung

$$\boxed{\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = \frac{\partial L}{\partial q_i}}, \quad i = 1, \dots, n. \quad (10.2)$$

Hierbei ist  $L(q, \dot{q})$  die Lagrangefunktion. Die Lagrangefunktion ist eine Funktion von Ort und Geschwindigkeit und ist ein Potential für die verallgemeinerten Kräfte  $\frac{\partial L}{\partial q_i}$  und die kanonisch konjugierten Impulse  $p_i := \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}$ , und die Lagrangegleichung ist die Newtonsche Bewegungsgleichung in verallgemeinerten Koordinaten.

Wir führen jetzt eine Legendre-Transformation bezüglich der Geschwindigkeiten  $\dot{q}_i$  durch. Dazu lösen wir die definierende Gleichung für die Impulse  $p_i$  nach den Geschwindigkeiten auf und setzen die gefundenen Funktionen  $\dot{q}_i(q, p)$  ein,

$$H(q, p) := \sum_i p_i \dot{q}_i - L(q, \dot{q}) \quad (10.3)$$

$H$  ist die Hamiltonfunktion. Die Zeitentwicklung des Systems wird jetzt durch eine Bahnkurve  $(q(t), p(t))$  im sogenannten Phasenraum beschrieben. Der Phasenraum hat die doppelte Anzahl von Dimensionen verglichen mit dem Ortsraum. Die Bahnkurve ergibt sich als Lösung der Gleichung

$$\boxed{\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad \dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}} \quad (10.4)$$

(Hamiltonsche Gleichungen).

Die Observablen der Theorie können als Funktionen  $f(q, p)$  auf dem Phasenraum aufgefasst werden Ihre Zeitentwicklung ergibt sich zu

$$\frac{d}{dt} f(q(t), p(t)) = \sum_i \left( \frac{\partial f}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial f}{\partial p_i} \dot{p}_i \right). \quad (10.5)$$

Setzt man die Hamiltonschen Gleichungen ein, so findet man

$$\frac{d}{dt} f = \{f, H\} \quad (10.6)$$

mit der Poissonklammer

$$\{f, g\} = \sum_i \left( \frac{\partial f}{\partial q_i} \frac{\partial g}{\partial p_i} - \frac{\partial f}{\partial p_i} \frac{\partial g}{\partial q_i} \right). \quad (10.7)$$

Die Poissonklammer besitzt die folgenden Eigenschaften:

$$\{f, g\} = -\{g, f\} \quad (\text{Antisymmetrie}) \quad (10.8)$$

$$\{f, \lambda g + \mu h\} = \lambda \{f, g\} + \mu \{f, h\} \quad (\text{Linearität}) \quad (10.9)$$

$$\{f, gh\} = \{f, g\}h + g\{f, h\} \quad (\text{Produktregel}) \quad (10.10)$$

$$\{\{f, g\}, h\} + \{\{g, h\}, f\} + \{\{h, f\}, g\} = 0 \quad (\text{Jacobi-Identität}) \quad (10.11)$$

Die Jacobi-Identität lässt sich als Invarianz der Poissonklammer unter der Zeitentwicklung interpretieren, indem man  $h$  mit der Hamiltonfunktion identifiziert.

Eine weitere wichtige Struktur auf dem Phasenraum ist die kanonische 2-Form

$$\omega = \sum_i dp_i \wedge dq_i \quad (10.12)$$

Diese ist in einem gewissen Sinne dual zur Poissonklammer. Insbesondere ist sie ebenfalls zeitlich invariant. Um dies einzusehen, setzen wir in

$$\frac{d}{dt}\omega = \sum_i (d\dot{p}_i \wedge dq_i + dp_i \wedge d\dot{q}_i) \quad (10.13)$$

die Hamiltonschen Bewegungsgleichungen ein. Mit

$$d\left(\frac{\partial H}{\partial q_i}\right) = \sum_j \left( \frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial q_j} dq_j + \frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_j} dp_j \right) \quad (10.14)$$

der entsprechenden Formel für  $d\left(\frac{\partial H}{\partial p_i}\right)$ , der Symmetrie der zweiten Ableitungen und der Antisymmetrie des  $\wedge$ -Produktes folgt die Behauptung. Mit  $\omega$  sind natürlich auch alle seine Potenzen zeitinvariant. Die höchste nichtverschwindende Potenz ist proportional zum orientierten Volumenelement auf dem Phasenraum,

$$\underbrace{\omega \wedge \cdots \wedge \omega}_n = n! dp_1 \wedge dq_1 \wedge \cdots \wedge dp_n \wedge dq_n . \quad (10.15)$$

Auf diese Weise erhält man das Liouville-Theorem:

**THEOREM 10.1.** Das Phasenraumvolumen ist invariant unter der Zeitentwicklung.

Eine wichtige Konsequenz daraus ist, dass das Phasenraumintegral einer Poissonklammer verschwindet.